ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΝΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ
ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ
ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

υπό

ΑΝΔΡΕΑΔΗ ΓΙΩΡΓΟΥ

Διπλ. Μηχανολόγου Μηχανικού, ΠΘ, 2005

ΜΔΕ Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, ΠΘ, 2008

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των

απαιτήσεων για την απόκτηση του

Διδακτορικού Διπλώματος

ΒΟΛΟΣ 2009

Η διατριβή αποτελεί μέρος του ερευνητικού έργου 03ΕΔ897, ΠΕΝΕΔ2003, το οποίο συγχρηματοδοτείται:

- 75% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
- 25% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο – Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας
- και από τον Ιδιωτικό Τομέα

στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ' Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.

© 2009 Γιώργος Ανδρεάδης

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων)	Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ. Νικόλαος Βλάχος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τρίτος Εξεταστής	Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Τέταρτος Εξεταστής	Δρ. Μιχαήλ Στουκίδης Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Πέμπτος Εξεταστής	Δρ. Αθανάσιος Παπαθανασίου Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Έκτος Εξεταστής	Δρ. Ερρίκος Σταπουντζής Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Έβδομος Εξεταστής	Δρ. Γεώργιος Μαρνέλος Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας υπό την επίβλεψη του κ. Τσιακάρα. Θα ήθελα λοιπόν αρχικά να ευχαριστήσω τον κ. Τσιακάρα, για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του, καθώς επίσης και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του καθόλη τη διάρκεια τόσο των προπτυχιακών όσο και μεταπτυχιακών μου σπουδών. Η συνεργασία μαζί του μου έμαθε πολλά, μπορώ να πω ότι ήταν ένα μεγάλο σχολείο. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τους καθηγητές κκ. Νικόλαο Ανδρίτσο, Νικόλαο Βλάχο, Γεώργιο Μαρνέλο, Αθανάσιο Παπαθανασίου, Ερρίκο Σταπουντζή και Μιχάλη Στουκίδη, για την προσεκτική ανάγνωση της διατριβής και τις διορθώσεις τους.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους συναδέλφους-μέλη του εργαστηρίου με τους οποίους είχα την τύχη και την τιμή να συνεργαστώ όλα τα χρόνια της παρουσίας μου στο ΕΕΣΜΕ (2004-σήμερα). Ειδικότερα, θέλω να ευχαριστήσω τον συνεργάτη Βάιο Στεργιόπουλο με τον οποίο είχαμε παράλληλη πορεία ως υποψήφιοι διδάκτορες στα πλαίσια του προγράμματος ΠΕΝΕΔ. Η βοήθειά του ήταν σημαντική τόσο για το στήσιμο των πειραμάτων, όσο και για την αντιμετώπιση πολλών προβλημάτων που προέκυψαν κατά τη διάρκειά τους. Επίσης ευχαριστώ το φίλο και συνεργάτη Ανδρέα Ποδιά για τις ώρες που περάσαμε συζητώντας θέματα σχετικά με τη διατριβή και τη συγγραφή επιστημονικών εργασιών.

Πάνω απ' όλα, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου Μιχάλη και Ευαγγελία, τον αδερφό μου Ανθούση και τη γιαγιά μου Ανθούσα για την ολόψυχη αγάπη, υλική και ηθική υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Χωρίς τη δική τους συνεισφορά, ηθική και υλική, η παρούσα διατριβή δεν θα είχε ολοκληρωθεί.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην αγαπημένη μου Βασούλα για την κατανόηση, την αγάπη, την ηθική συμπαράσταση και την υπομονετικότητα που έδειξε καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μας, από το 2000-σήμερα. Πιστεύω πάντως, ότι το ευχαριστώ είναι πολύ λίγο μπροστά στις ατελείωτες ώρες συντροφιάς που μου χάρισε τα τελευταία δέκα χρόνια.

Γιώργος Ανδρεάδης

Περιεχόμενα

Περίληψη	i
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή και στόχοι της διδακτορικής διατριβής.....	1
1.1 Εισαγωγή.....	2
1.2 Στόχοι διδακτορικής διατριβής και πρωτοτυπία.....	2
1.3 Σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση του θέματος.....	4
1.4 Βιβλιογραφία.....	7
Κεφάλαιο 2: Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης: θεωρητικό υπόβαθρο και βασικές αρχές λειτουργίας.....	11
2.1 Εισαγωγή.....	12
2.2 Κυψέλες καυσίμου.....	12
2.3 Σύντομη ιστορική αναδρομή.....	13
2.4 Αρχή λειτουργίας κυψελών καυσίμου και κατηγοριοποίηση τους.....	14
2.5 Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης – PEMFCs.....	16
2.5.1 Πλεονεκτήματα των PEMFCs.....	17
2.5.2 Μειονεκτήματα των PEMFCs.....	17
2.5.3 Ανατομία των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.....	18
2.5.3.1 Ηλεκτρολύτης – πολυμερική μεμβράνη.....	18
2.5.3.2 Ηλεκτρόδια – ηλεκτροκαταλύτες.....	20
2.5.3.3 Διατάξεις διασύνδεσης.....	22
2.5.3.4 Ηλεκτροχημική συστοιχία.....	23
2.6 Εφαρμογές κυψελών καυσίμου.....	23
2.7 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	26
2.7.1 Θερμοδυναμική των κυψελών καυσίμου.....	26
2.7.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου.....	31
2.8 Καύσιμα τροφοδοσίας των κυψελών καυσίμου.....	35
2.8.1 Υδρογόνο.....	35
2.8.2 Μεθανόλη.....	35
2.8.3 Αιθανόλη.....	35
2.9 Βιβλιογραφία.....	37
Κεφάλαιο 3: Πειραματική διάταξη και πειραματικές τεχνικές.....	38
3.1 Εισαγωγή.....	39

3.2 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης.....	39
3.2.1 Αντλία Υγρού.....	41
3.2.2 Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας (Digital Mass Flow Controllers).....	41
3.2.3 Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.....	42
3.2.4 Αέριος Χρωματογράφος (Gas Chromatograph).....	43
3.2.5 Αναλυτές αερίων.....	46
3.2.6 Φασματογράφος μάζας.....	47
3.2.7 Σύστημα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων.....	48
3.2.8 Σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας.....	49
3.2.9 Φούρνος.....	50
3.2.10 Συμπυκνωτής.....	50
3.2.11 Κορεστής.....	51
3.3 Πειραματικές Τεχνικές.....	51
3.3.1 Μέθοδοι φυσικού χαρακτηρισμού υλικών.....	51
3.3.2 Βασικές τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού.....	56
3.4 Βιβλιογραφία.....	62
Κεφάλαιο 4: Επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών διμεταλλικών ανοδικών καταλυτών PtM (M: Ru, Sn, Pd, W) στη λειτουργία κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης.....	
	63
4.1 Περίληψη.....	64
4.2 Εισαγωγή.....	64
4.3 Παρασκευή καταλυτών.....	67
4.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	68
4.4.1 Σύσχέτιση της ατομικής ακτίνας και του ποσοστού του δεύτερου μετάλλου με την πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου.....	68
4.4.2 Πειραματικές μετρήσεις λειτουργίας μιας DEPEMFC με διαφορετικούς ανοδικούς καταλύτες.....	71
4.4.3 Ατομικό ποσοστό του κασσίτερου και πλεγματική σταθερά του καταλύτη.....	73
4.5 Συμπεράσματα.....	76
4.6 Βιβλιογραφία.....	78
Κεφάλαιο 5: Μελέτη της ενεργότητας διμεταλλικών καταλυτών λευκόχρυσου - κασσίτερου (PtSn/C) ως προς την οξειδωση της αιθανόλης σε κυψέλες καυσίμου	

πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης.....	81
5.1 Περίληψη.....	82
5.2 Εισαγωγή.....	82
5.3 Πειραματικό μέρος.....	84
5.3.1 Προετοιμασία των καταλυτών.....	84
5.3.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών.....	85
5.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	86
5.4.1 Φυσικό-χημικός χαρακτηρισμός.....	86
5.4.2 Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί.....	88
5.4.3 Ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης.....	90
5.4.4 Ηλεκτροξείδωση της ακεταλδεϋδης	93
5.4.5 Ηλεκτροξείδωση του οξικού οξέος.....	96
5.4.6 Μελέτη του ρόλου του Sn στην ενεργότητα των καταλυτών.....	98
5.5 Συμπεράσματα.....	101
5.6 Βιβλιογραφία.....	102
Κεφάλαιο 6: Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης: Επίδραση του ρεύματος λειτουργίας και της θερμοκρασίας στη μετατροπή του καυσίμου και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων.....	106
6.1 Περίληψη.....	107
6.2 Εισαγωγή.....	108
6.3 Πειραματική διάταξη.....	110
6.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	113
6.4.1 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις γραμμικής σάρωσης.....	113
6.4.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες δυναμικού-ρεύματος και ισχύος-ρεύματος..	115
6.4.3 Γαλβανοστατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.....	116
6.4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος στην ανάλυση των προϊόντων.....	119
6.4.5 Σύγκριση μεταξύ του ρυθμού της αντίδρασης και του ρυθμού παραγωγής ηλεκτρικού φορτίου.....	125
6.5 Συμπεράσματα.....	126
6.6 Βιβλιογραφία.....	128
Κεφάλαιο 7: Νέοι δι-μεταλλικοί καθοδικοί καταλύτες παλλαδίου σιδήρου	

Pd _x Fe _y /C για χρήση σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης.....	128
7.1 Περίληψη.....	131
7.2 Εισαγωγή.....	132
7.3 Πειραματική διαδικασία.....	134
7.3.1 Παρασκευή του καταλύτη.....	134
7.3.2 Χαρακτηρισμός των καταλυτών.....	135
7.3.3 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση.....	136
7.4 Συμπεράσματα.....	148
7.5 Βιβλιογραφία.....	150
Κεφάλαιο 8: Μελέτη του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης και της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης: μαθηματική προσομοίωση και πιστοποίηση με πειραματικά αποτελέσματα.....	153
8.1 Περίληψη.....	154
8.2 Εισαγωγή.....	154
8.3 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	155
8.3.1 Εξισώσεις μαθηματικού μοντέλου.....	157
8.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	163
8.4.1 Πιστοποίηση μαθηματικού μοντέλου.....	163
8.4.2 Καμπύλες ανοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης.....	164
8.4.3 Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης.....	165
8.4.4 Επίδραση του πάχους του καταλύτη στο ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου.....	167
8.4.5 Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας της διαμέσου της μεμβράνης.....	168
8.4.6 Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας στο ρυθμό διαπερατότητας....	170
8.4.7 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου.....	171
8.5 Συμπεράσματα.....	173
8.6 Βιβλιογραφία.....	175
Κεφάλαιο 9: Μελέτη της επίδρασης του παρασιτικού ρεύματος στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία	

αιθανόλης.....	179
9.1 Περίληψη.....	180
9.2 Εισαγωγή.....	180
9.3 Εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου.....	182
9.3.1 Εξισώσεις μαθηματικού μοντέλου – άνοδος.....	186
9.3.2 Εξισώσεις μαθηματικού μοντέλου – κάθοδος.....	190
9.3.3 Εξισώσεις για τον υπολογισμό του δυναμικού της κυψέλης καυσίμου...	192
9.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	194
9.4.1 Πιστοποίηση του μαθηματικού μοντέλου.....	195
9.4.2 Υπερτάσεις ενεργοποίησης της ανόδου και της καθόδου - μικτό δυναμικό	198
9.4.3 Διαπερατότητα αιθανόλης – σχηματισμός παρασιτικού ρεύματος.....	200
9.4.4 Προφίλ συγκεντρώσεων αιθανόλης και οξυγόνου στην κυψέλη καυσίμου.....	202
9.4.5 Υπερτάσεις συγκέντρωσης κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου - Λόγος αναντιστρεπτοτήτων.....	204
9.4.6 Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του οξυγόνου στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου και την καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης.....	207
9.4.7 Επίδραση του παρασιτικού ρεύματος στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης.....	209
9.5 Συμπεράσματα.....	211
9.6 Παράρτημα.....	213
9.7 Βιβλιογραφία.....	215
Κεφάλαιο 10: Παραμετρική ανάλυση της λειτουργίας και της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης	222
10.1 Περίληψη.....	223
10.2 Εισαγωγή.....	224
10.3 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	225
10.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	229
10.4.1 Πιστοποίηση του μαθηματικού μοντέλου.....	229
10.4.2 Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στη λειτουργία και την απόδοση της κυψέλης.....	229

10.4.3 Επίδραση του φορτίου των καταλυτών στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.....	236
10.4.4 Επίδραση των σχεδιαστικών παραμέτρων στη λειτουργία της κυψέλης.....	238
10.4.5 Επίδραση του πάχους της μεμβράνης Nafion στη λειτουργία μιας DE-PEMFC.....	244
10.4.6 Κατανομές της συγκέντρωσης της αιθανόλης, της ανοδικής υπέρτασης και της πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος του ανοδικού καταλύτη.....	245
10.5 Συμπεράσματα.....	247
10.6 Βιβλιογραφία.....	249
Κεφάλαιο 11: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	254
11.1 Συμπεράσματα διδακτορικής διατριβής.....	255
11.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	260

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2-1: Διαφορετικοί τρόποι παραγωγής ενέργειας.....	12
Σχήμα 2-2: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου.....	15
Σχήμα 2-3: Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEMFC.....	16
Σχήμα 2-4: Διάφοροι τύποι διπολικών δίσκων.....	22
Σχήμα 2-5: Τυπική ηλεκτροχημική συστοιχία.....	23
Σχήμα 2-6: Συνδυασμός οικονομίας υδρογόνου και κυψελών καυσίμου.....	25
Σχήμα 2-7: Βιοκαύσιμα και χρήση κυψελών καυσίμου για παραγωγή ισχύος.....	25
Σχήμα 2-8: Θερμοδυναμικό σύστημα κυψέλης καυσίμου.....	26
Σχήμα 2-9: Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου.....	34
Σχήμα 3-1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που κατασκευάστηκε για τις ανάγκες των πειραματικών μετρήσεων.....	39
Σχήμα 3-2: Ψηφιακή αντλία (dual-syringe pump, model KDS).....	41
Σχήμα 3-3: Ψηφιακά ροόμετρα μάζας.....	41
Σχήμα 3-4: Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM).....	42
Σχήμα 3-5: (a) διπολικοί δίσκοι και κανάλια ροής ανόδου-καθόδου, (b) διάταξη ηλεκτροδίου / μεμβράνης / ηλεκτροδίου (MEA) που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις.....	43
Σχήμα 3-6: Αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις.....	44
Σχήμα 3-7: Αναλυτές αερίων.....	47
Σχήμα 3-8: Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL 5000.....	48
Σχήμα 3-9: Ρυθμιστές θερμοκρασίας.....	49
Σχήμα 3-10: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης.....	52
Σχήμα 3-11: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	53
Σχήμα 3-12: Σκεδαζόμενες ακτίνες-X από κρυσταλλικό πλέγμα στερεού, σύμφωνα με την αρχή του Bragg.....	55
Σχήμα 3-13: Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού πολαρογραφήματος.....	57
Σχήμα 3-14: α) Διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού σε μια σειρά πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας, β) αποκρίσεις του συστήματος που αντιστοιχούν στις διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού,	

γ) Καμπύλη i-E η οποία προκύπτει από τις καμπύλες (i-t) του σχήματος β, για συγκεκριμένη χρονική στιγμή t.....	59
Σχήμα 3-15: Περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου, (α) στοιβάδα διάχυσης, (β) υδροδυναμική στοιβάδα.....	60
Σχήμα 4-1: Η επίδραση της ατομικής ακτίνας του δεύτερου μετάλλου και του ποσοστού του κασσίτερου (Sn) στην πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου (Pt).	69
Σχήμα 4-2: Πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης για σταθερή τιμή δυναμικού - συσχέτιση πυκνότητας ρεύματος με την ατομική ακτίνα του δεύτερου μετάλλου.	70
Σχήμα 4-3: Σύγκριση της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου με χρήση διάφορων διμεταλλικών καταλυτών στους 90°C, 75°C και 60°C. Συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης 1.0 mol L ⁻¹ , συνολική παροχή 1.0 ml min ⁻¹	71
Σχήμα 4-4: Επίδραση του ποσοστού του κασσίτερου στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος.....	73
Σχήμα 4-5: Μέγιστη πυκνότητα ισχύος της κυψέλης καυσίμου σε συνάρτηση με το ατομικό ποσοστό του κασσίτερου στον καταλύτη για διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας.....	74
Σχήμα 4-6: Μέγιστη πυκνότητα ισχύος της κυψέλης καυσίμου σε σχέση με την ατομική ακτίνα του μετάλλου πρόσμιξης και της πλεγματικής σταθεράς του καταλύτη.....	74
Σχήμα 4-7: Η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος που αποδίδει η κυψέλη και η πλεγματική σταθερά του καταλύτη συναρτήσει του ατομικού ποσοστού του κασσίτερου.....	75
Σχήμα 5-1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών που παρασκευάστηκαν.....	87
Σχήμα 5-2: Αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης των καταλυτών (TEM images). (a) Pt ₁ Sn ₁ /C, (b) Pt ₂ Sn ₁ /C, (c) Pt ₃ Sn ₂ /C, and (d) Pt/C.....	88
Σχήμα 5-3: Υπολογισμός της θερμοδυναμικής μετατροπής (α) της αιθανόλης, (b) της ακεταλδεΐδης και (c) του οξικού οξέος στο θερμοκρασιακό εύρος 273- 373K.....	89
Σχήμα 5-4: Διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας για την οξείδωση της αιθανόλης σε καταλύτες a) Pt/C, b) Pt ₂ Sn ₁ /C, c) Pt ₃ Sn ₂ /C και d) Pt ₁ Sn ₁ /C σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , παρουσία 1.0 mol L ⁻¹ C ₂ H ₅ OH. Ο ρυθμός σάρωσης είναι 50 mV s ⁻¹	91

Σχήμα 5-5: Σύγκριση (a) της επίδρασης της θερμοκρασίας και του ποσοστού του κασσίτερου στη μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος οξείδωσης της αιθανόλης σε διαφορετικούς καταλύτες και (b) ο λόγος του μέγιστου ρεύματος οξείδωσης ($I_{PtSn}/I_{Pt/C}$) συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	92
Σχήμα 5-6: Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για την οξείδωση της ακεταλδεΐδης σε καταλύτες a) Pt/C, b) Pt ₂ Sn ₁ /C, c) Pt ₃ Sn ₂ /C και d) Pt ₁ Sn ₁ /C σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , παρουσία 0.5 mol L ⁻¹ CH ₃ CHO. Ο ρυθμός σάρωσης είναι 50 mV s ⁻¹	94
Σχήμα 5-7: Σύγκριση της επίδρασης της θερμοκρασίας και του ποσοστού του κασσίτερου στη μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος οξείδωσης της ακεταλδεΐδης σε διαφορετικούς καταλύτες.....	95
Σχήμα 5-8: Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για την οξείδωση του οξικού οξέος σε καταλύτες a) Pt/C, b) Pt ₂ Sn ₁ /C, c) Pt ₃ Sn ₂ /C και d) Pt ₁ Sn ₁ /C σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , παρουσία 0.5 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH. Ο ρυθμός σάρωσης είναι 50 mV s ⁻¹	97
Σχήμα 5-9: Σύγκριση: a) των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος, b) των πυκνοτήτων ρεύματος στα 0.5V vs SCE και c) των πυκνοτήτων ρευμάτων στα 0.3V vs SCE, κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος στους εξεταζόμενους καταλύτες.....	99
Σχήμα 5-10: Επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στην κατανομή των ρευμάτων που καταγράφονται κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης προς CH ₃ CHO, CH ₃ COOH, CO ₂	100
Σχήμα 6-1: Μεθοδολογία που ακολουθείται για την ανάλυση των προϊόντων κατά τη λειτουργία μιας DE-PEMFC στη βιβλιογραφία.....	109
Σχήμα 6-2: Πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις..	110
Σχήμα 6-3: Μετρήσεις γραμμικής σάρωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	114
Σχήμα 6-4: Καμπύλες δυναμικού-ρεύματος και ισχύος ρεύματος κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	115
Σχήμα 6-5: Γαλβανοστατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε 4 διαφορετικά ρεύματα και 4 διαφορετικές θερμοκρασίες.....	117
Σχήμα 6-6: Καταγραφή της παραγόμενης ισχύος συναρτήσει του χρόνου σε 4 διαφορετικά ρεύματα και 4 διαφορετικές θερμοκρασίες.....	118
Σχήμα 6-7: Μετατροπή της αιθανόλης ως συνάρτηση (a) της θερμοκρασίας και (b)	

του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης.....	119
Σχήμα 6-8: Ταυτόχρονη επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος της κυψέλης στη μετατροπή της αιθανόλης.....	120
Σχήμα 6-9: Επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος στην εκλεκτικότητα των προϊόντων.....	121
Σχήμα 6-10: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της αντίδρασης της αιθανόλης ως προς κάθε προϊόν σε σταθερό ρεύμα λειτουργίας.....	122
Σχήμα 6-11: Ταυτόχρονη επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης στην απόδοση της οξείδωσης της αιθανόλης προς a) ακεταλδεΐδη, b) οξικό οξύ και c) διοξείδιο του άνθρακα.....	123
Σχήμα 6-12: Διαγράμματα Arrhenius για την παραγωγή ακεταλδεΐδης, οξικού οξέως και CO ₂	124
Σχήμα 6-13: Λειτουργία της κυψέλης καυσίμου στα 40 mA: διαγράμματα Arrhenius για την παραγωγή ακεταλδεΐδης, οξικού οξέως, CO ₂ και υπολογισμός ενεργειών ενεργοποίησης.....	124
Σχήμα 6-14: Σύγκριση αριθμού mol e ⁻ s ⁻¹ με βάση τα προϊόντα που ανιχνεύονται και του αριθμού των mol e ⁻ s ⁻¹ που αντιστοιχούν στο ρεύμα λειτουργίας της κυψέλης.....	126
Σχήμα 7-1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών Pd _x Fe _y /C.....	136
Σχήμα 7-2: Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) των καταλυτών (α) Pd ₃ Fe ₁ /C και (β) Pt/C.....	137
Σχήμα 7-3: Βολταμμογραφήματα RDE των καταλυτών Pd _x Fe _y /C για την αντίδραση ORR σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ κορεσμένο σε οξυγόνο...	138
Σχήμα 7-4: Η Πυκνότητα ρεύματος σε δυναμικό 0.3 V και 0.4 V (vs. SCE) και οι πλεγματικές σταθερές συναρτήσεως της ατομικής αναλογίας Fe:Pd για τους εξεταζόμενους καταλύτες Pd _x Fe _y /C. (Φορτίο καταλύτη: 0.127 mg Pd cm ⁻² , 2500 rpm, ρυθμός σάρωσης: 5 mV s ⁻¹).....	139
Σχήμα 7-5: Βολταμμογραφήματα RDE για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στον καταλύτη Pd ₃ Fe ₁ /C, σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ κορεσμένο σε οξυγόνο.....	140
Σχήμα 7-6: Βολταμμογραφήματα RDE για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στον καταλύτη Pt/C, σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ κορεσμένο	

σε οξυγόνο.....	140
Σχήμα 7-7: Διαγράμματα <i>Koutechý-Levich</i> για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου για τους καταλύτες Pt/C και Pd ₃ Fe ₁ /C, σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ κορεσμένο σε οξυγόνο.....	142
Σχήμα 7-8: Διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας για τον καταλύτη Pt/C σε υδατικά διαλύματα 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ κορεσμένα σε N ₂ , κατά την απουσία ή την παρουσία 0.5 M CH ₃ OH ή 0.5 M C ₂ H ₅ OH.....	144
Σχήμα 7-9: Διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας για τον καταλύτη Pd ₃ Fe ₁ /C σε υδατικά διαλύματα 0.5 M H ₂ SO ₄ κορεσμένα σε N ₂ , κατά την απουσία ή την παρουσία 0.5 M CH ₃ OH ή 0.5 M C ₂ H ₅ OH.....	145
Σχήμα 7-10: Βολταμμογραφήματα RDE του καταλύτη Pt/C σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , κορεσμένο σε O ₂ , απουσία και παρουσία 0.5 mol L ⁻¹ CH ₃ OH	146
Σχήμα 7-11: Βολταμμογραφήματα RDE του καταλύτη Pd ₃ Fe ₁ /C σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , κορεσμένο σε O ₂ , απουσία και παρουσία 0.5 mol L ⁻¹ CH ₃ OH.....	146
Σχήμα 7-12: Βολταμμογραφήματα για τον καταλύτη Pd ₃ Fe ₁ /C σε υδατικά διαλύματα 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ κορεσμένα σε άζωτο, κατά την παρουσία 0.5 mol L ⁻¹ 2-προπανόλης ή αιθυλενογλυκόλης.....	147
Σχήμα 8-1: Σχηματική απεικόνιση της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης.....	156
Σχήμα 8-2: Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος και του πάχους του καταλύτη στην ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης, όταν η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης είναι 75°C.....	164
Σχήμα 8-3: (a) Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, (b) Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος και της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου.....	166
Σχήμα 8-4: Επίδραση του πάχους του καταλύτη στο ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου.....	167
Σχήμα 8-5: Συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. (a) Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας της από την άνοδο στην κάθοδο σε διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας, σύγκριση υπολογιστικών προβλέψεων και πειραματικών μετρήσεων. (b) Επίδραση της συγκέντρωσης	

τροφοδοσίας της αιθανόλης στο κλάσμα κενού της μεμβράνης.	
(c) Διαπερατότητα αιθανόλης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας και της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης.....	169
Σχήμα 8-6: Λειτουργία σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. (a) Επίδραση της θερμοκρασίας της κυψέλης στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης, πειραματικές μετρήσεις και προβλέψεις του μοντέλου. (b) Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης του φαινομένου της διαπερατότητας.....	170
Σχήμα 8-7: Λειτουργία κυψέλης καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης. Σύγκριση των υπολογιστικών προβλέψεων με τα πειραματικά αποτελέσματα των χαρακτηριστικών καμπυλών λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.....	172
Σχήμα 9-1: Σχηματική απεικόνιση της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης και των κυριότερων λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα.....	184
Σχήμα 9-2: a) Πιστοποίηση των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις (#1), (#2). (#1) λειτουργία DE-PEMFC στους 90°C με ανοδικό καταλύτη PtRu/C, φορτίο Pt 1.0 mg cm ⁻² , (#2) λειτουργία DE-PEMFC στους 90°C με ανοδικό καταλύτη PtRu/C, φορτίο Pt 1.33 mg cm ⁻² . Στις πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε στην κάθοδο καταλύτης Pt με φορτίο 1.0 mg cm ⁻² Pt. E _H ^o είναι το θεωρητικό θερμοδυναμικό δυναμικό της κυψέλης, E ^o είναι το θεωρητικό δυναμικό, E ^{363K} είναι το δυναμικό του Nernst στους 363K. b) Πιστοποίηση των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου για την υπέρταση ενεργοποίησης της ανόδου με πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας (#1)....	196
Σχήμα 9-3: a) Ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης, b) Καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης: I _p enabled - I _p disabled, c) Μικτό δυναμικό λόγω διαπερατότητας της αιθανόλης σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης.....	199
Σχήμα 9-4: Διαπερατότητα αιθανόλης και σχηματισμός παρασιτικού ρεύματος..	201
Σχήμα 9-5: a) Προβλεπόμενη κατανομή της συγκέντρωσης της αιθανόλης διαμέσου του ανοδικού καταλύτη, b) Προβλεπόμενη κατανομή του οξυγόνου διαμέσου του καθοδικού καταλύτη, c) Χωρική κατανομή του ρυθμού της αντίδρασης κατά μήκος του ανοδικού καταλύτη. Η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε τρεις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος.....	203

Σχήμα 9-6: Ανοδική και καθοδική υπέρταση συγκέντρωσης σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης.....	204
Σχήμα 9-7: α) Λόγος αναντιστρεπτοτήτων μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, β) Λεπτομερής απεικόνιση κάθε αναντιστρεπτότητας σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας.....	205
Σχήμα 9-8: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας, α) τάσης - πυκνότητας ρεύματος (V-I) και β) πυκνότητας ισχύος – πυκνότητας ρεύματος (P-I) μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης DE-PEMFC για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας του οξυγόνου στην κάθοδο.....	208
Σχήμα 9-9: Υπέρταση ενεργοποίησης της καθόδου ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης όταν το I_p λαμβάνεται υπόψη (enabled) και όχι (disabled) στους υπολογισμούς για διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας του οξυγόνου.....	209
Σχήμα 9-10: Η επίδραση του παρασιτικού ρεύματος (I_p) στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης.....	210
Σχήμα 10-1: Σχηματική απεικόνιση μιας DE-PEMFC και των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της.....	226
Σχήμα 10-2: Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης α) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου, β) στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης από την άνοδο προς την κάθοδο και γ) το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος.....	230
Σχήμα 10-3: Επίδραση του παρασιτικού ρεύματος στην απόδοση της κυψέλης DE-PEMFC για διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας του καυσίμου στους (α) 50°C και (β) 75°C.....	232
Σχήμα 10-4: Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος της κυψέλης καυσίμου. Σύγκριση των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου και πειραματικών αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας	233
Σχήμα 10-5: Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης ως ποσοστό του ρυθμού μεταφοράς της στον καταλύτη συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και δύο διαφορετικές θερμοκρασίες	

λειτουργίας: (a) 50°C και (b) 75°C.....	235
Σχήμα 10-6: Σχηματισμός μικτού δυναμικού σε μια κυψέλη καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης στους 50°C και 75°C.....	236
Σχήμα 10-7: Επίδραση του φορτίου του (a) ανοδικού και (b) καθοδικού καταλύτη στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.....	237
Σχήμα 10-8: Επίδραση του πορώδους των στρωμάτων διάχυσης: (a) στη λειτουργία μιας DE-PEMFC, (b) στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και το σχηματισμό του I_p	239
Σχήμα 10-9: Επίδραση του πορώδους των καταλυτών (a) στην απόδοση της κυψέλης και (b) στο ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου και το σχηματισμό του I_p	240
Σχήμα 10-10: Η επίδραση του πάχους των στρωμάτων διάχυσης (a) στην απόδοση μιας DE-PEMFC, (b) στη διαπερατότητα της αιθανόλης και στο σχηματισμό του I_p	242
Σχήμα 10-11: Επίδραση του πάχους του καταλύτη (a) στην απόδοση της DE-PEMFC, (b) στη διαπερατότητα της αιθανόλης και το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος και (c) στη χωρική κατανομή της υπέρτασης ενεργοποίησης σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος.....	243
Σχήμα 10-12: Επίδραση της μεμβράνης (a) στην απόδοση μιας DE-PEMFC, (b) στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και στο σχηματισμό του I_p	245
Σχήμα 10-13: Κατανομές a) της συγκέντρωσης της αιθανόλης, b) της ανοδικής υπέρτασης και c) της πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος του ανοδικού καταλυτικού στρώματος για δύο διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος λειτουργίας	246

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 4-1: Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των διάφορων καταλυτών που εξετάστηκαν.....	68
Πίνακας 5-1: Μέση τιμή μεγέθους σωματιδίων των καταλυτών.....	87
Πίνακας 7-1: Δομικές παράμετροι των εξεταζόμενων καταλυτών Pd_xFe_y/C	137
Πίνακας 8-1: Τιμές των παραμέτρων I_0 και a_a που εξήχθησαν από πειραματικές μετρήσεις.....	164
Πίνακας 8-2: Τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς.....	171
Πίνακας 8-3: Ηλεκτροχημικές παράμετροι (I_0 , a_a) που χρησιμοποιήθηκαν στο μαθηματικό μοντέλο.....	172
Πίνακας 9-1: Τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου.....	194
Πίνακας 9-2: Οι υπερτάσεις ως ποσοστό των συνολικών υπερτάσεων που εμφανίζονται σε μια κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος (προβλέψεις μαθηματικού μοντέλου).....	207
Πίνακας 9-3: Ποσοστό απωλειών της πυκνότητας ισχύος λόγω της δημιουργίας του παρασιτικού ρεύματος.....	211
Πίνακας 10-1: Τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου.....	228
Πίνακας 10-2: Ποσοστό πτώσης του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος OCV για διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας αιθανόλης και διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας (Σχήμα 10-3).....	232
Πίνακας 10-3: Ποσοστό απωλειών που αντιστοιχούν στη μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος που αποδίδει η κυψέλη, όταν η επίδραση του σχηματισμού του μικτού δυναμικού λαμβάνεται ή όχι υπόψη στους υπολογισμούς του μαθηματικού μοντέλου. Τα αποτελέσματα προέκυψαν με βάση τις τιμές των παραμέτρων του Πίνακα 10-1.....	233

Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως θέμα το σχεδιασμό, την ανάπτυξη και τη μελέτη νέων ηλεκτροκαταλυτών για χρήση σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DEPEMFCs). Πιο συγκεκριμένα στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζονται οι στόχοι της διατριβής, τονίζεται η πρωτοτυπία της και πραγματοποιείται μια πρώτη σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση του θέματος. Στο Κεφάλαιο 2 παρατίθεται το θεωρητικό υπόβαθρο της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου και πιο συγκεκριμένα των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Περιγράφεται η αρχή λειτουργίας και η θεωρία τους ώστε να κατανοηθούν πλήρως οι βασικές αρχές και οι νόμοι που διέπουν τη συγκεκριμένη τεχνολογία. Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται διεξοδικά η διάταξη που κατασκευάστηκε για τις ανάγκες των πειραματικών μετρήσεων. Επιπλέον, παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών και οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Στο Κεφάλαιο 4 μελετάται η επίδραση των δομικών και ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών ανοδικών διμεταλλικών καταλυτών με βάση το λευκόχρυσο (Pt) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης. Διαφορετικοί ανοδικοί διμεταλλικοί καταλύτες PtM (M=Sn, Ru, Pd, W) εξετάζονται και χαρακτηρίζονται με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται ως ανοδικοί και πραγματοποιούνται μετρήσεις δυναμικού - πυκνότητας ρεύματος (V-I) και πυκνότητα ισχύος - πυκνότητα ρεύματος (P-I). Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι διμεταλλικοί καταλύτες PtSn/C εμφανίζουν υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης. Στη συνέχεια εξετάζεται η επίδραση της ατομικής αναλογίας Pt, Sn στην απόδοση της κυψέλης. Παρατηρείται πως αυξάνοντας το φορτίο του Sn αυξάνεται η πλεγματική του σταθερά του Pt, οδηγώντας ταυτόχρονα στην αύξηση της ισχύος. Παρόλα αυτά η συνεχής αύξηση του ποσοστού του Sn άρα και της πλεγματικής σταθεράς του Pt δεν οδηγεί σε ολοένα και μεγαλύτερη αύξηση της ισχύος. Είναι χαρακτηριστικό πως ανάμεσα στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος και την αύξηση του φορτίου του Sn στους καταλύτες PtSn/C παρατηρείται ύπαρξη μεγίστου (volcano behavior). Στο Κεφάλαιο 5 εξετάζεται η ενεργότητα μιας σειράς διμεταλλικών καταλυτών Pt_xSn_y/C ως προς την οξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος, με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας. Η ατομική αναλογία Pt, Sn στους

καταλύτες είναι $x,y = 2:1, 3:2, 1:1$. Από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις βρέθηκε ότι η προσθήκη του Sn βελτιώνει την ενεργότητα του Pt ως προς την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης. Παρόλα αυτά η βελτίωση της ενεργότητας εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από το ποσοστό του Sn. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι διμεταλλικοί καταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα Sn παρουσιάζουν υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με τους καταλύτες που περιέχουν υψηλότερο ποσοστό Sn. Οι τελευταίοι βρέθηκε όμως ότι υπερτερούν σε απόδοση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Όσον αφορά στην ηλεκτροοξείδωση της ακεταλδεΐδης, βρέθηκε ότι ο καταλύτης Pt_1Sn_1/C παρουσιάζει την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα. Τέλος, κατά την ηλεκτροοξείδωση του οξικού οξέος καταγράφηκαν πολύ χαμηλές τιμές ρεύματος, καταδεικνύοντας ότι ο Sn δεν συνεισφέρει ουσιαστικά στη διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα και δεν μπορεί να προωθήσει την οξείδωση του οξικού οξέος. Στο Κεφάλαιο 6 πραγματοποιείται η συνεχής ανάλυση των προϊόντων (on-line product analysis) που παράγονται κατά τη λειτουργία μιας DE-PEMFC. Η ανάλυση των προϊόντων πραγματοποιείται σε ένα κατάλληλα διαμορφωμένο σύστημα ανάλυσης το οποίο περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο, φασματογράφο μάζας και αναλυτές αερίων. Συγκεκριμένα μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης, στη μετατροπή της αιθανόλης, τις εκλεκτικότητες των προϊόντων και την απόδοση της αντίδρασης ως προς κάθε προϊόν ξεχωριστά. Η διάταξη ηλεκτροδίων - μεμβράνης (MEA) που χρησιμοποιείται είναι $PtRu/C$ - Nafion 115 - Pt/C . Η λήψη των μετρήσεων γίνεται στο θερμοκρασιακό εύρος $60^{\circ}C$ έως $90^{\circ}C$, ενώ η κυψέλη λειτουργεί σε τέσσερα διαφορετικά ρεύματα από 20 mA έως και 120 mA. Αρχικά, βρέθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το δυναμικό έναρξης της οξείδωσης (onset potential) της αιθανόλης στον καταλύτη. Επιπλέον, αύξηση του ρεύματος και αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνουν την μετατροπή του καυσίμου. Η μέγιστη μετατροπή που επιτεύχθηκε ήταν 4.6%, στους $90^{\circ}C$ και στα 120 mA. Τα προϊόντα που παράγονται κατά την οξείδωση της αιθανόλης είναι ακεταλδεΐδη, οξικό οξύ και CO_2 . Ανάλογα με τη θερμοκρασία και το ρεύμα, η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης κυμαίνεται από 45-70%, η εκλεκτικότητα του οξικού οξέος κυμαίνεται από 15-30% ενώ η εκλεκτικότητα του CO_2 κυμαίνεται από 5-15%. Όσον αφορά στην απόδοση της αντίδρασης ως προς κάθε προϊόν, βρέθηκε ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και την αύξηση του ρεύματος. Από τα διαγράμματα Arrhenius με βάση τους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων, συμπεραίνεται ότι ο σχηματισμός της ακεταλδεΐδης ευνοείται σε σύγκριση με το οξικό οξύ και το CO_2 . Από την τιμή της

ενέργειας ενεργοποίησης για το σχηματισμό του CO₂, περίπου 50 kJ mol⁻¹, γίνεται αντιληπτό ότι το σπάσιμο του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο μόριο της αιθανόλης δύσκολα επιτυγχάνεται πάνω στον ανοδικό καταλύτη. Στο Κεφάλαιο 7 εξετάζεται η καταλυτική ενεργότητα διμεταλλικών καθοδικών καταλυτών παλλαδίου-σιδήρου (Pd_xFe_y/C) ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (*Oxygen Reduction Reaction - ORR*) και την οξείδωση των αλκοολών (*Alcohol Oxidation Reaction - AOR*). Η ενεργότητά τους εξετάσθηκε με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας και βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε όξινο περιβάλλον, τόσο κατά την απουσία, όσο και κατά την παρουσία αλκοόλης. Από τις μετρήσεις βρέθηκε ότι η προσθήκη του Fe ενισχύει την ενεργότητα του Pd ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης με ατομική αναλογία Pd:Fe 3:1 παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με όλους τους υπόλοιπους. Επιπλέον, ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει συγκρίσιμη ενεργότητα με αυτή του ευρέως χρησιμοποιούμενου καταλύτη του Pt/C, όντας όμως ταυτόχρονα ανενεργός ως προς την οξείδωση των αλκοολών. Στο Κεφάλαιο 8, αναπτύσσεται ένα μονοδιάστατο μαθηματικό μοντέλο, με σκοπό την περιγραφή της μεταφοράς μάζας του υδατικού διαλύματος αιθανόλης νερού διαμέσου της διάταξης ηλεκτροδίου μεμβράνης (MEA). Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η επίδραση των σημαντικότερων λειτουργικών παραμέτρων της κυψέλης στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, στην περίπτωση που η κυψέλη καυσίμου τροφοδοτείται με υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, ενώ λειτουργεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, ο ρυθμός διαπερατότητας του καυσίμου είναι αρκετά υψηλός. Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, η εξάρτηση της διαπερατότητας από τη συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου είναι σχεδόν γραμμική, παρουσιάζοντας μέγιστο στην τιμή των 10 mol L⁻¹. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης οδηγεί σε μείωση του ρυθμού διαπερατότητας. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στη διόγκωση της μεμβράνης Nafion η οποία οδηγεί σε μείωση του κλάσματος κενού όγκου. Στο Κεφάλαιο 9 εξετάζεται η επίδραση του παρασιτικού ρεύματος, I_p , στην υπέρταση ενεργοποίησης της καθόδου και τη συνολική λειτουργία μιας DEPEMFC. Το I_p είναι το αποτέλεσμα της παρασιτικής οξείδωσης της αιθανόλης στον καθοδικό καταλύτη. Για τη μελέτη του φαινομένου αναπτύχθηκε ένα μονοδιάστατο μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Αρχικά, παρουσιάζεται η συσχέτιση

μεταξύ της διαπερατότητας της αιθανόλης και του σχηματισμού του I_p . Λαμβάνοντας υπόψη ή όχι την εμφάνιση του I_p κατά τον υπολογισμό της καθοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης παρατηρείται ότι η ανάπτυξη του μικτού δυναμικού (mixed potential) μειώνει σημαντικά την απόδοση της κυψέλης. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, το I_p είναι μεγαλύτερο σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, εξαιτίας της μεγαλύτερης ποσότητας της αιθανόλης που διαπερνάει τη μεμβράνη. Στο Κεφάλαιο 10 πραγματοποιείται η παραμετρική ανάλυση κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC, με βάση το μονοδιάστατο πιστοποιημένο μαθηματικό μοντέλο. Πιο συγκεκριμένα μελετάται η επίδραση: i) της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης, ii) του φορτίου του Pt στους καταλύτες, iii) της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών, iv) του πάχους της μεμβράνης Nafion που χρησιμοποιείται και v) διαφόρων σχεδιαστικών παραμέτρων της κυψέλης, α) στη διαπερατότητα της αιθανόλης, β) τη δημιουργία του I_p και γ) τη συνολική απόδοση της κυψέλης. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης αυξάνει τη διαπερατότητά της διαμέσου της μεμβράνης, οδηγεί στο σχηματισμό υψηλότερων τιμών μικτού δυναμικού και μειώνει την ισχύ που αποδίδει η κυψέλη. Αύξηση του φορτίου του Pt στον ανοδικό καταλύτη έχει μεγαλύτερη επίδραση στην ισχύ που αποδίδεται από το σύστημα, σε σύγκριση με την ισόποση αύξηση του Pt στον καθοδικό καταλύτη. Επιπλέον, αύξηση του πορώδους των στρωμάτων διάχυσης και των καταλυτών βελτιώνει την απόδοση της κυψέλης, παρόλο που ταυτόχρονα παρατηρείται αύξηση του I_p . Τέλος, βρέθηκε ότι όταν η κυψέλη λειτουργεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος η χρήση μεμβράνης με μεγάλο πάχος ενδείκνυται εξαιτίας του ότι περιορίζει το ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης. Στην περίπτωση όμως που η κυψέλη λειτουργεί σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος (άρα σε μικρότερους ρυθμούς διαπερατότητας) η χρήση λεπτότερης μεμβράνης βοηθάει στη μείωση των ωμικών υπερτάσεων, οδηγώντας στην επίτευξη υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος.

Abstract

The subject of the present PhD thesis is the design, investigation and development of novel electrocatalysts for use in Direct Ethanol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (DEPEMFCs). In Chapter 1, the targets, the novelty of the present thesis as well as a brief literature review concerning the field of DEPEMFCs are presented. In Chapter 2, the theory of Fuel Cells and especially the theory of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs) is explained. Moreover, the principles of operation, as well as the laws coasted their operation are also reported. In Chapter 3, the experimental apparatus constructed in order to meet the needs of the experiments is described. Furthermore, the physicochemical experimental methods and the experimental techniques used for the catalysts' characterization are presented. In Chapter 4 the role of the structural characteristics of Pt-based catalysts on the DEPEMFC performance is examined. Several PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) catalysts are characterized by means of transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) and then evaluated as anode catalysts via V-I and P-I measurements. According to the obtained experimental results, PtSn catalysts present better electrocatalytic activity towards ethanol electro-oxidation. Thus, a series of PtSn/C catalysts with different Pt/Sn atomic ratio are tested and compared. The increase of the Sn content up to a certain extent increases the Pt lattice parameter and the cell power density. The maximum power density values obtained are correlated with the structural characteristics of the catalysts. A volcano type behaviour between the fuel cell maximum power density and the Sn content (Sn%) is observed. In Chapter 5, the catalytic activity of a series of Pt_xSn_y/C catalysts ($x:y = 2:1, 3:2, 1:1$) towards ethanol, acetaldehyde and acetic acid electrooxidation is examined by means of cyclic voltammetry. According to the experimental results, the Sn addition strongly enhances the Pt activity towards the ethanol electrooxidation; however the activity enhancement depends on the temperature and the Sn content of the catalyst. Sn poor catalysts exhibit higher catalytic activity in low temperatures, while Sn rich catalysts present better performance at higher temperatures. In the case of acetaldehyde electrooxidation, Pt_1Sn_1/C catalyst exhibits the highest catalytic activity. Finally, in the case of acetic acid electrooxidation, the current densities recorded during the cyclic voltammetry measurements are very low indicating that the Sn can not substantially promote the C-C bond breakage and the oxidation of acetic acid. In Chapter 6, the

online product analysis during the DEPEMFC operation is reported. More precisely, the effect of the cell temperature (60°C-90°C) and the cell operating current (20mA-120mA) on the ethanol conversion, the products selectivity and the reaction yield towards each product is presented. The MEA used in the experiments is PtRu/C - Nafion 115 - Pt/C. It is found that the ethanol conversion increases by increasing the temperature and the cell current. The maximum value of ethanol conversion recorded is 4.6%, at 90°C and 120mA. The products released during the ethanol oxidation are acetaldehyde, acetic acid and CO₂ and their selectivity depending on the temperature and the cell current ranges from 45-70% for acetaldehyde, 15-30% for acetic acid, and 5-15% for CO₂. Moreover, the yield of the reaction towards each product is increased by increasing the temperature and the cell current. From the Arrhenius plots based on the products formation rates, it is concluded that the acetaldehyde formation is favored compared to the other products. Also, taking into account the activation energy for the CO₂ formation, 50 kJ mol⁻¹, it is concluded that the C-C bond breakage is difficult to be obtained over the examined catalyst. In Chapter 7, the catalytic activity of a series of Pd_xFe_y/C catalysts towards the Oxygen Reduction Reaction – (ORR) and the Alcohol Oxidation Reaction – (AOR) is tested by means of cyclic voltammetry and rotating disk electrode technique. According to the experimental results, it is found that the Fe addition enhances the Pd catalytic activity towards the oxygen reduction reaction. More precisely, the Pd₃Fe₁/C catalyst exhibits the highest activity towards the ORR compared to the rest Pd_xFe_y/C catalysts and comparable activity with the widely used Pt/C catalyst. Thus, the main advantage of the Pd₃Fe₁/C is that present high activity towards the ORR and at the same time is inactive towards the AOR, indicating that Pd₃Fe₁/C is an excellent non Pt cathode electrocatalyst for use in DEPEMFCs. In Chapter 8, a one-dimension, steady-state and single phase model is developed with the purpose of describing the mass transport within a membrane-electrode assembly. The effect of the most important cell operating parameters on the ethanol crossover rate is investigated. According to the model predictions, in the case of high ethanol feed concentrations and low cell current densities, ethanol crossover rate is high and it can pose serious problems. At open circuit voltage the ethanol crossover rate is linearly dependent on ethanol feed concentration, presenting a maximum at ethanol feed concentration 10 mol L⁻¹. By further increasing the ethanol concentration a steep decrease of the ethanol crossover rate is found. This behavior is attributed to the membrane swelling which is

responsible for the membrane volume fraction decrement. In Chapter 9, the effect of the parasitic or leakage current, I_p , which is the result of the ethanol crossover through the polymer electrolyte membrane on both the cathode activation overpotential and the fuel cell operation is investigated. A one-dimensional, isothermal mathematical model is developed in order to describe the operation of a DE-PEMFC in steady state. Initially, the model is validated against experimental data and a relatively good agreement between the model predictions and the experimental results is found. The direct correlation that exists between the ethanol crossover rate and the I_p formation is graphically depicted. Moreover, when the I_p is enabled and disabled, the calculation of the cathode activation overpotential shows that the mixed potential formation poses a serious problem hindering the fuel cell operation. According to the model results, the I_p is greater at low cell current densities due to the higher amounts of the crossovered ethanol. Finally, the effect of both oxygen feed concentration and I_p formation on the fuel cell operation is also presented and discussed. In Chapter 10, a model-based parametric analysis of the performance of a DE-PEMFC is conducted with the purpose to investigate the effect of several parameters on the cell operation. The analysis is based on a previously validated one-dimensional mathematical model. The effect of several operational and structural parameters on (i) the ethanol crossover rate, (ii) the I_p generation (mixed potential formation) and (iii) the total cell performance is investigated. According to the model predictions it is found that the increase of the ethanol feed concentration leads to higher ethanol crossover rates, higher parasitic currents and higher mixed potential values resulting in the decrease of the cell's power density. The Pt loading of the anode and the cathode catalytic layers affects strongly the cell performance. An increase of the anode catalyst Pt loading compared to an equal one of the cathode catalyst has greater impact on the cell's power density. Another finding is that increasing the diffusion layers and the catalyst layers porosity up to a certain extent, the cell power density is improved despite the fact that the I_p increases also. Moreover, the use of a thicker membrane leads to lower ethanol crossover rates, lower I_p and lower mixed potential values in comparison to the use of a thinner one. Thus, when the cell operates at low current densities the use of a thick membrane is necessary to reduce the negative effect of the ethanol crossover, while at higher current densities (lower ethanol crossover rates) a thinner membrane reduces the ohmic overpotential leading to higher power density values.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή και στόχοι της διδακτορικής διατριβής

1.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο 1, παρουσιάζονται οι στόχοι της παρούσας διδακτορικής διατριβής και τονίζεται η πρωτοτυπία της. Επιπλέον, πραγματοποιείται σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση του θέματος, δηλαδή των κυριότερων φαινομένων που μελετούνται στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης.

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs) αποτελούν υψηλά υποσχόμενες ηλεκτροχημικές διατάξεις μετατροπής ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος λόγω της υψηλής τους απόδοσης, των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους και των μηδενικών εκπομπών ρύπων όταν τροφοδοτούνται με υδρογόνο. Παρόλα αυτά, το υδρογόνο δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση και οι μέχρι τώρα γνωστές μέθοδοι παραγωγής του είναι αρκετά δαπανηρές. Αυτός είναι ο κύριος λόγος που η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί τα τελευταία χρόνια στη χρήση εναλλακτικών καυσίμων για τροφοδοσία στις διατάξεις αυτές, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη. Ωστόσο, η ανάπτυξη της τεχνολογίας των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών όταν το καύσιμο τροφοδοσίας δεν είναι το υδρογόνο βρίσκεται σε αρχικό στάδιο.

1.2 Στόχοι διδακτορικής διατριβής και πρωτοτυπία

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ενίσχυσης νέων ερευνητών και διδακτόρων (ΠΕΝΕΔ 2003). Όπως αναφέρεται και στον τίτλο, ανάμεσα στους στόχους είναι ο σχεδιασμός, η ανάπτυξη και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός νέων καταλυτικών υλικών σε ρόλο ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου καθώς και η μελέτη των λειτουργικών παραμέτρων της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία βιοαιθανόλης (Direct Ethanol Fuel Cell). Ένας ακόμη στόχος είναι η μελέτη και διερεύνηση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που επιτελούνται στους εξεταζόμενους καταλύτες. Τέλος, ανάμεσα στους στόχους της διατριβής είναι και η ανάπτυξη αναλυτικών μαθηματικών μοντέλων για την περιγραφή των πειραματικών μετρήσεων και τη μελέτη της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

Με βάση τα παραπάνω, πραγματοποιήθηκε μια σειρά μετρήσεων σε μια DEFC, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς ανοδικούς και καθοδικούς καταλύτες. Στην άνοδο

μελετήθηκαν διάφοροι διμεταλλικοί καταλύτες με βάση το λευκόχρυσο (Pt) και προσδιορίστηκε η επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών των καταλυτών στην πυκνότητα ισχύος που αποδίδει η κυψέλη. Παρατηρήθηκε πως υψηλότερες πυκνότητες ισχύος επιτυγχάνονται όταν στην άνοδο χρησιμοποιούνται διμεταλλικοί καταλύτες λευκόχρυσου – κασσίτερου και λευκόχρυσου – ρουθηνίου.

Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας για τη μελέτη της οξειδωτικής ικανότητας των καταλυτών λευκόχρυσου κασσίτερου (PtSn) ως προς την αιθανόλη και την εύρεση του βέλτιστου ατομικού λόγου ανάμεσα στα δύο συστατικά. Για τον προσδιορισμό του μηχανισμού της αντίδρασης της αιθανόλης μελετήθηκε επιπλέον η οξειδωτική ικανότητα των παρασκευασθέντων καταλυτών ως προς τα κύρια προϊόντα της οξείδωσης της αιθανόλης, δηλαδή την ακεταλδεύδη και το οξικό οξύ με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας.

Η απευθείας ανάλυση των προϊόντων που παράγονται από την οξείδωση της αιθανόλης κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου είναι μια επίπονη διαδικασία, η οποία όμως βοηθάει στο να κατανοηθεί πλήρως η συμπεριφορά της αντίδρασης ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον, βοηθάει στην καταγραφή της δυναμικής απόκρισης των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της κυψέλης. Για το σκοπό αυτό, στα πλαίσια της διατριβής, πραγματοποιήθηκε η συνεχής ανάλυση των προϊόντων κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC με ανοδικό καταλύτη λευκόχρυσου ρουθηνίου PtRu, με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας.

Όσον αφορά τους καθοδικούς καταλύτες, παρασκευάστηκε μια σειρά διμεταλλικών καταλυτών παλλαδίου-σιδήρου (PdFe) με διαφορετικές ατομικές αναλογίες και μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητά τους σε σύγκριση με το λευκόχρυσο ως προς την αναγωγή του οξυγόνου. Από τις μετρήσεις βρέθηκε ότι οι νέοι καταλύτες παρουσιάζουν παρόμοια αναγωγική ικανότητα με το λευκόχρυσο για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, αναπτύχθηκαν αναλυτικά μαθηματικά μοντέλα για την περιγραφή i) της διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης και ii) της συνολικής λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Μελετήθηκε επιπλέον, ο σχηματισμός του μικτού δυναμικού στον καθοδικό καταλύτη, λόγω της παρασιτικής οξείδωσης της αιθανόλης που προσεγγίζει την κάθοδο λόγω του φαινομένου της διαπερατότητας διαμέσου της μεμβράνης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση με βάση τις κυριότερες λειτουργικές και

δομικές παραμέτρους της κυψέλης για την κατανόηση της επίδρασής τους πάνω στη συνολική λειτουργία της κυψέλης.

Λεπτομερέστερη αναφορά στο θεωρητικό υπόβαθρο και την επιλογή των καταλυτών, όπως και την ανάπτυξη των μαθηματικών μοντέλων παρουσιάζεται ξεχωριστά στα αντίστοιχα κεφάλαια που ακολουθούν. Η πρωτοτυπία των πειραματικών μετρήσεων και των μαθηματικών μοντέλων που προαναφέρθηκαν, πιστοποιείται από μια σειρά δημοσιεύσεων που προέκυψαν σε διεθνή περιοδικά καθώς και από μια σειρά δημοσιεύσεων σε διεθνή και εθνικά συνέδρια.

1.3 Σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση του θέματος

Στην παράγραφο αυτή πραγματοποιείται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου με τροφοδοσία αιθανόλης. Ο συνδυασμός ενός βιοκαυσίμου, της αιθανόλης και η χρήση εναλλακτικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας την τελευταία δεκαετία. Η αιθανόλη χαρακτηρίζεται από ένα εύρος περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων, καθώς είναι βιοδιασπώμενη, ανανεώσιμη, έχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και παράγεται σε μεγάλες ποσότητες από τη ζύμωση φυτών υψηλής περιεκτικότητας σε σάκχαρα.

Οι πρώτες προσπάθειες εστιάστηκαν στη μελέτη της αναμόρφωσης της αιθανόλης προς την παραγωγή υδρογόνου και την περαιτέρω τροφοδοσία του στις κυψέλες καυσίμου [1-5]. Στη συνέχεια ακολούθησαν εργασίες σχετικές με τη θερμοδυναμική ανάλυση της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου με τροφοδοσία αιθανόλης [6-8]. Τα τελευταία χρόνια όμως η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στην απευθείας τροφοδοσία της αιθανόλης, χωρίς να υποστεί αναμόρφωση, στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης [9-24]. Παρόλα αυτά, εμφανίζονται ορισμένα προβλήματα κατά την απευθείας τροφοδοσία του καυσίμου, στην επίλυση των οποίων προσανατολίζεται η έρευνα. Τα κυριότερα από αυτά είναι: i) η αργή κινητική της οξείδωσης της αιθανόλης στα ηλεκτρόδια της ανόδου, ii) η διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης και iii) η παρασιτική οξείδωση της αιθανόλης που διαπερνά στην κάθοδο εμποδίζοντας την αναγωγή του οξειδωτικού.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό πως είναι απαραίτητη η εύρεση νέων ανοδικών καταλυτών για την οξείδωση της αιθανόλης στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά που πρέπει να τους διακρίνουν είναι α) η υψηλή καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση του καυσίμου, β) η αντοχή στην ύπαρξη CO και γ) υψηλή χημική σταθερότητα κατά τη λειτουργία της κυψέλης. Μέχρι σήμερα ο λευκόχρυσος (Pt) αποτελεί το βέλτιστο καταλύτη πάνω στον οποίο μπορεί να επιτευχθεί η διάσπαση του δεσμού άνθρακα στο μόριο της αιθανόλης και κατεπέκταση η οξείδωσή της. Παρόλα αυτά, κατά την αντίδραση της οξείδωσης εκλύονται ενδιάμεσα προϊόντα, όπως το CO, τα οποία δηλητηριάζουν εύκολα το λευκόχρυσο. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια ο Pt ενισχύεται με άλλα μέταλλα, με σκοπό να αυξηθεί η αντοχή του στη δηλητηρίαση. Έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά μέταλλα όπως το ρουθίνιο (Ru), το παλλάδιο (Pd), ο κασσίτερος (Sn), το βολφράμιο (W), το ρόδιο (Rh) κτλ. Έχει βρεθεί πως οι καλύτεροι δυνατοί καταλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την οξείδωση της αιθανόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι οι διμεταλλικοί καταλύτες λευκόχρυσου κασσίτερου PtSn/C και λευκόχρυσου ρουθινίου PtRu/C [12, 15, 18, 22]. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει ταύτιση αποτελεσμάτων σε όλες τις εργασίες. Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση της κυψέλης καυσίμου ανεξάρτητα από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται, εξαρτάται και από πολλούς άλλους παράγοντες. Η βέλτιστη αναλογία ανάμεσα στο λευκόχρυσο και το δεύτερο μέταλλο πρόσμιξης για την βελτίωση της οξειδωτικής ικανότητας του καταλύτη δεν είναι σε όλες τις εργασίες η ίδια [22, 25]. Επιπλέον, η μεθοδολογία που ακολουθείται για την παρασκευή του καταλύτη, αλλά και η μεθοδολογία για την κατασκευή της διάταξης ηλεκτροδίου μεμβράνης (MEA) επηρεάζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό την ισχύ που αποδίδει η κυψέλη [20, 21, 26]. Η θερμοκρασία επιτέλεσης των μετρήσεων, όπως και η πίεση του οξειδωτικού στην κάθοδο, έχουν σημαντική επίδραση στη συνολική λειτουργία του συστήματος.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ένα από τα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, όταν τροφοδοτούνται με αιθανόλη, είναι η διαπερατότητα του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης. Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως *ethanol crossover* αποτελεί τροχοπέδη για την επίτευξη υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος. Αποδίδεται κυρίως σε φαινόμενα διάχυσης λόγω διαφοράς συγκέντρωσης του καυσίμου ανάμεσα στις δύο πλευρές της πορώδους μεμβράνης. Επιπλέον, οφείλεται και στο γεγονός ότι η αιθανόλη αναμιγνύεται με το νερό, το οποίο αποτελεί βασικό στοιχείο στη δομή της πολυμερικής μεμβράνης και λόγω φαινομένων σύζευξης μεταξύ των μορίων διαπερνάει στην κάθοδο. Έτσι, ποσότητα καυσίμου μένει ανεκμετάλλευτη στην άνοδο καθώς διαπερνάει διαμέσου του ηλεκτρολύτη και φτάνει

στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Για το λόγο αυτό, το φαινόμενο της διαπερατότητας του καυσίμου έχει ξεκινήσει να μελετάται τόσο σε πειραματικές όσο και υπολογιστικές εργασίες, για την εύρεση πιθανών τρόπων αποφυγής του [26-29]. Επιπλέον, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για την εύρεση της επίδρασης της αιθανόλης πάνω στη δομή της μεμβράνης που χρησιμοποιείται στις διατάξεις αυτές. Αξίζει να τονιστεί το γεγονός ότι η συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου επιδρά στη δομή της μεμβράνης, οδηγώντας σε διόγκωσή της και μείωση του πορώδους της σε υψηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας [27, 30, 31].

Παρόλα αυτά είναι γεγονός πως η διαπερατότητα της αιθανόλης στην κάθοδο είναι σχεδόν αναπόφευκτη, αν αναλογιστεί κανείς πως η μεμβράνη είναι ένα πορώδες υλικό. Επιπρόσθετα, η παρουσία του νερού είναι απαραίτητη για τη σωστή λειτουργία της μεμβράνης, οπότε το φαινόμενο σύζευξης των μορίων της αιθανόλης και του νερού, που εντείνει το πρόβλημα της διαπερατότητας, είναι και αυτό δύσκολο να περιοριστεί. Οι ποσότητες λοιπόν της αιθανόλης που διαπερνούν στην κάθοδο, οξειδώνονται στον καθοδικό καταλύτη. Ως καθοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται συνήθως ο λευκόχρυσος που παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα ως προς την αναγωγή του οξειδωτικού. Η παρασιτική οξείδωση λοιπόν της αιθανόλης στον καθοδικό καταλύτη οδηγεί σε απώλειες ισχύος (σχηματισμό μεικτού δυναμικού) και είναι εύλογο πως πρέπει να αποφεύγεται. Για το λόγο αυτό υπάρχει έντονο το ενδιαφέρον ανάπτυξης νέων καθοδικών καταλυτών που να παραμένουν ανενεργοί ως προς την οξείδωση της αιθανόλης, αλλά ταυτόχρονα να παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα ως προς την αναγωγή του οξειδωτικού. Με βάση τις μελέτες που έχουν δημοσιευθεί οι καταλύτες που εξετάζονται και αναμένεται να βοηθήσουν στην επίλυση του παραπάνω προβλήματος, βασίζονται κυρίως στο παλλάδιο, το κοβάλτιο και τα οξείδια του μαγνησίου [32-35].

Συνοψίζοντας, αξίζει να σημειωθεί πως η μελέτη των κυψελών καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης και η βελτιστοποίηση της λειτουργίας τους είναι ένα θέμα που απασχολεί έντονα την ερευνητική κοινότητα. Αυτό γίνεται αντιληπτό από τον αριθμό των δημοσιευμένων εργασιών, ο οποίος ακολουθεί εκθετική αύξηση τα τελευταία χρόνια. Λεπτομερέστερη βιβλιογραφική ανασκόπηση των φαινομένων που παρουσιάζονται κατά τη λειτουργία της κυψέλης, όπως και των υλικών που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της απόδοσης του συστήματος, παρουσιάζεται ξεχωριστά σε κάθε ένα από τα παρακάτω κεφάλαια της διατριβής.

1.4 Βιβλιογραφία

- [1] J. Breen, R. Burch and H. Coleman, "Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (2002), pp. 65-74.
- [2] S. Cavallaro and S. Freni, "Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 21 (1996), pp. 465-469.
- [3] A. Fatsikostas, D. Kondarides and X. Verykios, "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol", *Catalysis Today*, 75 (2002), pp. 145-155.
- [4] S. Freni, G. Maggio and S. Cavallaro, "Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach", *Journal of Power Sources*, 62 (1996), pp. 67-73.
- [5] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J. Lisse, S. Bouvot-Mauduit and C. Mirodatos, "Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation", *Journal of Power Sources*, 105 (2002), pp. 26-34.
- [6] S. Douvartzides, F. Coutelieris and P. Tsiakaras, "Exergy analysis of a solid oxide fuel cell power plant fed by either ethanol or methane", *Journal of Power Sources*, 131 (2004), pp. 224-230.
- [7] S. Song, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Exergy analysis of an ethanol fuelled proton exchange membrane (PEM) fuel cell system for automobile applications", *Journal of Power Sources*, 145 (2005), pp. 502-514.
- [8] P. Tsiakaras and A. Demin, "Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol", *Journal of Power Sources*, 102 (2001), pp. 210-217.
- [9] G. Camara, R. de Lima and T. Iwasita, "Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition", *Electrochemistry Communications*, 6 (2004), pp. 812-815.
- [10] F. Colmati, E. Antolini and E. Gonzalez, "Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts", *Journal of Power Sources*, 157 (2006), pp. 98-103.
- [11] L. Jiang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou and Q. Xin, "Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation", *Electrochimica Acta*, 50 (2005), pp. 5384-5389.

- [12] C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau and J.M. Liger, "Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, 49 (2004), pp. 3901-3908.
- [13] Z. Liu, X. Ling, X. Su, J. Lee and L. Gan, "Preparation and characterization of Pt/C and PtRu/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 149 (2005), pp. 1-7.
- [14] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy and J.M. Leger, "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes", *Journal of Power Sources*, 158 (2006), pp. 18-24.
- [15] S. Song and P. Tsiakaras, "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006), pp. 187-193.
- [16] E. Spinace, M. Linardi and A. Neto, "Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts", *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), pp. 365-369.
- [17] E. Spinace, A. Neto and M. Linardi, "Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles", *Journal of Power Sources*, 129 (2004), pp. 121-126.
- [18] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003), pp. 273-285.
- [19] W. Zhou, W. Li, S. Song, Z. Zhou, L. Jiang, G. Sun, Q. Xin, K. Poulitanitis, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 131 (2004), pp. 217-223.
- [20] E. Antolini, "Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells: Part I. Preparation methods and structural characteristics", *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007), pp. 324-336.
- [21] E. Antolini, "Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells: Part II. Electrochemical properties", *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007), pp. 337-350.
- [22] E. Antolini, "Catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 1-12.

- [23] E. Antolini, J. Salgado and E. Gonzalez, "The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells: A literature review and tests on a Pt-Co catalyst", *Journal of Power Sources*, 160 (2006), pp. 957-968.
- [24] S. Song, V. Maragou and P. Tsiakaras, "How far are direct alcohol fuel cells from our energy future?", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 4 (2007), pp. 203-209.
- [25] P. Tsiakaras, "PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 107-112.
- [26] S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras, "The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance", *Journal of Power Sources*, 140 (2005), pp. 103-110.
- [27] G. Andreadis and P. Tsiakaras, "Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation", *Chemical Engineering Science*, 61 (2006), pp. 7497-7508.
- [28] S. Song, W. Zhou, J. Tian, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC", *Journal of Power Sources*, 145 (2005), pp. 266-271.
- [29] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos and P. Tsiakaras, "The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs", *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (2005), pp. 65-72.
- [30] J. Elliott, S. Hanna, A. Elliott and G. Cooley, "The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membranes in ethanol/water mixtures", *Polymer*, 42 (2001), pp. 2251-2253.
- [31] W. Chuang, T. Young, D. Wang, R. Luo and Y. Sun, "Swelling behavior of hydrophobic polymers in water/ethanol mixtures", *Polymer*, 41 (2000), pp. 8339-8347.
- [32] T. Lopes, E. Antolini and E. Gonzalez, "Carbon supported Pt-Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008), pp. 5563-5570.

- [33] T. Lopes, E. Antolini, F. Colmati and E. Gonzalez, "Carbon supported Pt-Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 164 (2007), pp. 111-114.
- [34] H. Meng and P. Shen, "Novel Pt-free catalyst for oxygen electroreduction", *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), pp. 588-594.
- [35] A. Verma, A. Jha and S. Basu, "Manganese dioxide as a cathode catalyst for a direct alcohol or sodium borohydride fuel cell with a flowing alkaline electrolyte", *Journal of Power Sources*, 141 (2005), pp. 30-34.

Κεφάλαιο 2

*Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης: θεωρητικό
υπόβαθρο και βασικές αρχές λειτουργίας*

2.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο 2 παρατίθεται το θεωρητικό υπόβαθρο της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου και πιο συγκεκριμένα των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης που μελετάται εκτενέστερα στην παρούσα διατριβή. Παρουσιάζονται πληροφορίες σχετικά με την αρχή λειτουργίας και την ανατομία τους, ενώ περιγράφεται εκτενώς η θεωρία που τις διέπει, ώστε να κατανοηθούν πλήρως τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία τους. Αρχικά, γίνεται μια μικρή ιστορική αναδρομή στην εξέλιξη της τεχνολογίας αυτής. Έπειτα, παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας και η ανάλυση των μορφολογικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών τους. Στη συνέχεια περιγράφονται οι βασικές αρχές και οι νόμοι που διέπουν την τεχνολογία αυτή, ενώ τέλος, παρουσιάζονται συνοπτικά τα πεδία εφαρμογών και οι πρόσφατες εξελίξεις σχετικά με την εμπορευματοποίησή τους.

2.2 Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου (ή κυψελίδες καυσίμου ή κελιά καυσίμου) αποτελούν εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών διατάξεων μετατροπής ενέργειας, καθώς μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου απευθείας σε ηλεκτρική, χωρίς το ενδιάμεσο εξεργοφόρο στάδιο της καύσης, όπως φαίνεται στο [Σχήμα 2-1](#).

Σχήμα 2-1: Διαφορετικοί τρόποι παραγωγής ενέργειας.

Στις κυψέλες η οξείδωση του καυσίμου λαμβάνει χώρα ήλεκτρο-καταλυτικά, αξιοποιώντας τα ηλεκτρόνια που εκλύονται κατά τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Η βέλτιστη επιλογή καυσίμου για τροφοδοσία είναι το υδρογόνο (H_2) καθώς τα μοναδικά προϊόντα που παράγονται κατά τη λειτουργία τους είναι νερό και θερμότητα [1]. Επιπλέον, εξαιτίας του ότι δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη και μηχανισμούς, λειτουργούν αθόρυβα και επιτυγχάνουν υψηλές αποδόσεις [2-4].

Παρόλα αυτά, η ύπαρξη ορισμένων μειονεκτημάτων δεν έχει επιτρέψει την μέχρι τώρα εδραίωσή τους στην ενεργειακή αγορά. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι το υψηλό κόστος κυρίως λόγω των καταλυτών που χρησιμοποιούνται (ευγενή μέταλλα) και της έλλειψης κατάλληλης υποδομής για την παραγωγή, αποθήκευση και μεταφορά του H_2 , το οποίο αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή καυσίμου τροφοδοσίας.

2.3 Σύντομη ιστορική αναδρομή

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου καθυστέρησε, καθώς απαιτούνταν εξειδικευμένα υλικά για το σχεδιασμό τους (π.χ. στερεοί ηλεκτρολύτες, ηλεκτρόδια-καταλύτες υψηλής απόδοσης, κτλ) [4, 5]. Η πρόοδος όμως των υλικών οδήγησε σε ραγδαία ανάπτυξη τους σε συνδυασμό με τα βασικότερα ιστορικά γεγονότα στον τομέα της μετατροπής και της εκμετάλλευσης ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, το 1800, οι Βρετανοί William Nicholson και Anthony Carlisle περιέγραψαν τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης του νερού, κατά την οποία με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος είναι δυνατή η διάσπαση του νερού στα συστατικά του, δηλαδή σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η ηλεκτροχημική αντίδραση που πραγματοποιείται σε μια κυψέλη καυσίμου με τροφοδοσία υδρογόνου επιτεύχθηκε πειραματικά το 1838 από τον Schönbein, ενώ ο όρος κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιήθηκε από τον Grove το 1842. Ο Grove παρατήρησε ότι η αντίστροφη διεργασία της ηλεκτρόλυσης ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί, τροφοδοτώντας τα δύο αέρια προϊόντα της ηλεκτρόλυσης (υδρογόνο και οξυγόνο) σε μια κυψέλη καυσίμου με ηλεκτρόδια λευκόχρυσου και διάλυμα θεικού οξέος ως ηλεκτρολύτη προς παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος και νερού. Ωστόσο, η πρώτη κυψέλη καυσίμου είχε το μειονέκτημα ότι το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα ήταν πολύ μικρό για πρακτικές εφαρμογές. Την ίδια εποχή ο Schönbein πραγματοποίησε μια σειρά πειραμάτων ίδια ακριβώς με αυτά του Grove θέλοντας να αποδείξει πως το παραγόμενο ρεύμα δεν ήταν αποτέλεσμα μόνο της «επαφής» υδρογόνου-οξυγόνου, αλλά αποτέλεσμα μιας χημικής αντίδρασης. Το

1839 δημοσίευσε τα συμπεράσματα της έρευνας του, αποδεικνύοντας ότι η ένωση υδρογόνου και οξυγόνου πραγματοποιούνταν λόγω της ύπαρξης των ηλεκτροδίων του λευκόχρυσου, του οποίου η χρήση ως καταλύτης για την παραπάνω αντίδραση ήταν γνωστή. Επίσης, υποστήριξε ότι με τη χρήση ηλεκτροδίων από χρυσό ή άργυρο, δεν υπήρξε παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Παρόλο που από την αρχή της ύπαρξής τους οι κυψέλες καυσίμου ήταν μια υψηλά υποσχόμενη τεχνολογία, ο ρυθμός εξέλιξής τους ήταν αρκετά αργός. Το πρώτο άλμα στην ανάπτυξή τους έλαβε χώρα το 1950 όταν η NASA άρχισε να πραγματοποιεί ερευνητικά προγράμματα στην περιοχή αυτή. Η μετέπειτα χρήση τους σε διαστημικά προγράμματα προωθήθηκε λόγω του μικρού τους βάρους και των πλεονεκτημάτων που εμφάνιζαν λόγω της απουσίας κινητών μερών. Η πρώτη σοβαρή προσπάθεια για την ανάπτυξη κυψελών εμπορικής εφαρμογής συσχετίζεται με το πρόγραμμα TARGET (Team to Advance Research on Gas Energy Transformation) στα τέλη της δεκαετίας του 1970. Το 1970 αρχίζουν ουσιαστικά οι χορηγήσεις χρημάτων μέσα από ερευνητικά προγράμματα για την ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής, οδηγώντας έτσι στην ανάπτυξη μιας πιλοτικής μονάδας ισχύος 1 MW το 1976. Όσον αφορά στην ανάπτυξη της συγκεκριμένης τεχνολογίας στις μεταφορές, μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες με πρωτοπόρες κυρίως τις Chrysler, Ford, General Motors και Toyota έχουν επικεντρώσει το ερευνητικό τους ενδιαφέρον στον τομέα αυτό και ήδη υπάρχουν σημαντικά αποτελέσματα. Η δεκαετία του '90 αποτέλεσε τη δεκαετία της ταχείας ανάπτυξής τους, ενώ στον 21^ο αιώνα αναμένεται η έντονη εμπορευματοποίησή τους. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων έχουν χαρακτηριστεί από εταιρείες που τις χρησιμοποιούν σε πιλοτικό στάδιο ως η νέα κινητήρια δύναμη στην αυτοκίνηση. Για την καλύτερη κατανόηση των κυψελών καυσίμου παρουσιάζεται παρακάτω η αρχή λειτουργία τους, η ταξινόμησή τους και το θεωρητικό υπόβαθρο γύρω από την τεχνολογία αυτή.

2.4 Αρχή λειτουργίας κυψελών καυσίμου και κατηγοριοποίησή τους

Μια κυψέλη καυσίμου αποτελείται από τον ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόδια (καταλύτες) της ανόδου και της καθόδου, τα οποία τοποθετούνται εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη όπως απεικονίζεται στο [Σχήμα 2-2](#). Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο πάνω στο οποίο επιτελείται η οξείδωση του καυσίμου, ενώ η κάθοδος το ηλεκτρόδιο πάνω στο οποίο επιτελείται η αναγωγή του οξειδωτικού (συνήθως αέρα ή καθαρό

οξυγόνο). Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται με ένα εξωτερικό κύκλωμα, διαμέσου του οποίου κινούνται τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του καυσίμου στην άνοδο. Η βέλτιστη επιλογή καυσίμου τροφοδοσίας στις διατάξεις αυτές είναι το υδρογόνο που εισέρχεται στην άνοδο, και το οξυγόνο που εισέρχεται στην κάθοδο. Καύσιμο και οξειδωτικό αντιδρούν προς παραγωγή νερού, ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Ο ηλεκτρολύτης, διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό, εμποδίζοντας τη διάχυση του ενός στο άλλο και αντίστροφα, επιτρέποντας όμως τη μεταφορά ιόντων.

Σχήμα 2-2: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου.

Έτσι, στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης άγει πρωτόνια, το υδρογόνο οξειδώνεται στην άνοδο προς σχηματισμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος οδηγούνται στην κάθοδο, ενώ τα πρωτόνια διέρχονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Στην κάθοδο, τα ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια και το οξυγόνο αντιδρούν παράγοντας νερό. Αναλυτικότερα, η αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου με υδρογόνο περιγράφεται από τις αντιδράσεις:

Όσον αφορά στο διαχωρισμό και την κατηγοριοποίηση των κυψελών καυσίμου, αυτή πραγματοποιείται με βάση τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Έτσι τα είδη των κυψελών καυσίμου με βάση τον ηλεκτρολύτη τους είναι τα ακόλουθα:

- Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs)
- Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs)
- Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs)
- Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFCs)
- Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs)

Η επιλογή του ηλεκτρολύτη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης, τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών που δύναται να χρησιμοποιηθούν ακόμη και το βαθμό επεξεργασίας του καυσίμου που πρόκειται να τροφοδοτηθεί, ιδίως όταν πρόκειται για υδρογονάνθρακα. Παρακάτω ακολουθεί λεπτομερής αναφορά στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, που αποτελεί και την κατηγορία των κυψελών που μελετάται εκτενώς στην παρούσα διατριβή.

2.5 Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης - PEMFCs

Στις κυψέλες καυσίμου αυτού του τύπου, ο ηλεκτρολύτης είναι μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων η οποία αποτελείται από θειικά πολυμερή και παρουσιάζει υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα. Οι PEMFCs αποδίδουν υψηλές πυκνότητες ισχύος με σχετικά χαμηλό κόστος και παρουσιάζουν μεγάλη διάρκεια ζωής. Πιο αναλυτικά, η ανατομία μιας PEMFC απεικονίζεται στο [Σχήμα 2-3](#).

Σχήμα 2-3: Αρχή λειτουργίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEMFC.

Η τροφοδοσία του καυσίμου και του οξειδωτικού γίνεται στα κανάλια ροής της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα. Δίπλα ακριβώς στα κανάλια ροής βρίσκονται τα στρώματα διάχυσης της ανόδου και της καθόδου, που αποτελούνται από ένα πορώδες στρώμα ανενεργού άνθρακα και σκοπός της ύπαρξής τους είναι να επιτυγχάνεται όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά καυσίμου και οξειδωτικού πάνω στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Ακριβώς δίπλα στα στρώματα διάχυσης τοποθετείται η διάταξη ηλεκτροδίου, ηλεκτρολύτη, ηλεκτροδίου (membrane electrode assembly-MEA), η οποία αποτελεί και την καρδιά της κυψέλης καυσίμου. Στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου επιτελούνται οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Ο ρόλος της πολυμερικής μεμβράνης (ηλεκτρολύτη) είναι να άγει πρωτόνια από την άνοδο προς την κάθοδο και να προσφέρει επαρκή μόνωση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια. Γίνεται κατανοητό πως για την ορθή λειτουργία της μεμβράνης κρίνεται απαραίτητη η παρουσία του νερού σε αυτήν, με σκοπό να παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Έτσι, η διαχείριση του νερού στη μεμβράνη αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για την ορθή λειτουργία της κυψέλης. Το νερό που φθάνει στη μεμβράνη δεν πρέπει να εξατμίζεται γρηγορότερα από ότι παράγεται, γιατί η μεμβράνη πρέπει να παραμένει ενυδατωμένη με στόχο να μη χάσει την ιοντική της αγωγιμότητα. Οι κυψέλες αυτού του τύπου λειτουργούν σε θερμοκρασίες ως 100°C, κυρίως όμως η λειτουργία τους περιορίζεται έως τους 90°C λόγω των περιορισμών που θέτει η μεμβράνη.

2.5.1 Πλεονεκτήματα των PEMFCs

Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας των συγκεκριμένων κυψελών επιτρέπει τη γρήγορη εκκίνηση τους, ενώ η ταυτόχρονη απουσία διαβρωτικών συνιστωσών δεν επιφέρει προβλήματα σχετικά με τα υλικά κατασκευής της κυψέλης. Επιπλέον, η απουσία κινητών μερών μειώνει την ανάγκη για συχνότερη συντήρησή τους. Τέλος, με βάση τις μέχρι σήμερα δοκιμές που έχουν γίνει, έχουν καταγραφεί υψηλές πυκνότητες ισχύος, που φθάνουν ως και το 1.5 W/cm², όταν το καύσιμο τροφοδοσίας είναι το υδρογόνο και η θερμοκρασία λειτουργίας είναι 90°C [4, 5].

2.5.2 Μειονεκτήματα των PEMFCs

Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους και κατά συνέπεια το μικρό εύρος διακύμανσης της θερμοκρασίας, καθιστά δύσκολη την επιλογή των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιτέλεση των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

στην άνοδο και την κάθοδο. Οι χαμηλές θερμοκρασίες εντείνουν το πρόβλημα της αργής κινητικής των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, οδηγώντας σε απώλειες ισχύος. Επιπλέον, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι αρκετά ευάλωτοι στην παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Τα μειονεκτήματα αυτά μπορούν να αντιμετωπιστούν ως ένα βαθμό αυξάνοντας το φορτίο του καταλύτη. Αυτό όμως έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του κόστους του συστήματος. Η διαχείριση του νερού είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας στο σχεδιασμό μιας PEMFC, καθώς πρέπει να διασφαλίζεται επαρκής ενυδάτωση της μεμβράνης αλλά και ταυτόχρονη αποφυγή μεγάλων ποσοτήτων νερού σε αυτή. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι PEMFCs είναι το φαινόμενο της διαπερατότητας τόσο του καυσίμου όσο και του νερού από την άνοδο στην κάθοδο διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Εξαιτίας της διαπερατότητας αυτής, ποσότητες καυσίμου φθάνουν πάνω στον καθοδικό καταλύτη, οξειδώνονται και οδηγούν στο σχηματισμό μικτού δυναμικού (δηλαδή απώλειες ισχύος). Τέλος, στην περίπτωση που το καύσιμο τροφοδοσίας είναι το υδρογόνο συνεπάγεται ότι υπάρχει ανάγκη ανάπτυξης κατάλληλης υποδομής σχετικά με την αποθήκευσή του, γεγονός που αποτελεί περαιτέρω εμπόδιο στην ταχεία εξάπλωσή τους [4, 5].

2.5.3 Ανατομία των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης

2.5.3.1 Ηλεκτρολύτης – πολυμερική μεμβράνη

Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρολύτη των PEMFCs βασίζεται στο γεγονός ότι πρέπει να εξασφαλίζεται η απρόσκοπτη μεταφορά πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο. Πιο συγκεκριμένα, ο ρόλος της μεμβράνης είναι να παρέχει τη διαδρομή μέσω της οποίας άγονται τα πρωτόνια που παράγονται στην άνοδο προς την κάθοδο. Επιπλέον, αποτελεί ένα διαχωριστικό φράγμα μεταξύ των αντιδρώντων της ανόδου και της καθόδου. Η μεμβράνη είναι ηλεκτρικά μη αγωγίμη (μονωτής) και κατά συνέπεια, η ιοντική μεταφορά πραγματοποιείται μόνο μέσα από συγκεκριμένες περιοχές της δομής της μεμβράνης. Η μεταφορά αυτή εξαρτάται άμεσα από τη δεσμευμένη και ελεύθερη ποσότητα νερού που υπάρχει στις περιοχές αυτές. Δηλαδή, η ιοντική αγωγιμότητα της μεμβράνης εξαρτάται από το ποσοστό υγρασίας που περιέχει, γεγονός που καθιστά τη διαχείριση της υγρασίας στην κυψέλη ως μία από τις πιο κρίσιμες παραμέτρους για τη συνολική της λειτουργία [6]. Η μεμβράνη που χρησιμοποιείται συνήθως στις διατάξεις αυτές είναι η μεμβράνη Nafion η οποία είναι

το πλέον διαδεδομένο πολυμερές και η ανάπτυξη του οποίου ξεκίνησε τη δεκαετία του 60. Οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος κατασκευής σε σύγκριση με τους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στους άλλους τύπους των κυψελών καυσίμου. Επίσης, υπάρχει ευκολία στη χρήση τους, μεγάλη σταθερότητα και κυρίως υψηλή απόδοση. Το πάχος μιας τέτοιας μεμβράνης ποικίλλει από 10 μm ως 175 μm . Η δομή τους βασίζεται στο απλό πολυμερές του αιθυλενίου. Το πολυμερές αυτό μετασχηματίζεται, αντικαθιστώντας το υδρογόνο (H) του αιθυλενίου (C_2H_4) με φθόριο (F), με μία διαδικασία που καλείται φθοριοποίηση, λαμβάνοντας το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), που αποτελεί το στήριγμα της μεμβράνης. Το υλικό αυτό είναι γνωστό ως Teflon και αποτελεί σημαντική ανακάλυψη στον τομέα των κυψελών καυσίμου. Ο λόγος είναι ότι ο ισχυρός δεσμός μεταξύ φθορίου και άνθρακα το καθιστά ιδιαίτερα ανθεκτικό και σταθερό σε πιθανή χημική προσβολή. Για την παρασκευή του ηλεκτρολύτη στην τελική του μορφή απαιτείται ένα ακόμα στάδιο, η σουλφούρωση. Κατά το στάδιο αυτό, προστίθεται ένα τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας ανάμεσα στο PTFE και στο τέλος αυτής προσαρμόζεται το οξύ H_2SO_3 . Η προσθήκη του οξέος HSO_3^- πραγματοποιείται με ιοντικό δεσμό, οπότε το τελικό τμήμα της αλυσίδας είναι το ιόν SO_3^- , το οποίο συνδέεται μόνιμα χωρίς όμως δυνατότητα κίνησης. Η τελική δομή αυτού του πολυμερούς καλείται ιονομερές. Μία από τις πιο βασικές ιδιότητες του HSO_3^- είναι οι έντονα υδρόφιλες τάσεις του, καθώς προσελκύει σημαντικές ποσότητες νερού. Έτσι, μέσα στο Nafion, που είναι υδρόφοβο υλικό, δημιουργούνται υδρόφιλες περιοχές. Αυτές οι περιοχές προσροφούν μεγάλες ποσότητες νερού, καθιστώντας τα κατιόντα H^+ ικανά να κινηθούν με ευκολία αφού δέχονται ασθενή μόνο έλξη από τη ρίζα SO_3^- . Είναι εύκολα αντιληπτό πως για να επιτυγχάνεται η κίνηση των πρωτονίων, οι ενυδατωμένες περιοχές πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο μεγάλες. Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη εξαρτάται άμεσα από την περιεκτικότητά του σε νερό. Με βάση τα παραπάνω, γίνεται εύκολα κατανοητό ότι η θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών αυτού του είδους πρέπει να κυμαίνεται έως τους 90°C . Παρόλα αυτά, είναι δυνατή η λειτουργία τους και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 100°C , εφόσον η πίεση εκατέρωθεν της μεμβράνης είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει τη διατήρηση του νερού στην υγρή φάση.

Συνοψίζοντας, οι μεμβράνες πρέπει να έχουν υψηλή αντοχή σε χημική προσβολή, μηχανική αντοχή, ώστε να είναι δυνατή η παρασκευή πολύ λεπτών υμένων, να έχουν

δυνατότητα απορρόφησης μεγάλης ποσότητας νερού ώστε να διατηρούν υψηλά ποσοστά υγρασίας και να έχουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα [2, 3].

Το μειονέκτημα των μεμβρανών έγκειται στο περιορισμένο εύρος συνθηκών λειτουργίας τους γεγονός που καθιστά αναγκαία την εύρεση νέων εναλλακτικών υλικών που να παρουσιάζουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας και θα διατηρούν ικανοποιητικά ποσοστά υγρασίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε, κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης παρουσιάζεται έντονο το πρόβλημα της διαπερατότητας του νερού και του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης (fuel crossover). Το φαινόμενο αυτό, αποτελεί τροχοπέδη στην συνολική απόδοση της κυψέλης, καθώς το καύσιμο της ανόδου διαπερνάει τον ηλεκτρολύτη και οξειδώνεται πάνω στον καθοδικό καταλύτη οδηγώντας σε απώλειες ισχύος. Ένας τρόπος για να περιοριστεί η διαπερατότητα του καυσίμου είναι να αυξηθεί η ενεργότητα του ανοδικού καταλύτη, ώστε να επιτευχθεί οξείδωση μεγαλύτερης ποσότητας καυσίμου στην άνοδο. Επιπλέον, ένας άλλος αποδοτικός τρόπος για τη μείωση της διαπερατότητας είναι να αυξηθεί το πάχος της μεμβράνης, η οποία όμως προκαλεί με τη σειρά της αύξηση των ηλεκτρικών αντιστάσεων στην κυψέλη. Κατά συνέπεια, η ηλεκτρική απόδοση των συστημάτων αυτών εξαρτάται τόσο από την ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη όσο και από τη διαπερατότητα του καυσίμου [2, 3].

2.5.3.2 Ηλεκτρόδια - ηλεκτροκαταλύτες

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη καυσίμου, περιλαμβάνουν δύο ξεχωριστές ημι-αντιδράσεις, μία οξείδωσης στην άνοδο και μία αναγωγής στην κάθοδο, που παρουσιάστηκαν αναλυτικότερα στην αρχή του κεφαλαίου. Οι ημιαντιδράσεις αυτές, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης, πραγματοποιούνται με ιδιαίτερα αργούς ρυθμούς, η αύξηση των οποίων επιτυγχάνεται με τη χρήση καταλυτών. Η απόδοση της κυψέλης, όταν το καύσιμο τροφοδοσίας είναι το υδρογόνο, περιορίζεται λόγω του αργού ρυθμού της αναγωγής του οξειδωτικού στην κάθοδο, ο οποίος είναι πιο αργός από ότι ο αντίστοιχος της οξείδωσης του καυσίμου στην άνοδο. Στην περίπτωση, όμως, που η κυψέλη τροφοδοτείται με κάποιο υδρογονάνθρακα ή αλκοόλη, η απόδοσή της μειώνεται λόγω της αργής κινητικής της οξείδωσης του καυσίμου στην άνοδο, και όχι λόγω της αντίστοιχης κινητικής της αναγωγής του οξειδωτικού στην κάθοδο [4].

Οι ανοδικοί και καθοδικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται στις κυψέλες παίζουν καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία τους. Πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, αυξημένη θερμική και μηχανική σταθερότητα σε συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον, απαιτείται να έχουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα ως προς τις αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής που πραγματοποιούνται στην επιφάνειά τους. Η σωστή επιλογή του καταλύτη διευκολύνει την πραγματοποίηση των αντιδράσεων αυξάνοντας τη συνολική απόδοση του συστήματος. Μεταξύ των υλικών που έχουν, μέχρι σήμερα, χρησιμοποιηθεί σε ρόλο ηλεκτροδίων είναι τα ευγενή μέταλλα τα οποία διακρίνονται για την υψηλή αγωγιμότητα και την υψηλή καταλυτική τους ενεργότητα. Παρόλα αυτά παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα, με κυριότερο το εξαιρετικά υψηλό τους κόστος. Έτσι, με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία και τις έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα, βρέθηκε ότι ο λευκόχρυσος (Pt) είναι ο καταλληλότερος καταλύτης για χρήση τόσο ως ανοδικός όσο και ως καθοδικός [4]. Ο Pt είναι ιδιαίτερα ενεργός στη δημιουργία ενδιάμεσων δεσμών με άτομα υδρογόνου και οξυγόνου, αλλά και στη διάσπαση των δεσμών αυτών για τη δημιουργία του τελικού προϊόντος. Κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, ο συγκεκριμένος καταλύτης χρησιμοποιούνταν σε μεγάλα ποσοστά π.χ. 28 mg Pt cm^{-2} ηλεκτροδίου, γεγονός που οδήγησε στην αύξηση του συνολικού κόστους λειτουργίας της κυψέλης. Αργότερα, κατά την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών στοιχείων στα διαστημικά προγράμματα της NASA, η αναλογία αυτή μειώθηκε στα 4 mg cm^{-2} , ενώ τα τελευταία χρόνια η χρήση του λευκόχρυσου περιορίζεται στα $1\text{-}2 \text{ mg cm}^{-2}$ καταλύτη με ταυτόχρονη αύξηση της ισχύος της κυψέλης. Σημειώνεται ότι με βάση τις τελευταίες εξελίξεις όταν το καύσιμο τροφοδοσίας είναι το υδρογόνο, μια κυψέλη PEM δύναται να παράγει 1.5 W cm^{-2} του MEA, όταν το δυναμικό λειτουργίας είναι 0.5 V .

Στην περίπτωση όμως που ως καύσιμο τροφοδοσίας χρησιμοποιηθεί κάποιος υδρογονάνθρακας ή αλκοόλη, η οξείδωση του περιλαμβάνει εκτός των κύριων προϊόντων (CO_2 , H_2O) και την έκλυση ενδιάμεσων προϊόντων (όπως CO_{ads}). Τα τελευταία επιδρούν δυσμενώς πάνω στη δομή των ηλεκτροδίων, προκαλώντας τη δηλητηρίαση του καταλύτη και τη δραματική μείωση της συνολικής απόδοσης της κυψέλης. Συγκεκριμένα, το CO καταλαμβάνει τα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου εμποδίζοντας την προσρόφηση του H_2 . Η προσρόφηση του CO πάνω στα ενεργά κέντρα του Pt είναι αρκετά ισχυρή και για το λόγο αυτό ο Pt συνήθως ενισχύεται με δεύτερο μέταλλο για την αύξηση της αντοχής ως προς τη δηλητηρίασή του [7].

2.5.3.3. Διατάξεις διασύνδεσης

Οι διατάξεις διασύνδεσης αποτελούν το τελικό τμήμα μιας κυψέλης και περικλείουν τη διάταξη ηλεκτροδίου - μεμβράνης - ηλεκτροδίου (MEA). Οι διατάξεις αυτές ονομάζονται διπολικοί δίσκοι (bipolar plates) και προσαρμίζονται εκατέρωθεν του MEA. Η σχεδιάσή τους προσανατολίζεται στη μεγιστοποίηση της ηλεκτρικής ισχύος που μπορεί να αποδώσει η κυψέλη. Η σπουδαιότητα του σχεδιασμού των δίσκων έγκειται στο γεγονός ότι αποτελούν ουσιαστικά τον κύριο όγκο της κυψέλης, αφού το MEA είναι εξαιρετικά λεπτό και έτσι καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το βάρος της διάταξης. Στο εσωτερικό των διπολικών δίσκων υπάρχουν κανάλια, με διάφορους γεωμετρικούς σχηματισμούς, μέσα από τα οποία διοχετεύονται τα αντιδρώντα στα ηλεκτρόδια και εξέρχονται τα προϊόντα των αντιδράσεων. Επιπλέον, διαμέσου των δίσκων άγονται τα ηλεκτρόνια που λαμβάνονται από την άνοδο προς το εξωτερικό κύκλωμα και στη συνέχεια επιστρέφουν στην κάθοδο για την επιτέλεση των αντιδράσεων. Τα κανάλια ροής συνήθως έχουν πλάτος 1 mm, ενώ διάφοροι τύποι διπολικών δίσκων παρουσιάζονται στο Σχήμα 2-4 [4].

Σχήμα 2-4: Διάφοροι τύποι διπολικών δίσκων.

2.5.3.4 Ηλεκτροχημική συστοιχία

Με τον όρο ηλεκτροχημική συστοιχία περιγράφεται μια αλληλουχία πολλαπλών μοναδιαίων κυψελών καυσίμου ή ακόμη καλύτερα πολλαπλών MEAs τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-5. Η ανάγκη σύνδεσης περισσότερων της μίας κυψέλης καυσίμου προήλθε από τη χαμηλή ισχύ που αποδίδει μια μοναδιαία κυψέλη. Η πλειοψηφία των εφαρμογών απαιτεί αρκετά υψηλές τιμές ισχύος. Ενδεικτικά, για τη μέγιστη επιτάχυνση ενός αυτοκινήτου που λειτουργεί μόνο με τη χρήση κυψελών καυσίμου, απαιτούνται 50-65 kW ή συστοιχία περίπου 150-200 απλών κυψελών [8]. Για να επιτευχθούν πρακτικά επίπεδα δυναμικού, οι κυψέλες τοποθετούνται σε σειρά εξασφαλίζοντας καλή ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους.

Σχήμα 2-5: Τυπική ηλεκτροχημική συστοιχία.

Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνονται υψηλές τιμές παραγόμενης ισχύος καθιστώντας την τεχνολογία αυτή ιδιαίτερα ανταγωνιστική για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Μια συστοιχία, ανάλογα με τις απαιτήσεις σε ισχύ, μπορεί να αποτελείται από μερικές έως εκατοντάδες κυψέλες συνδεδεμένες σε σειρά. Για εφαρμογές που απαιτούν μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν συνδυασμοί συστοιχιών σε σειρά ή σε παράλληλη σύνδεση.

2.6 Εφαρμογές κυψελών καυσίμου

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι κυψέλες καυσίμου σχετίζονται με τη δυνατότητα επίτευξης υψηλών αποδόσεων και το γεγονός ότι αποτελούν τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον. Το ενδιαφέρον για τη χρήση τους είναι σχετικά παλιό, σήμερα όμως γίνεται προσπάθεια για ευρεία χρήση τους σε κοινές εφαρμογές

παραγωγής ισχύος. Αρκετές εταιρείες ήδη επενδύουν στις νέες αυτές τεχνολογίες και έχουν αναπτύξει συστήματα παραγωγής ενέργειας για ένα εύρος εφαρμογών, κινητών, ακίνητων και φορητών. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα διάφορα πεδία εφαρμογών της υψηλά υποσχόμενης τεχνολογίας αυτής [8, 9].

i) Κινητές Εφαρμογές: Οι αυτοκινητοβιομηχανίες επενδύουν στη βελτιστοποίηση των συστημάτων μετατροπής ενέργειας που χρησιμοποιούνται στην αυτοκίνηση και προσανατολίζονται σε νέες τεχνολογίες, όπως αυτή των κυψελών καυσίμου. Τα τελευταία χρόνια, έχουν θεσπιστεί νόμοι, οι οποίοι βάζουν φραγμούς και θέτουν συγκεκριμένα όρια για τις εκπομπές αερίων από τα μέσα μεταφοράς. Οι προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα και αφορούν στην εναλλακτική αυτή τεχνολογία είναι αρκετά αξιόλογες με σημαντικές προοπτικές εξέλιξης. Τα οχήματα που σχεδιάζονται να χρησιμοποιούν την τεχνολογία αυτή παρουσιάζουν βασικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συμβατικά, τα οποία εστιάζονται στην υψηλότερη συνολική απόδοση, τη μηχανική απλότητα, τις μειωμένες δονήσεις και το μειωμένο θόρυβο.

ii) Ακίνητες Εφαρμογές: Με τον όρο ακίνητες ή σταθερές εφαρμογές υποδηλώνονται τα συστήματα μεσαίας και μεγάλης κλίμακας κατανάλωσης ενέργειας. Στην πρώτη κατηγορία, όπου η παραγωγή ισχύος είναι της τάξης των kW, περιλαμβάνονται σπίτια και δημόσια κτίρια, ενώ στη δεύτερη, της τάξης των MW, περιλαμβάνονται βιομηχανίες. Ο τύπος των κυψελών καυσίμου που ενδείκνυται για μικρή και μεσαία κλίμακα κατανάλωσης ενέργειας, είναι αυτή των PEMFCs. Οι πρόσφατες έρευνες στοχεύουν στην αύξηση της διάρκειας ζωής τους περίπου στις 30.000 ώρες πλήρους λειτουργίας. Παρόλα αυτά, με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία προκύπτει πως οι παρούσες εγκαταστάσεις PEMFCs, έχουν μέγιστη διάρκεια ζωής σήμερα περίπου 10000 ώρες. Τα κυριότερα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία των ηλεκτροχημικών συστημάτων μεσαίας κατανάλωσης, εκτός του υδρογόνου, είναι κυρίως οι αλκοόλες (μεθανόλη και αιθανόλη) για απευθείας τροφοδοσία, ή ακόμη και το φυσικό αέριο, αν πρώτα υποστεί αναμόρφωση προς υδρογόνο. Οι κυψέλες καυσίμου που ενδείκνυνται για χρήση σε μεγάλα συστήματα παραγωγής ισχύος στη βιομηχανία είναι οι SOFCs, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους και της απόδοσής τους. Ο συγκεκριμένος τύπος εγκαταστάσεων είναι αναπτυσσόμενος, με αποτέλεσμα να υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα για τον χρόνο ζωής τους.

iii) Φορητές εφαρμογές: Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται αυξημένη τάση ανάπτυξης μικρών φορητών ηλεκτρονικών συσκευών με ολοκληρωμένες ενεργειακές μονάδες, όπως είναι οι φορητοί υπολογιστές, τα κινητά και ασύρματα τηλέφωνα, οι τηλεοράσεις και οι βιντεοκάμερες. Οι συσκευές αυτές στηρίζουν παραδοσιακά τη λειτουργία τους σε μπαταρίες ή συσσωρευτές. Μια ενδιαφέρουσα προοπτική, που έχει αρχίσει να γίνεται πραγματικότητα αποτελεί η χρήση των κυψελών καυσίμου στις διατάξεις αυτές. Η αύξηση του ανεξάρτητου χρόνου λειτουργίας και η εξοικονόμηση χώρου αποτελούν τα πλεονεκτήματα της χρήσης της νέας τεχνολογίας.

Τέλος συνοψίζοντας με τις εφαρμογές της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου, στα Σχήματα 2-6 και 2-7 παρουσιάζεται ένα γενικό πλάνο που αφορά στο συνδυασμό της οικονομίας υδρογόνου, των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, των βιοκαυσίμων και της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου μαζί με τις πιθανές εφαρμογές τους. Αναλυτικότερα, η αιολική, ηλιακή, υδροηλεκτρική ενέργεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την υδρόλυση του νερού και την παραγωγή του υδρογόνου. Στη συνέχεια το υδρογόνο που παράγεται μπορεί να τροφοδοτηθεί στις κυψελίδες καυσίμου, οι οποίες παρουσιάζουν ένα εύρος εφαρμογών που τις καθιστά ανταγωνιστικές με τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας.

Σχήμα 2-6: Συνδυασμός οικονομίας υδρογόνου και κυψελών καυσίμου.

Σχήμα 2-7: Βιοκαύσιμα και χρήση κυψελών καυσίμου για παραγωγή ισχύος.

2.7 Θεωρητικό υπόβαθρο

Ολοκληρώνοντας παραπάνω με όσα αφορούν στην ανατομία των κυψελών καυσίμου, στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται το θεωρητικό υπόβαθρο για την καλύτερη κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία τους.

2.7.1 Θερμοδυναμική των κυψελών καυσίμου

Ξεκινώντας με το θεωρητικό υπόβαθρο που αφορά στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου, είναι σημαντικό να οριστεί ο βαθμός απόδοσης τους. Στο [Σχήμα 2-8](#) απεικονίζεται μια κυψέλη καυσίμου ως ένα θερμοδυναμικό σύστημα. Στον όγκο ελέγχου εισέρχονται δύο ρεύματα, ένα του καυσίμου (Fuel) και ένα του οξειδωτικού (Oxidant), ενώ εξέρχεται ένα ρεύμα, των προϊόντων της αντίδρασης [10, 11].

Σχήμα 2-8: Θερμοδυναμικό σύστημα κυψέλης καυσίμου.

Γίνεται η παραδοχή ότι η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία T και πίεση P , όπως και τα ρεύματα εισόδου και εξόδου. Έτσι, οι συνολικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσα στα όρια του συστήματος περιγράφονται από την εξίσωση [2-4]:

όπου $\dot{W}$ είναι ο ρυθμός του παραγόμενου έργου από το σύστημα και $\dot{Q}$ είναι ο ρυθμός παροχής θερμότητας από το περιβάλλον προς την κυψέλη καυσίμου, ώστε να

διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία λειτουργίας της. Στην περίπτωση που το καύσιμο τροφοδοσίας είναι το υδρογόνο και οξειδωτικό το οξυγόνο, τότε το προϊόν της αντίδρασης είναι νερό. Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος για το παρόν σύστημα γράφεται ως εξής.

$$\frac{dE_{C.V.}}{dt} = \left[\left(\dot{N}h + KE + PE \right)_F + \left(\dot{N}h + KE + PE \right)_{Ox} \right]_{in} - \left[\left(\dot{N}h + KE + PE \right)_{Ex} \right]_{out} + \dot{Q} - \dot{W} \quad [2-5]$$

Δηλαδή οι όροι της σχέσης (2-5) εκφράζουν ένας προς έναν:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{Αύξηση της ενέργειας} \\ \text{του συστήματος} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{Εισερχόμενη ενέργεια} \\ \text{λόγω ροής μάζας} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Εξερχόμενη ενέργεια} \\ \text{λόγω ροής μάζας} \end{array} \right) \\ &+ \left(\begin{array}{l} \text{Εισερχόμενη ενέργεια} \\ \text{λόγω ροής θερμότητας} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Εξερχόμενη ενέργεια} \\ \text{λόγω παραγωγής έργου} \end{array} \right) \end{aligned} \quad [2-6]$$

ενώ ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος για το σύστημα γράφεται ως εξής:

$$\frac{dS_{C.V.}}{dt} = \left[(\dot{N}s)_F + (\dot{N}s)_{Ox} \right]_{in} - \left[(\dot{N}s)_{Ex} \right]_{out} + \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{s}_{gen} \quad [2-7]$$

Δηλαδή οι όροι της σχέσης (2-7) εκφράζουν ένας προς έναν:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{Αύξηση της εντροπίας} \\ \text{του συστήματος} \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{l} \text{Εντροπία λόγω ροής} \\ \text{μάζας στην είσοδο} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Εντροπία λόγω ροής} \\ \text{μάζας στην έξοδο} \end{array} \right) \\ &+ \left(\begin{array}{l} \text{Εντροπία λόγω της} \\ \text{μεταφοράς θερμότητας} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{Εντροπία που παράγεται} \end{array} \right) \end{aligned} \quad [2-8]$$

όπου $\dot{N}$ είναι η μοριακή παροχή, h είναι η ενθαλπία ανά mol, s η εντροπία ανά μονάδα μάζας και $\dot{s}_{gen}$ είναι ο ρυθμός παραγωγής εντροπίας λόγω της εμφάνισης αναντιστρεπτοτήτων. Τα “F”, “Ox” και “Ex” αντιστοιχούν στο καύσιμο (Fuel), το οξειδωτικό (Oxidant) και τα προϊόντα της αντίδρασης (Exhaust) αντίστοιχα. Με “KE” και “PE” υποδηλώνονται η κινητική ενέργεια και η δυναμική ενέργεια του συστήματος. Όταν το σύστημα λειτουργεί σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης τότε οι

όροι $dE_{C.V.}/dt$ και $dS_{C.V.}/dt$ μηδενίζονται. Επιπλέον, κάνοντας την παραδοχή ότι δεν μεταβάλλεται η κινητική και η δυναμική ενέργεια του συστήματος οι εξισώσεις 2-5 και 2-7 απλοποιούνται στις παρακάτω:

$$\dot{N}_F(h_{in} - h_{out}) + \dot{Q} - \dot{W} = 0 \quad [2-9]$$

$$\dot{Q} = -T\dot{s}_{gen} - \dot{N}_F T(s_{in} - s_{out}) \quad [2-10]$$

όπου

$$h_{in} = \left(h_F + \frac{\dot{N}_{Ox}}{\dot{N}_F} h_{Ox} \right)_{in} \quad \text{και} \quad h_{out} = \left(\frac{\dot{N}_{Ex}}{\dot{N}_F} h_{Ex} \right) \quad [2-11]$$

h_{in} είναι το ποσό της ενθαλπίας ανά mol καυσίμου που τροφοδοτείται στο σύστημα και h_{out} είναι το ποσό της ενθαλπίας ανά mol καυσίμου που εξέρχεται από το σύστημα. Αντίστοιχα:

$$s_{in} = \left(s_F + \frac{\dot{N}_{Ox}}{\dot{N}_F} s_{Ox} \right)_{in} \quad \text{και} \quad s_{out} = \left(\frac{\dot{N}_{Ex}}{\dot{N}_F} s_{Ex} \right) \quad [2-12]$$

s_{in} είναι το ποσό της εντροπίας ανά mol καυσίμου που εισέρχεται στο σύστημα λόγω ροής των αντιδρώντων και s_{out} είναι το ποσό της εντροπίας που εξέρχεται από το σύστημα λόγω της ροής των προϊόντων.

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 2-9 στην 2-10 προκύπτει:

$$\dot{W} = \dot{N}_F(h_{in} - h_{out}) - \dot{N}_F T(s_{in} - s_{out}) - T\dot{s}_{gen} \quad [2-13]$$

Οι σχέσεις 2-10 και 2-13 μπορούν να γραφούν ανά mol καυσίμου αν διαιρεθούν όλοι οι όροι τους με $\dot{N}_F$. Έτσι, προκύπτουν οι εξής εκφράσεις:

$$q = -T\dot{s}_{gen} - T(s_{in} - s_{out}) \Rightarrow q = T\Delta s - T\dot{s}_{gen} \quad [2-14]$$

$$\begin{aligned} w &= (h_{in} - h_{out}) - T(s_{in} - s_{out}) - Ts_{gen} \Rightarrow w = -\Delta h + T\Delta s - Ts_{gen} \Rightarrow \\ w &= -[(h - Ts)_{out} - (h - Ts)_{in}] - Ts_{gen} \end{aligned} \quad [2-15]$$

Από την θερμοδυναμική είναι γνωστό ότι η ενέργεια Gibbs δίνεται από τη σχέση, $G = h - Ts$. Άρα, η εξίσωση 2-15 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$w = -(G_{out} - G_{in}) - Ts_{gen} = -\Delta G - Ts_{gen} \quad [2-16]$$

Ο όρος s_{gen} είναι πάντα θετικός όπως και ο όρος της θερμοκρασίας T (σε K). Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα πως το μέγιστο δυνατό έργο που μπορεί να παραχθεί από το σύστημα προκύπτει όταν ο όρος s_{gen} είναι ίσος με μηδέν, ή όταν το σύστημα λειτουργεί κάτω από θερμοδυναμικά αντιστρεπτές συνθήκες. Οπότε, γίνεται εύκολα αντιληπτό πως το μέγιστο δυνατό ωφέλιμο έργο που μπορεί να αποδώσει μια κυψέλη καυσίμου είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και περιγράφεται από την εξίσωση 2-17 [2, 3, 12]:

$$w_{max} = -\Delta G = w_{rev} \quad [2-17]$$

Θερμοδυναμικός συντελεστής (ή βαθμός) απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου ορίζεται το ποσοστό της ενέργειας που μπορεί αυτή να αποδώσει σε ηλεκτρική. Ή πιο απλά, ως συντελεστής απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου ορίζεται η απόδοση της μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική. Γενικά, σε μια χημική αντίδραση, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG , είναι ίση με το ολικό αντιστρεπτό έργο που αποδίδεται από αυτή. Το έργο αυτό στη συγκεκριμένη περίπτωση ισούται με το έργο που παράγεται από την αντίδραση:

Η παραπάνω αντίδραση επιτελείται μέσα από τις ακόλουθες ημι-αντιδράσεις:

που συνοδεύονται από τη μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων σε ένα πεδίο δυναμικού V_{rev} , που είναι το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας. Κατά αυτόν τον τρόπο έχουμε παραγωγή ηλεκτρικού έργου ίσου με:

$$-W_{\text{rev}} = nFV_{\text{rev}} \quad [2-21]$$

όπου n είναι ο αριθμός μεταφερόμενων e^- ανά κύκλο φόρτισης της κυψέλης και F η σταθερά Faraday. Εάν υποθεθεί πως αυτό είναι το μόνο έργο που παράγεται από την κυψέλη, ισχύει:

$$W_{\text{rev}} = W_{\text{el}} \Rightarrow -\Delta G = nFV_{\text{rev}} \quad [2-22]$$

Με άλλα λόγια, η μέγιστη απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου, για τη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, είναι 100%. Για ουσιώδη όμως σύγκριση με τα κλασικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, δεν μπορεί να θεωρηθεί ως βάση το ολικό διαθέσιμο έργο W μιας αντίδρασης. Ως γνωστόν, κατά την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης μέρος αυτού του έργου καταναλώνεται για βασικές διεργασίες που σχετίζονται με την τάξη και την αταξία του συστήματος, δηλαδή τη μεταβολή της εντροπίας του. Το έργο αυτό δεν είναι διαθέσιμο. Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH μεταξύ των προϊόντων και αντιδρώντων της αντίδρασης αποτελεί μέτρο του διαθέσιμου έργου της αντίδρασης, εφόσον αυτή η μεταβολή περιλαμβάνει το έργο που χάνεται για την αύξηση της εντροπίας. Αυτή η ποσότητα θα πρέπει να αποτελέσει και το μέτρο σύγκρισης. Το ΔH είναι μεγαλύτερο του ΔG στις περισσότερες αντιδράσεις που επιτελούνται κατά τη διάρκεια λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου. Έτσι, ο ορισμός της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου με βάση το ΔH^0 δίνεται ως εξής [3]:

$$\varepsilon_{\text{max}} = \Delta G / \Delta H^0 = nFV_{\text{rev}} / \Delta H^0 \quad [2-23]$$

Συνοψίζοντας, με βάση τα παραπάνω μια κυψέλη καυσίμου δεν μπορεί να λειτουργεί κάτω από συνθήκες αντιστρεπτότητας, δηλαδή στο V_{rev} . Το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας του κελιού, V_{cell} , είναι συνήθως αρκετά μικρότερο. Οι λεπτομερείς εξισώσεις για τον υπολογισμό του δυναμικού και τον προσδιορισμό των

απωλειών δυναμικού που εμφανίζονται για διάφορους λόγους κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

2.7.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου

Εξίσωση Butler – Volmer

Η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της περιγράφεται από την εξίσωση Butler-Volmer, που αποτελεί τη θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής [13]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{a_A F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{a_C F \eta}{RT}\right) \right] \quad [2-24]$$

όπου I_0 είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, a_A ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου, a_C ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου και η η υπέρταση ενεργοποίησης. Οι όροι ανοδικός και καθοδικός, για τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου, αναφέρονται στην αντίδραση ηλεκτρονίωσης και από-ηλεκτρονίωσης, αντίστοιχα, για το εκάστοτε χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο.

Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, I_0 , και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου υπολογίζονται μέσα από πειραματικές μετρήσεις. Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής στην ισορροπία, I_0 , εξαρτάται από το υλικό του ηλεκτροδίου, το φορτίο του καταλύτη και τη μεθοδολογία που ακολουθείται κατά την προετοιμασία του.

Η λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου περιγράφεται από το διάγραμμα τάσης-έντασης ρεύματος (V-I). Το μέγιστο δυναμικό της κυψέλης αντιστοιχεί στην κατάσταση ανοικτού κυκλώματος (όταν η κυψέλη δεν παράγει ρεύμα) και αυτό ορίζεται ως E^0 . Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση το δυναμικό που παράγεται από την κυψέλη (E) είναι μικρότερο από το E^0 . Η διαφορά δυναμικού $E-E^0$ ονομάζεται υπέρταση (overpotential) και συμβολίζεται με η . Το γεγονός ότι κατά την λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου το δυναμικό E είναι μικρότερο από το E^0 οφείλεται σε διάφορες αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται. Ανάλογα με το είδος των αναντιστρεπτοτήτων η υπέρταση χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες: α) την υπέρταση ενεργοποίησης, β) την ωμική υπέρταση και γ) την υπέρταση συγκέντρωσης.

Η **υπέρταση ενεργοποίησης** (activation overpotential) η_{act} εμφανίζεται, όταν ο ρυθμός μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου καθορίζεται από την αργή κινητική του ηλεκτροδίου. Με άλλα λόγια η υπέρταση ενεργοποίησης σχετίζεται άμεσα με τους ρυθμούς των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Το ηλεκτρικό ρεύμα, δηλαδή η συνεχής ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο, έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας ανάλογα με την ένταση του ρεύματος και ονομάζεται υπέρταση ή πόλωση ηλεκτροδίου. Το φαινόμενο, λοιπόν, της υπέρτασης συνδέεται άμεσα με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο και συνεπώς με την ταχύτητα που πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Η **ωμική υπέρταση** (ohmic overpotential) η_{ohmic} είναι το άθροισμα των απωλειών που εμφανίζονται κατά τη διέλευση των πρωτονίων και των ηλεκτρονίων διαμέσου της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων αντίστοιχα, καθώς και των απωλειών που εμφανίζονται λόγω των επαφών των επάλληλων στρωμάτων που απαρτίζουν την κυψέλη, ($\eta_{contact}$). Έτσι, ο υπολογισμός της ωμικής υπέρτασης πραγματοποιείται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\eta_{ohmic} = \eta_{membr} + \eta_{contact} \quad [2-25]$$

$$\eta_{membr} = \frac{l_m}{K_m^{eff}} I \quad [2-26]$$

$$\eta_{contact} = \frac{(l_m + l_{an}^c + l_{cath}^c + l_{an}^d + l_{cath}^d)}{K_s^{eff}} I \quad [2-27]$$

Με l συμβολίζεται το πάχος κάθε στρώματος ξεχωριστά και με K^{eff} η αποτελεσματική πρωτονιακή και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του κάθε στρώματος.

Η **υπέρταση συγκέντρωσης** (concentration overpotential) περιλαμβάνει τις απώλειες δυναμικού που οφείλονται στις αντιστάσεις κατά τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων (αργή μεταφορά μάζας) προς τα ενεργά κέντρα των καταλυτών, στα οποία πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [13, 14]. Καθώς το αντιδρών καταναλώνεται στο ηλεκτρόδιο λόγω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, η

αρχική συγκέντρωση της κύριας μάζας του ρευστού μειώνεται, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια βαθμίδα συγκέντρωσης. Ορισμένες διεργασίες που συνεισφέρουν στην υπέρταση συγκέντρωσης είναι η αργή διάχυση του καυσίμου στους πόρους του ηλεκτροδίου, η διαλυτοποίηση των αντιδρώντων και των προϊόντων μέσα και έξω από τον ηλεκτρολύτη και η διάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη προς και από την περιοχή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Ο ακριβής υπολογισμός της υπέρτασης συγκέντρωσης στην άνοδο και στην κάθοδο περιγράφεται από τις εξισώσεις:

$$\eta_{\text{conc,an}} = (RT/nF) \ln(I_{\text{lim,an}}/I_{\text{lim,an}} - (I + I_p)) \quad [2-28]$$

$$\eta_{\text{conc,cath}} = (RT/nF) \ln(I_{\text{lim,cath}}/I_{\text{lim,cath}} - (I + I_p)) \quad [2-29]$$

με $I_{\text{lim,an}}$ και $I_{\text{lim,cath}}$ συμβολίζονται οι οριακές τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος (*limiting current densities*) στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Ο θεωρητικός προσδιορισμός της οριακής πυκνότητας ρεύματος δίνεται από την εξίσωση:

$$I_{\text{lim,i}} = zFD_i \frac{C_{i,\text{bulk}}}{l_d} \quad [2-30]$$

όπου με $I_{\text{lim,i}}$ συμβολίζεται η οριακή πυκνότητα ρεύματος για κάθε είδος, z είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκλύονται, D_i ο συντελεστής διάχυσης κάθε είδους και l_d το πάχος της ανόδου και της καθόδου της κυψέλης καυσίμου.

Συνοψίζοντας, το συνολικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της υπολογίζεται από την εξίσωση [4]:

$$V_{\text{cell}} = E_N - \eta_a - \eta_c - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{crossover}} - \eta_{\text{conc,an}} - \eta_{\text{conc,cath}} \quad [2-31]$$

όπου V_{cell} είναι το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης, E_N το δυναμικό του Nernst, η_a η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης, η_c η καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης, η_{ohmic} η ωμική υπέρταση, $\eta_{\text{conc,an}}$ η υπέρταση συγκέντρωσης της ανόδου και $\eta_{\text{conc,cath}}$ η υπέρταση συγκέντρωσης της καθόδου. Η γραφική απεικόνιση της εξίσωσης 2-31

παρουσιάζεται στο Σχήμα 2-9. Με E_H° συμβολίζεται το θερμοδυναμικό δυναμικό της κυψέλης, με E° είναι το πρότυπο δυναμικό, που διαφέρει από το θερμοδυναμικό δυναμικό κατά τον εντροπικό όρος $T\Delta S/nF$, ενώ με E_N συμβολίζεται το δυναμικό του Nernst. Με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, οι υπερτάσεις αυξάνονται. Οι απώλειες λόγω υπερτάσεων ενεργοποίησης κυριαρχούν σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, ενώ οι ωμικές απώλειες μεταβάλλονται γραμμικά με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Οι απώλειες λόγω μεταφοράς μάζας κυριαρχούν σε υψηλότερα ρεύματα όπου ο ρυθμός μεταφοράς των αντιδρώντων προς τα ηλεκτρόδια, τείνει να εξισωθεί με τον ηλεκτροχημικό ρυθμό της αντίδρασης των αντιδρώντων πάνω στα ηλεκτρόδια.

Σχήμα 2-9: Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου.

Για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου, αρκεί να ελαχιστοποιηθούν οι παράγοντες που προκαλούν την εμφάνιση των υπερτάσεων. Πρέπει δηλαδή να μειωθούν οι συνολικές υπερτάσεις που εμφανίζονται κατά τη λειτουργία της κυψέλης. Για το λόγο αυτό σήμερα οι προσπάθειες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη νέων υλικών που θα μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλές τιμές ρεύματος ελαχιστοποιώντας όσο το δυνατόν τις υπερτάσεις που εμφανίζονται.

2.8 Καύσιμα τροφοδοσίας των κυψελών καυσίμου

2.8.1 Υδρογόνο

Το υδρογόνο (H_2) αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή ως καύσιμο τροφοδοσίας στις κυψέλες καυσίμου. Εμφανίζει υψηλή ηλεκτροχημική δραστηριότητα, παρέχοντας υψηλά επίπεδα πυκνότητας ισχύος, εκλύοντας μηδενικούς ρύπους, αφού το μόνο προϊόν σχηματισμού του με το οξυγόνο είναι το νερό. Το υδρογόνο (H_2) υπάρχει άφθονο στη φύση, παρόλο που συνήθως δεν βρίσκεται ελεύθερο αλλά με τη μορφή ενώσεων (π.χ H_2O , CH_4). Σήμερα, περίπου το 95% του υδρογόνου παρασκευάζεται με τη διεργασία αναμόρφωσης με υδρατμό (steam reforming) του φυσικού αερίου [15]. Η οικονομία υδρογόνου «hydrogen economy» είναι ένα ενεργειακό σύστημα βασισμένο στην αποθήκευση, διανομή και χρήση του H_2 . Παρόλα αυτά, η δυσκολία αποθήκευσης και μεταφοράς του, καθώς και η υψηλή επικινδυνότητά του (εύφλεκτο) είναι ορισμένοι λόγοι που αποτελούν κίνητρο για στροφή και σε άλλα καύσιμα.

2.8.2 Μεθανόλη

Μια άλλη επιλογή καυσίμου τροφοδοσίας στις PEMFCs είναι η μεθανόλη, CH_3OH . Είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο ζέσεως στους $65.2^\circ C$ (πίεση 1 atm) και πυκνότητα 0.7914 g/cm^3 (στους $20^\circ C$). Αναφέρεται κοινώς ως ξυλόπνευμα, επειδή παρασκευαζόταν αρχικά από την πυρόλυση του ξύλου. Πρόσφατα, η μεθανόλη παρασκευάστηκε από τη σύνθεση κατάλληλου μίγματος μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου παρουσία καταλύτη σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Παρόλα αυτά παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα ως καύσιμο όπως το ότι είναι τοξική και ακριβή. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθανόλης είναι η ευκολία αποθήκευσης και μεταφοράς της αν και προσβάλλει (χημικά) πολλά υλικά όπως μέταλλα και κράματα.

2.8.3 Αιθανόλη

Η καθαρή αιθανόλη, C_2H_5OH , είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο ζέσεως στους $78^\circ C$ (πίεση 1 atm) και πυκνότητα 0.789 g/cm^3 (στους $20^\circ C$) [16]. Παρασκευάζεται χημικά από το αιθυλένιο ή βιοχημικά από τη βιομάζα. Εξαιτίας τη φυσικής διαθεσιμότητάς της, η αιθανόλη θεωρείται εναλλακτικό καύσιμο και είναι ανανεώσιμη. Η δυνατότητα παραγωγής αιθανόλης μέσω της διεργασίας της υδρόλυσης και/ή της ζύμωσης της βιομάζας είναι γνωστή από παλιά. Από την άλλη πλευρά, όταν η αιθανόλη παράγεται από γεωργικά προϊόντα, θεωρείται πως

υποβάλλεται σε ένα κλειστό κύκλο άνθρακα. Ο κύκλος ζωής της αιθανόλης διασφαλίζει μικρό περιβαλλοντικό αντίκτυπο, γεγονός το οποίο είναι αδύνατο να επιτευχθεί με τα ορυκτά καύσιμα. Σύμφωνα με αυτό, η χρήση της αιθανόλης σε PEMFCs μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σενάριο υψηλής οικολογικής σημασίας. Επιπλέον, η αιθανόλη χαρακτηρίζεται από ευκολία μεταφοράς και είναι λιγότερο τοξική από τη μεθανόλη και τη βενζίνη.

2.9 Βιβλιογραφία

- [1] P. Hoffmann, "Tomorrow's Energy, Hydrogen, Fuel Cells and the prospects of a cleaner planet", MIT Press, Cambridge, pages 289, 2001.
- [2] J. Hirschenhofer, D. Stauffer, R. Engleman, M. Klett, "Fuel Cell Handbook", Business/Technology Books, pages 1997.
- [3] N. Sammes, Fuel Cell technology, reaching towards commercialization, Springer editions: Germany, 2006, pp. 29-30.
- [4] W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and applications", 1-4, John Wiley press Inc., England, pages 2003.
- [5] T. Benjamin, E. Camara and L. Marianowski, "Handbook of Fuel Cell Performance", Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois, pages 1980.
- [6] F. Barbir, "PEM Fuel Cells: Theory and practice", Elsevier, Oxford, pages 433, 2005.
- [7] J. Zhang, "PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications", Springer, Vancouver, pages 1137, 2008.
- [8] G. Weaver, "World Fuel Cells: An Industry Profile with Market Prospects to 2010", Elsevier, Oxford, pages 226, 2002.
- [9] S. Srinivasan, "Fuel Cells: From Fundamentals to Applications", Springer, United State of America, pages 691, 2006.
- [10] Y. Cengel, M Boles, "Thermodynamics, an engineering approach", Mc-Graw Hill Companies, Inc., pages 1998.
- [11] J. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", Mc-Graw Hill, pages 1981.
- [12] J. Smith, H. Van Ness, M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", Mc-Graw Hill, Inc., pages 1996.
- [13] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical methods, Fundamentals and Applications, John Willey and sons: New York, 2001, pp. 29-34.
- [14] E. Cussler, "Diffusion: Mass Transport in Fluid Systems", Cambridge University Press, Cambridge, pages 1984.
- [15] M. Hordeski, "Hydrogen & Fuel Cells: Advances in Transportation and Power", CRC press, United States of America, pages 288, 2009.
- [16] G. Centi and R. Santen, "Catalysis for renewables: from feedstock to energy production", Wiley-VCH, pages 423, 2007.

Κεφάλαιο 3

Πειραματική διάταξη και πειραματικές τεχνικές

3.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφεται αναλυτικά η διάταξη που κατασκευάστηκε για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων ενώ αναλύεται ξεχωριστά κάθε επιμέρους τμήμα της. Πιο συγκεκριμένα περιγράφονται διεξοδικά το σύστημα ροής των αερίων, η ηλεκτρική εγκατάσταση της διάταξης, το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων - προϊόντων, καθώς και η κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Επιπλέον, περιγράφονται οι φυσικοχημικές μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών και οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις μετρήσεις.

3.2 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Στο Σχήμα 3-1, απεικονίζεται γραφικά η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις. Η διάταξη αποτελείται από τα επιμέρους τμήματα:

- Σύστημα τροφοδοσίας αντιδρώντων
- Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης
- Σύστημα ανάλυσης προϊόντων και αντιδρώντων
- Σύστημα πραγματοποίησης ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Σχήμα 3-1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που κατασκευάστηκε για τις ανάγκες των πειραματικών μετρήσεων.

Η ρύθμιση της επιθυμητής παροχής του υδατικού διαλύματος τροφοδοσίας της αιθανόλης πραγματοποιείται με την ψηφιακή αντλία (*dual-syringe pump: model KDS*). Το υδατικό διάλυμα της αιθανόλης προθερμαίνεται στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης με τη χρήση θερμαντικών ταινιών πριν εισέλθει στην άνοδο. Η κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιείται είναι τύπου πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων (PEMFC) και η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας της είναι 90°C. Η κάθοδος της κυψέλης καυσίμου τροφοδοτείται με οξυγόνο υψηλής καθαρότητας, η παροχή του οποίου ρυθμίζεται από ψηφιακό ροόμετρο μάζας. Τα προϊόντα που προκύπτουν κατά την οξείδωση της αιθανόλης στην άνοδο οδηγούνται σε δοχείο συλλογής που λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η αλλαγή φάσης του μίγματος των προϊόντων (υγρά σε αέρια). Το δοχείο χωρητικότητας 1000 ml είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα και θερμαίνεται σε φούρνο στους 200°C. Η θερμοκρασία λειτουργίας του επιλέχθηκε έπειτα από σειρά μετρήσεων, έτσι ώστε να αποφεύγεται μετατροπή της αιθανόλης σε κάποιο προϊόν, εξαιτίας της θερμοκρασίας. Η μετατροπή του υγρού μίγματος των προϊόντων σε αέριο επιβάλλεται καθώς το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο, ένα φασματογράφο μάζας, αλλά και αναλυτές αερίων. Κατά την προετοιμασία της πειραματικής διάταξης προβλέφθηκε η δυνατότητα ανάλυσης και της γραμμής που εξέρχεται από την κάθοδο της κυψέλης. Για το λόγο αυτό τόσο η έξοδος της ανόδου όσο και της καθόδου οδηγούνται σε μια τετράοδη ανοξείδωτη βαλβίδα που θερμαίνεται περίπου στους 140°C. Η θερμοκρασία λειτουργίας της βαλβίδας επιλέχθηκε με βάση τους περιορισμούς που έθετε ο κατασκευαστής, δηλαδή μικρότερη των 150°C. Μέσω της βαλβίδας μπορεί να επιλεγθεί κάθε φορά ποια γραμμή οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης και ποια γραμμή παρακάμπτει το σύστημα (by pass).

Όλες οι γραμμές που απαρτίζουν την πειραματική διάταξη είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα και η εξωτερική τους διάμετρος είναι 1/8 της ίντσας. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι περίπου 135°C -140 °C και επιτυγχάνεται με τη χρήση θερμαντικών ταινιών. Όσον αφορά το ηλεκτρικό κύκλωμα, αποτελείται από ένα ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL-5000, μέσω του οποίου πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Παρακάτω ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή της κάθε επιμέρους συσκευής της διάταξης.

3.2.1 Αντλία Υγρού

Για την τροφοδοσία του υδατικού διαλύματος αιθανόλης στην άνοδο της κυψέλης, χρησιμοποιείται η ψηφιακή αντλία *dual-syringe pump, model KDS* με σύστημα δύο συριγγών (Σχήμα 3-2). Το εύρος της παροχής που μπορεί να ρυθμιστεί από την αντλία είναι από 0.01 ml/min έως 50 ml/min.

Σχήμα 3-2: Ψηφιακή αντλία (dual-syringe pump, model KDS).

3.2.2 Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας (Digital Mass Flow Controllers)

Για τον έλεγχο της ροής των αερίων που τροφοδοτούνταν κυρίως στην κάθοδο της κυψέλης χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα ψηφιακά ροόμετρα μάζας της εταιρείας Brooks, μοντέλου 5850S Smart Mass Flow Controllers που φαίνονται στο Σχήμα 3-3.

Σχήμα 3-3: Ψηφιακά ροόμετρα μάζας.

Η χρήση ψηφιακών ροόμετρων αντί των κοινών αναλογικών εξασφαλίζει μεγαλύτερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων αλλά και ευκολία στο χειρισμό τους καθώς είναι δυνατή η απευθείας σύνδεσή τους με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αυτοματοποίηση της λειτουργίας.

Ένα ψηφιακό ροόμετρο, αποτελείται από δύο κύρια μέρη :

- Τον μετρητή ροής μάζας, όπου χωρίζει τη ροή του αερίου μεταξύ ενός θερμικού αισθητήρα και ενός παρακαμπτήριου αγωγού, στον οποίο ρέει η κύρια μάζα του αερίου. Το σήμα του αισθητήρα ενισχύεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα που βρίσκεται στο πάνω μέρος του ροόμετρου.
- Τον αναλογικό ρυθμιστή, ο οποίος αποτελείται από μια ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα και το ηλεκτρονικό σύστημα ρύθμισής της. Ο ρυθμιστής μετατοπίζει τη βαλβίδα, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ροή.

3.2.3 Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης

Η κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων παρουσιάζεται στο [Σχήμα 3-4](#).

Σχήμα 3-4: Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM).

Η σύνθεσή της αποτελείται (α) από τους διπολικούς δίσκους, πάνω στους οποίους βρίσκονται τα κανάλια ροής τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου και (β) τη διάταξη ηλεκτροδίου / μεμβράνης / ηλεκτροδίου (MEA) ([Σχήμα 3-5](#)). Το MEA αποτελείται από την πολυμερική μεμβράνη τύπου Nafion[®], σε ρόλο ηλεκτρολύτη, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ο καταλύτης της ανόδου είναι της μορφής Pt_xM_y/C (όπου M το δεύτερο μέταλλο), ενώ η κάθοδος είναι Pt/C. Η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψέλης είναι 2.2x2.2 cm². Η διάταξη ηλεκτροδίων /

μεμβράνης (MEA) παρεμβάλλεται μεταξύ δύο διπολικών δίσκων που είναι κατασκευασμένοι από ανοξείδωτο χάλυβα, στο εσωτερικό των οποίων υπάρχουν τα κανάλια ροής, με διάταξη σε μορφή πλέγματος, μέσα από τα οποία διοχετεύονται τα αντιδρώντα στα ηλεκτρόδια.

Σχήμα 3-5: (a) διπολικοί δίσκοι και κανάλια ροής ανόδου-καθόδου, (b) διάταξη ηλεκτροδίου / μεμβράνης / ηλεκτροδίου (MEA) που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις.

Για τη διασφάλιση της στεγανότητας της κυψέλης και την αποφυγή διαρροών, η MEA περιβάλλεται από ειδικές φλάντζες πολυεστέρα. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης κυμαίνεται από 30°C έως 90°C και ρυθμίζεται με τη βοήθεια θερμαντικών ράβδων, που είναι τοποθετημένοι στο κέντρο της εξωτερικής επιφάνειας των διπολικών δίσκων.

3.2.4 Αέριος Χρωματογράφος (Gas Chromatograph)

Για την ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης που επιτελείται τόσο στην άνοδο όσο και την κάθοδο της κυψέλης, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της αερίας χρωματογραφίας. Η βασική αρχή της χρωματογραφίας στηρίζεται σε μια φυσικοχημική μέθοδο διαχωρισμού ουσιών, σύμφωνα με την οποία οι ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δυο φάσεων. Μια από τις φάσεις αυτές είναι ακίνητη (πληρωτικό υλικό στήλης) και έχει αυξημένες προσροφητικές ικανότητες ενώ η άλλη είναι κινητή και πάντα αέρια (φέρων αέριο και προς ανάλυση δείγμα). Η τεχνική της χρωματογραφίας στηρίζεται στη σχετική κίνηση των παραπάνω φάσεων και ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος στηρίζεται κυρίως στις διαφορετικές προσροφητικές ικανότητες τους πάνω στη στερεή και ακίνητη φάση. Η χρωματογραφία χρησιμοποιείται τόσο για ποιοτικές αναλύσεις

ουσιών που έχουν παραπλήσιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, αλλά και για ποσοτικούς προσδιορισμούς ουσιών.

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται διακρίνονται σε ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ανιχνευτές ιονίζουσας φλόγας (FID). Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας, TCD, μετρά την ποσότητα των διαφόρων συστατικών που περιέχονται στον φορέα του κατά την έξοδο τους από την χρωματογραφική στήλη. Αποτελείται από ένα κομμάτι μετάλλου με κυλινδρική κοιλότητα μέσα στην οποία υπάρχει ένα νήμα που θερμαίνεται ηλεκτρικά. Όταν το ρεύμα στο θερμαινόμενο νήμα είναι σταθερό, ο ρυθμός παραγωγής της θερμότητας είναι σταθερός. Λόγω της θερμικής αγωγιμότητας του στρώματος αερίου μεταξύ του νήματος και των τοιχωμάτων η θερμότητα μεταφέρεται προς τα μεταλλικά τοιχώματα του ανιχνευτή. Η λειτουργία του ανιχνευτή βασίζεται στην αρχή ότι το θερμό νήμα χάνει θερμότητα με ρυθμό που εξαρτάται από τη σύσταση του αερίου που το περιβάλλει, δηλαδή από το αέριο που είναι προς ανάλυση. Η θερμοκρασία του νήματος καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ της ηλεκτρικής ισχύος που καταναλώνεται στο νήμα και της θερμικής ισχύος που χάνεται λόγω αγωγής. Όταν το φέρον αέριο περνά από τον ανιχνευτή, η θερμική απώλεια είναι σταθερή, με αποτέλεσμα και η θερμοκρασία του νήματος να είναι σταθερή. Όταν η σύσταση του αερίου μίγματος μεταβάλλεται, μεταβάλλεται και η θερμοκρασία του νήματος με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται και η ωμική του αντίσταση. Αυτή η μεταβολή μπορεί να μετρηθεί εύκολα με ένα κύκλωμα γέφυρας Wheatstone.

Σχήμα 3-6: Αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις.

Στους χρωματογράφους περιέχονται μια ή και περισσότερες χρωματογραφικές στήλες που χρησιμεύουν για τον ποιοτικό διαχωρισμό των συστατικών του κάθε μίγματος. Η επιλογή των στηλών εξαρτάται από το είδος των συστατικών των μιγμάτων που πρόκειται να αναλυθούν (πχ. διάφορα είδη υδρογονανθράκων, αλκοολών κτλ.). Οι χρωματογραφικές στήλες είναι σωληνοειδείς αγωγοί που περιέχουν υγρό, αέριο ή πορώδες στερεό πολυμερές πληρωτικό υλικό. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν τους διαφορετικούς τύπους μορίων. Η αρχή λειτουργίας τους είναι η εξής. Το φέρον αέριο, που συνήθως είναι κάποιο αδρανές αέριο, όπως το Ar, το He ή το N₂, ώστε να μην επηρεάζεται η αντίδραση, ωθεί το αέριο μίγμα να περάσει μέσα από τις στήλες με πίεση. Εκεί το πληρωτικό υλικό επιτρέπει στα μικρότερα μόρια να φτάσουν γρηγορότερα στον αναλυτή απ' ό,τι τα μεγαλύτερα, γιατί συναντούν μικρότερη αντίσταση. Έτσι, με βάση το χρόνο που τα μόρια του κάθε συστατικού φθάνουν στον αναλυτή (χρόνος παραμονής) επιτυγχάνεται ποιοτικός διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος. Ο τύπος της στήλης που χρησιμοποιείται κάθε φορά εξαρτάται από το μέσο μοριακό μέγεθος των ειδών που πρόκειται να αναλυθούν. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η χρήση δύο ή περισσότερων στηλών σε σειρά.

Οι χρωματογραφικές στήλες χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, σε αυτές με πληρωτικό υλικό και τις τριχοειδείς. Οι πακεταρισμένες στήλες είναι σωλήνες μεγάλης διαμέτρου (3.2 – 6.3 mm), κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα ή γυαλί και περιέχουν ένα υλικό μόνιμα σε στερεά κατάσταση. Το μήκος μιας τέτοιας στήλης κυμαίνεται από 1 έως και 5 μέτρα. Οι τριχοειδείς στήλες είναι σωλήνες μικρής διαμέτρου (3.2 – 6.3 mm), που συνήθως το πληρωτικό υλικό τους βρίσκεται μόνιμα στην υγρή φάση. Το μήκος των στηλών αυτών είναι από 15 έως 100 μέτρα. Οι τριχοειδείς στήλες είναι πιο δύσχρηστες, έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία στο οξυγόνο και μικρή ακρίβεια, άλλα είναι πιο αποτελεσματικές ως προς την ανάλυση μεγαλύτερου εύρους χημικών στοιχείων σε σύγκριση με τις κοινές στήλες.

Για τις ανάγκες των πειραματικών μετρήσεων της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο ανιχνευτές, TCD και FID του αέριου χρωματογράφου Shimadzu (GC – 14B) TCD/ FID, ενώ η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Porapac Q, κατάλληλη για ανάλυση αλκοολών και υδρογονανθράκων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό βάρος τους και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει με αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής, σχήματος Λ, για το κάθε συστατικό. Η

βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με χρήση πρότυπων μιγμάτων γνωστής σύστασης πριν από την έναρξη των πειραμάτων.

Στο σημείο αυτό αξίζει να περιγραφεί αναλυτικότερα η διαδικασία με την οποία επιτυγχάνεται η ανάλυση των χημικών συστατικών στον αέριο χρωματογράφο. Το φέρον αέριο εισέρχεται στον χρωματογράφο μέσω δικτύου σωληνώσεων από ανοξείδωτο χάλυβα, διαμέτρου 1/8 της ίντσας. Αρχικά εισέρχεται στη στήλη, έπειτα στον ανιχνευτή και στη συνέχεια απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια, ακολουθεί η εισαγωγή του προς ανάλυση αέριου μίγματος, αφότου όμως οι θερμοκρασίες της στήλης, του ανιχνευτή και του εγχυτήρα έχουν φτάσει στις επιθυμητές τιμές, έτσι ώστε όλα τα συστατικά του μίγματος μετά την είσοδό τους στο χρωματογράφο να βρίσκονται στην αέρια φάση. Οι θερμοκρασίες αυτές για την πραγματοποίηση των μετρήσεων στην παρούσα διατριβή ήταν 125-140°C για τη στήλη, 140°C για τον εγχυτήρα και 200 °C για τον ανιχνευτή.

3.2.5 Αναλυτές αερίων

Οι αναλυτές αερίων είναι ειδικές συσκευές οι οποίες αναγνωρίζουν και μετρούν το ποσοστό ενός συγκεκριμένου στοιχείου σε ένα μίγμα αερίων άγνωστης σύστασης. Η βαθμονόμησή τους πραγματοποιείται με πρότυπο μίγμα αερίων γνωστής σύστασης. Με τους αναλυτές είναι δυνατή η μέτρηση του αερίου με μεγάλη ακρίβεια σε κάθε χρονική στιγμή.

Οι αναλυτές αερίων που χρησιμοποιήθηκαν υποστηρικτικά για την διεξαγωγή μέρους των πειραματικών αποτελεσμάτων είναι οι ακόλουθοι :

1. Hartman & Braun, Advance Optima – Type Caldos 17, για ανάλυση H₂.
2. Hartman & Braun, Advance Optima – Type Uras 14, για ανάλυση CO, CO₂ & CH₄.
3. Hartman & Braun, Advance Optima – Type Magnos 16, για ανάλυση O₂.

Ανάλυση H₂

Ο αναλυτής θερμικής αγωγιμότητας Caldos 17 χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και τη μέτρηση του ποσοστού του H₂. Η λειτουργία του βασίζεται στη διαφορετική θερμική αγωγιμότητα των αερίων. Αποτελείται από δυο θερμαινόμενες κυψέλες, την κυψέλη δείγματος και την κυψέλη αναφοράς, στις οποίες θερμαίνονται τα ρεύματα δυο αερίων και ανιχνεύεται η θερμοκρασιακή τους διαφορά. Τα θερμαντικά στοιχεία είναι συνδεδεμένα σε γέφυρα Wheatstone με τα αισθητήρια αντίστασης (PTC). Η συγκέντρωση ενός δείγματος υπολογίζεται με ακρίβεια σε ένα δυαδικό μίγμα αερίου.

Ανάλυση CO₂, CO, CH₄

Ο αναλυτής Uras 14 χρησιμοποιεί τη μέθοδο NDIR (non – dispersive infrared absorption). Εξαιτίας της διπολικής τους ροπής τα μόρια των αερίων αλληλεπιδρούν με την υπέρυθη ακτινοβολία σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Εάν η απορροφούμενη ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος τα αέρια χρωματίζονται. Για τα περισσότερα αέρια το ποσό της απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου ακόμα και παρουσία άλλων αερίων. Όμως τα μονοατομικά αέρια, όπως το ήλιο, καθώς και τα αέρια των οποίων τα άτομα περιέχουν ένα τύπο ατόμων, όπως το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο είναι σχεδόν πάντα διαφανή στην υπέρυθη περιοχή. Επομένως ο αναλυτής δεν έχει τη δυνατότητα ανάλυσης μονοατομικών αερίων.

Σχήμα 3-7: Αναλυτές αερίων.

3.2.6 Φασματογράφος μάζας

Η φασματομετρία μάζας είναι μία ευαίσθητη τεχνική για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων. Βασίζεται στον διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων, κυρίως των κατιόντων με την βοήθεια κατάλληλης διάταξης. Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με διάφορες τεχνικές, με συνηθέστερες τις ακόλουθες: α) ηλεκτρονιακή πρόσκρουση με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε ηλεκτρικό πεδίο, β) φωτοϊονισμός, με την βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και γ) χημικός ιονισμός, μέσω κρούσεως με άλλα

ιόντα. Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας διευκολύνεται από τη λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης (μητρικό ιόν), που προϋποθέτει την επιβιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις ανάλυσης χημικών ενώσεων με ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, η διάσπαση του αρχικού μητρικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας, δίνει πληροφορίες για την δομή των χημικών ενώσεων. Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα: α) περιοχή ιονισμού β) το φίλτρο μαζών και γ) τον ανιχνευτή ιόντων. Η περιοχή ιονισμού είναι ο χώρος στον οποίο ένα μέρος του δείγματος (στις περισσότερες τεχνικές ιονισμού απαιτείται να βρίσκεται στην αέρια φάση) ιονίζεται και τα παραγόμενα ιόντα οδηγούνται στο φίλτρο μαζών. Ο σκοπός του φίλτρου μαζών είναι ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με την μοριακή τους μάζα και την επιλογή των ιόντων με μάζα σε συγκεκριμένη περιοχή (με εύρος συνήθως $1 \text{ amu} \sim 1,26 \times 10^{-27} \text{ kg}$) τα οποία συνεχίζουν την πορεία τους στον ανιχνευτή ιόντων. Ο ανιχνευτής συλλαμβάνει τα προσπίπτοντα ιόντα, ενισχύει το λαμβανόμενο ασθενές σήμα και το οδηγεί στην κεντρική συσκευή ελέγχου και μέτρησης.

3.2.7 Σύστημα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων

Για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL-5000, ο οποίος αποτελεί ένα ολοκληρωμένο ηλεκτροχημικό μετρητικό σύστημα, ικανό να καλύψει όλες τις ανάγκες για απλές ή σύνθετες ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Σχήμα 3-8: Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL 5000.

Χρησιμοποιείται στη διάβρωση, στη μέτρηση δυναμικού, στην πολαρογραφία και σε μετρήσεις μεταβλητής αντίστασης [1]. Επικοινωνεί με H/Y μέσω πρωτοκόλλων: α) σειριακή θύρα RS-232C και β) παράλληλη θύρα IEEE-488. Η επικοινωνία με σειριακή θύρα προτιμάται συνήθως, εξαιτίας της απλότητάς της, του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητας σχεδόν σε κάθε H/Y. Η παράλληλη θύρα IEEE-488 επιτρέπει υψηλότερες ταχύτητες μεταφοράς δεδομένων, αλλά μειονεκτεί λόγω του ότι απαιτεί περιορισμένο μήκος καλωδίου επικοινωνίας με το H/Y.

3.2.8 Σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας

Το υδατικό διαλύμα της αιθανόλης που δεν αντιδρά στην άνοδο της κυψέλης όπως και τα προϊόντα της αντίδρασης διέρχονται διαμέσου των ανοξείδωτων σωληνώσεων διαμέτρου 1/8 της ίντσας που απαρτίζουν την πειραματική διάταξη και οδηγούνται στο σύστημα ανάλυσης. Λόγω του περιορισμού ότι το σύστημα ανάλυσης πρέπει να τροφοδοτείται με αέρια μίγματα, οι σωληνώσεις θερμαίνονται με θερμαντικές ταινίες προκειμένου να επιτυγχάνεται η αεριοποίηση των υγρών συστατικών του μίγματος. Η μέση θερμοκρασία λειτουργίας των σωληνώσεων είναι 140°C , ώστε να αποφεύγεται πιθανή συμπίκνωση των προς ανάλυση συστατικών. Όσον αφορά στις θερμαντικές ταινίες, η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται με κατάλληλο τροφοδοτικό, ενώ η μέτρηση της επιβαλλόμενης θερμοκρασίας γίνεται με θερμοστοιχεία τύπου K, τα οποία είναι συνδεδεμένα με διάφορους θερμορυθμιστές (JUMO και variacs) όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-9.

Σχήμα 3-9: Ρυθμιστές θερμοκρασίας.

Τα θερμοστοιχεία μετρούν συνεχώς τη θερμοκρασία των θερμαντικών μανδύων, και ρυθμίζουν αντίστοιχα τη λειτουργία των θερμορυθμιστών. Παρόμοιο σύστημα

καθορισμού της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται και για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.

3.2.9 Φούρνος

Ο φούρνος λειτουργεί στους 200°C, έτσι ώστε το ανοξείδωτο δοχείο που περιέχεται να βρίσκεται στην ίδια θερμοκρασία ώστε να επιτυγχάνεται η εξάτμιση των συλλεγόμενων συστατικών. Η θερμοκρασία των 200°C επιλέχθηκε έπειτα από σειρά μετρήσεων κατά τις οποίες υδατικά διαλύματα αιθανόλης τροφοδοτούνταν απευθείας στο ανοξείδωτο δοχείο το οποίο λειτουργούσε σε θερμοκρασίες από 150°C έως 300°C και στη συνέχεια η έξοδός τους οδηγούνταν στο σύστημα ανάλυσης. Μέχρι τη θερμοκρασία των 200°C δεν παρατηρήθηκε μετατροπή της αιθανόλης σε κάποιο συστατικό. Από τους 250°C και πάνω άρχισαν να ανιχνεύονται ίχνη ακεταλδεϋδης, το οποίο σήμαινε ότι ένα πολύ μικρό ποσοστό της αιθανόλης μετατρέποταν σε ακεταλδεϋδη λόγω της θερμοκρασίας του δοχείου. Με τον τρόπο αυτό υπολογίστηκε η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία που μπορεί να λειτουργεί το ανοξείδωτο δοχείο ώστε να αποφεύγεται η μετατροπή της αιθανόλης. Συνοψίζοντας, η θερμοκρασία λειτουργίας του φούρνου επιλέχθηκε με βάση τα εξής κριτήρια :

- Απαιτήση για υψηλή θερμοκρασία, ώστε να αποφεύγεται η συμπύκνωση των προϊόντων της αντίδρασης, τα οποία οδηγούνται για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο. Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία πρέπει να είναι πάνω από τους 120°C, έτσι ώστε να αποφεύγεται η συμπύκνωση ποσοτήτων οξικού οξέος, τα οποία προκύπτουν από την οξείδωση της αιθανόλης.
- Αποφυγή της περαιτέρω μετατροπής της αιθανόλης λόγω της θερμοκρασίας λειτουργίας του δοχείου.

3.2.10 Συμπυκνωτής

Ο συμπυκνωτής είναι ένα πλαστικό δοχείο με όγκο περίπου 400 ml και βρίσκεται ανάμεσα στην έξοδο του αέριου χρωματογράφου και την είσοδο των αναλυτών αερίων. Ο ρόλος του είναι να συγκρατεί τους υδρατμούς, τους ατμούς της αιθανόλης και τα προϊόντα της αντίδρασης που δύναται να συμπυκνωθούν, ώστε να αποφθεχθεί η είσοδός τους στους αναλυτές αερίων οι οποίοι λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε περίπτωση εισόδου οποιουδήποτε υγρού στους αναλυτές, μπορεί να προκληθεί βλάβη στις συσκευές ανάλυσης αλλά και πιθανότητα λάθους στις

μετρήσεις. Η θερμοκρασία λειτουργίας του συμπτυκνωτή στις μετρήσεις ήταν -2°C και επιτεύχθηκε με την τοποθέτηση του συμπτυκνωτή μέσα σε έναν καταψύκτη που λειτουργούσε στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.

3.2.11 Κορεστής

Ο κορεστής είναι μια διάταξη η οποία χρησιμοποιείται για να βοηθήσει τον κορεσμό ενός αέριου συστατικού. Βασικά αποτελείται από τέσσερα τμήματα :

- Την είσοδο του αέριου ρεύματος,
- Το πορώδες φίλτρο,
- Το δοχείο που περιέχει απιονισμένο νερό,
- Την έξοδο του αέριου ρεύματος

Κατά την διάρκεια των μετρήσεων το οξειδωτικό (O_2) τροφοδοτούταν μέσα από τον κορεστή πριν εισέλθει στην κάθοδο. Ο λόγος της χρήσης του κορεστή ήταν να επιτυγχάνεται ο κορεσμός του O_2 πριν εισέλθει στην κυψέλη για να αποφεύγεται η ξήρανση της μεμβράνης του MEA, το οποίο λειτουργούσε σε θερμοκρασίες από 60°C έως 90°C .

3.3 Πειραματικές Τεχνικές

3.3.1 Μέθοδοι φυσικού χαρακτηρισμού υλικών

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί μια μέθοδο χαρακτηρισμού των υλικών, σύμφωνα με την οποία λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία της επιφάνειας, τη μορφολογία, τη σύσταση και τη δομή του δείγματος [2-6]. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι επιστημονικά όργανα που χρησιμοποιούν υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια για την παρατήρηση αντικειμένων σε μικρή κλίμακα. Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα:

- Τη δημιουργία μιας δέσμης που επιταχύνεται προς το δείγμα με τη βοήθεια ενός θετικού δυναμικού
- Τη δημιουργία μιας λεπτής μονοχρωματικής δέσμης ηλεκτρονίων με τη βοήθεια μεταλλικών φραγμάτων και μαγνητικών φακών
- Την εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα με τη βοήθεια μαγνητικών φακών

- Την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ανιχνεύονται και μεταμορφώνονται σε εικόνα. Πιο αναλυτικά, όταν σε κάποιο υλικό προσπέσει δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, εκπέμπονται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η εκπομπή αυτή μπορεί να γίνει, είτε από την κάτω επιφάνεια του δείγματος, διαπερνώντας το υλικό, είτε από την πάνω, οπότε τα ηλεκτρόνια δεν το διασχίζουν. Στην πρώτη περίπτωση γίνεται χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (Transmission Electron Microscope, TEM), (Σχήμα 3-10), ενώ στη δεύτερη, ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM), (Σχήμα 3-11).

© 2008 Encyclopædia Britannica, Inc.

Σχήμα 3-10: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης.

Διαμέσου του συστήματος μεγέθυνσης επιτυγχάνεται η τελική μεγέθυνση, που μπορεί να φτάσει και το 1.5×10^6 φορές (Zoom: 1.5×10^6). Η εστιακή απόσταση των φακών ρυθμίζεται κάθε φορά, τοποθετώντας ή αφαιρώντας τα διαφράγματα. Η περίθλαση του ηλεκτρονίου είναι δυνατή λόγω της κυματικής του συμπεριφοράς και ακολουθεί το νόμο του Bragg [5]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad [3-1]$$

όπου θ είναι η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης πάνω στην οικογένεια των παραλλήλων ατομικών επιπέδων απόστασης d και ονομάζεται γωνία Bragg.

Στη δεύτερη περίπτωση, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας των υλικών με αρκετά υψηλή ανάλυση (~6 nm). Η αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας (10–20 keV). Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Αναλυτικότερα, όταν σε ένα υλικό προσπέσει δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας, ένα μέρος τους, αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού και υφίστανται ανελαστική σκέδαση.

Σχήμα 3-11: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Τα σωματίδια αυτά χάνουν ένα μέρος της αρχικής τους ενέργειας, ιονίζοντας ταυτόχρονα τα άτομα, και απελευθερώνονται κάποια ηλεκτρόνια, τα οποία ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Επίσης, ηλεκτρόνια που σκεδάστηκαν ανελαστικά, αλλά έχουν ακόμα αρκετά μεγάλη ενέργεια, μπορεί να εκπεμφθούν πάνω από το δείγμα και αποτελούν τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, που είναι πολύ λιγότερα από τα δευτερογενή.

Η ανάλυση SEM χρησιμοποιεί τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια για να συνθέσει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Η τάση λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κυμαίνεται από 2-50 kV. Η ηλεκτρονική δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Τα παραγόμενα από την

αλληλεπίδραση οπισθο-σκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται από δύο ανιχνευτές, που βρίσκονται κοντά στο δείγμα.

Η διακριτική ικανότητα της ανάλυσης SEM είναι μικρότερη από της TEM, αλλά το βάθος πεδίου είναι πολύ μεγαλύτερο. Έτσι, η SEM τεχνική είναι κατάλληλη για μικρές μεγεθύνσεις.

Περίθλαση ακτίνων X

Οι ακτίνες-X έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος και για το λόγο αυτό μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης τους στο χώρο (κρυσταλλογραφικό σύστημα), τις ενδοατομικές τους αποστάσεις και τη χημική σύσταση της στερεής φάσης. Η φασματοσκοπία XRD χρησιμοποιείται επίσης για την παρακολούθηση της κινητικής κρυσταλλικών μετατροπών και τον υπολογισμό του μεγέθους στερεών κρυστάλλων. Ως περίθλαση ακτίνων-X ορίζεται η ανελαστική σκέδαση φωτονίων (ακτίνες-X) από τα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται από τη διάταξη στην οποία υλοποιείται και τις ρυθμίσεις του μετρητικού συστήματος. Αναλυτικότερα, είναι γνωστό ότι ο κρύσταλλος, ο οποίος ενεργεί ως φυσικό φράγμα, είναι μια τρισδιάστατη πλεγματική διάταξη ομοίων ατόμων και αποτελείται από άπειρες ομάδες παραλλήλων και ισαπεχόντων δικτυωτών επιπέδων. Το [Σχήμα 3-12](#) εξηγεί τον τρόπο με τον οποίο η περίθλαση ακτίνων-X από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω της εξίσωσης Bragg, (εξίσωση 4-2) [2]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, n = 1, 2, \dots \quad [3-2]$$

όπου, λ το μήκος κύματος των ακτίνων-X (nm), d η απόσταση μεταξύ δύο ατομικών επιπέδων στο στερεό (nm), θ η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση ($^\circ$), και n η τάξη ανάκλασης (ακέραιος αριθμός).

Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου, σκεδάζεται κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, σχηματίζοντας γωνία θ με το επίπεδο και της ανακλώμενης δέσμης, η οποία σχηματίζει την ίδια γωνία θ . Εφόσον σε έναν κρύσταλλο υπάρχουν άπειρα παράλληλα ισαπέχοντα επίπεδα, η ύπαρξη της

εξερχόμενης δέσμης από την πλεγματική διάταξη προϋποθέτει την ενισχυτική συμβολή όλων των ανακλώμενων δεσμών.

Σχήμα 3-12: Σκεδαζόμενες ακτίνες-X από κρυσταλλικό πλέγμα στερεού, σύμφωνα με την αρχή του Bragg.

Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των ουσιών σε μορφή σκόνης, λεπτών και υπέρλεπτων υμενίων είναι το περιθλασίμετρο ακτίνων X. Τα κύρια στοιχεία ενός τυπικού περιθλασίμετρου είναι το γωνιόμετρο, η λυχνία ακτίνων X, το κάτοπτρο, ο χώρος ανάρτησης των δειγμάτων, τα διαφράγματα και ο ανιχνευτής. Το δείγμα τοποθετείται στο χώρο ανάρτησης των δειγμάτων, ώστε ο άξονας του περιθλασίμετρου να εφάπτεται συνεχώς στην επιφάνειά του. Το φάσμα XRD ενός στερεού σε μορφή σκόνης λαμβάνεται με τη χρήση μιας σταθερής πηγής ακτίνων-X (συνήθως CuKα) και ενός κινητού ανιχνευτή ο οποίος σαρώνει την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε σχέση με τη γωνία 2θ μεταξύ εισερχόμενων και περιθλώμενων ακτίνων. Στην περίπτωση δείγματος σκόνης, η λήψη φάσματος XRD είναι δυνατή γιατί έστω και ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων σκόνης θα προσανατολιστεί με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε τα ατομικά επίπεδα του στερεού να βρίσκονται στην κατάλληλη γωνία θ , σε σχέση με την εισερχόμενη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να δώσουν φάσμα προσθετικής αλληλεπίδρασης.

Σε ότι αφορά το χαρακτηρισμό καταλυτών, τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιούνται συνήθως για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων που αποτελούν ένα καταλύτη. Παρόλα αυτά, η περίθλαση ακτίνων-X παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Φάσματα με σαφή διαχωρισμό κορυφών λαμβάνονται μόνο στην περίπτωση όπου το δείγμα παρουσιάζει ικανοποιητική κρυσταλλικότητα.

Φυσικά το γεγονός αυτό μπορεί να θεωρηθεί και πλεονέκτημα, αφού το εύρος ή το σχήμα των κορυφών XRD μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις διαστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων που δίνουν το φάσμα, όπως επίσης για το μέγεθος των κρυσταλλιτών της στερεής φάσης.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται η ανάλυση της δομής (προσδιορισμός του μεγέθους των σωματιδίων) και της σύνθεσης των καταλυτικών δειγμάτων με τη βοήθεια της τεχνικής XRD. Πιο συγκεκριμένα με τη χρήση της εξίσωσης του Scherrer (εξ. 3-3) συσχετίζεται το μέγεθος των κρυστάλλων του καταλύτη και του εύρους των κορυφών στο φάσμα περίθλασης ακτίνων X [2]:

$$\langle L \rangle = K\lambda / \beta \cos\theta \quad [3-3]$$

όπου $\langle L \rangle$ είναι το μέγεθος του σωματιδίου, λ το μήκος κύματος των ακτίνων X (nm), β το εύρος της παρατηρούμενης κορυφής (2θ), θ η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση και K σταθερά ($\sim K=1$).

3.3.2 Βασικές τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού

Πολαρογραφία

Η πολαρογραφία ή πολαρογραφική ανάλυση είναι μια ηλεκτροχημική μέθοδος ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης καθώς και μελέτης των φαινομένων της πόλωσης [7-10]. Με εφαρμογή της μεθόδου αυτής λαμβάνονται καμπύλες δυναμικού – ρεύματος, $E=f(I)$ κατά την ηλεκτρόλυση αραιού διαλύματος ενός συστήματος Red/Ox. Οι καμπύλες αυτές καταγράφονται χρησιμοποιώντας ένα ειδικό κελί που περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόδιο εργασίας (ηλεκτρόδιο υδραργύρου) και ένα βοηθητικό πολωμένο ηλεκτρόδιο. Τα δύο πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι: i) Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου του υδραργύρου αφενός εμφανίζει ικανότητα αναπαραγωγής αφού ανανεώνεται μετά από κάθε μέτρηση, αφετέρου μετριέται ευκολότερα συγκριτικά με εκείνη των μεταλλικών στερεών ηλεκτροδίων. ii) Η υπέρταση του υδρογόνου στον υδράργυρο είναι υψηλή, πράγμα που επιτρέπει τη μελέτη της αναγωγής ενός μεγάλου αριθμού μεταλλοκατιόντων χωρίς να διασπάται ο ηλεκτρολύτης δηλαδή χωρίς να εκλύεται υδρογόνο. Στις πολαρογραφικές μετρήσεις επιβάλλεται στο κελί ένα μεταβαλλόμενο δυναμικό και μετριέται το ρεύμα σαν

συνάρτηση του δυναμικού, $I=f(E)$, οπότε καταγράφεται το πολαρογραφικό κύμα που απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.

Σχήμα 3-13: Απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση ενός τυπικού πολαρογραφήματος.

Η ταχύτητα του επιβαλλόμενου δυναμικού είναι ικανοποιητικά μικρή ώστε να θεωρείται πρακτικά σταθερή σε όλη τη διάρκεια της μέτρησης. Για χαμηλές τιμές του δυναμικού, περιοχή AB του σχήματος, το μετρούμενο ρεύμα έχει πολύ μικρή τιμή και καλείται εναπομένον ρεύμα I_{res} . Στη συνέχεια για μεγαλύτερες τιμές δυναμικού – απουσία πάντα οποιασδήποτε μορφής ανάδευσης – το ρεύμα αυξάνεται λογαριθμικά από το σημείο B, περίπου στο αντιστρεπτό δυναμικό οξειδοαναγωγής, έως το σημείο C πέρα από το οποίο δεν παρατηρείται αύξηση της τιμής του γιατί το σύστημα ελέγχεται από τη μεταφορά λόγω διάχυσης και μόνο των ηλεκτροδραστικών κατιόντων στην επιφάνεια της σταγόνας υδραργύρου. Το σκέλος CD του πολαρογραφικού κύματος, που ονομάζεται μέση οριακή ένταση ρεύματος διάχυσης, i_d και είναι ανάλογη της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας C_{ox}^b , αποτελεί τη βάση ποσοτικών πολαρογραφικών αναλύσεων. Τέλος, το δυναμικό στο σημείο καμψής του πολαρογραφικού κύματος ονομάζεται δυναμικό ημίσεος κύματος $E_{1/2}$. Είναι σταθερό και χαρακτηριστικό μέγεθος της πολαρογραφικής ανάλυσης μιας ουσίας και η τιμή του μπορεί να συγκριθεί με γνωστές τιμές $E_{1/2}$ άλλων ουσιών και να χρησιμοποιηθεί για ποιοτικό έλεγχο.

Κυκλική βολταμετρία ή βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία ή βολταμετρία είναι η τεχνική η οποία επιλέγεται σχεδόν πάντα όταν μελετάται ένα ηλεκτροχημικό σύστημα για πρώτη φορά. Στη

συνέχεια χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές για τον προσδιορισμό με μεγάλη ακρίβεια των τιμών των κινητικών παραμέτρων, όπως ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων και ο συντελεστής διάχυσης σε υγρή ή στερεή κατάσταση [7-10]. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή επιβάλλεται στο ακίνητο ηλεκτρόδιο εργασίας που βρίσκεται σε κελί χωρίς οποιαδήποτε ανάδευση του ηλεκτρολύτη μια γραμμικά μεταβαλλόμενη τάση με το χρόνο. Αρχικά η μέτρηση ξεκινάει από μια αρχική τιμή E_i , που συνήθως είναι η τάση ισοροπίας, μέχρι κάποια τελική τάση E_f με μια ταχύτητα v . Στη συνέχεια αντιστρέφεται η φορά της σάρωσης και συνήθως με την ίδια ταχύτητα επαναφέρεται η τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού στην αρχική τιμή E_i . Οι ταχύτητες σάρωσης της τάσης κυμαίνονται από λίγα mV s^{-1} μέχρι αρκετές εκατοντάδες V s^{-1} . Όμως πολύ μεγάλες ταχύτητες συνήως αποφεύγονται διότι δημιουργούν αρκετά προβλήματα (π.χ. η επίδραση της φόρτισης της διπλοστοιβάδας και της πτώσης τάσης γίνεται μεγαλύτερη). Κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού καταγράφεται η ένταση του ρεύματος σαν συνάρτηση του επιβαλλόμενου δυναμικού, επομένως και του χρόνου. Είναι προφανές ότι κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, το ηλεκτρόδιο εργασίας λειτουργεί άλλοτε σαν ανοδικό και άλλοτε σαν καθοδικό ηλεκτρόδιο, οπότε και το μετρούμενο ρεύμα αλλάζει αντίστοιχα πρόσημο.

Χρονοαμπερομετρία

Η χρονοαμπερομετρία είναι μια ηλεκτροχημική μέθοδος η οποία προσθέτει ή συμπληρώνει στοιχεία και πληροφορίες σχετικά με το μελετούμενο ηλεκτροχημικό μηχανισμό κάποιας δράσης. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή επιβάλλεται ένα δυναμικό E_1 σταθερής τιμής μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς ενώ συγχρόνως παρακολουθείται και μελετάται η μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα με το χρόνο, t . Η τιμή του αρχικά επιβαλλόμενου δυναμικού E_1 επιλέγεται έτσι ώστε στην περιοχή αυτή να μην πραγματοποιείται αναγωγή του Ox ή οποιαδήποτε άλλη ηλεκτροχημική δράση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Στη συνέχεια το επιβαλλόμενο δυναμικό παίρνει μια νέα τιμή E_2 , ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται η χρονική μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος. Η απόκριση του συστήματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 3-14 για διάφορες τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού [10]. Παρατηρείται ότι για μικρές τιμές δυναμικού E_1 (σχήμα α), λαμβάνεται μια χρονοαμπερομετρική καμπύλη της μορφής

Νο1 (σχήμα β), όπου η πυκνότητα του ρεύματος παραμένει σταθερά μηδενική σε όλη τη διάρκεια επιβολής του δυναμικού.

Σχήμα 3-14: α) Διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού σε μια σειρά πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας, β) αποκρίσεις του συστήματος που αντιστοιχούν στις διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού, γ) Καμπύλη $i-E$ η οποία προκύπτει από τις καμπύλες ($i-t$) του σχήματος β, για συγκεκριμένη χρονική στιγμή t .

Αυτό οφείλεται στο ότι η συγκέντρωση του Ox στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν αλλάζει λόγω της μικρής τιμής του επιβαλλόμενου δυναμικού. Στην περίπτωση κατά την οποία το επιβάλλομενο δυναμικό παίρνει υψηλότερες τιμές (περιπτώσεις 4,5) το φαινόμενο ελέγχεται από τη διάχυση και η απόκριση του συστήματος περιγράφεται από τις καμπύλες Νο 4 και 5 (σχήμα β). Στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση του Ox στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μηδενίζεται και οι καμπύλες $i=f(t)$ ταυτίζονται, δεδομένου ότι η τιμή της έντασης του ρεύματος περιορίζεται από την ταχύτητα της μεταφοράς του Ox , η οποία πραγματοποιείται μέσω της διάχυσης από το εσωτερικό του ηλεκτρολύτη προς την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου εργασίας (οριακή πυκνότητα ρεύματος διάχυσης i_d). Στις ενδιάμεσες περιπτώσεις καμπύλες Νο 2 και 3 το Ox ανάγεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και η συγκέντρωση του μειώνεται χωρίς όμως να μηδενίζεται. Η μείωση αυτή της συγκέντρωσης του Ox με το χρόνο οδηγεί σε ταυτόχρονη μείωση του μετρούμενου ρεύματος.

Μέθοδος περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, επιβάλλεται ένα σταθερό δυναμικό E και καταγράφεται η μεταβολή της πυκνότητας ρεύματος διάχυσης ως προς τη γωνιακή ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου εργασίας, $i_d = f(\omega^{1/2})$. Το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου αποτελείται από ένα κυλινδρικό έλασμα πολύ μικρού πάχους, βυθισμένο στον ηλεκτρολύτη, που περιστρέφεται γύρω από έναν κατακόρυφο άξονα που διέρχεται από το κέντρο του ελάσματος. Η περιστροφή αυτή προκαλεί μια αναρρόφηση του ηλεκτρολύτη από τον πυθμένα του ηλεκτρολύτικού κελιού προς το ηλεκτρόδιο, στην επιφάνεια του οποίου σχηματίζεται μια οριακή υδροδυναμική στιβάδα, μέσα στην οποία ο ηλεκτρολύτης κινείται εφαπτομενικά και ακτινωτά προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Με αυτόν τον τρόπο προκαλείται εκτόξευση του διαλύματος του ηλεκτρολύτη από το κέντρο του ελάσματος του ηλεκτροδίου προς την περιφέρεια (Σχήμα 3-15) [10]. Μέσα στην υδροδυναμική στιβάδα πάχους δ_0 η συγκέντρωση C_{ox}^b παραμένει σταθερή. Σε άμεση επαφή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου υπάρχει μια στιβάδα διάχυσης, δ , προσαρτημένη στο ηλεκτρόδιο που περιστρέφεται. Η στιβάδα διάχυσης αποτελεί μερικά εκατοστά της υδροδυναμικής στιβάδας. Η μεταφορά της ηλεκτροενεργού ουσίας μέσα στη στιβάδα διάχυσης πραγματοποιείται λόγω διάχυσης και οφείλεται στη διαφορά μεταξύ αρχικής συγκέντρωσης και συγκέντρωσης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου C_{ox}^{el} . Το πέρασμα από τη στιβάδα διάχυσης στην υδροδυναμική στιβάδα δεν είναι απότομο αλλά συνεχές.

Σχήμα 3-15: Περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου, (α) στιβάδα διάχυσης, (β) υδροδυναμική στιβάδα.

Με τη μέθοδο του περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου δίσκου, που μελετήθηκε από τον Levich, είναι δυνατόν να δοθεί ακριβής εικόνα της υδροδυναμικής ροής μπροστά από το ηλεκτρόδιο εργασίας. Έτσι επιλέγοντας κατάλληλα την ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου, ω , μπορούμε να καθορίσουμε το πάχος δ της στοιβάδας διάχυσης. Με τον τρόπο αυτό, η τιμή του οριακού ρεύματος διάχυσης i_d γίνεται αναπαραγωγίσιμη και ελέγχεται η ταχύτητα μεταφοράς της μάζας.

3.4 Βιβλιογραφία

- [1] "Amel Instruments, Electrochemical Computerized System. Technical and Programming Manual of SYSTEM 5000", Milano.
- [2] B. Fultz and J. Howe, "TEM and Diffractometry of Materials", Springer, New York, pages 771, 2008.
- [3] N. Yao and Z. Wang, "Handbook of microscopy for nanotechnology", Springer, United State of America, pages 745, 2005.
- [4] P. Hawkes and J. Spence, "Science of Microscopy", Volume 1, Springer, pages 1332, 2007.
- [5] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt and G.V. Tendeloo, "Electron microscopy principles and fundamentals", Wiley, pages 530, 1997.
- [6] W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and applications", John Wiley press Inc., Volumes 1-4, 2003.
- [7] A. Bard, L. Faulkner, "Electrochemical methods, Fundamentals and Applications", John Willey and sons, second ed. New York
- [8] J. Bockris and A. Reddy, "Modern Electrochemistry", second ed., Volume 1, Kluwer Academic Publishers, New York, pages 767, 1998.
- [9] J. Bockris, A. K. Reddy and M. Aldeco, "Fundamentals of Electrodics", second ed., Volume 2a, Kluwer Academic Publishers, New York, pages 763, 1998.
- [10] N. Κουλούμπη, "Ηλεκτροχημεία", Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, σελίδες 390, 2002.

Κεφάλαιο 4

Επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών διμεταλλικών ανοδικών καταλυτών PtM (M: Ru, Sn, Pd, W) στη λειτουργία κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης

Γ. Ανδρεάδης, Μ. Φυτίλη, Μ. Μιχαλάκη και Π. Τσιακάρης, "Επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών ανόδων PtM (Ru, Sn, Pd, W) στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με τροφοδοσία αιθανόλης", 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων, Λίμνη Πλαστήρα, 26-27 Απριλίου 2007.

4.1 Περίληψη

Στο Κεφάλαιο 4 μελετάται η επίδραση των δομικών και των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών διάφορων ανοδικών διμεταλλικών καταλυτών στην απόδοση μιας DEPEMFC. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζονται ανοδικοί διμεταλλικοί καταλύτες με βάση το λευκόχρυσο (Pt), PtM (M=Sn, Ru, Pd, W). Ο χαρακτηρισμός τους γίνεται με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και με την περίθλαση ακτίνων X (XRD). Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται στην άνοδο της κυψέλης και πραγματοποιούνται μετρήσεις τάσης - πυκνότητας ρεύματος (V-I) και πυκνότητας ισχύος - πυκνότητας ρεύματος (P-I). Από την ανάλυση μέσω της περίθλασης ακτίνων X, διαπιστώνεται ότι η πλεγματική σταθερά του Pt μειώνεται με την προσθήκη του ρουθηνίου (Ru) ή του παλλαδίου (Pd), ενώ αυξάνεται με την προσθήκη του κασσίτερου (Sn) ή του βολφραμίου (W). Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι διμεταλλικοί καταλύτες PtSn/C εμφανίζουν τη μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, εξετάζονται λεπτομερέστερα οι διμεταλλικοί καταλύτες PtSn/C με διαφορετικό ατομικό λόγο ανάμεσα σε Pt και σε Sn (Pt_x/Sn_y). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που επιτυγχάνεται στην κυψέλη συσχετίζεται με τα αντίστοιχα δομικά χαρακτηριστικά του διμεταλλικού καταλύτη. Παρατηρείται πως αυξάνοντας το φορτίο του Sn στον καταλύτη αυξάνεται η πλεγματική του σταθερά του Pt, οδηγώντας ταυτόχρονα στην αύξηση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου. Παρόλα αυτά η συνεχής αύξηση του ποσοστού του Sn άρα και της πλεγματικής σταθεράς του Pt δεν οδηγεί σε ολοένα και μεγαλύτερη αύξηση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου. Είναι χαρακτηριστικό πως παρατηρείται ύπαρξη μεγίστου (volcano behavior) μεταξύ της μέγιστης πυκνότητας ισχύος που αποδίδει η κυψέλη και της αύξησης του φορτίου του Sn στους καταλύτες Pt_xSn_y/C .

4.2 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με τροφοδοσία αλκοολών είναι υψηλά υποσχόμενες διατάξεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα παραγωγής ισχύος λόγω της ευελιξίας στην επιλογή του καυσίμου, αλλά και των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Ανάμεσα στις αλκοόλες που τροφοδοτούνται στις διατάξεις αυτές, η μεθανόλη και η αιθανόλη μελετούνται εκτενέστερα. Παρόλα

αυτά για την επίτευξη της βέλτιστης απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου με τροφοδοσία αλκοολών υπάρχουν ακόμη αρκετά εμπόδια που πρέπει να ξεπεραστούν. Τα κυριότερα από αυτά που εμποδίζουν την μέχρι σήμερα ευρεία εξάπλωσή τους είναι: i) η αργή κινητική των αντιδράσεων (οξείδωση του καυσίμου) πάνω στους ανοδικούς καταλύτες και ii) η διαπερατότητα του καυσίμου διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης (alcohol crossover).

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές εργασίες που έχουν ως θέμα τους τη χρήση της μεθανόλης ως καύσιμο στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM [1-4]. Την τελευταία δεκαετία όμως, η ερευνητική κοινότητα έστρεψε το ενδιαφέρον της στις κυψέλες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης, λόγω των πλεονεκτημάτων που εμφανίζει η αιθανόλη σε σύγκριση με τη μεθανόλη [5-29]. Η αιθανόλη δεν είναι τοξική, είναι πιο ασφαλές ως καύσιμο και έχει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα σε σχέση με τη μεθανόλη. Αυτοί είναι οι κυριότεροι λόγοι που την καθιστούν υψηλά υποσχόμενη επιλογή ως καύσιμο, αλλά ταυτόχρονα καλύπτουν και τις κυριότερες προδιαγραφές που πρέπει να έχουν τα καύσιμα που τροφοδοτούνται στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Επιπλέον, κατά την πλήρη οξείδωση της αιθανόλης εκλύονται δώδεκα ηλεκτρόνια για κάθε mol καυσίμου που συμμετέχει στην αντίδραση, σε αντίθεση με την περίπτωση της μεθανόλης όπου εκλύονται έξι ηλεκτρόνια. Παρόλα αυτά η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης είναι περισσότερο περίπλοκη από αυτήν της μεθανόλης λόγω του δεσμού άνθρακα που υπάρχει στο μόριό της, καθιστώντας αναγκαία την ανάπτυξη πιο ενεργών ανοδικών καταλυτών ως προς την οξείδωση του καυσίμου [5]. Όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία η διάσπαση του δεσμού άνθρακα είναι το πιο δύσκολο πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί καθώς επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τόσο τη λειτουργία όσο και την απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

Είναι γνωστό πως ο λευκόχρυσος αποτελεί το πιο ενεργό μέταλλο ως προς την οξείδωση της αιθανόλης. Όταν όμως χρησιμοποιείται χωρίς προσμίξεις μπορεί να δηλητηριαστεί από τα ενδιάμεσα προϊόντα της οξείδωσης της αιθανόλης [6]. Αυτός είναι ο λόγος που οδήγησε αρκετούς ερευνητές στο να αναμίζουν το Pt με κάποια μέταλλα μετάπτωσης ώστε να βρεθεί ένα κράμα με αυξημένη καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης. Τα μέταλλα μετάπτωσης στα κράματα του Pt χρησιμοποιούνται με σκοπό τη βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας του καταλύτη ελαχιστοποιώντας επίσης την πιθανότητα δηλητηρίασής του από ενδιάμεσα προϊόντα της οξείδωσης του καυσίμου. Μέταλλα όπως το ρουθίνιο (Ru) [7, 8, 10-12, 29] ο

κασσίτερος (Sn) [7, 8, 13-15] το βολφράμιο (W) [7, 8, 17] το μολυβδαίνιο (Mo) [16] το παλλάδιο (Pd) [7] και το νικέλιο (Ni) [18] έχουν εξεταστεί με σκοπό να βρεθεί ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης ως προς την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση η κυψέλη καυσίμου αποδίδει μεγαλύτερη πυκνότητας ισχύος όταν χρησιμοποιούνται ως ανοδικοί καταλύτες οι διμεταλλικοί λευκοχρύσου - κασσίτερου (PtSn/C). Είναι γνωστό πως ο Sn και τα οξειδιά του βοηθούν την περαιτέρω οξείδωση του CO το οποίο προσροφάται πάνω στα ενεργά κέντρα του Pt και τον δηλητηριάζει. Έτσι, η προσθήκη του Sn ενισχύει την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του καταλύτη και βελτιώνει την απόδοση της κυψέλης. Παρόλα αυτά η βέλτιστη ατομική αναλογία Pt:Sn στους διμεταλλικούς καταλύτες PtSn/C είναι ακόμα υπό αμφισβήτηση. Η διαδικασία παρασκευής του καταλύτη επηρεάζει τη δομή του, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη, την ηλεκτροξείδωσή της και συνεπώς τη συνολική απόδοση της κυψέλης.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι η μελέτη της επίδρασης των δομικών χαρακτηριστικών διμεταλλικών καταλυτών PtM/C (όπου M : Ru, Sn, W, Pd) στην ενεργότητά τους ως προς την οξείδωση της αιθανόλης. Πιο συγκεκριμένα, οι πειραματικές μετρήσεις που αφορούν στη λειτουργία των κυψελών με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης παρουσιάζονται και συγκρίνονται με παρόμοιες μετρήσεις της διεθνούς βιβλιογραφίας με σκοπό την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης των δομικών χαρακτηριστικών των καταλυτών στην απόδοση της κυψέλης. Για τις ανάγκες των πειραματικών μετρήσεων που παρουσιάζονται παρακάτω, ο ηλεκτρολύτης της κυψέλης που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεμβράνη Nafion®-115, ενώ η κάθοδος αποτελούταν από εμπορικό καταλύτη Pt/C. Τα ηλεκτρόδια και οι συστοιχίες ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη / ηλεκτροδίου (MEA) παρασκευάστηκαν με την ίδια ακριβώς μέθοδο σε όλες τις περιπτώσεις. Η μοναδική παράμετρος που άλλαζε σε κάθε μέτρηση ήταν ο ανοδικός καταλύτης. Η δομή και η χημική σύσταση του κάθε καταλύτη εξετάστηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) και με περίθλαση ακτίνων X (XRD).

4.3 Παρασκευή καταλυτών

Όλοι οι διμεταλλικοί καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές μετρήσεις παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στη

βιβλιογραφία [7, 19]. Το φορτίο του Pt σε όλους τους διμεταλλικούς καταλύτες ήταν 1.3 mg cm^{-2} ενώ στην περίπτωση που ο καταλύτης ήταν καθαρός Pt το φορτίο του ήταν 2.0 mg cm^{-2} .

Πιο συγκεκριμένα για την παρασκευή των διμεταλλικών καταλυτών λευκοχρύσου κασσιτέρου ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Διάλυμα αιθυλικής γλυκόλης που περιείχε Pt και Sn αναμείχθηκε με άνθρακα και έμεινε στους 120°C για 3 ώρες και αφού το pH του διαλύματος είχε ρυθμιστεί στο 13. Στη συνέχεια το μίγμα οξειδώθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όλοι οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν ως Pt_xSn_y όπου x, y αντιπροσωπεύουν την αναλογία ατόμων Pt/Sn. Η περιεκτικότητα σε λευκόχρυσο είχε καθοριστεί να είναι 20% κ.β. σε όλες τις περιπτώσεις. Τέλος ακολούθησε χαρακτηρισμός των καταλυτών με περίθλαση ακτίνων X για τον προσδιορισμό της πλεγματικής σταθεράς του κάθε καταλύτη. Επιπλέον το μέγεθος των σωματιδίων του κάθε καταλύτη προσδιορίστηκε μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης. Οι διατάξεις μεμβράνης-ηλεκτροδίου (MEAs), των οποίων η κάθοδος ήταν εμπορικός καταλύτης λευκοχρύσου (Pt/C, 20% κ.β Pt) παρασκευάστηκαν πιέζοντας τα ηλεκτρόδια εκατέρωθεν της μεμβράνης Nafion-115 στους 130°C για 90 δευτερόλεπτα. Η μεμβράνη Nafion-115 υπέστη προεπεξεργασία καθώς υποβλήθηκε σε διαδοχικούς βρασμούς με διάλυμα 3-5% H_2O_2 , απιονισμένο νερό, διάλυμα H_2SO_4 συγκέντρωσης 0.5 mol L^{-1} και τέλος με απιονισμένο νερό, μία ώρα για κάθε βήμα. Η μεμβράνη H^+ -Nafion[®]-115 που προέκυψε μετετράπηκε στη μορφή Na^+ -Nafion[®]-115 έπειτα από βρασμό με υδατικό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0.5 mol L^{-1} . Στο τέλος, υποβλήθηκε σε βρασμό με απιονισμένο νερό για μία ώρα [7].

Όλες οι διατάξεις μεμβράνης-ηλεκτροδίων (MEA) που παρασκευάστηκαν στερεώθηκαν μεταξύ των διπολικών δίσκων και τοποθετήθηκαν στην πειραματική διάταξη δοκιμής των κυψελών καυσίμου. Για την διασφάλιση της στεγανότητας της κυψέλης και την αποφυγή διαρροών, οι διατάξεις μεμβράνης - ηλεκτροδίων περιβάλλονταν από φλάντζα πολυεστέρα, η οποία στερεωνόταν μεταξύ των δίσκων. Δύο πλέγματα από άργυρο τοποθετήθηκαν μεταξύ των διπολικών δίσκων και του MEA έτσι ώστε να συλλέγεται το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης, η κάθοδος τροφοδοτούνταν με καθαρό οξυγόνο σε πίεση 2 atm, ενώ η άνοδος με 1 mol L^{-1} μίγματος αιθανόλης νερού. Η διάρκεια λειτουργίας κάθε διάταξης ήταν τουλάχιστον τρεις μέρες. Την πρώτη μέρα, η κυψέλη τροφοδοτούταν με απιονισμένο νερό στους 75°C για τουλάχιστον 4 ώρες, έτσι ώστε

να ενυδατωθεί πλήρως η μεμβράνη και να απομακρυνθούν πιθανές ακαθαρσίες από την άνοδο. Στη συνέχεια ακολουθούσε η τροφοδοσία του καυσίμου. Τα δεδομένα για την κατασκευή των διαγραμμάτων λειτουργίας της κυψέλης, δυναμικού - πυκνότητας ρεύματος (V-I) καταγράφονταν τη δεύτερη μέρα λειτουργίας.

4.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός

4.4.1 Συσχέτιση της ατομικής ακτίνας και του ποσοστού του δεύτερου μετάλλου με την πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου

Η μέση τιμή των σωματιδίων του καταλύτη και η πλεγματική σταθερά των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές μετρήσεις, προσδιορίστηκαν από μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης. Οι τιμές που προέκυψαν παρουσιάζονται στον [Πίνακα 4-1](#) [7-9, 21].

Πίνακας 4-1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των διάφορων καταλυτών που εξετάστηκαν

Καταλύτης	Μέση τιμή μεγέθους σωματιδίων (nm)		Πλεγματική Σταθερά (Å)	Ατομική ακτίνα (Å)	
	TEM	XRD		Sn Content (%)	
Pt/C	2.7	2.6	3.9156	-	
Pt ₁ Ru ₁ /C	1.9	1.8	3.8830	1.34	
Pt ₁ Pd ₁ /C	3.0	2.8	3.9064	1.37	
Pt ₁ W ₁ /C	3.4	3.2	3.9223	1.39	
Pt ₁ Sn ₁ /C	2.3	2.1	3.9873	1.405	50
Pt ₂ Sn ₁ /C	3.0	2.6	3.9562	-	33
Pt ₃ Sn ₁ /C	2.2	1.9	3.9530	-	25
Pt ₃ Sn ₂ /C	2.2	1.9	3.9735	-	40
Pt ₄ Sn ₁ /C	2.3	1.9	3.9383	-	20

Είναι γνωστό πως ο Pt θεωρείται το πιο ενεργό μέταλλο ως προς την ηλεκτροξειδωση της αιθανόλης. Παρόλα αυτά δηλητηριάζεται εύκολα όταν χρησιμοποιείται μόνος του και όχι σε συνδυασμό με κάποιο άλλο μέταλλο. Για να αυξηθεί η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του Pt διάφοροι διμεταλλικοί καταλύτες παρασκευάστηκαν και εξετάστηκαν σε λειτουργία κυψέλης καυσίμου. Στο [Σχήμα 4-1](#), παρουσιάζεται η επίδραση του δεύτερου μετάλλου, στην πλεγματική σταθερά του Pt. Βρέθηκε ότι η πλεγματική σταθερά του Pt αυξάνεται με την αύξηση της ατομικής ακτίνας του δεύτερου μετάλλου.

Σχήμα 4-1: Η επίδραση της ατομικής ακτίνας του δεύτερου μετάλλου και του ποσοστού του κασσίτερου (Sn) στην πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου (Pt).

Οι υψηλότερες τιμές της πλεγματικής σταθεράς ανάμεσα στους καταλύτες που εξετάστηκαν καταγράφηκαν όταν ο Pt αναμείχθηκε με τον κασσίτερο. Επιπλέον η πλεγματική σταθερά του Pt αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε κασσίτερο στους διμεταλλικούς καταλύτες PtSn/C.

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή του κεφαλαίου οι καταλύτες PtSn κατέχουν την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μονοξείδιο του άνθρακα CO που δηλητηριάζει το λευκόχρυσο, δεν προσροφάται από τον Sn [7]. Συνεπώς, τα επιφανειακά κέντρα του κασσίτερου είναι συνεχώς ελεύθερα ώστε να προσροφούν υδροξύλια, καθώς πληθώρα υδροξυλίων βοηθάει στην περαιτέρω οξείδωση του CO σε CO₂. Επιπλέον, τα υδροξύλια προτιμούν να προσροφηθούν στον Sn και όχι στα ενεργά κέντρα του Pt επιτρέποντας στον Sn να διευκολύνει την περαιτέρω οξείδωση του χημειοροφημένου CO σε CO₂. Ο μηχανισμός που περιγράφηκε παραπάνω είναι γνωστός ως διδραστικός (*bifunctional*) μηχανισμός και αιτιολογεί τη θετική επίδραση του δεύτερου μετάλλου (Sn) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

Στο Σχήμα 4-2 απεικονίζεται η πυκνότητα ρεύματος που αποδίδει η κυψέλη καυσίμου για σταθερή τιμή δυναμικού 0.5V και θερμοκρασία λειτουργίας 90°C όταν χρησιμοποιούνται τέσσερις διαφορετικοί διμεταλλικοί καταλύτες. Επιπρόσθετα, η πυκνότητα ρεύματος συσχετίζεται με την ατομική ακτίνα του δεύτερου μετάλλου.

Σχήμα 4-2: Πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης για σταθερή τιμή δυναμικού - συσχέτιση πυκνότητας ρεύματος με την ατομική ακτίνα του δεύτερου μετάλλου.

Όπως παρατηρείται από τη σύγκριση των καταλυτών, η υψηλότερη τιμή της πυκνότητας ρεύματος επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιείται ως ανοδικός καταλύτης ο διμεταλλικός λευκόχρυσος – κασσίτερος με ατομική αναλογία 1:1, Pt₁Sn₁/C, ενώ η χαμηλότερη στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ο λευκόχρυσος με βολφράμιο PtW/C, επίσης με ατομική αναλογία 1:1 [8, 13, 20, 21]. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα αποδεικνύεται ότι ο διμεταλλικός καταλύτης λευκόχρυσου κασσίτερου Pt₁Sn₁/C κατέχει την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης στο θερμοκρασιακό εύρος της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκε ένα εύρος καταλυτών Pt_xSn_y/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους λευκόχρυσου - κασσίτερου, χαρακτηρίστηκαν και εξετάστηκαν σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης με σκοπό να συσχετιστούν τα δομικά χαρακτηριστικά τους με την οξείδωση της αιθανόλης και τη συνολική απόδοση της κυψέλης.

4.4.2 Πειραματικές μετρήσεις λειτουργίας μιας DEPEMFC με διαφορετικούς ανοδικούς καταλύτες

Στο Σχήμα 4-3 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος (V-I) και πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος (P-I) που αποδίδει η κυψέλη, όταν χρησιμοποιούνται διαφορετικοί ανοδικοί καταλύτες. Όπως προκύπτει από τις πειραματικές μετρήσεις, όταν χρησιμοποιούνται οι διμεταλλικοί καταλύτες Pt₂Sn₁/C και Pt₃Sn₂/C στην άνοδο, επιτυγχάνονται

υψηλότερες πυκνότητες ισχύος σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τους υπόλοιπους ανοδικούς καταλύτες.

Σχήμα 4-3: Σύγκριση της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου με χρήση διάφορων διμεταλλικών καταλυτών στους 90°C, 75°C και 60°C. Συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης 1.0 mol L⁻¹, συνολική παροχή 1.0 ml min⁻¹ [7, 29].

Επιπλέον, στην περίπτωση που στην άνοδο χρησιμοποιείται μόνος του ο λευκόχρυσος παρατηρείται ότι δεν επιτυγχάνονται υψηλές τιμές πυκνότητας ισχύος, ενώ στην περίπτωση προσθήκης ενός δεύτερου μετάλλου υπάρχει αισθητή βελτίωση στην απόδοση της κυψέλης. Η παραπάνω συμπεριφορά αναμένεται να παρατηρηθεί καθώς ο Pt είναι γνωστό πως δηλητηριάζεται από τα ενδιάμεσα προϊόντα της οξείδωσης της αιθανόλης, όταν χρησιμοποιείται μόνος του. Επιπλέον, ο ρόλος του δεύτερου μετάλλου μετάπτωσης είναι να ενισχύει την ανθεκτικότητά του καταλύτη έναντι της δηλητηρίασης που μπορεί να υποστεί από την ύπαρξη των προσροφημένων ειδών (CO_{ads} , $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$). Αναλυτικότερα, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ο $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$ το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος κυμαίνεται περίπου στα 790 mV, 130 mV υψηλότερο από αυτό που καταγράφεται όταν χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικός καταλύτης ο $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ρόλο του Sn που βοηθάει στην περαιτέρω οξείδωση των προσροφημένων ειδών, καθιστώντας τα ενεργά κέντρα του Pt ξανά ικανά για να προωθήσουν το σπάσιμο του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο μόριο της αιθανόλης. Τέλος, συγκρίνοντας τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου με βάση τον ίδιο πάντα καταλύτη, παρατηρείται βελτίωση της αποδιδόμενης ισχύος με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η βελτίωση αυτή στην απόδοση αποδίδεται στη βελτιωμένη κινητική κυρίως της οξείδωσης της αιθανόλης πάνω στους καταλύτες.

Στο [Σχήμα 4-4](#) παρουσιάζεται η πυκνότητα ισχύος που αποδίδει η κυψέλη καυσίμου σε τρεις πυκνότητες ρεύματος και διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας ως συνάρτηση του ποσοστού του κασσίτερου. Παρατηρείται πως, ανεξάρτητα από την τιμή της πυκνότητας ρεύματος, η πυκνότητα ισχύος αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του κασσίτερου στο διμεταλλικό καταλύτη από 0% - 33% περίπου. Όταν το ποσοστό του κασσίτερου ξεπεράσει το 33% παρατηρείται μείωση της πυκνότητας ισχύος που αποδίδεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα ενεργά κέντρα του Pt καλύπτονται εν μέρει από τον Sn ή τα οξειδία του αυξάνοντας συγχρόνως την εσωτερική αντίσταση του καταλύτη, λόγω της κακής ηλεκτρονικής αγωγιμότητας των οξειδίων του κασσίτερου (Sn_xO_y). Αυξημένη εσωτερική αντίσταση του καταλύτη, συνεπάγεται ταυτόχρονα υψηλότερες ωμικές υπερτάσεις, άρα μειωμένη απόδοση της κυψέλης. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση της απευθείας τροφοδοσίας μεθανόλης σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με ανοδικούς καταλύτες $\text{Pt}_x\text{Ru}_y/\text{C}$ [23].

Σχήμα 4-4: Επίδραση του ποσοστού του κασσίτερου στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος.

Τέλος, όπως διακρίνεται από το σχήμα, η πυκνότητα ισχύος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που αποδίδεται στη θετική επίδραση που έχει η θερμοκρασία στην κινητική των επιτελούμενων αντιδράσεων.

4.4.3 Ατομικό ποσοστό του κασσίτερου και πλεγματική σταθερά του καταλύτη

Το [Σχήμα 4-5](#) απεικονίζει την εξάρτηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος που αποδίδει η κυψέλη από την περιεκτικότητα του διμεταλλικού καταλύτη σε κασσίτερο για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας. Παρατηρείται πως υπάρχει μια βέλτιστη περιοχή όπου η μέγιστη πυκνότητα εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές της. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει αυτή την τάση. Πιο συγκεκριμένα, οι βέλτιστες τιμές της μέγιστης πυκνότητας ισχύος αντιστοιχούν στους καταλύτες Pt₂Sn₁/C και Pt₃Sn₂/C, ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία για την ηλεκτροξείδωση της μεθανόλης σε διμεταλλικό καταλύτη PtRu/C [30]. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι η μείωση της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής του καταλύτη συσχετίζεται με τη μείωση της πλεγματικής σταθεράς του, όπως παρατηρήθηκε από την ανάλυση με XRD του ηλεκτροδίου.

Σχήμα 4-5: Μέγιστη πυκνότητα ισχύος της κυψέλης καυσίμου σε συνάρτηση με το ατομικό ποσοστό του κασσίτερου στον καταλύτη για διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας.

Στο [Σχήμα 4-6](#) παρουσιάζεται η επίδραση της ατομικής ακτίνας του δεύτερου μετάλλου πρόσμιξης τόσο στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αποδίδεται κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου όσο και στην πλεγματική σταθερά του καταλύτη.

Σχήμα 4-6: Μέγιστη πυκνότητα ισχύος της κυψέλης καυσίμου σε σχέση με την ατομική ακτίνα του μετάλλου πρόσμιξης και της πλεγματικής σταθεράς του καταλύτη.

Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αποδίδει η κυψέλη με τη χρήση κάθε διμεταλλικού καταλύτη συσχετίζεται με την ατομική ακτίνα του μετάλλου πρόσμιξης.

Όπως φαίνεται το μέγεθος του μετάλλου πρόσμιξης και επομένως η δομή του διμεταλλικού καταλύτη, έχει σαφώς επίδραση στην καταλυτική ενεργότητά του.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ακόμα μία φορά πως ο ανοδικός καταλύτης είναι η μόνη μεταβλητή του συστήματος, καθώς όλοι οι υπόλοιποι παράγοντες όπως ο καθοδικός καταλύτης, ο ηλεκτρολύτης και η μέθοδος παρασκευής του MEA είναι σε όλες τις περιπτώσεις ίδιοι. Όλοι οι ανοδικοί καταλύτες προετοιμάστηκαν με την ίδια μέθοδο και οι μέσες τιμές του μεγέθους των μορίων τους μετρήθηκαν από 1.9 έως 3.2 nm [7]. Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει πως οι μετρήσεις τάσης – πυκνότητας ρεύματος κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ένα βαθμό για να εξετασθεί η επιρροή των ηλεκτροκαταλυτικών δομικών χαρακτηριστικών του ανοδικού καταλύτη στην οξείδωση της αιθανόλης καθώς και τη συνολική απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

Η τιμή της μέγιστης πυκνότητας ισχύος της κυψέλης καυσίμου και της πλεγματικής σταθεράς του καταλύτη σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε κασσίτερο στον ανοδικό διμεταλλικό καταλύτη παρουσιάζεται στο [Σχήμα 4-7](#).

Σχήμα 4-7: Η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος που αποδίδει η κυψέλη και η πλεγματική σταθερά του καταλύτη συναρτήσει του ατομικού ποσοστού του κασσίτερου.

Τα πειραματικά αποτελέσματα αφορούν τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε θερμοκρασία 90°C με βάση διαφορετικούς ανοδικούς διμεταλλικούς καταλύτες PtSn/C. Από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται πως οι μετρήσεις ακολουθούν

μια γραμμή και μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις περιοχές A, B, Γ. Στην περιοχή A, όπου το ατομικό ποσοστό του Sn αυξάνει από 0% έως 33%, η πυκνότητα ισχύος της κυψέλης αυξάνεται. Με περαιτέρω αύξηση του ποσοστού του Sn 33%-45%, περιοχή B, επιτυγχάνονται οι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ισχύος. Τέλος, όταν το ποσοστό του Sn είναι πάνω από 45%, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που αποδίδεται από την κυψέλη μειώνεται (περιοχή Γ). Επιπλέον, όπως μπορεί να διακρίνει κανείς στο ίδιο σχήμα, η πλεγματική σταθερά του καταλύτη αυξάνει γραμμικά με την αύξηση του ατομικού ποσοστού του Sn. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω και τα αντιφατικά αποτελέσματα στη βιβλιογραφία που αφορούν τη βέλτιστη αναλογία μεταξύ Pt και Sn εξάγεται το συμπέρασμα πως υπάρχει μια βέλτιστη περιοχή για την πλεγματική σταθερά του Pt στην οποία επιτυγχάνονται οι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ισχύος. Μια πιθανή εξήγηση για την παρατηρούμενη συμπεριφορά είναι η ακόλουθη. Η αύξηση της πλεγματικής σταθεράς του καταλύτη, βελτιώνει την προσρόφηση της αιθανόλης ευνοώντας το σπάσιμο του δεσμού C-C. Με τον τρόπο αυτό βελτιώνεται η αξιοποίηση του καυσίμου και η απόδοση της κυψέλης. Μετά από μια κρίσιμη τιμή του ατομικού ποσοστού του Sn, υπάρχει μείωση της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας στον ανοδικό καταλύτη, λόγω της κακής ηλεκτρονικής αγωγιμότητας του οξειδίου του κασσιτέρου, το οποίο επιφέρει αύξηση της εσωτερικής αντίστασης του καταλύτη. Επίσης, η ύπαρξη υψηλού ποσοστού Sn μπορεί να μπλοκάρει μερικώς τα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου παρεμποδίζοντας την προσρόφηση της αιθανόλης, που είναι ένα από τα πιο σημαντικά στάδια για την πραγματοποίηση της οξείδωσης της αιθανόλης, οδηγώντας σε υψηλές τιμές ανοδικής υπέρτασης. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως οι διμεταλλικοί καταλύτες Pt_xSn_y που έχουν την ίδια περιεκτικότητα κασσίτερου, αλλά διαφορετική δομή (π.χ. πλεγματική σταθερά καταλύτη) παρουσιάζουν διαφορετική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης. Γίνεται προφανώς κατανοητό πως το ποσοστό του Sn δεν είναι η μόνη παράμετρος που επηρεάζει την ενεργότητα των διμεταλλικών καταλυτών και επομένως ο ρόλος της πλεγματικής σταθεράς του καταλύτη πρέπει να εξεταστεί περαιτέρω [13, 31].

4.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο, μελετήθηκε ο ρόλος των δομικών και ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών διάφορων διμεταλλικών καταλυτών με βάση το λευκόχρυσο, που χρησιμοποιούνται στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας

τροφοδοσία αιθανόλης. Ο λευκόχρυσος αναμιγνύεται με ένα δεύτερο μέταλλο με σκοπό να βελτιωθεί η συνολική απόδοση της κυψέλης. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν διμεταλλικοί καταλύτες λευκοχρύσου-κασσίτερου, λευκοχρύσου-ρουθηνίου, λευκοχρύσου-βολφραμίου και λευκοχρύσου-παλλαδίου με ατομική αναλογία 1:1. Από τις χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της κυψέλης με τη χρήση των καταλυτών βρέθηκε πως η βέλτιστη απόδοση επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιείται ο διμεταλλικός PtSn/C. Με βάση την παραπάνω μέτρηση, παρασκευάστηκαν διάφοροι διμεταλλικοί καταλύτες λευκοχρύσου-κασσίτερου με διαφορετικές ατομικές αναλογίες (Pt_xSn_y/C). Στόχος ήταν: i) να μελετηθεί η επίδραση αυτής της αναλογίας στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου και ii) να βρεθεί το βέλτιστο ποσοστό ανάμιξης μεταξύ των δύο συστατικών. Από τις πειραματικές μετρήσεις βρέθηκε πως οι καταλύτες Pt₂Sn₁/C και Pt₃Sn₂/C αποτελούν τις βέλτιστες επιλογές, όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε θερμοκρασίες από 60 °C έως 90°C. Επιπλέον βρέθηκε πως το ποσοστό μεταξύ των δύο μετάλλων επηρεάζει την πλεγματική σταθερά του καταλύτη αλλά και την πυκνότητα ισχύος που αποδίδει η κυψέλη. Επίσης, παρατηρήθηκε πως υπάρχει ένα μέγιστο μεταξύ της πυκνότητας ισχύος και της αντίστοιχης τιμής της πλεγματικής σταθεράς του Pt στους καταλύτες Pt_xSn_y/C. Έτσι, φαίνεται να υπάρχει μία βέλτιστη τιμή της πλεγματικής σταθεράς του Pt στην οποία εμφανίζεται η μεγαλύτερη τιμή της πυκνότητας ισχύος που αποδίδει η κυψέλη. Αξίζει να σημειωθεί πως η τιμή της πλεγματικής σταθεράς του Pt που ευνοεί την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης, οδηγώντας σε υψηλότερες πυκνότητες ισχύος, κυμαίνεται από 3.954 Å έως 3.99 Å.

4.6 Βιβλιογραφία

- [1] A. Arico, P. Creti, P. Antonucci, J. Cho, H. Kim and V. Antonucci, "Optimization of operating parameters of a direct methanol fuel cell and physico-chemical investigation of catalyst-electrolyte interface", *Electrochimica Acta*, 43 (1998), pp. 3719-3729.
- [2] F. Colmati, E. Antolini, E. Gonzalez, "Pt-Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid", *Electrochimica Acta*, 50 (2005), pp. 5496-5503.
- [3] J. Cruickshank and K. Scott, "The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 70 (1998), pp. 40-47.
- [4] L. Jiang, G. Sun, X. Zhao, Z. Zhou, S. Yan, S. Tang, G. Wang, B. Zhou and Q. Xin, "Preparation of supported PtRu/C electrocatalyst for direct methanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, 50 (2005), pp. 2371-2376.
- [5] S. Song, W. Zhou, Z. Zhou, L. Jiang, G. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005), pp. 995-1001.
- [6] T. Iwasita and E. Pastor, "A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum", *Electrochimica Acta*, 39 (1994), pp. 531-537.
- [7] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003), pp. 273-285.
- [8] W. Zhou, W. Li, S. Song, Z. Zhou, L. Jiang, G. Sun, Q. Xin, K. Pouliantis, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 131 (2004), pp. 217-223.
- [9] W. Zhou, B. Zhou, W. Li, Z. Zhou, S. Song, G. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula and P. Tsiakaras, "Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts", *Journal of Power Sources*, 126 (2004), pp. 16-22.
- [10] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J. Leger, "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes", *Journal of Power Sources*, 158 (2006), pp. 18-24.

- [11] H. Wang, Z. Jusys, R. Behm, "Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts: A quantitative DEMS study", *Journal of Power Sources*, 154 (2006), pp. 351-359.
- [12] G. Camara, R. de Lima, T. Iwasita, "Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition", *Electrochemistry Communications*, 6 (2004), pp. 812-815.
- [13] F. Colmati, E. Antolini, E. Gonzalez, "Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment", *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007), pp. 106-115.
- [14] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou and Q. Xin, "Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell", *Catalysis Today*, 93-95 (2004), pp. 665-670.
- [15] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E. Belgsir, C. Lamy, "On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563 (2004), pp. 81-89.
- [16] A. Oliveira Neto, M. Giz, J. Perez, E. Ticianelli and E. Gonzalez, "The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon", *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002), pp. A272-A279.
- [17] S. Tanaka, M. Umeda, H. Ojima, Y. Usui, O. Kimura and I. Uchida, "Preparation and evaluation of a multi-component catalyst by using a co-sputtering system for anodic oxidation of ethanol", *Journal of Power Sources*, 152 (2005), pp. 34-39.
- [18] E. Spinace, M. Linardi, A. Neto, "Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts", *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), pp. 365-369.
- [19] Z. Wei, S. Wang, B. Yi, J. Liu, L. Chen, W. Zhou, W. Li and Q. Xin, "Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 106 (2002), pp. 364-369.
- [20] C. Lamy, S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau, J. Leger, "Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, 49 (2004), pp. 3901-3908.

- [21] W. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, K. Poulitanitis and P. Tsiakaras, "Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Solid State Ionics*, 175 (2004), pp. 797-803.
- [22] Z. Liu, X. Ling, X. Su, J. Lee and L. Gan, "Preparation and characterization of Pt/C and PtRu/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 149 (2005), pp. 1-7.
- [23] I. Park, B. Choi, D. Jung, Y. Sung, "Preparation and characterization of successively deposited Pt/Ru bimetallic electrocatalysts for the methanol oxidation", *Electrochimica Acta*, 52 (2006), pp. 1683-1687.
- [24] W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and applications*, Vol. 1-4, England, John Wiley press Inc., 2003.
- [25] Z. Wang, G. Yin, J. Zhang, Y. Sun and P. Shi, "Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt-Ru-Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 160 (2006), pp. 37-43.
- [26] F. Colmati, E. Antolini, E. Gonzalez, "Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts", *Journal of Power Sources*, 157 (2006), pp. 98-103.
- [27] S. Song and P. Tsiakaras, "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006), pp. 187-193.
- [28] F. Hu, C. Chen, Z. Wang, G. Wei, P. Shen, "Mechanistic study of ethanol oxidation on Pd-NiO/C electrocatalyst", *Electrochimica Acta*, 52 (2006), pp. 1087-1091.
- [29] W. Zhou, S. Song, W. Li, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, 140 (2005), pp. 50-58.
- [30] W. Chrzanowski and A. Wieckowski, "Surface structure effects in platinum / ruthenium methanol oxidation electrocatalysis", *Langmuir*, 14 (1998), pp. 1967-1970.
- [31] P. Tsiakaras, "PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 107-112.

Κεφάλαιο 5

Μελέτη της ενεργότητας διμεταλλικών καταλυτών λευκόχρυσου - κασσίτερου (PtSn/C) ως προς την οξείδωση της αιθανόλης σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης

S. Song, J. Liu, G. Andreadis, Y. Wang and P. Tsiakaras, "PtSn Activity Investigation towards Ethanol Electrooxidation in Direct Ethanol Fuel Cells", submitted to Applied Catalysis B: Environmental, December 2009.

5.1 Περίληψη

Στο Κεφάλαιο 5 εξετάζεται η ενεργότητα μιας σειράς διμεταλλικών καταλυτών λευκόχρυσου (Pt) - κασσίτερου (Sn) ως προς την οξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος, σε ένα εύρος θερμοκρασιών (30 °C - 90°C) με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε μια σειρά διμεταλλικών καταλυτών Pt_xSn_y/C με ατομική αναλογία (x,y = 2:1, 3:2, 1:1) με τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν είχαν μικρό μέγεθος σωματιδίων (~ 3 nm) και επιτεύχθηκε πολύ καλή διασπορά των σωματιδίων πάνω στο φορέα. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε με χρήση τεχνικών XRD και TEM. Στην περίπτωση της ηλεκτροξείδωσης της αιθανόλης, βρέθηκε πως η προσθήκη του Sn βελτιώνει την οξειδωτική ικανότητα του Pt. Παρόλα αυτά η βελτίωση της οξειδωτικής ικανότητας εξαρτάται από τη θερμοκρασία αλλά και το ποσοστό του Sn. Οι διμεταλλικοί καταλύτες που περιέχουν μικρό ποσοστό Sn παρουσιάζουν υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με τους καταλύτες που περιέχουν υψηλότερο ποσοστό Sn. Οι τελευταίοι βρέθηκε όμως ότι υπερτερούν σε απόδοση σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Όσον αφορά στην ηλεκτροξείδωση της ακεταλδεΐδης, βρέθηκε ότι σε όλο το εύρος των εξεταζόμενων θερμοκρασιών ο καταλύτης Pt_1Sn_1/C παρουσιάζει την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα. Τέλος, κατά την ηλεκτροξείδωση του οξικού οξέος καταγράφηκαν πολύ μικρές τιμές ρεύματος. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι ο Sn δεν συνεισφέρει ουσιαστικά στη διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα και δεν μπορεί να βοηθήσει στην περαιτέρω οξείδωση του οξικού οξέος σε προϊόντα με ένα άτομο άνθρακα (C_1 species).

5.2 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DEPEMFCs) έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η αιθανόλη [1, 2]. Την τελευταία δεκαετία έχουν

παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία τόσο πειραματικές εργασίες [3-10] όσο και θεωρητικές [11-15] σχετικά με την απευθείας τροφοδοσία της αιθανόλης σε κυψέλες καυσίμου αυτού του τύπου. Το κυριότερο θέμα με το οποίο πραγματεύονται οι εργασίες είναι η εύρεση ενός καταλύτη ο οποίος να οξειδώνει την αιθανόλη και ταυτόχρονα να μην δηλητηριάζεται από τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης. Είναι γνωστό ότι ο Pt αποτελεί το πιο ενεργό υλικό ως προς την προσρόφηση και την ενεργοποίηση της αιθανόλης. Όταν όμως χρησιμοποιείται μόνος του ως ανοδικός καταλύτης δηλητηριάζεται από τα ενδιάμεσα προϊόντα της οξείδωσης. Για το λόγο αυτό, η έρευνα έχει στραφεί στην ενίσχυση του Pt με δεύτερο ή και τρίτο μέταλλο, όπως ο κασσίτερος Sn [7, 16-28], το ρουθίνιο Ru [4, 29, 30], το αντιμόνιο Sb [31], το ρόδιο Rh [32], ο μόλυβδος Pb [33], η δημήτρια Ce [34], το τιτάνιο Ti [35, 36], το νικέλιο Ni [37-39], ο φώσφορος P [40], το μολυβδένιο Mo [41], και το βολφράμιο W [9, 10, 42]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι καταλύτες PtSn/C παρουσιάζουν την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα ως προς την αιθανόλη. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που έχει καταγραφεί στις DEPEMFCs όταν χρησιμοποιούνται οι καταλύτες κυμαίνεται μεταξύ 70-100 mW cm⁻² [10, 43]. Παρόλα αυτά, η τιμή της μέγιστης πυκνότητας ισχύος εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους όπως: i) η μέθοδος παρασκευής των καταλυτών και των διατάξεων ηλεκτροδίων-ηλεκτρολύτη (MEA), ii) το φορτίο του Pt στους καταλύτες, iii) η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης, iv) η μερική πίεση του οξυγόνου στην κάθοδο, v) το υλικό του συλλέκτη ρεύματος κτλ.

Τα κύρια προϊόντα της οξείδωσης της αιθανόλης σε μια DEPEMFC είναι η ακεταλδεΐδη, το οξικό οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα, το προϊόν της πλήρους οξείδωσης που συναντάται σε πολύ μικρές ποσότητες [6, 7, 43, 44]. Η μη επίτευξη της πλήρους οξείδωσης της αιθανόλης υποδηλώνει ότι ο συντελεστής αξιοποίησης του καυσίμου (utilization factor) είναι μικρός και συνεπάγεται μείωση της απόδοσης των διατάξεων. Η ενδεδειγμένη λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος είναι η ανάπτυξη νέων ηλεκτροκαταλυτών με υψηλή καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης παρουσιάζοντας ταυτόχρονα υψηλή εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή του CO₂.

Παρόλο που οι καταλύτες PtSn/C είναι η βέλτιστη επιλογή για την οξείδωση της

αιθανόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες, η διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο μόριο της αιθανόλης δεν ευνοείται πάνω σε αυτούς. Συνεπώς τα κύρια προϊόντα της οξείδωσης είναι το οξικό οξύ και η ακεταλδεΐδη [12, 19-23, 26, 27, 45]. Προκειμένου να ερευνηθεί η επίδραση του Sn στην αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας του Pt και να σχεδιαστούν νέοι αποδοτικότεροι καταλύτες, πρέπει να μελετηθεί η ενεργότητά τους τόσο ως προς την οξείδωση της αιθανόλης όσο και προς την ακεταλδεΐδη και το οξικό οξύ. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκε μια σειρά διμεταλλικών καταλυτών Pt_xSn_y/C με τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα (pulse microwave assisted polyol synthesis method). Οι φυσικοχημικοί χαρακτηρισμοί των παρασκευασθέντων καταλυτών έγιναν με χρήση των τεχνικών της περίθλασης ακτίνων X (XRD) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Η ενεργότητα των καταλυτών ως προς την οξείδωση της αιθανόλης (C_2H_5OH), της ακεταλδεΐδης (CH_3CHO), και του οξικού οξέος (CH_3COOH) αξιολογήθηκε μέσα από μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας (cyclic voltammetry) σε όξινο περιβάλλον. Τέλος, γνωρίζοντας ότι η ενεργότητα ενός καταλύτη ως προς οποιαδήποτε αντίδραση επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 30 °C έως 80°C, που αποτελεί και το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας μιας DEPEMFC.

5.3 Πειραματικό μέρος

5.3.1 Προετοιμασία των καταλυτών

Η παρασκευή των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα. Για τις ανάγκες των πειραματικών μετρήσεων παρασκευάστηκαν καταλύτες με μόνο συστατικό το λευκόχρυσο σε φορέα άνθρακα (Pt/C) αλλά και διμεταλλικοί καταλύτες λευκόχρυσου-κασσίτερου σε φορέα άνθρακα (Pt_xSn_y/C). Τα σύμβολα x,y υποδηλώνουν την ατομική αναλογία ανάμεσα στα συστατικά (Pt και Sn) των διμεταλλικών καταλυτών. Το φορτίο του Pt σε όλους τους καταλύτες ήταν 40 wt %.

Πιο αναλυτικά, η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των

καταλυτών ήταν η ακόλουθη [46, 47]. Κατάλληλα ποσά από τις πρόδρομες ουσίες $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ αναμίχθηκαν με αιθυλική γλυκόλη σε ένα γυάλινο δοχείο σε λουτρό υπερήχων και στη συνέχεια άνθρακας XC-72 R (της εταιρείας Cabot) προστέθηκε στο μίγμα. Η τιμή του pH του διαλύματος που δημιουργήθηκε ρυθμίστηκε ίση με 10 με τη σταδιακή προσθήκη διαλύματος $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH/EG}$. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίστηκε μια καλά διεσπαρμένη πάστα η οποία ανακατεύτηκε με υπερήχους για 30 λεπτά. Έπειτα, η πάστα θερμάνθηκε με παλμικά μικροκύματα, τα οποία στέλνονταν με ρυθμό 5sec, ενώ η διακοπή ανάμεσά τους ήταν επίσης 5sec. Στη συνέχεια το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε ίσο με 5. Τέλος, το τελικό στερεό δείγμα φιλτραρίστηκε, ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και υπέστη ξήρανση στους 80°C σε φούρνο κενού για 10 ώρες.

5.3.2 Χαρακτηρισμός καταλυτών

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X ελήφθησαν με χρήση περιθλασίμετρου D/Max-III A (Rigaku Co., Japan) εξοπλισμένου με λάμπα Cu και φίλτρο Ni (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία K_α του Cu, $\lambda=1.54056 \text{ nm}$). Η λάμπα λειτουργούσε στα 40 kV και 40 mA. Οι μικρογραφίες των δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*) ελήφθησαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου JEOL JEM-2010 (HR).

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν με τον ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL 5000. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (*saturated calomel electrode - SCE*), ενώ ως βοηθητικό, ηλεκτρόδιο Pt. Ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα διαμέτρου 0.5cm χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα του καταλύτη. Το λεπτό στρώμα του καταλύτη, το οποίο αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας, παρασκευάστηκε ως εξής. Μίγμα αποτελούμενο από 5.0 mg καταλύτη, 1.8 mL αιθανόλης και 0.2 mL διαλύματος Nafion (5 wt.% της εταιρείας DuPont), αναδεύτηκε με υπερήχους για 15 min προκειμένου να σχηματιστεί μια καλά διεσπαρμένη πάστα. Η καταλυτική πάστα στη συνέχεια τοποθετήθηκε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και υπέστη ξήρανση, σχηματίζοντας το λεπτό φιλμ του καταλύτη.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν αρχικά σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) και τα αποτελέσματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως αποτελέσματα αναφοράς (blank experiment). Στη συνέχεια για τον προσδιορισμό της ενεργότητας του εκάστοτε καταλύτη ως προς την αντίδραση οξείδωσης της αιθανόλης, στο υδατικό διάλυμα θεικού οξέος ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) προστέθηκε αιθανόλη 1.0 mol L^{-1} . Ομοίως, για τον προσδιορισμό της ενεργότητας των καταλυτών ως προς την οξείδωση της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα θεικού οξέος που περιείχαν 0.5 mol L^{-1} ακεταλδεΐδης και 0.5 mol L^{-1} οξικού οξέος αντίστοιχα. Πριν από την επιτέλεση κάθε πειράματος, το διάλυμα που χρησιμοποιούταν ως ηλεκτρολύτης κάθε φορά καθαριζόταν με άζωτο υψηλής καθαρότητας για περίπου 30 λεπτά ώστε να απομακρυνθούν πιθανές ποσότητες οξυγόνου που είχαν διαλυθεί σε αυτό.

5.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός

5.4.1 Φυσικό-χημικός χαρακτηρισμός

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών λευκοχρύσου και των διμεταλλικών καταλυτών λευκοχρύσου κασσίτερου απεικονίζονται στο [Σχήμα 5-1](#). Η κορυφή περίθλασης που παρατηρείται σε όλα τα XRD φάσματα των καταλυτών στις $20\text{-}25^\circ$, αποδίδεται στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) της εξαγωνικής δομής του Vulcan XC-72 άνθρακα. Οι κορυφές περίθλασης που φαίνονται στις 39° , 46° , 68° και 81° αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111), (200), (220) και (311) του λευκόχρυσου, τα οποία είναι χαρακτηριστικά της FCC δομής του. Δεν παρατηρείται καμία άλλη κορυφή περίθλασης στα δείγματα των καταλυτών, υποδηλώνοντας το γεγονός πως όλοι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες των μετρήσεων έχουν την δομή κρυστάλλου (FCC). Οι μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων όλων των καταλυτών υπολογίστηκαν από τη σχέση του Scherrer βάσει του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (220) [\[48\]](#) και παρουσιάζονται στον [Πίνακα 5-1](#). Επιπλέον, από τη σύγκριση των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X, είναι ευδιάκριτο ότι η προσθήκη του κασσίτερου στο λευκόχρυσο μεταθέτει το κρυσταλλογραφικό

επίπεδο (200) σε χαμηλότερη θέση. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με άλλα πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [27].

Σχήμα 5-1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 5-1: Μέση τιμή μεγέθους σωματιδίων των καταλυτών

Καταλύτης	Μέση τιμή μεγέθους σωματιδίων (nm)
Pt/C	3.1
Pt ₁ Sn ₁ /C	3.1
Pt ₂ Sn ₁ /C	3.1
Pt ₃ Sn ₂ /C	3.3

Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στο [Σχήμα 5-2](#). Από τις τέσσερις αναλύσεις TEM μπορεί να διακρίνει κανείς ότι τα σωματίδια των μετάλλων είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα πάνω στον φορέα άνθρακα.

Σχήμα 5-2: Αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης των καταλυτών (TEM images). (a) Pt₁Sn₁/C, (b) Pt₂Sn₁/C, (c) Pt₃Sn₂/C, and (d) Pt/C.

5.4.2 Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί

Είναι γνωστό ότι η απόδοση μιας DEPEMFC εξαρτάται από το πόσο αποδοτική είναι η οξείδωση της αιθανόλης στον ανοδικό καταλύτη, αλλά και ποια είναι τα προϊόντα που παράγονται από την αντίδραση. Με βάση τη βιβλιογραφία τα προϊόντα της οξείδωσης σε καταλύτες με βάση το λευκόχρυσο είναι η ακεταλδεΐδη, το οξικό οξύ και το CO₂ [6, 43-45]. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, είναι σημαντικό να προσδιοριστεί η θερμοδυναμική μετατροπή της αιθανόλης προς τα τρία προϊόντα, αλλά και η θερμοδυναμική μετατροπή της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των DEPEMFC (30°C-100°C). Οι πιθανές έξι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC παρουσιάζονται παρακάτω, ενώ οι θερμοδυναμική μετατροπή κάθε αντίδρασης απεικονίζεται στο [Σχήμα 5-3](#).

Σχήμα 5-3: Υπολογισμός της θερμοδυναμικής μετατροπής (a) της αιθανόλης, (b) της ακεταλδεΐδης και (c) του οξικού οξέος στο θερμοκρασιακό εύρος 273-373K.

Όπως φαίνεται στο [Σχήμα 5-3 \(a\)](#) η θερμοδυναμική μετατροπή της αιθανόλης προς CO_2 και νερό (πλήρης οξείδωση), είναι 13% στους 373 K. Αντίστοιχα η θερμοδυναμική μετατροπή της αιθανόλης σε οξικό οξύ (CH_3COOH) είναι περίπου 25% στους 373K, ενώ στην ίδια θερμοκρασία η θερμοδυναμική μετατροπή της αιθανόλης σε ακεταλδεΐδη (CH_3CHO) είναι μικρότερη του 4%. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός του οξικού οξέος ευνοείται έναντι της ακεταλδεΐδης.

Στο Σχήμα 5-3 (b) και 5-3 (c) παρουσιάζεται η θερμοδυναμική μετατροπή της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος σύμφωνα με τις αντιδράσεις (5-4, 5-5 και 5-6). Με βάση τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς συμπεραίνεται ότι η μετατροπή της ακεταλδεΐδης προς οξικό οξύ ευνοείται θερμοδυναμικά σε σύγκριση με αυτή προς CO₂. Τέλος, η θερμοδυναμική μετατροπή του οξικού οξέος προς CO₂ υπολογίστηκε ίση με 16% στους 373K.

Με βάση όμως τα πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχουν αρκετοί κινητικοί περιορισμοί που πρέπει να ξεπεραστούν, ώστε να προσεγγιστούν οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές προβλέψεις. Για το λόγο αυτό στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος πάνω σε καταλύτες Pt/C και Pt_xSn_y/C και τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται παρακάτω.

5.4.3 Ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης

Στο Σχήμα 5-4 απεικονίζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης στους καταλύτες Pt/C, Pt₂Sn₁/C, Pt₃Sn₂/C, Pt₁Sn₁/C. Για την αποφυγή της οξείδωσης του Sn σε υψηλά δυναμικά, το μέγιστο δυναμικό ήταν 0.78 V, ενώ το δυναμικό σάρωσης ήταν 50 mV s⁻¹. Στο εξεταζόμενο εύρος δυναμικών παρατηρούνται 2 διαφορετικές τιμές της μέγιστης πυκνότητας ρεύματος. Η μία καταγράφεται κατά τη θετική σάρωση (ή σάρωση προς τα μπροστά – forward scan), ενώ η άλλη κατά την αντίστροφη σάρωση (reverse scan). Συγκρίνοντας τις μέγιστες πυκνότητες ρεύματος ανάμεσα στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται ότι κατά την αντίστροφη σάρωση επιτυγχάνονται υψηλότερες τιμές σε όλους τους καταλύτες, κυρίως στις χαμηλές θερμοκρασίες. Στον καταλύτη Pt/C όμως παρατηρείται πως σε υψηλά δυναμικά οι πυκνότητες ρεύματος κατά την αντίστροφη σάρωση είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες κατά τη θετική σάρωση. Με αύξηση του ποσοστού του Sn, η διαφορά ανάμεσα στις τιμές του ρεύματος ελαττώνεται ή ακόμα και εξαφανίζεται όπως στην περίπτωση του καταλύτη Pt₁Sn₁/C (80°C).

Σχήμα 5-4: Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για την οξείδωση της αιθανόλης σε καταλύτες a) Pt/C, b) Pt₂Sn₁/C, c) Pt₃Sn₂/C και d) Pt₁Sn₁/C σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄, παρουσία 1.0 mol L⁻¹ C₂H₅OH. Ο ρυθμός σάρωσης είναι 50 mV s⁻¹.

Είναι γνωστό πως κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων η οξείδωση της αιθανόλης στον καταλύτη γίνεται δύο φορές, μια κατά τη θετική σάρωση και μία κατά την αντίστροφη [49]. Συνεπώς, από τη σύγκριση των ρευμάτων κατά τη θετική και κατά την αντίστροφη σάρωση, γίνεται φανερό ότι σε υψηλά δυναμικά και υψηλές θερμοκρασίες, η παρουσία του Sn ενισχύει την ενεργότητα του καταλύτη. Ο ρόλος του Sn είναι να βοηθάει την απομάκρυνση των προσροφημένων ειδών άνθρακα (C_{ads}) από τα ενεργά κέντρα του Pt. Με τον τρόπο αυτό τα ενεργά κέντρα απελευθερώνονται και μπορούν να προωθήσουν περαιτέρω την οξείδωση της αιθανόλης.

Στο Σχήμα 5-5 συνοψίζονται οι μέγιστες τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος που καταγράφηκαν σε όλους τους καταλύτες κατά τη διάρκεια της θετικής σάρωσης. Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 5-5 (a), η προσθήκη του Sn στο Pt ενισχύει δραστικά την ενεργότητά του καταλύτη ως προς την οξείδωση της αιθανόλης. Η θετική επίδραση του Sn είναι πιο εμφανής με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει την ικανότητα του Sn να απομακρύνει τα προσροφημένα είδη άνθρακα από τα ενεργά κέντρα του Pt, βελτιώνοντας έτσι την ενεργότητα του καταλύτη [50].

Σχήμα 5-5: Σύγκριση (a) της επίδρασης της θερμοκρασίας και του ποσοστού του κασσίτερου στη μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος οξείδωσης της αιθανόλης σε διαφορετικούς καταλύτες και (b) ο λόγος του μέγιστου ρεύματος οξείδωσης ($I_{PtSn/C}/I_{Pt/C}$) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Για την καλύτερη κατανόηση του βοηθητικού ρόλου του Sn στη βελτίωση της ενεργότητας των καταλυτών ως προς την οξείδωση της αιθανόλης, στο Σχήμα 5-5 (b) παρουσιάζεται η προσαύξηση του λόγου των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος, ρ , που υπολογίζονται από την εξ. 5-7,

$$\rho = \frac{I_{PtSn/C}}{I_{Pt/C}} \quad [5-7]$$

Είναι φανερό πως η προσθήκη του Sn ενισχύει σε όλες τις περιπτώσεις την οξειδωτική ενεργότητα των διμεταλλικών καταλυτών περίπου κατά 300%- 400%. Με μια προσεκτική ματιά μπορεί να εξαχθεί ότι οι καταλύτες με υψηλό ποσοστό Sn (Pt_1Sn_1/C) παρουσιάζουν υψηλότερη ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ στη θερμοκρασία των 80°C οι καταλύτες με μικρό ποσοστό Sn (Pt_2Sn_1/C) υπερτερούν. Η διαφορά αυτή αιτιολογείται ως εξής. Σε υψηλές θερμοκρασίες το ρυθμορυθμιστικό βήμα για την πραγματοποίηση της οξείδωσης της αιθανόλης είναι η προσρόφησή της στα ενεργά κέντρα του Pt [50]. Στην περίπτωση που το ποσοστό του Sn στον καταλύτη είναι υψηλό, το ποσοστό του Pt είναι μειωμένο, άρα υπάρχουν λιγότερα ενεργά κέντρα πάνω στα οποία μπορεί να προσροφηθεί η αιθανόλη. Επιπλέον, το υψηλό ποσοστό Sn μπορεί να οδηγήσει μερικώς σε κάλυψη των ενεργών κέντρων του Pt, δυσχεραίνοντας περαιτέρω την προσρόφηση της αιθανόλης και μειώνοντας ταυτόχρονα την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη.

5.4.4 Ηλεκτροοξείδωση της ακεταλδεΐδης

Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, είναι γνωστό ότι η ακεταλδεΐδη είναι ένα από τα κύρια προϊόντα που προκύπτουν κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC [45]. Κατά την οξείδωση ενός μορίου αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη εκλύονται δύο ηλεκτρόνια. Λαμβάνοντας υπόψη την φαρανταϊκή απόδοση της κυψέλης, είναι κρίσιμο να εξαχθούν και τα δώδεκα ηλεκτρόνια από το μόριο της αιθανόλης, κάτι που συμβαίνει μόνο κατά την πλήρη οξείδωσή της. Συνεπώς, είναι

απαραίτητο να διερευνηθεί η ενεργότητα των διμεταλλικών καταλυτών Pt_xSn_y/C ως προς την οξείδωση της ακεταλδεΐδης και να εξαχθούν συμπεράσματα για το μηχανισμό της αντίδρασης.

Έτσι, στο Σχήμα 5-6 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για την οξείδωση της ακεταλδεΐδης σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ παρουσία $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CHO}$ πάνω στους καταλύτες Pt_xSn_y/C και Pt/C . Όπως παρατηρείται, σε υψηλά δυναμικά, οι πυκνότητες ρεύματος κατά την αντίστροφη σάρωση είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες κατά τη θετική σάρωση. Η διαφορά αποδίδεται στην ισχυρή προσρόφηση της ακεταλδεΐδης στα ενεργά κέντρα του Pt.

Σχήμα 5-6: Διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας για την οξείδωση της ακεταλδεΐδης σε καταλύτες a) Pt/C , b) Pt_2Sn_1/C , c) Pt_3Sn_2/C και d) Pt_1Sn_1/C σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, παρουσία $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CHO}$. Ο ρυθμός σάρωσης είναι 50 mV s^{-1} .

Εξαιτίας της ισχυρής προσρόφησης δηλητηριάζονται τα ενεργά κέντρα του Pt και δεν μπορεί να προωθήσουν περαιτέρω τη διάσπαση του δεσμού άνθρακα – άνθρακα. Επιπλέον, παρεμποδίζεται σχεδόν ολοκληρωτικά η προσρόφηση του υδρογόνου πάνω στα ενεργά κέντρα του Pt [51].

Για την καλύτερη κατανόηση του βοηθητικού ρόλου του Sn στη βελτίωση της ενεργότητας των καταλυτών ως προς την οξείδωση της ακεταλδεϋδης, στο [Σχήμα 5-7](#) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μέγιστες πυκνότητες ρεύματος που καταγράφηκαν στους καταλύτες.

Σχήμα 5-7: Σύγκριση της επίδρασης της θερμοκρασίας και του ποσοστού του κασσίτερου στη μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος οξείδωσης της ακεταλδεϋδης σε διαφορετικούς καταλύτες.

Παρατηρείται πως η προσθήκη του Sn βελτιώνει την καταλυτική ενεργότητα του Pt ως προς την οξείδωση της ακεταλδεΐδης. Προφανώς όμως η επίδραση του Sn καθορίζεται από το ποσοστό το οποίο περιέχεται στο διμεταλλικό καταλύτη, όπως φαίνεται στο [Σχήμα 5-7\(b\)](#). Έτσι, στους καταλύτες Pt₃Sn₂/C και Pt₂Sn₁/C η προσαύξηση των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος, ρ , είναι περίπου 2, ενώ στον καταλύτη Pt₁Sn₁/C, η προσαύξηση είναι μεταξύ 3 και 5. Επίσης στην περίπτωση του Pt₁Sn₁/C η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που καταγράφηκε είναι σχεδόν διπλάσια από αυτές που καταγράφηκαν στους καταλύτες Pt₃Sn₂/C και Pt₂Sn₁/C.

Με βάση πειραματικές εργασίες κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC εκλύεται ακεταλδεΐδη και αν η συγκέντρωσή της είναι αυξημένη, η απόδοση της κυψέλης μειώνεται [\[52\]](#). Στην περίπτωση αυτή η χρήση του καταλύτη Pt₁Sn₁/C ως ανοδικού, μπορεί να βοηθήσει στην αποφυγή συσσώρευσης ποσοτήτων της και να επιδράσει θετικά στην απόδοση της κυψέλης.

5.4.5 Ηλεκτροοξείδωση του οξικού οξέος

Τα προϊόντα της οξείδωσης του οξικού οξέος είναι οργανικές ενώσεις με ένα άτομο άνθρακα (C₁ species). Είναι προφανές πως για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο απαιτείται η διάσπαση του δεσμού άνθρακα (C-C). Η διάσπαση αυτή αποτελεί το κύριο στάδιο για την πραγματοποίηση της ολικής οξείδωσης της αιθανόλης και της αξιοποίησης των δώδεκα ηλεκτρονίων που περιέχονται στο μόριο της. Συνεπώς, προκειμένου να κατανοηθεί ο ρόλος του Sn στην οξείδωση του οξικού οξέος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος (0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄) παρουσία 0.5 mol L⁻¹ CH₃COOH στους εξεταζόμενους καταλύτες σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Για λόγους σύγκρισης, έγιναν μετρήσεις στο υδατικό διάλυμα θεικού οξέος και χρησιμοποιήθηκαν ως μετρήσεις αναφοράς (blank experiment).

Στο [Σχήμα 5-8](#) παρουσιάζονται τα συγκριτικά κυκλικά βολταμμογραφήματα που προκύπτουν κατά την οξείδωση του οξικού οξέος και οι αντίστοιχες μετρήσεις αναφοράς σε θερμοκρασίες από 30°C έως 80°C. Στους Pt_xSn_y/C καταγράφονται

μικρές τιμές ρεύματος, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στον Pt/C. Οι τιμές του ρεύματος είναι λίγο μεγαλύτερες σε υψηλότερες θερμοκρασίες και αυξάνονται με την αύξηση του ποσοστού του Sn. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι ο Sn βοηθάει ελάχιστα τη διάσπαση του δεσμού άνθρακα και δεν μπορεί ουσιαστικά να προωθήσει την περαιτέρω οξείδωση του οξικού οξέος σε προϊόντα με ένα άτομο άνθρακα. Η διαπίστωση αυτή επαληθεύεται από τη σύγκριση των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος που καταγράφονται κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος και παρουσιάζονται σε παρακάτω σχήμα.

Σχήμα 5-8: Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για την οξείδωση του οξικού οξέος σε καταλύτες α) Pt/C, β) Pt₂Sn₁/C, γ) Pt₃Sn₂/C και δ) Pt₁Sn₁/C σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄, παρουσία 0.5 mol L⁻¹ CH₃COOH. Ο ρυθμός σάρωσης είναι 50 mV s⁻¹.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με άλλες ερευνητικές εργασίες της βιβλιογραφίας [51-53]. Αξίζει να σημειωθεί πως σε χαμηλή θερμοκρασία (30°C) κατά την οξείδωση του οξικού οξέος στον Pt/C, [Σχήμα 5-8\(a\)](#), παρατηρείται πως η προσρόφηση και η εκρόφηση του υδρογόνου παρεμποδίζονται από την παρουσία του οξικού οξέος. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως το οξικό οξύ προσροφάται ισχυρά πάνω στα ενεργά κέντρα του Pt, παρεμποδίζοντας τις ταυτόχρονες διεργασίες της προσρόφησης και της εκρόφησης του υδρογόνου.

5.4.6 Μελέτη του ρόλου του Sn στην ενεργότητα των καταλυτών

Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που καταγράφεται κατά την οξείδωση μιας ένωσης πάνω σε ένα καταλύτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ποιοτικό μέτρο της ενεργότητας του καταλύτη για τη συγκεκριμένη αντίδραση. Για το λόγο αυτό στο [Σχήμα 5-9\(a\)](#) παρουσιάζεται η σύγκριση των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος που καταγράφηκαν κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεϋδης και του οξικού οξέος πάνω στους εξεταζόμενους καταλύτες. Παρατηρείται πως η προσθήκη του Sn αυξάνει σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα του Pt ως προς την αντίδραση της αιθανόλης. Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος κατά την οξείδωση της αιθανόλης στους καταλύτες Pt_xSn_y/C βρέθηκε ίση με 100 mA cm⁻², ενώ η αντίστοιχη τιμή στον καταλύτη Pt/C ήταν 25 mA cm⁻².

Στην περίπτωση της ηλεκτροοξείδωσης της ακεταλδεϋδης, η προσθήκη του Sn σε μικρά ποσοστά βελτιώνει ελάχιστα την ενεργότητα του καταλύτη, σε αντίθεση με τον καταλύτη Pt₁Sn₁/C (50% ποσοστό Sn), του οποίου η ενεργότητα είναι περίπου 300% υψηλότερη από τους υπόλοιπους.

Όσον αφορά στο οξικό οξύ, οι μέγιστες πυκνότητες ρεύματος που καταγράφηκαν στους καταλύτες Pt_xSn_y/C ήταν μεταξύ 0.7-1.5 mA cm⁻², 2-3 φορές υψηλότερες από αυτή του Pt (0.4 mA cm⁻²). Παρόλα αυτά, οι πολύ χαμηλές τιμές του ρεύματος σε σύγκριση με αυτές που προέκυψαν κατά την οξείδωση της αιθανόλης και της ακεταλδεϋδης καταδεικνύουν ότι ο Sn δεν μπορεί να συνεισφέρει ουσιαστικά στην διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα και την περαιτέρω οξείδωση του οξικού οξέος.

Σχήμα 5-9: Σύγκριση: α) των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος, β) των πυκνοτήτων ρεύματος στα 0.5V και γ) των πυκνοτήτων ρευμάτων στα 0.3V, κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος στους εξεταζόμενους καταλύτες.

Για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης του δυναμικού στην ενεργότητα των καταλυτών, στο [Σχήμα 5-9\(b\)](#) και [5-9\(c\)](#) απεικονίζονται οι πυκνότητες ρεύματος στα 0.5V και 0.3V. Όπως παρατηρείται, η θετική επίδραση του Sn στην ηλεκτροοξείδωση της κάθε ένωσης είναι εμφανής και σε χαμηλότερα δυναμικά, παρόλο που οι τιμές των ρευμάτων είναι μικρότερες. Πιο αναλυτικά, η προσθήκη του Sn στον Pt επιφέρει αύξηση του ρυθμού της οξείδωσης της αιθανόλης. Το ίδιο συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί και στην περίπτωση της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος. Παρόλα αυτά οι τιμές του ρεύματος που προέκυψαν κατά την ηλεκτροοξείδωση του τελευταίου ήταν πολύ μικρές, καταδεικνύοντας ότι η παρουσία του Sn δεν μπορεί να συνεισφέρει ουσιαστικά στη διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα.

Με βάση τα όσα παρουσιάζονται, αλλά και την ανάλυση των προϊόντων κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC [1, 3, 6] μπορεί να εξαχθεί ότι: α) Το ρεύμα που καταγράφεται κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης προέρχεται από την οξείδωσή της προς ακεταλδεΐδη, οξικό οξύ και CO₂. β) Το ρεύμα που καταγράφεται κατά την ηλεκτροοξείδωση της ακεταλδεΐδης προέρχεται από την οξείδωσή της προς οξικό οξύ και CO₂, γ) ενώ το αντίστοιχο ρεύμα κατά την ηλεκτροοξείδωση του οξικού οξέος, οφείλεται στην οξείδωσή του προς CO₂. Λαμβάνοντας υπόψη επίσης την επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, μπορεί να γίνει μια ποιοτική προσέγγιση της κατανομής των ρευμάτων οξείδωσής της προς τα τρία προϊόντα με βάση τις σχέσεις:

$$P_{I_{CH_3CHO}} = I_{CH_3CHO} / (I_{CH_3CHO} + I_{CH_3COOH} + I_{CO_2}) \quad [5-7]$$

$$P_{I_{CH_3COOH}} = I_{CH_3COOH} / (I_{CH_3CHO} + I_{CH_3COOH} + I_{CO_2}) \quad [5-8]$$

$$P_{I_{CO_2}} = I_{CO_2} / (I_{CH_3CHO} + I_{CH_3COOH} + I_{CO_2}) \quad [5-9]$$

Σχήμα 5-10: Επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στην κατανομή των ρευμάτων που καταγράφονται κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης προς CH₃CHO, CH₃COOH, CO₂.

Έτσι, στο [Σχήμα 5-10](#) απεικονίζεται η επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στο προφίλ των ρευμάτων οξείδωσης της αιθανόλης ως προς τα τρία προϊόντα. Παρατηρείται ότι στους καταλύτες Pt_xSn_y/C αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού (0.5V-0.75V) οδηγεί σε μείωση του ρεύματος που αντιστοιχεί στην οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεϋδη. Ταυτόχρονα όμως, η αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού οδηγεί σε αύξηση του ρεύματος που αντιστοιχεί στην οξείδωση της αιθανόλης προς οξικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα. Η ποιοτική προσέγγιση που παρουσιάζεται είναι σε συμφωνία με όσα έχουν παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης σε ηλεκτρόδιο Pt σε όξινο περιβάλλον [\[54\]](#).

5.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα των διμεταλλικών καταλυτών Pt_xSn_y/C , ως προς την οξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεϋδης και του οξικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν καταλύτες με διαφορετική ατομική αναλογία Pt, Sn χρησιμοποιώντας τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα. Οι καταλύτες είχαν μικρό μέγεθος σωματιδίων (~3nm) και επιτεύχθηκε καλή διασπορά τους στο φορέα άνθρακα. Με βάση τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα: i) Στην περίπτωση της ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης, βρέθηκε πως η προσθήκη του Sn βελτιώνει την οξειδωτική ικανότητα του Pt ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας, αλλά και με το ποσοστό του Sn. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι καταλύτες με χαμηλή περιεκτικότητα Sn έχουν υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με τους καταλύτες που περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά Sn. Οι τελευταίοι όμως υπερτερούν σε απόδοση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. ii) Όσον αφορά στην ακεταλδεϋδη, ο καταλύτης Pt_1Sn_1/C παρουσιάζει την υψηλότερη οξειδωτική ικανότητα έναντι των υπολοίπων σε όλες τις θερμοκρασίες. iii) Τέλος, όσον αφορά στην περίπτωση της ηλεκτροοξείδωσης του οξικού οξέος, καταγράφηκαν χαμηλές τιμές ρεύματος, καταδεικνύοντας ότι η ύπαρξη του Sn δεν μπορεί ουσιαστικά να προωθήσει την περαιτέρω οξείδωση του οξικού οξέος σε προϊόντα με ένα άτομο άνθρακα.

5.6 Βιβλιογραφία

- [1] S. Song and P. Tsiakaras, "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006), pp. 187-193.
- [2] S. Song, V. Maragou and P. Tsiakaras, "How far are direct alcohol fuel cells from our energy future?", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 4 (2007), pp. 203-209.
- [3] E. Antolini, "Catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 1-12.
- [4] E. Antolini, F. Colmati and E. Gonzalez, "Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts", *Electrochemistry Communications*, 9 (2007), pp. 398-404.
- [5] B. Beden, M. Morin, F. Hahn and C. Lamy, "'In situ' analysis by infrared reflectance spectroscopy of the adsorbed species resulting from the electrosorption of ethanol on platinum in acid medium", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 229 (1987), pp. 353-366.
- [6] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau and J.-M. Leger, "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)", *Journal of Power Sources*, 105 (2002), pp. 283-296.
- [7] C. Lamy, S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau and J. Leger, "Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, 49 (2004), pp. 3901-3908.
- [8] D. Liguras, D. Kondarides and X. Verykios, "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003), pp. 345-354.
- [9] P. Tsiakaras, "PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 107-112.
- [10] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003), pp. 273-285.
- [11] G. Andreadis and P. Tsiakaras, "Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation", *Chemical Engineering Science*, 61 (2006), pp. 7497-7508.
- [12] G. Andreadis, A. Podias and P. Tsiakaras, "The effect of the parasitic current on the Direct Ethanol PEM Fuel Cell Operation", *Journal of Power Sources*, 181 (2008), pp. 214-227.
- [13] G.M. Andreadis, A.K.M. Podias and P.E. Tsiakaras, "A model-based parametric analysis of a direct ethanol polymer electrolyte membrane fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, 194 (2009), pp. 397-407.
- [14] I. Sarris, P. Tsiakaras, S. Song and N. Vlachos, "A three-dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis", *Solid State Ionics*, 177

- (2006), pp. 2133-2138.
- [15] S. Song, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Exergy analysis of an ethanol fuelled proton exchange membrane (PEM) fuel cell system for automobile applications", *Journal of Power Sources*, 145 (2005), pp. 502-514.
- [16] E. Antolini, F. Colmati and E. Gonzalez, "Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO₂ and (PtSnPd)alloy/SnO₂ catalysts with a fixed Pt/SnO₂ atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics", *Journal of Power Sources*, 193 (2009), pp. 555-561.
- [17] F. Colmati, E. Antolini and E. Gonzalez, "Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment", *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007), pp. 106-115.
- [18] Y. Guo, Y. Zheng and M. Huang, "Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, 53 (2008), pp. 3102-3108.
- [19] L. Jiang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou and Q. Xin, "Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation", *Electrochimica Acta*, 50 (2005), pp. 5384-5389.
- [20] L. Jiang, G. Sun, S. Wang, G. Wang, Q. Xin, Z. Zhou and B. Zhou, "Electrode catalysts behavior during direct ethanol fuel cell life-time test", *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), pp. 663-668.
- [21] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou and Q. Xin, "Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell", *Catalysis Today*, 93-95 (2004), pp. 665-670.
- [22] L. Jiang, H. Zang, G. Sun and Q. Xin, "Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells", *Chinese Journal of Catalysis*, 27 (2006), pp. 15-19.
- [23] H. Li, G. Sun, L. Cao, L. Jiang and Q. Xin, "Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), pp. 6622-6629.
- [24] D. Lycke and E. Gyenge, "Electrochemically assisted organosol method for Pt-Sn nanoparticle synthesis and in situ deposition on graphite felt support: Extended reaction zone anodes for direct ethanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), pp. 4287-4298.
- [25] F. Simoes, D. Anjos, F. Vigier, J. Leger, F. Hahn, C. Coutanceau, E. Gonzalez, G. Filho, A. Andrade, P. Olivi, and K. Kokoh, "Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation", *Journal of Power Sources*, 167 (2007), pp. 1-10.
- [26] X. Zhao, W. Li, L. Jiang, W. Zhou, Q. Xin, B. Yi and G. Sun, "Multi-wall carbon nanotube supported Pt-Sn nanoparticles as an anode catalyst for the direct ethanol fuel cell", *Carbon*, 42 (2004), pp. 3263-3265.
- [27] W. Zhou, S. Song, W. Li, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, 140 (2005), pp. 50-58.
- [28] M. Zhu, G. Sun and Q. Xin, "Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the

- catalytic behavior for ethanol electro-oxidation", *Electrochimica Acta*, 54 (2009), pp. 1511-1518.
- [29] Z. Liu, X. Ling, X. Su, J. Lee and L. Gan, "Preparation and characterization of Pt/C and PtRu/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 149 (2005), pp. 1-7.
- [30] W. Zhou, W. Li, Z. Zhou, S. Song, Z. Wei, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, "Preparation and characterization of anode catalysts PtRu/C for direct methanol fuel cells", *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 24 (2003), pp. 858-862.
- [31] K. Lee, I. Park, Y. Cho, D. Jung, N. Jung, H. Park and Y. Sung, "Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells", *Journal of Catalysis*, 258 (2008), pp. 143-152.
- [32] K. Bergamaski, E. Gonzalez and F. Nart, "Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts", *Electrochimica Acta*, 53 (2008), pp. 4396-4406.
- [33] H. Suffredini, G. Salazar-Banda and L. Avaca, "Enhanced ethanol oxidation on PbOx-containing electrode materials for fuel cell applications", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 355-362.
- [34] A. Neto, L. Farias, R. Dias, M. Brandalise, M. Linardi and E. Spinace, "Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO₂-C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process", *Electrochemistry Communications*, 10 (2008), pp. 1315-1317.
- [35] H. Song, X. Qiu, F. Li, W. Zhu and L. Chen, "Ethanol electro-oxidation on catalysts with TiO₂ coated carbon nanotubes as support", *Electrochemistry Communications*, 9 (2007), pp. 1416-1421.
- [36] H. Song, X. Qiu, X. Li, F. Li, W. Zhu and L. Chen, "TiO₂ nanotubes promoting Pt/C catalysts for ethanol electro-oxidation in acidic media", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 50-54.
- [37] E. Ribadeneira and B. Hoyos, "Evaluation of Pt-Ru-Ni and Pt-Sn-Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 180 (2008), pp. 238-242.
- [38] E. Spinace, M. Linardi and A. Neto, "Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts", *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), pp. 365-369.
- [39] Z. Wang, G. Yin, J. Zhang, Y. Sun and P. Shi, "Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt-Ru-Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 160 (2006), pp. 37-43.
- [40] X. Xue, J. Ge, T. Tian, C. Liu, W. Xing and T. Lu, "Enhancement of the electrooxidation of ethanol on Pt-Sn-P/C catalysts prepared by chemical deposition process", *Journal of Power Sources*, 172 (2007), pp. 560-569.
- [41] Z. Wang, G. Yin and Y. Lin, "Synthesis and characterization of PtRuMo/C nanoparticle electrocatalyst for direct ethanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 242-250.
- [42] J. Leger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn and C. Lamy, "How bimetallic

- electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol", *Electrochimica Acta*, 50 (2005), pp. 5118-5125.
- [43] Q. Wang, G. Sun, L. Cao, L. Jiang, G. Wang, S. Wang, S. Yang and Q. Xin, "High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalyst layer", *Journal of Power Sources*, 177 (2008), pp. 142-147.
- [44] D. James, D. Bennett, G. Li, A. Ghumman, R. Helleur and P. Pickup, "Online analysis of products from a direct ethanol fuel cell", *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), pp. 1877-1880.
- [45] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy and J. Leger, "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes", *Journal of Power Sources*, 158 (2006), pp. 18-24.
- [46] S. Song, Y. Wang and P. Shen, "Pulse-microwave assisted polyol synthesis of highly dispersed high loading Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 46-49.
- [47] S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras and P. Shen, "Direct alcohol fuel cells: A novel non-platinum and alcohol inert ORR electrocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008), pp. 381-387.
- [48] V. Radmilovic, H. Gasteiger and P. Ross, "Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation", *Journal of Catalysis*, 154 (1995), pp. 98-106.
- [49] M. Wang, J. Chen, Z. Fan, H. Tang, G. Deng, D. He and Y. Kuang, "Ethanol electro-oxidation with Pt and Pt-Ru catalysts supported on carbon nanotubes", *Carbon*, 42 (2004), pp. 3257-3260.
- [50] T. Shubina and M. Koper, "Quantum-chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces", *Electrochimica Acta*, 47 (2002), pp. 3621-3628.
- [51] G. Wu, R. Swaidan and G. Cui, "Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn/C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process", *Journal of Power Sources*, 172 (2007), pp. 180-188.
- [52] K. Taneda and Y. Yamazaki, "Study of direct type ethanol fuel cells: Analysis of anode products and effect of acetaldehyde", *Electrochimica Acta*, 52 (2006), pp. 1627-1631.
- [53] G. Sine, D. Smida, M. Limat, G. Foti and C. Comninellis, "Microemulsion synthesized Pt/Ru/Sn nanoparticles on BDD for alcohol electro-oxidation", *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007), pp. B170-B174.
- [54] H. Hitmi, E. Belgsir, J. Leger, C. Lamy and R. Lezna, "A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium", *Electrochimica Acta*, 39 (1994), pp. 407-415.

Κεφάλαιο 6

Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης: Επίδραση του ρεύματος λειτουργίας και της θερμοκρασίας στη μετατροπή του καυσίμου και την εκλεκτικότητα των προϊόντων

G. Andreadis, V. Stergiopoulos, S. Song and P. Tsiakaras, "Direct Ethanol Fuel Cells: The effect of the cell current and operation temperature on the products selectivity and ethanol conversion", submitted to Applied Catalysis B: Environmental, December 2009.

6.1 Περίληψη

Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται η συνεχής ανάλυση των προϊόντων (on-line product analysis) που παράγονται κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DE-PEMFC). Πιο συγκεκριμένα μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης στην μετατροπή της αιθανόλης, την εκλεκτικότητα των προϊόντων, αλλά και την απόδοση της αντίδρασης ως προς κάθε προϊόν ξεχωριστά. Η ανάλυση των προϊόντων πραγματοποιείται σε ένα κατάλληλα διαμορφωμένο σύστημα ανάλυσης το οποίο περιλαμβάνει αέριο χρωματογράφο, φασματογράφο μάζας και αναλυτές αερίων. Η διάταξη ηλεκτροδίων - μεμβράνης (MEA) που χρησιμοποιείται στις μετρήσεις είναι η ακόλουθη: α) ανοδικός διμεταλλικός καταλύτης λευκόχρυσου - ρουθηνίου σε φορέα άνθρακα (PtRu/C) με φορτίο $2.0 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, b) καθοδικός καταλύτης λευκόχρυσου (Pt/C) με φορτίο $2.0 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ και c) ηλεκτρολύτης πολυμερική μεμβράνη Nafion 115. Για τη μελέτη της οξείδωσης της αιθανόλης πραγματοποιείται μια σειρά ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο θερμοκρασιακό εύρος 60°C έως 90°C , ενώ η κυψέλη λειτουργεί σε τέσσερα διαφορετικά ρεύματα, από 20mA έως 120 mA. Βρέθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το δυναμικό έναρξης της οξείδωσης της αιθανόλης (onset potential) στον καταλύτη. Από την καταγραφή του δυναμικού λειτουργίας της κυψέλης σε σταθερό ρεύμα, παρατηρείται μικρή μεταβολή του σε συνάρτηση με την πάροδο του χρόνου. Με τον τρόπο αυτό πιστοποιείται η χημική σταθερότητα του ηλεκτροδίου αλλά και το γεγονός ότι η ανάλυση των προϊόντων γίνεται σε όσο το δυνατόν πιο σταθεροποιημένες συνθήκες λειτουργίας. Όσον αφορά στην μετατροπή της αιθανόλης, βρέθηκε ότι αύξηση του ρεύματος και αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνουν την μετατροπή. Ενδεικτικά, η μέγιστη μετατροπή που επιτεύχθηκε ήταν 4.6%, όταν η θερμοκρασία της κυψέλης ήταν 90°C και το ρεύμα λειτουργίας ήταν 120 mA. Τα προϊόντα που προέκυψαν κατά την οξείδωση της αιθανόλης πάνω στον ανοδικό καταλύτη είναι η ακεταλδεΐδη (CH_3CHO), το οξικό οξύ (CH_3COOH) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Βρέθηκε ότι η εκλεκτικότητα των προϊόντων δεν είναι σταθερή, αλλά εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας. Είναι χαρακτηριστικό ότι ανάλογα με τη θερμοκρασία και το ρεύμα, η εκλεκτικότητα της CH_3CHO κυμαίνεται από 45-70%, η εκλεκτικότητα του CH_3COOH κυμαίνεται από 25-45% ενώ η εκλεκτικότητα του CO_2 κυμαίνεται από 5-

15%. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι, όταν η κυψέλη λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία, η εκλεκτικότητα της CH_3CHO αυξάνεται με την αύξηση του ρεύματος, ενώ αντίθετα η εκλεκτικότητα του CH_3COOH μειώνεται. Όσον αφορά στην απόδοση της οξείδωσης ως προς κάθε προϊόν, βρέθηκε ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και την αύξηση του ρεύματος. Από τα διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν με βάση τους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων συμπεραίνεται ότι ο σχηματισμός της ακεταλδεΐδης ευνοείται σε σύγκριση με αυτούς του οξικού και του διοξειδίου του άνθρακα. Τέλος, με βάση την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίστηκε κατά το σχηματισμό του CO_2 , περίπου 50 kJ mol^{-1} , γίνεται αντιληπτό ότι το σπάσιμο του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο μόριο της αιθανόλης επιτυγχάνεται δύσκολα πάνω στον ανοδικό καταλύτη, PtRu/C.

6.2 Εισαγωγή

Την τελευταία δεκαετία η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στην απευθείας τροφοδοσία της αιθανόλης σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η αιθανόλη ως καύσιμο [1, 2]. Παρόλα αυτά, εξακολουθούν να υπάρχουν ακόμη αρκετά προβλήματα που πρέπει να λυθούν, ώστε οι διατάξεις αυτές να γίνουν αποδοτικότερες. Τα σημαντικότερα ζητήματα που πρέπει να μελετηθούν είναι: i) η μείωση των υψηλών τιμών της ανοδικής υπέρτασης, ii) η μείωση του ρυθμού διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης και iii) η δηλητηρίαση των καθοδικών καταλυτών από την παρασιτική οξείδωση της αιθανόλης που διαπερνά στην κάθοδο.

Ο αριθμός των πειραματικών εργασιών που πραγματεύονται την απευθείας τροφοδοσία της αιθανόλης σε PEMFCs είναι αξιοσημείωτος τα τελευταία χρόνια [1, 2]. Στις εργασίες αυτές μελετάται κυρίως το πρόβλημα της αργής κινητικής της οξείδωσης της αιθανόλης στην άνοδο. Στόχος τους είναι η εύρεση όσο το δυνατόν πιο ενεργών ηλεκτροκαταλυτών για τη βελτίωση της λειτουργίας των DEPEMFCs [3-27]. Για την καλύτερη κατανόηση όμως του ρόλου ενός καταλύτη και του μηχανισμού της αντίδρασης πρέπει να πραγματοποιηθεί μελέτη των προϊόντων που παράγονται κατά την οξείδωση της αιθανόλης πάνω στο συγκεκριμένο καταλύτη.

Στις μέχρι σήμερα δημοσιευμένες εργασίες η μεθοδολογία που ακολουθείται για την ανάλυση των προϊόντων κατά τη λειτουργία μιας DE-PEMFC απεικονίζεται στο Σχήμα 6-1 και περιγράφεται παρακάτω [14, 20]. Η κυψέλη τροφοδοτείται με υδατικό

διάλυμα αιθανόλης ενώ λειτουργεί γαλβανοστατικά ή ποτενσιοστατικά για ορισμένη χρονική διάρκεια. Το μίγμα που εξέρχεται από την άνοδο συλλέγεται σε ένα δοχείο το οποίο ψύχεται σε χαμηλή θερμοκρασία. Από το συλλεγόμενο μίγμα, μπορεί να αναλυθεί το ποσοστό της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας (HPLC). Η χαμηλή θερμοκρασία που πρέπει να διατηρείται το συλλεγόμενο μίγμα είναι απαραίτητη καθώς η ακεταλδεΐδη, προϊόν της αντίδρασης, είναι ιδιαίτερα πτητική και συνεπώς υπάρχει κίνδυνος εξάτμισης.

Σχήμα 6-1: Μεθοδολογία που ακολουθείται για την ανάλυση των προϊόντων κατά τη λειτουργία μιας DE-PEMFC στη βιβλιογραφία.

Επιπλέον, για την καλύτερη ποσοτικοποίηση της ακεταλδεΐδης, το συλλεγόμενο μίγμα στο δοχείο αναδεύεται με άζωτο υψηλής καθαρότητας, συμπαρασύροντας την ακεταλδεΐδη σε ένα δεύτερο δοχείο. Εκεί η ακεταλδεΐδη αντιδρά με περίσσεια 0.45 %κ.β. 2,4 δινιτροφαινυλδραζίνης (dinitrophenylhydrazine-DNPH) που βρίσκεται σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) συγκέντρωσης 2.0 M. Το πορτοκαλί ίζημα που προκύπτει από την αντίδραση διαλύεται σε οξικό αιθυλεστέρα (ethyl acetate) και αναλύεται με τη βοήθεια χρωματογράφου. Η ποσοτικοποίηση του τρίτου προϊόντος, του διοξειδίου του άνθρακα, επιτυγχάνεται ως εξής. Υψηλής καθαρότητας άζωτο τροφοδοτείται στο δοχείο συλλογής των προϊόντων και συμπαρασύρει το αέριο CO₂ οδηγώντας το σε ένα τρίτο δοχείο. Εκεί το CO₂ αντιδρά με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 1.0M σχηματίζοντας ανθρακικά ανιόντα CO₃²⁻. Τα CO₃²⁻ ανιχνεύονται με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας [14]. Προφανώς, η ανάλυση των προϊόντων με βάση την παραπάνω μεθοδολογία είναι μια επίπονη διαδικασία, ενώ υπάρχουν αυξημένες πιθανότητες εμφάνισης πειραματικών σφαλμάτων.

Για το λόγο αυτό στα πλαίσια της διατριβής παρουσιάζεται μια εναλλακτική διαδικασία για την πραγματοποίηση παρόμοιων μετρήσεων. Πιο αναλυτικά, η συνεχής και απευθείας ανάλυση των προϊόντων της ανοδικής αντίδρασης (on-line product analysis) πραγματοποιείται σε μια κατάλληλα διαμορφωμένη πειραματική διάταξη που αποτελείται από ένα αέριο χρωματογράφο (GC), τρεις αναλυτές αερίων και ένα φασματογράφο μάζας (MS). Τα πλεονεκτήματα της προτεινόμενης μεθόδου είναι τα ακόλουθα: i) Δεν υπάρχει συλλογή του μίγματος που εξέρχεται από την άνοδο σε ξεχωριστά δοχεία, αλλά πραγματοποιείται η απευθείας ανάλυση των προϊόντων σε πραγματικό χρόνο λειτουργίας. ii) Η απευθείας ανάλυση βοηθάει στο να εξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά στη συμπεριφορά της αντίδρασης καθώς και στα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της μέτρησης και όχι μόνο στο τέλος αυτής.

6.3 Πειραματική διάταξη

Για τις ανάγκες πραγματοποίησης των πειραματικών μετρήσεων σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε η πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στο [Σχήμα 6-2](#).

Σχήμα 6-2: Πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στις μετρήσεις είναι η εξής. Αρχικά, η διάταξη ηλεκτροδίων - μεμβράνης (MEA) προσαρμόστηκε ανάμεσα στους δύο διπολικούς δίσκους της κυψέλης καυσίμου. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου ήταν διμεταλλικός καταλύτης λευκοχρύσου ρουθηνίου σε φορέα άνθρακα (PtRu/C) με φορτίο $2.0 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, ενώ το ηλεκτρόδιο της καθόδου ήταν καθαρός λευκόχρυσος σε φορέα άνθρακα, (Pt/C) με φορτίο $2.5 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Η μεμβράνη ήταν Nafion-115 της εταιρίας DuPont. Για την αποφυγή πειραματικών σφαλμάτων, η κυψέλη καυσίμου ελεγχόταν κάθε φορά πριν από την έναρξη των μετρήσεων για την αποφυγή διαρροών. Ο έλεγχος γινόταν ως εξής. Τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο γινόταν τροφοδοσία αζώτου γνωστής ογκομετρικής παροχής με τη βοήθεια ψηφιακών ροόμετρων μάζας. Στη συνέχεια η έξοδος της ανόδου και η έξοδος της καθόδου συνδέονταν εναλλάξ με ένα ροόμετρο φυσαλίδας ώστε να μπορεί να μετρηθεί χειροκίνητα η ογκομετρική παροχή του αζώτου που εξερχόταν. Ταυτόχρονα, εξωτερικά του σημείου προσαρμογής του MEA, γινόταν οπτικός έλεγχος για διαρροές με τη χρήση σαπουνόνερου. Μετά την ολοκλήρωση του ελέγχου, γινόταν η τροφοδοσία του υδατικού διαλύματος της αιθανόλης με τη χρήση της ψηφιακής αντλίας (*dual-syringe pump: model KDS*). Η συγκέντρωσή της αιθανόλης καθόλη τη διάρκεια των μετρήσεων ήταν 1.0 mol L^{-1} και η ογκομετρική παροχή τροφοδοσίας της ήταν 0.5 ml min^{-1} .

Το υδατικό διάλυμα αιθανόλης προθερμαινόταν με τη βοήθεια θερμαντικών ταινιών πριν εισέλθει στην κυψέλη. Η προθέρμανση γινόταν σε θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης (30°C έως 90°C), ενώ τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος λειτουργούσαν σε ατμοσφαιρική πίεση. Η ογκομετρική παροχή του οξειδωτικού (O_2 υψηλής καθαρότητας) ρυθμιζόταν μέσω των ψηφιακών ροόμετρων μάζας. Το οξυγόνο περνούσε μέσα από κορεστές που περιείχαν απιονισμένο νερό και λειτουργούσαν σε θερμοκρασία ίση με αυτήν της κυψέλης. Με τον τρόπο αυτό γινόταν η ενυδάτωση του οξυγόνου για την αποφυγή της ξήρανσης της μεμβράνης, κάτι το οποίο θα οδηγούσε σε καταστροφή του MEA.

Για την πραγματοποίηση της ανάλυσης των προϊόντων η κυψέλη έπρεπε να λειτουργήσει σε συγκεκριμένο ρεύμα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για την διεξαγωγή των συγκεκριμένων μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL-5000. Με τη βοήθεια του AMEL έγιναν οι απαραίτητες ηλεκτροχημικές μετρήσεις, όπως η γαλβανοστατική λειτουργία της κυψέλης και οι μετρήσεις γραμμικής σάρωσης. Τα προϊόντα που παράγονταν κατά την οξείδωση της αιθανόλης στην άνοδο, οδηγούνταν σε ένα ανοξείδωτο δοχείο που λειτουργούσε

σταθερά σε υψηλή θερμοκρασία (~ 200°C). Ο ρόλος της ύπαρξης του δοχείου ήταν να επιτυγχάνεται η αλλαγή φάσης του μίγματος που περιείχε τα προϊόντα (από υγρά σε αέρια). Η χωρητικότητά του ήταν 900ml, ενώ η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του, είχε προσδιοριστεί έπειτα από σειρά μετρήσεων, ώστε να αποφεύγεται πιθανή μετατροπή της αιθανόλης. Η μετατροπή του υγρού μίγματος σε αέριο ήταν απαραίτητη λόγω της φύσης του συστήματος ανάλυσης. Η ανάλυση των προϊόντων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αέριου χρωματογράφου, ενώ στη σειρά υπήρχε συνδεδεμένος φασματογράφος μάζας, αλλά και αναλυτές αερίων. Επιπλέον, κατά το στήσιμο της πειραματικής διάταξης, προβλέφθηκε η δυνατότητα ανάλυσης και της γραμμής της εξόδου στην κάθοδο. Για το λόγο αυτό τόσο η έξοδος της ανόδου όσο και αυτή της καθόδου οδηγούνταν σε μια τετράοδη ανοξειδωτή βαλβίδα που λειτουργούσε περίπου στους 140°C. Η θερμοκρασία λειτουργίας της επιλέχθηκε με βάση τους θερμοκρασιακούς περιορισμούς που έθετε ο κατασκευαστής. Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι όλες οι γραμμές της πειραματικής διάταξης ήταν από ανοξειδωτο χάλυβα, θερμαίνονταν μέσω θερμαντικών ταινιών σε θερμοκρασία περίπου 140°C και είχαν εξωτερική διάμετρο 1/8 της ίντσας.

Ολοκληρώνοντας με την περιγραφή της πειραματικής διάταξης ακολουθούν οι σχέσεις με βάση τις οποίες έγινε η επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση των προϊόντων.

Ο υπολογισμός της μετατροπής της αιθανόλης X_{EtOH} (ethanol conversion) υπολογίζεται από την εξίσωση (6-1):

$$X_{EtOH} = \frac{(0.5 \times CO_2 + CH_3CHO + CH_3COOH) \times \dot{V}_{out}}{(EtOH_{in} - EtOH_{cross}) \times \dot{V}_{in}} \times 100 \quad [6-1]$$

$EtOH_{in}$, η συγκέντρωση της αιθανόλης στην άνοδο, $EtOH_{cross}$, η συγκέντρωση της αιθανόλης που διαπερνά την μεμβράνη λόγω φαινομένου crossover, CO_2 , CH_3CHO και CH_3COOH οι συγκεντρώσεις των προϊόντων που εκλύονται στην άνοδο και $\dot{V}_{out}$, $\dot{V}_{in}$ οι ογκομετρικές παροχές στην είσοδο και την έξοδο της κυψέλης.

Η εκλεκτικότητα (selectivity) κάθε προϊόντος υπολογίστηκε ως εξής:

$$S_{CH_3CHO} = \frac{(CH_3CHO) \times \dot{V}_{out}}{(0.5 \times CO_2 + CH_3CHO + CH_3COOH) \times \dot{V}_{out}} \times 100 \quad [6-2]$$

$$S_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{(\text{CH}_3\text{COOH}) \times \dot{V}_{\text{out}}}{(0.5 \times \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COOH}) \times \dot{V}_{\text{out}}} \times 100 \quad [6-3]$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{(0.5 \times \text{CO}_2) \times \dot{V}_{\text{out}}}{(0.5 \times \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COOH}) \times \dot{V}_{\text{out}}} \times 100 \quad [6-4]$$

Όπου CO_2 , CH_3CHO και CH_3COOH οι συγκεντρώσεις των προϊόντων και $\dot{V}_{\text{out}}$, η ογκομετρική παροχή στην έξοδο της κυψέλης

Η απόδοση της αντίδρασης (yield) ως προς κάθε προϊόν υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Yield}_{\text{CH}_3\text{CHO}} = X_{\text{EtOH}} \times S_{\text{CH}_3\text{CHO}} \quad [6-5]$$

$$\text{Yield}_{\text{CH}_3\text{COOH}} = X_{\text{EtOH}} \times S_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad [6-6]$$

$$\text{Yield}_{\text{CO}_2} = X_{\text{EtOH}} \times S_{\text{CO}_2} \quad [6-7]$$

Μετά την καταγραφή των σχέσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μετατροπής της αιθανόλης, της εκλεκτικότητας των προϊόντων και της απόδοσης της αντίδρασης, στην επόμενη παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και ο σχολιασμός τους.

6.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός

6.4.1 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις γραμμικής σάρωσης

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια σειρά μετρήσεων γραμμικής σάρωσης (Linear Sweep Voltammetry Measurements) στο θερμοκρασιακό εύρος 30°C - 90°C , για τη μελέτη της οξειδωτικής ικανότητας του καταλύτη PtRu/C. Πιο συγκεκριμένα, η άνοδος της κυψέλης τροφοδοτήθηκε με υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 1.0 mol L^{-1} με ογκομετρική παροχή 0.5 ml min^{-1} . Στην κάθοδο τροφοδοτήθηκε κορεσμένο H_2 υψηλής καθαρότητας με παροχή 50 cc min^{-1} . Ο ρυθμός σάρωσης του δυναμικού ήταν 10 mV s^{-1} . Το εύρος του δυναμικού σάρωσης ήταν από -0.1 V έως 0.6 V . Η επιλογή του συγκεκριμένου εύρους έγινε με σκοπό την αποφυγή της

καταστροφής του ηλεκτροδίου. Είναι γνωστό ότι σε υψηλά δυναμικά, κοντά στα 0.8V, μπορεί να οξειδωθεί ο Pt. Όπως φαίνεται στο [Σχήμα 6-3](#), η τιμή του δυναμικού έναρξης της οξείδωσης της αιθανόλης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μείωση αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνει την κινητική της οξείδωσης, μειώνοντας την υπέρταση ενεργοποίησης. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης που προκύπτει από τις τιμές του δυναμικού έναρξης της οξείδωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας υπολογίστηκε περίπου $9.525 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Σχήμα 6-3: Μετρήσεις γραμμικής σάρωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Αξίζει να σημειωθεί πως σε χαμηλές τιμές δυναμικού (0 V~0.1 V) παρατηρούνται ικανοποιητικές τιμές ρεύματος (0.12 A–0.20 A), γεγονός που υποδηλώνει την ικανοποιητική προσρόφιση του παραγόμενου υδρογόνου πάνω στα ενεργά κέντρα του Pt. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας, επιφέρει μείωση του ρεύματος που καταγράφεται στην περιοχή αυτή. Η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να αιτιολογηθεί ως εξής: Με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται η μετατροπή της αιθανόλης, συνεπώς αυξάνεται και το ποσοστό της ακεταλδεΐδης που παράγεται. Υψηλότερη συγκέντρωση ακεταλδεΐδης συνεπάγεται μεγαλύτερη κάλυψη των ενεργών κέντρων του Pt και συνεπώς μείωση των ενεργών κέντρων όπου μπορεί να προσροφηθεί το υδρογόνο που παράγεται [28, 29]. Το συμπέρασμα αυτό είναι σύμφωνο με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των προϊόντων και αφορούν στην μετατροπή της αιθανόλης και στην εκλεκτικότητα των προϊόντων της οξείδωσής της συναρτήσει της θερμοκρασίας.

6.4.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες δυναμικού-ρεύματος και ισχύος-ρεύματος

Η απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου αποτυπώνεται μέσα από τις χαρακτηριστικές καμπύλες δυναμικού-ρεύματος (V-I) και ισχύος-ρεύματος (P-I). Έτσι, στο Σχήμα 6-4, απεικονίζονται τα διαγράμματα V-I και P-I κατά τη λειτουργία της κυψέλης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης. Η συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου ήταν 1.0 mol L^{-1} , ενώ η παροχή του υδατικού διαλύματος ήταν ίση με 0.5 ml min^{-1} σε όλες τις περιπτώσεις. Η ογκομετρική παροχή του οξυγόνου στην κάθοδο ήταν 50 cc min^{-1} .

Σχήμα 6-4: Καμπύλες δυναμικού-ρεύματος και ισχύος ρεύματος κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Από τις μετρήσεις που προέκυψαν είναι φανερή η θετική επίδραση που έχει η αύξηση της θερμοκρασίας στη μείωση των υπερτάσεων ενεργοποίησης κυρίως στα χαμηλά ρεύματα. Η βελτίωση που παρατηρείται στη λειτουργία της κυψέλης αποδίδεται στο γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνει την κινητική των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Αυτό επαληθεύεται μέσα από τις μετρήσεις που παρουσιάζονται παρακάτω και αφορούν κυρίως στην μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Προφανής είναι η επίδραση της θερμοκρασίας και στην οριακή πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας. Ενδεικτικά, η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 30°C αυξάνει την οριακή πυκνότητα ρεύματος περίπου 175%. Στο ένθετο σχήμα απεικονίζεται επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας στην μέγιστη

πυκνότητα ισχύος. Όπως προκύπτει, αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας από τους 60°C στους 90°C, βελτιώνει την αποδιδόμενη ισχύ περίπου 200%. Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη πυκνότητας ισχύος που αποδίδει η κυψέλη αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

6.4.3 Γαλβανοστατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου

Για την πραγματοποίηση της ανάλυσης των προϊόντων ήταν απαραίτητο η κυψέλη να λειτουργήσει σε σταθερά ρεύματα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε να γίνουν μετρήσεις σε τέσσερα ρεύματα και τέσσερις θερμοκρασίες με βάση τα εξής κριτήρια: i) Το δυναμικό της κυψέλης δεν έπρεπε να είναι μικρότερο από 0.1V, για την αποφυγή της οξείδωσης του ανοδικού καταλύτη και ii) οι θερμοκρασίες επιλέχθηκαν με βάση τους περιορισμούς που έθετε η χρήση της μεμβράνης Nafion.

Πιο αναλυτικά, η κυψέλη έπρεπε να λειτουργήσει για μεγάλο χρονικό διάστημα σε σταθερό ρεύμα και θερμοκρασία χωρίς να μεταβάλλεται σημαντικά το δυναμικό λειτουργίας της, ώστε να αποφευχθεί αλλαγή του μηχανισμού της αντίδρασης. Επιπλέον, για την αποφυγή πειραματικών σφαλμάτων το σύστημα έπρεπε να λειτουργεί σε σταθεροποιημένες συνθήκες πριν από την πραγματοποίηση της πρώτης ανάλυσης. Για το λόγο αυτό, γνωρίζοντας πως το απαραίτητο χρονικό διάστημα για να επιτευχθεί ομογενοποίηση των προϊόντων μέσα στις γραμμές που οδηγούν στο σύστημα ανάλυσης ήταν περίπου 10 λεπτά, επιλέχθηκε η πρώτη μέτρηση να λαμβάνεται μετά από μία ώρα λειτουργίας της κυψέλης σε σταθερό ρεύμα. Για τον καλύτερο προσδιορισμό των μετρούμενων ποσοτήτων, πραγματοποιήθηκαν συνολικά έξι περιοδικές αναλύσεις κάθε 25 λεπτά σε κάθε ρεύμα και θερμοκρασία. Ενδεικτικά, ο χρόνος ολοκλήρωσης της κάθε ανάλυσης ήταν 22 λεπτά.

Αρχικά τα αποτελέσματα των γαλβανοστατικών μετρήσεων απεικονίζονται στο [Σχήμα 6-5](#). Το χρονικό διάστημα από $t = 0$ έως $t = 10 \text{ min}$ η κυψέλη λειτουργούσε σταθερά σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Στη συνέχεια με τη βοήθεια του ηλεκτροχημικού σταθμού AMEL 5000, η κυψέλη λειτουργούσε σταθερά στα 20 mA για τρεις ώρες. Η πρώτη ανάλυση των προϊόντων γινόταν μετά από 60 min συνεχόμενης λειτουργίας στο συγκεκριμένο ρεύμα. Το διάστημα της μιας ώρας μέχρι την πρώτη μέτρηση βοηθούσε στο να επιτευχθούν σταθεροποιημένες συνθήκες τόσο στην κυψέλη όσο και στο υπόλοιπο σύστημα.

Σχήμα 6-5: Γαλβανοστατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε 4 διαφορετικά ρεύματα και 4 διαφορετικές θερμοκρασίες.

Με την πάροδο των τριών ωρών σταματούσε η επιβολή του φορτίου και η κυψέλη λειτουργούσε πάλι σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος για δέκα λεπτά. Με το πέρας των δέκα λεπτών επιβαλλόταν στην κυψέλη να λειτουργήσει σταθερά στα 40 mA για τρεις ώρες. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβανόταν μέχρι την ολοκλήρωση όλων των απαραίτητων μετρήσεων.

Όπως προκύπτει από τις μετρήσεις που παρουσιάζονται στο [Σχήμα 6-5](#), η αύξηση της ζήτησης του ηλεκτρικού φορτίου σε σταθερή θερμοκρασία, οδηγεί σε μείωση του δυναμικού λειτουργίας της κυψέλης. Η μείωση είναι αναμενόμενη καθώς αύξηση του ρεύματος, οδηγεί σε αύξηση των υπερτάσεων, (απωλειών δυναμικού). Επιπλέον, από το σχήμα γίνεται αντιληπτή η επίδραση της θερμοκρασίας. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του δυναμικού λειτουργίας. Η συμπεριφορά αυτή αιτιολογείται από το γεγονός ότι η κινητική των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων βελτιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, οδηγώντας σε μείωση των υπερτάσεων ενεργοποίησης (μείωση απωλειών δυναμικού).

Τέλος, όπως προκύπτει από όλες σχεδόν τις μετρήσεις, η μεταβολή του καταγραφόμενου δυναμικού σε σταθερό ρεύμα ήταν αρκετά μικρή (~20-30 mV),

πιστοποιώντας πως δεν υπήρχε μεταβολή του μηχανισμού της αντίδρασης κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Επίσης, το γεγονός ότι η κυψέλη λειτούργησε για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς αξιοσημείωτες μεταβολές δυναμικού είναι ενδεικτικό της χημικής σταθερότητας του ηλεκτροδίου.

Εκτός από την καταγραφή του δυναμικού κατά τη διάρκεια των γαλβανοστατικών μετρήσεων, ταυτόχρονα γινόταν και η καταγραφή της ισχύος που απέδιδε η κυψέλη. Έτσι, στο [Σχήμα 6-6](#) παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου στην ισχύ που αποδίδει η κυψέλη, κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Σχήμα 6-6: Καταγραφή της παραγόμενης ισχύος συναρτήσει του χρόνου σε 4 διαφορετικά ρεύματα και 4 διαφορετικές θερμοκρασίες.

Από το σχήμα παρατηρείται ότι η μέγιστη ισχύς της κυψέλης επιτυγχάνεται στα υψηλότερα ρεύματα στις τρεις υψηλότερες θερμοκρασίες. Στη θερμοκρασία των 60°C , η μέγιστη ισχύς επιτυγχάνεται στην τιμή των 80 mA και όχι στα 120 mA. Επίσης από την καταγραφή της ισχύος γίνεται αντιληπτή η επίδραση του φορτίου (ρεύμα) στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Σε χαμηλά ρεύματα (20 mA και 40 mA) η μεταβολή της ισχύος είναι ανεπαίσθητη, ενώ στα υψηλότερα ρεύματα (80mA και 120 mA) παρατηρείται αυξομείωση. Η αυξομείωση αυτή οφείλεται στην αύξηση του

ρεύματος η οποία οδηγεί σε αύξηση της ισχύος και συνεπάγεται την πραγματοποίηση των αντιδράσεων σε πιο έντονους ρυθμούς, με σκοπό την κάλυψη της ζήτησης σε ρεύμα. Συνοψίζοντας, η επίδραση της θερμοκρασίας στις μετρήσεις είναι εμφανής, καθώς στις υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται πιο σταθερή λειτουργία της κυψέλης, ανεξάρτητα από την τιμή του ρεύματος ή την ισχύ που αποδίδει η κυψέλη.

6.4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος στην ανάλυση των προϊόντων

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος στη μετατροπή της αιθανόλης, στην εκλεκτικότητα των προϊόντων και στην απόδοση της αντίδρασης ως προς κάθε προϊόν.

Στο Σχήμα 6-7 παρουσιάζεται η ταυτόχρονη επίδραση του ρεύματος και της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης. Παρατηρείται ότι, σε σταθερή θερμοκρασία, αύξηση του ρεύματος επιφέρει αύξηση της μετατροπής της αιθανόλης.

Σχήμα 6-7: Μετατροπή της αιθανόλης ως συνάρτηση (a) της θερμοκρασίας και (b) του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης.

Η αύξηση της μετατροπής είναι αναμενόμενη, καθώς η ανάγκη για λειτουργία σε υψηλότερα ρεύματα εντείνει την οξείδωση του καυσίμου για την κάλυψη των αναγκών σε ρεύμα [20]. Ενδεικτικά, όταν το ρεύμα μεταβάλλεται από τα 20 mA στα 120 mA στους 60°C, η αύξηση της μετατροπής της αιθανόλης, είναι περίπου 135%. Η αντίστοιχη αύξηση στους 90°C είναι περίπου 150%. Η διαφορά ανάμεσα στα δύο ποσοστά οφείλεται στη θερμοκρασία λειτουργίας (60°C, 90°C). Η πραγματοποίηση των αντιδράσεων διευκολύνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που οδηγεί σε

υψηλότερες μετατροπές και αποδοτικότερη αξιοποίησης του καυσίμου. Τέλος, η ταυτόχρονη επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος στη μετατροπή της αιθανόλης κατά τη διάρκεια των μετρήσεων απεικονίζεται στο [Σχήμα 6-8](#).

Σχήμα 6-8: Ταυτόχρονη επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος της κυψέλης στη μετατροπή της αιθανόλης.

Εκτός από την επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης, αξίζει να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων. Τα προϊόντα της οξείδωσης της αιθανόλης στην άνοδο είναι η ακεταλδεΰδη, το οξικό οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα, όπως προκύπτει από τις αντιδράσεις:

Στο [Σχήμα 6-9](#) παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης στην εκλεκτικότητα των τριών προϊόντων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η ακεταλδεΰδη αποτελεί το κύριο προϊόν της οξείδωσης του καυσίμου πάνω στον εξεταζόμενο καταλύτη PtRu/C. Η εκλεκτικότητά της κυμαίνεται από 45% έως 70% ανάλογα με τη θερμοκρασία και το ρεύμα λειτουργίας.

Σχήμα 6-9: Επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος στην εκλεκτικότητα των προϊόντων.

Επίσης η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 60°C στους 80°C σε σταθερό ρεύμα λειτουργίας, φαίνεται να μην επηρεάζει σημαντικά την εκλεκτικότητά της. Περαιτέρω αύξηση όμως στους 90°C οδηγεί σε μικρή μείωση του ποσοστού σε όλα τα εξεταζόμενα ρεύματα. Το δεύτερο στη σειρά ως προς το ρυθμό παραγωγής προϊόν της οξείδωσης είναι το οξικό οξύ. Όπως φαίνεται στο σχήμα, όταν η θερμοκρασία της κυψέλης είναι σταθερή, αύξηση του ρεύματος οδηγεί σε μείωση της εκλεκτικότητάς του οξικού οξέος. Η μείωση αυτή αιτιολογείται ως εξής. Αύξηση του ρεύματος οδηγεί σε μείωση του δυναμικού λειτουργίας. Με βάση τη διεθνή βιβλιογραφία ανάλογα με την τιμή του δυναμικού της κυψέλης ευνοούνται συγκεκριμένες αντιδράσεις. Έτσι, η οξείδωση της αιθανόλης προς οξικό οξύ δεν ευνοείται σε χαμηλά δυναμικά, δηλαδή υψηλά ρεύματα [30]. Επιπρόσθετα, παρατηρείται πως αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερό ρεύμα δεν μεταβάλλει σημαντικά την εκλεκτικότητα του συγκεκριμένου προϊόντος. Αξίζει να σημειωθεί πως η εκλεκτικότητα του οξικού οξέος κυμαίνεται από 25% έως 45% ανάλογα με τις

συνθήκες λειτουργίας. Όσον αφορά στο τρίτο προϊόν, το CO₂, αύξηση του ρεύματος οδηγεί σχεδόν πάντα σε μείωση της εκλεκτικότητάς του. Όπως και στην περίπτωση του οξικού οξέος, έτσι και σε αυτή του CO₂, η αντίδραση της αιθανόλης προς CO₂ ευνοείται σε υψηλά δυναμικά, δηλαδή σε χαμηλά ρεύματα. Παρόμοια συμπεριφορά της εκλεκτικότητας των προϊόντων της οξείδωσης της αιθανόλης σε καταλύτη με βάση το Pt έχουν παρουσιαστεί και σε άλλες εργασίες της βιβλιογραφίας [27, 30, 31].

Στο Σχήμα 6-10 παρουσιάζεται η απόδοση της οξείδωσης της αιθανόλης (Yield) προς κάθε προϊόν ξεχωριστά σε όλες τις θερμοκρασίες και τα ρεύματα λειτουργίας.

Σχήμα 6-10: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της αντίδρασης της αιθανόλης ως προς κάθε προϊόν σε σταθερό ρεύμα λειτουργίας.

Η μεγαλύτερη απόδοση καταγράφεται στην περίπτωση της οξείδωσης της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη, έπεται αυτή προς οξικό οξύ και τελευταία είναι αυτή προς CO₂. Όσον αφορά στην απόδοση προς ακεταλδεΐδη και οξικό οξύ, η αύξηση του ρεύματος αυξάνει την απόδοση σε σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, όταν η κυψέλη λειτουργεί στους 90°C, η αύξηση του ρεύματος από τα

20 mA στα 120mA επιφέρει αύξηση της απόδοσης προς ακεταλδεΐδη κατά 190% και προς οξικό οξύ κατά 150%. Επιπρόσθετα, όταν η κυψέλη λειτουργεί σε σταθερό ρεύμα, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης ως προς όλα τα προϊόντα. Ενδεικτικά, οι μέγιστες αποδόσεις που επιτεύχθηκαν στον καταλύτη είναι 2.6% για την ακεταλδεΐδη, 1.7% για το οξικό οξύ και 0.5% για το CO₂. Η θερμοδυναμική μετατροπή της αιθανόλης προς CO₂ (πλήρης οξείδωση) είναι περίπου 12%. Γίνεται αντιληπτό, πως κάτω από αυτές τις συνθήκες λειτουργίας, η οξείδωση προς CO₂ δεν ευνοείται πάνω στον καταλύτη PtRu/C. Τέλος, η ταυτόχρονη επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης στην απόδοση της οξείδωσης ως προς τα τρία προϊόντα απεικονίζεται στο [Σχήμα 6-11](#).

Σχήμα 6-11: Ταυτόχρονη επίδραση της θερμοκρασίας και του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης στην απόδοση της οξείδωσης της αιθανόλης προς α) ακεταλδεΐδη, β) οξικό οξύ και γ) διοξείδιο του άνθρακα.

Στο Σχήμα 6-12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius που προκύπτουν με βάση τους ρυθμούς παραγωγής κάθε προϊόντος για στις διάφορες τιμές του ρεύματος λειτουργίας. Όπως φαίνεται στο σχήμα, όταν η κυψέλη λειτουργεί στις συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και ρεύματος, ευνοείται η οξείδωση της αιθανόλης πρωτίστως σε ακεταλδεΐδη, στη συνέχεια σε οξικό οξύ και τέλος σε διοξείδιο του άνθρακα. Ενδεικτικές της παραπάνω παρατήρησης είναι και οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6-13.

Σχήμα 6-12: Διαγράμματα Arrhenius για την παραγωγή ακεταλδεΐδης, οξικού οξέος και CO₂.

Σχήμα 6-13: Λειτουργία της κυψέλης καυσίμου στα 40 mA: διαγράμματα Arrhenius για την παραγωγή ακεταλδεΐδης, οξικού οξέος, CO₂ και υπολογισμός ενεργειών ενεργοποίησης.

Βρέθηκε ότι οι ενέργειες ενεργοποίησης κατά το σχηματισμό των τριών προϊόντων, όταν η κυψέλη λειτουργεί στα 40 mA, είναι ίσες με 10.3 kJ mol^{-1} για την ακεταλδεΰδη, 15.9 kJ mol^{-1} για το οξικό οξύ και $50.75 \text{ kJ mol}^{-1}$ για το διοξείδιο του άνθρακα. Από τις τιμές αυτές επαληθεύεται ακόμη μια φορά πως η πλήρης οξείδωση της αιθανόλης δεν επιτυγχάνεται εύκολα στο συγκεκριμένο καταλύτη, γεγονός που δεν βοηθάει την επίτευξη υψηλών πυκνοτήτων ισχύος. Ένα ακόμα στοιχείο που αξίζει να αναφερθεί είναι ότι η συνολική ενέργεια ενεργοποίησης κατά την οξείδωση της αιθανόλης με βάση όλα τα προϊόντα στα 40 mA είναι $15.87 \text{ kJ mol}^{-1}$. Η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης για την έναρξη της οξείδωσης της αιθανόλης που προέκυψε από τις μετρήσεις γραμμικής σάρωσης (Σχήμα 6-3) είναι 9.5 kJ mol^{-1} . Η μικρή διαφορά ανάμεσα στις δύο τιμές αιτιολογείται από το γεγονός ότι κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, εκτός από την οξείδωση της αιθανόλης στην άνοδο, πρέπει ταυτόχρονα να γίνει και η αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο, για την παραγωγή ρεύματος. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης.

6.4.5 Σύγκριση μεταξύ του ρυθμού της αντίδρασης και του ρυθμού παραγωγής ηλεκτρικού φορτίου.

Στο Σχήμα 6-14 γίνεται η σύγκριση του αριθμού των $\text{mol e}^{-} \text{ s}^{-1}$ που εκλύονται με βάση τα προϊόντα που ανιχνεύονται στο σύστημα ανάλυσης και του αριθμού των $\text{mol e}^{-} \text{ s}^{-1}$ που αντιστοιχούν στο ρεύμα λειτουργίας της κυψέλης. Μέσα από αυτή τη σύγκριση πιστοποιούνται οι μετρήσεις του συστήματος ανάλυσης. Αναλυτικότερα, ο αριθμός των $\text{mol e}^{-} \text{ s}^{-1}$ με βάση τα προϊόντα που ανιχνεύονται υπολογίζεται από τη μεταβολή του σθένους του άνθρακα από τις ακόλουθες αντιδράσεις [14]:

Ενώ ο ρυθμός των $\text{mol e}^{-} \text{ s}^{-1}$ που αντιστοιχεί στο ρεύμα λειτουργίας της κυψέλης, cell current rate υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$r_{\text{cc}} = \frac{I}{F} \quad [6-14]$$

Όπου I, το ρεύμα της κυψέλης σε A και F η σταθερά του Faraday, $96484 \text{ Cb mol}^{-1}$.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, υπάρχει καλή απόκριση μεταξύ των δύο ρυθμών σε τρία από τα τέσσερα ρεύματα.

Σχήμα 6-14: Σύγκριση αριθμού $\text{mol } e^- \text{ s}^{-1}$ με βάση τα προϊόντα που ανιχνεύονται και του αριθμού των $\text{mol } e^- \text{ s}^{-1}$ που αντιστοιχούν στο ρεύμα λειτουργίας της κυψέλης.

Παρατηρείται πως σε χαμηλά ρεύματα, ο ρυθμός των $\text{mol } e^-$ με βάση τα προϊόντα που ανιχνεύονται είναι λίγο υψηλότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό $\text{mol } e^-$ που αντιστοιχεί στο ρεύμα λειτουργίας. Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο ότι παρόλο που κατά την οξείδωση εκλύεται ένας αριθμός e^- , κάποιο πολύ μικρό ποσοστό από αυτά αντιστοιχεί σε πιθανή αντίδραση της αιθανόλης στην αέρια φάση (gas face). Στην υψηλή τιμή του ρεύματος, τα 120 mA ο ρυθμός των παραγόμενων $\text{mol } e^-$ με βάση τα προϊόντα είναι λίγο μικρότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό βάσει του ρεύματος. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στο ότι σε υψηλά ρεύματα η συγκέντρωση του οξικού οξέος είναι αυξημένη και σε συνδυασμό με την παρουσία της αιθανόλης δύναται να σχηματισθούν μικρές ποσότητες εστέρα. Κατά την παραγωγή του εστέρα δεν εκλύονται ηλεκτρόνια, γεγονός που μειώνει το ρυθμό των $\text{mol } e^-$ που αντιστοιχεί στα προϊόντα που ανιχνεύονται. Η συγκεκριμένη ένωση όμως (εστέρας) δεν έγινε δυνατόν να εντοπιστεί ανάμεσα στα προϊόντα. Παρόμοια συμπεριφορά έχει καταγραφεί και παρουσιάζεται στη βιβλιογραφία κατά την οξείδωση της αιθανόλης σε διμεταλλικό καταλύτη PtSn/C [14].

6.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε η απευθείας και συνεχής ανάλυση των προϊόντων (on-line product analysis) κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης. Ο ανοδικός καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις ήταν διμεταλλικός PtRu/C με φορτίο 2.0 mg Pt cm⁻², ο καθοδικός καταλύτης ήταν Pt με φορτίο 2.5 mg Pt cm⁻². Για τη μελέτη της οξείδωσης της αιθανόλης πραγματοποιήθηκε μια σειρά ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο θερμοκρασιακό εύρος από 60°C έως 90°C ενώ η κυψέλη λειτούργησε σε τέσσερα διαφορετικά ρεύματα, από 20 mA έως 120 mA. Τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος βρίσκονταν σε ατμοσφαιρική πίεση. Η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης ήταν καθόλη τη διάρκεια των μετρήσεων 1.0 mol L⁻¹ και η παροχή της ήταν ίση 0.5 ml min⁻¹. Η αντίστοιχη ογκομετρική παροχή του οξυγόνου στην κάθοδο ήταν 50 ml min⁻¹. Βρέθηκε πως αύξηση της θερμοκρασίας της κυψέλης μειώνει το δυναμικό έναρξης της οξείδωσης πάνω στον καταλύτη. Η μεταβολή του δυναμικού κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ήταν αρκετά μικρή, πιστοποιώντας πως η ανάλυση των προϊόντων έγινε σε σταθεροποιημένες συνθήκες λειτουργίας. Τα προϊόντα της οξείδωσης που ανιχνεύθηκαν στο σύστημα ανάλυσης ήταν η ακεταλδεΐδη, το οξικό οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα. Όσον αφορά στην μετατροπή της αιθανόλης, βρέθηκε ότι αυξάνεται τόσο με την αύξηση του ρεύματος, όσο και με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μέγιστη τιμή της μετατροπής της αιθανόλης ήταν περίπου 4.6% στους 90°C, ενώ το ρεύμα της κυψέλης ήταν 120 mA. Επιπλέον, όσον αφορά στις εκλεκτικότητες των προϊόντων, βρέθηκε ότι αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης, ενώ αντίθετα μειώνει την εκλεκτικότητα του οξικού οξέως, σε σταθερό ρεύμα λειτουργίας. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώθηκε και από τα αντίστοιχα διαγράμματα Arrhenius με βάση τους ρυθμούς παραγωγής κάθε προϊόντος. Η απόδοση της αντίδρασης προς ακεταλδεΐδη και προς οξικό οξύ αυξάνεται τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας όσο και με την αύξηση του ρεύματος. Ενδεικτικά, η απόδοση της αντίδρασης προς ακεταλδεΐδη λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της, 2.6% όταν η τιμή του ρεύματος είναι 120 mA και της θερμοκρασίας είναι 90°C. Η μέγιστη απόδοση προς οξικό οξύ είναι 1.70% και καταγράφηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Τέλος, η απόδοση προς CO₂ δεν ξεπερνάει το 0.5%, γεγονός που υποδηλώνει ότι στο συγκεκριμένο καταλύτη δεν επιτυγχάνεται το σπάσιμο του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο μόριο της αιθανόλης.

6.6 Βιβλιογραφία

- [1] E. Antolini, "Catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 1-12.
- [2] S. Song and P. Tsiakaras, "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006), pp. 187-193.
- [3] E. Antolini, F. Colmati and E. Gonzalez, "Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts", *Electrochemistry Communications*, 9 (2007), pp. 398-404.
- [4] E. Antolini, F. Colmati and E. Gonzalez, "Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO₂ and (PtSnPd)alloy/SnO₂ catalysts with a fixed Pt/SnO₂ atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics", *Journal of Power Sources*, 193 (2009), pp. 555-561.
- [5] F. Colmati, E. Antolini and E. Gonzalez, "Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts", *Journal of Power Sources*, 157 (2006), pp. 98-103.
- [6] H. Hitmi, E. Belgsir, J. Leger, C. Lamy and R. Lezna, "A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium", *Electrochimica Acta*, 39 (1994), pp. 407-415.
- [7] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou and Q. Xin, "Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell", *Catalysis Today*, 93-95 (2004), pp. 665-670.
- [8] L. Jiang, H. Zang, G. Sun and Q. Xin, "Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells", *Chinese Journal of Catalysis*, 27 (2006), pp. 15-19.
- [9] K. Kokoh, F. Hahn, E. Belgsir, C. Lamy, A. de Andrade, P. Olivi, A. Motheo and G. Tremiliosi-Filho, "Electrocatalytic oxidation of acetaldehyde on Pt alloy electrodes", *Electrochimica Acta*, 49 (2004), pp. 2077-2083.
- [10] A. Kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M. Vukmirovic, J. Zhang, N. Marinkovic, P. Liu, A. Frenkel and R. Adzic, "Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂", *Nature Materials*, 8 (2009), pp. 325-330.

- [11] C. Lamy, S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau and J. Leger, "Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, 49 (2004), pp. 3901-3908.
- [12] H. Li, G. Sun, L. Cao, L. Jiang and Q. Xin, "Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), pp. 6622-6629.
- [13] Y. Paik, S. Kim and O. Han, "Spatial distribution of reaction products in direct ethanol fuel cell", *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), pp. 302-304.
- [14] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy and J. Leger, "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes", *Journal of Power Sources*, 158 (2006), pp. 18-24.
- [15] G. Tremiliosi-Filho, E. Gonzalez, A. Motheo, E. Belgsir, J. Leger and C. Lamy, "Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 444 (1998), pp. 31-39.
- [16] P. Tsiakaras, "PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 107-112.
- [17] F. Varela and O. Savadogo, "Catalytic activity of carbon-supported electrocatalysts for direct ethanol fuel cell applications", *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (2008), pp. B618-B624.
- [18] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E. Belgsir and C. Lamy, "On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563 (2004), pp. 81-89.
- [19] H. Wang and Z. Liu, "Comprehensive mechanism and structure-sensitivity of ethanol oxidation on platinum: New transition-state searching method for resolving the complex reaction network", *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008), pp. 10996-11004.
- [20] Q. Wang, G. Sun, L. Cao, L. Jiang, G. Wang, S. Wang, S. Yang and Q. Xin, "High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalyst layer", *Journal of Power Sources*, 177 (2008), pp. 142-147.

- [21] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003), pp. 273-285.
- [22] W. Zhou, W. Li, S. Song, Z. Zhou, L. Jiang, G. Sun, Q. Xin, K. Pouliantis, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 131 (2004), pp. 217-223.
- [23] W. Zhou, S. Song, W. Li, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, 140 (2005), pp. 50-58.
- [24] W. Zhou, B. Zhou, W. Li, Z. Zhou, S. Song, G. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula and P. Tsiakaras, "Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts", *Journal of Power Sources*, 126 (2004), pp. 16-22.
- [25] M. Zhu, G. Sun, H. Li, L. Cao and Q. Xin, "Effect of the Sn(II)/Sn(IV) Redox Couple on the Activity of PtSn/C for Ethanol Electro-oxidation", *Chinese Journal of Catalysis*, 29 (2008), pp. 765-770.
- [26] M. Zhu, G. Sun and Q. Xin, "Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation", *Electrochimica Acta*, 54 (2009), pp. 1511-1518.
- [27] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau and J. Leger, "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)", *Journal of Power Sources*, 105 (2002), pp. 283-296.
- [28] G. Wu, R. Swaidan and G. Cui, "Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn/C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process", *Journal of Power Sources*, 172 (2007), pp. 180-188.
- [29] K. Taneda and Y. Yamazaki, "Study of direct type ethanol fuel cells: Analysis of anode products and effect of acetaldehyde", *Electrochimica Acta*, 52 (2006), pp. 1627-1631.
- [30] C. Lamy, E. Belgsir and J. Leger, "Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)", *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001), pp. 799-809.
- [31] D. James, D. Bennett, G. Li, A. Ghumman, R. Helleur and P. Pickup, "Online analysis of products from a direct ethanol fuel cell", *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), pp. 1877-1880.

Κεφάλαιο 7

Νέοι δι-μεταλλικοί καθοδικοί καταλύτες παλλαδίου σιδήρου Pd_xFe_y/C για χρήση σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης

B. Μαραγκού, Γ. Ανδρεάδης, S. Song, P. Shen και Π. Τσιακάρης, "Νέοι δι-μεταλλικοί καταλύτες Pd_xFe_y/C για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης", 10^ο Συμπόσιο Κατάλυσης, Μέτσοβο 3-4 Οκτωβρίου 2008

7.1 Περίληψη

Αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η παρασκευή μιας σειράς δι-μεταλλικών καθοδικών καταλυτών παλλαδίου-σιδήρου σε φορέα άνθρακα (Pd_xFe_y/C) καθώς και η διερεύνηση της ενεργότητάς τους ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (*Oxygen Reduction Reaction - ORR*). Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X (*X-ray Diffraction - XRD*) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*). Η ενεργότητά τους ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και η ανθεκτικότητά τους ως προς την οξείδωση των αλκοολών, εξετάστηκε κάνοντας χρήση των ηλεκτροχημικών τεχνικών της κυκλικής βολταμμετρίας (*Cyclic Voltammetry - CV*) και της βολταμμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (*Rotating Disk Electrode - RDE*). Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε όξινο περιβάλλον, τόσο κατά την απουσία, όσο και κατά την παρουσία αλκοόλης.

Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η προσθήκη του σιδήρου ενισχύει την ενεργότητα του παλλαδίου ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα, όταν η ατομική αναλογία $Pd:Fe$ αντιστοιχεί σε 3:1, παρατηρείται υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με όλους τους εξεταζόμενους καταλύτες Pd_xFe_y/C . Επιπλέον, βρέθηκε ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης (Pd_3Fe_1/C) παρουσιάζει ενεργότητα συγκρίσιμη με αυτή του ευρέως χρησιμοποιούμενου καταλύτη λευκόχρυσου Pt/C , όντας ταυτόχρονα ανενεργός ως προς την οξείδωση των αλκοολών.

7.2 Εισαγωγή

Όπως επισημάνθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, η διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσου των μεμβρανών Nafion®, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα εμπόδια για την ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (π.χ. αιθανόλης, μεθανόλης) (*Direct Alcohol Polymer*

Electrolyte Membrane Fuel Cells - DA-PEMFCs). Το πρόβλημα αυτό εντείνεται από το γεγονός ότι οι καθοδικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα έχουν ως βάση το λευκόχρυσο (Pt), άρα είναι ενεργοί ως προς την οξείδωση των αλκοολών [1-2], οδηγώντας έτσι στη δημιουργία μικτού δυναμικού (*mixed potential*) στην κάθοδο. Όμως ο σχηματισμός του μικτού δυναμικού μειώνει την απόδοση της κυψέλης [3]. Επιπρόσθετα, η διαπερατότητα των αλκοολών οδηγεί σε μειωμένη χρήση του καυσίμου, δυσχεραίνοντας ταυτόχρονα τη διαχείριση του νερού, του καυσίμου και της παραγόμενης θερμότητας. Για τους λόγους αυτούς, την τελευταία δεκαετία κρίθηκε αναγκαία η ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτών, ικανών να αποτρέπουν ή να περιορίζουν την διαπερατότητα του καυσίμου [4-6].

Εναλλακτική λύση για την αντιμετώπιση των παραπάνω προβλημάτων αποτελεί η παρασκευή νέων καθοδικών ηλεκτροκαταλυτών, οι οποίοι δεν θα έχουν ως βάση τον λευκόχρυσο και θα χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (*Oxygen Reduction Reaction - ORR*), όντας ταυτόχρονα αδρανείς στην οξείδωση των αλκοολών. Η απαίτηση για επαρκή ενεργότητα ως προς την αναγωγική αντίδραση καθίσταται ακόμη πιο εμφανής, εάν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι η αντίστοιχη υπέρταση που εμφανίζεται στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM είναι υψηλή, ακόμα και σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος λειτουργίας [7].

Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι το παλλάδιο (Pd) παρουσιάζει παρόμοια ενεργότητα για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε σχέση με τον Pt [8]. Ένας ακόμη λόγος για τον οποίο οι καθοδικοί καταλύτες που έχουν ως βάση το Pd μπορούν να αποτελέσουν κατάλληλη επιλογή για τις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM με άμεση τροφοδοσία αλκοολών, είναι το γεγονός ότι το Pd είναι ανενεργό ως προς την προσρόφηση και την οξείδωση των αλκοολών [9-10]. Επιπλέον, το κόστος του Pt είναι πολύ υψηλό, ενώ παράλληλα τα ορυκτά αποθέματα του Pd είναι μεγαλύτερα σε σχέση με αυτά του Pt.

Παρά το γεγονός ότι η οξειδωτική σταθερότητα (*corrosion stability*) του Pd είναι κατώτερη του Pt, πρόσφατα, έχει αναφερθεί ότι δι-μεταλλικοί και τρι-μεταλλικοί καταλύτες που έχουν ως βάση κράματα παλλαδίου παρουσιάζουν συγκρίσιμη ενεργότητα και υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του

οξυγόνου. Τέτοια παραδείγματα είναι τα κράματα PdCo [11-15], PdFe [10, 16], Pd-Co-Au και Pd-Co-Mo [15].

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η παρασκευή και η διερεύνηση των ιδιοτήτων μιας σειράς καταλυτών Pd_xFe_y/C, με διαφορετικές ατομικές αναλογίες Pd:Fe. Η παρασκευή των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα (*pulse microwave assisted polyol synthesis method*). Τα αντίστοιχα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μελετήθηκαν με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X, (XRD) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Η ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και η ανθεκτικότητα του καταλύτη ως προς την οξείδωση των αλκοολών, εξετάστηκε με τις ηλεκτροχημικές μεθόδους της κυκλικής βολταμμετρίας (CV) και της βολταμμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE), τόσο κατά την απουσία όσο και την παρουσία αλκοολών.

7.3 Πειραματική διαδικασία

7.3.1 Παρασκευή του καταλύτη

Οι ηλεκτροκαταλύτες 20 wt % Pd_xFe_y/C (οι δείκτες x και y συμβολίζουν την ατομική αναλογία του Pd και του Fe, αντίστοιχα) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα [17, 18]. Τα στάδια της διεργασίας σύνθεσης περιγράφονται αναλυτικότερα παρακάτω.

Αρχικά, οι πρόδρομες ουσίες, PdCl₂ και FeCl₃, αναμιγνύονται με αιθυλενογλυκόλη (*ethylene glycol* - EG) σε ένα γυάλινο δοχείο σε λουτρό υπερήχων και στη συνέχεια άνθρακας XC-72 R (Cabot Corp.) προστίθεται στο μίγμα. Η τιμή του pH ρυθμίζεται στο 13 με τη σταδιακή προσθήκη διαλύματος 1.0 mol L⁻¹ NaOH/EG, σχηματίζοντας μια καλά διεσπαρμένη πάστα η οποία ανακατεύεται με υπερήχους για 30 min. Έπειτα, η πάστα θερμαίνεται με παλμικά μικροκύματα. Προκειμένου να επιτευχθεί η προσρόφηση των αιρούμενων νανο-σωματιδίων του μετάλλου στο υπόστρωμα, χρησιμοποιείται υδροχλωρικό οξύ ώστε να προωθηθεί η καθίζηση. Στη συνέχεια το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στην τιμή 5. Το τελικό στερεό δείγμα διηθείται,

ξεπλένεται και υφίσταται ξήρανση στους 80°C για 10 ώρες σε φούρνο κενού. Τέλος, για λόγους σύγκρισης παρασκευάσθηκαν και εξετάσθηκαν καταλύτες 20 wt % Pt/C, ακολουθώντας ακριβώς την ίδια μεθοδολογία.

7.3.2 Χαρακτηρισμός των καταλυτών

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X ελήφθησαν με χρήση περιθλασίμετρου D/Max-III A (Rigaku Co., Japan) εξοπλισμένου με λάμπα Cu και φίλτρο Ni (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία K_{α} του Cu, $\lambda=1.54056$ nm). Η λάμπα λειτουργούσε στα 40 kV και 40 mA. Το εύρος των περιοχής των γωνιών σάρωσης 2 θ ήταν από 10-90°, ενώ ο ρυθμός σάρωσης ήταν 5° min⁻¹. Οι μικρογραφίες των δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*) ελήφθησαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JEM-2010 (HR), με δυναμικό επιτάχυνσης 200 kV.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν στον ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL 5000, σε κυψέλη τριών ηλεκτροδίων, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (*saturated calomel electrode - SCE*), ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο ένα λεπτό φύλλο Pt. Στη συνέχεια, ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (GC), χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για το λεπτό φιλμ του καταλύτη. Το λεπτό στρώμα του καταλύτη, το οποίο αντιστοιχεί στο ηλεκτρόδιο εργασίας, παρασκευάσθηκε ως εξής: μίγμα αποτελούμενο από 5.0 mg καταλύτη, 0.9 mL αιθανόλης και 0.1 mL διαλύματος Nafion (5 wt.%), αναδεύτηκε με υπερήχους για 15 min προκειμένου να σχηματιστεί μια καλά διεσπαρμένη πάστα. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ήταν 0.1963 cm². Η καταλυτική πάστα στη συνέχεια τοποθετήθηκε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και υπέστη ξήρανση, σχηματίζοντας το λεπτό φιλμ του καταλύτη.

Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος (0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄), ενώ σε κάποιες από τις μετρήσεις προστέθηκαν 0.5 mol L⁻¹ αλκοόλης. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της κυκλικής βολταμετρίας το ηλεκτρολυτικό διάλυμα ήταν κορεσμένο σε άζωτο υψηλής καθαρότητας. Το εύρος του δυναμικού σάρωσης

ήταν από -0.2415 V έως 1.0 V (*vs SCE*), με ρυθμό σάρωσης 20 mV s^{-1} . Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων για τη διερεύνηση της ενεργότητας των καταλυτών ως προς την αντίδραση ORR, ο ηλεκτρολύτης ήταν κορεσμένος σε οξυγόνο, με εύρος δυναμικού από 0.9 έως 0 V (*vs SCE*) και με ρυθμό σάρωσης 5 mV s^{-1} . Τέλος, αξίζει να τονιστεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις, το δυναμικό αναφέρεται στο κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (*vs SCE*).

7.3.3 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$ που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στο [Σχήμα 7-1](#).

Σχήμα 7-1: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$.

Όλα τα δείγματα $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$ παρουσιάζουν τυπική δομή fcc, με τις γωνίες περίθλασης μετατοπισμένες σε λίγο υψηλότερες θέσεις σε σχέση με αυτές του παλλαδίου. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το κρυσταλλικό πλέγμα του Pd υπέστη συστολή, λόγω της μερικής υποκατάστασής του από τον σίδηρο [10]. Επιπλέον, σε όλα τα φάσματα των εξεταζόμενων καταλυτών δεν παρατηρήθηκαν κορυφές Fe^0 ή οξειδίων του σιδήρου, πιθανώς λόγω της μη πλήρους ανάπτυξης των φάσεων τους.

Στον Πίνακα 7-1 παρουσιάζονται το μέγεθος των σωματιδίων και οι αντίστοιχες πλεγματικές σταθερές, οι οποίες υπολογίσθηκαν από την γραμμή περίθλασης (220) του Pd, χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Scherrer και Bragg, αντίστοιχα [19]. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η πλεγματική σταθερά μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: $\text{Pd}/\text{C} > \text{Pd}_1\text{Fe}_1/\text{C} \approx \text{Pd}_2\text{Fe}_1/\text{C} > \text{Pd}_4\text{Fe}_1/\text{C} > \text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά βρίσκεται σε συμφωνία με άλλα πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας που αφορούν διμεταλλικούς καταλύτες παλλαδίου-χαλκού οι οποίοι έχουν υποστεί θερμική κατεργασία [10].

Πίνακας 7-1: Δομικές παράμετροι των εξεταζόμενων καταλυτών $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$.

Δείγμα	Μέγεθος Σωματιδίων (nm)	Πλεγματική Σταθερά (nm)
Pd/C	3.8	0.3910
$\text{Pd}_4\text{Fe}_1/\text{C}$	4.3	0.3894
$\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$	2.8	0.3886
$\text{Pd}_2\text{Fe}_1/\text{C}$	3.4	0.3900
$\text{Pd}_1\text{Fe}_1/\text{C}$	4.4	0.3902

Οι αναλύσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για τα δείγματα $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ και Pt/C παρουσιάζονται στο Σχήμα 7-2 (α) και (β), αντίστοιχα. Από τις συγκεκριμένες αναλύσεις είναι ευδιάκριτο ότι καταλύτης $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ χαρακτηρίζεται από εμφανώς μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων και ταυτόχρονα μικρότερη διασπορά σε σχέση με τον Pt/C .

Σχήμα 7-2: Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) των καταλυτών (α) $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ και (β) Pt/C .

Εντούτοις, όπως θα διαφανεί από τα ακόλουθα πειραματικά αποτελέσματα, ο καταλύτης $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ παρουσιάζει συγκρίσιμη απόδοση ως προς την αντίδραση

αναγωγής του οξυγόνου (ORR) με τον Pt/C , όντας ταυτόχρονα ανενεργός ως προς την οξείδωση της αλκοόλης. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι περαιτέρω μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$, μπορεί εν δυνάμει να επιφέρει αύξηση της ενεργότητας του συγκεκριμένου καταλύτη για την αναγωγική αντίδραση.

Στη συνέχεια, στο [Σχήμα 7-3](#) παρουσιάζονται τα βολταμμογραφήματα των καταλυτών $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$ για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με τη χρήση της τεχνικής της βολταμμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου, σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) κορεσμένο σε οξυγόνο, με ρυθμό περιστροφής 2500 rpm και ρυθμό σάρωσης 5 mV s^{-1} .

Σχήμα 7-3: Βολταμμογραφήματα RDE των καταλυτών $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$ για την αντίδραση ORR σε υδατικό διάλυμα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ κορεσμένο σε οξυγόνο.

Από το [Σχήμα 7-3](#) γίνεται αντιληπτή η επίδραση της προσθήκης του Fe στο Pd, ως προς τη βελτίωση της ενεργότητας για την αντίδραση ORR. Για την περαιτέρω διερεύνηση της σχέσης που συνδέει τη βελτιωμένη ενεργότητα των καταλυτών $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$ με τα δομικά τους χαρακτηριστικά, σχεδιάστηκαν οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος για τα δυναμικά των 0.3 V και 0.4 V (vs. SCE) και οι τιμές των πλεγματικών σταθερών που προέκυψαν από τις αναλύσεις XRD, συναρτήσεως της

ατομικής αναλογίας Pd:Fe (Σχήμα 7-4). Όπως παρατηρείται, η πυκνότητα ρεύματος μεγιστοποιείται σε συγκεκριμένη σύσταση. Πιο αναλυτικά, όταν η ατομική αναλογία παλλαδίου/σιδήρου αντιστοιχεί σε 3 προς 1, παρουσιάζεται η βέλτιστη ενεργότητα, καθώς η πυκνότητα ρεύματος λαμβάνει τις τιμές των 2 και 1.7 mA cm^{-2} για δυναμικά 0.3 και 0.4 V, αντίστοιχα. Επιπλέον, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η βέλτιστη ενεργότητα παρατηρείται για την μικρότερη πλεγματική σταθερά (0.3886 nm). Παρόμοια συμπεριφορά έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για κράματα Pt-M (M: μέταλλο), όπου η μέγιστη ενεργότητα παρατηρείται για τον βέλτιστο δεσμό Pt-Pt [8].

Σχήμα 7-4: Η Πυκνότητα ρεύματος σε δυναμικό 0.3 V και 0.4 V (vs. SCE) και οι πλεγματικές σταθερές συναρτήσει της ατομικής αναλογίας Fe:Pd για τους εξεταζόμενους καταλύτες $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$. (Φορτίο καταλύτη: $0.127 \text{ mg Pd cm}^{-2}$, 2500 rpm, ρυθμός σάρωσης: 5 mV s^{-1}).

Για την περαιτέρω διερεύνηση της ενεργότητας του καταλύτη $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και τη σύγκρισή της με αυτή του καταλύτη Pt/C, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου, για διαφορετικούς ρυθμούς περιστροφής (400-3600 rpm). Και στις δύο περιπτώσεις, ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ κορεσμένο σε οξυγόνο, ενώ ο ρυθμός σάρωσης ήταν 5 mV s^{-1} . Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στα Σχήματα 7-5 και 7-6, αντίστοιχα.

Σχήμα 7-5: Βολταμμογραφήματα RDE για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στον καταλύτη $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$, σε υδατικό διάλυμα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ κορεσμένο σε οξυγόνο.

Σχήμα 7-6: Βολταμμογραφήματα RDE για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στον καταλύτη Pt/C , σε υδατικό διάλυμα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ κορεσμένο σε οξυγόνο.

Είναι εμφανές ότι και στις δύο περιπτώσεις η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού περιστροφής. Οι υψηλότερες τιμές ρεύματος (σε υψηλότερους ρυθμούς περιστροφής) αντιστοιχούν με τη σειρά τους σε υψηλότερους ρυθμούς καταλυτικού κύκλου (*catalyst turnover rate*) για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο. Με τον όρο αυτό εκφράζεται ο αριθμός των μορίων

ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται ή ενός προϊόντος που παράγεται ανά κέντρο καταλύτη και ανά μονάδα χρόνου.

Συγκρίνοντας την ενεργότητα των καταλυτών Pt/C και Pd₃Fe₁/C, διαπιστώνεται ότι για οποιοδήποτε ρυθμό περιστροφής επιδεικνύουν συγκρίσιμες αποδόσεις, γεγονός το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [10]. Η παρατηρηθείσα ενεργότητα του καταλύτη Pd₃Fe₁/C ως προς την ORR μπορεί να αποδοθεί: (i) στη μειωμένη ενδοατομική απόσταση, (ii) στα αυξημένα κενά των 5d τροχιακών του Pd και (iii) στην ύπαρξη των ατόμων του σιδήρου στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο βοηθητικός ρόλος των τελευταίων αποδίδεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα μόρια του οξυγόνου καθώς και στη δράση τους ως μέσο οξειδοαναγωγής (*redox mediator*) [20]. Επίσης, στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ο σίδηρος στον καταλύτη Pd-Rh/CeO₂-Al₂O₃, ενεργεί ως μέσο αποθήκευσης του οξυγόνου υπό οξειδωτικές συνθήκες [21]. Στην παρούσα περίπτωση, ο σίδηρος μπορεί εν δυνάμει να ενεργήσει ως μέσο οξειδοαναγωγής. Η συνεισφορά του στην επίτευξη της επιθυμητής ενεργότητας του καταλύτη Pd₃Fe₁/C για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τα ακόλουθα.

Ο σίδηρος είναι ηλεκροθετικό στοιχείο και τα άτομα του οξυγόνου μπορούν εύκολα να προσκολληθούν σε αυτό. Η αναπτυσσόμενη ηλεκτροστατική δύναμη ευνοεί την πραγματοποίηση της αναγωγικής αντίδρασης με τέσσερα ηλεκτρόνια, βελτιώνοντας την ενεργότητα του καταλύτη ως προς την συγκεκριμένη αντίδραση [22-24]. Επιπλέον, η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε όξινο περιβάλλον λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τους δύο ακόλουθους μηχανισμούς [25]:

α) Απευθείας πρόσληψη τεσσάρων ηλεκτρονίων:

β) Πρόσληψη δύο ηλεκτρονίων :

Ακολουθούμενη από τις αντιδράσεις:

ή

Η κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο αναλύεται μέσα από τα διαγράμματα *Koutecký-Levich*. Πιο συγκεκριμένα, στο [Σχήμα 7-7](#) παρουσιάζεται το εν λόγω διάγραμμα για την αντίδραση ORR.

Σχήμα 7-7: Διαγράμματα *Koutecký-Levich* για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου για τους καταλύτες Pt/C και $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$, σε υδατικό διάλυμα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ κορεσμένο σε οξυγόνο.

Οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος που χρησιμοποιήθηκαν αντιστοιχούν στην τιμή δυναμικού 0.1 V (vs SCE), κατά τις μετρήσεις με την τεχνική του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου επικαλυμμένου με λεπτό στρώμα καταλύτη Pt/C ή $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$, αντίστοιχα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$, παρουσιάζεται μεγαλύτερη κλίση σε σχέση με τον Pt/C. Σύμφωνα με την εξίσωση (7-4), η κλίση ($1/B$) συνδέεται άμεσα με τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων n που λαμβάνουν μέρος στην αναγωγική αντίδραση [26]:

$$1/I = 1/I_k + 1/B\omega^{1/2} \quad [7-4]$$

I είναι το μετρούμενο ρεύμα, I_k είναι το κινητικό ρεύμα, ω η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής σε rad s^{-1} , $B=0.62nFAC_{O_2}(D_{O_2})^{2/3}\nu^{-1/6}$, F η σταθερά του Faraday, A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, C_{O_2} η συγκέντρωση του οξυγόνου στο bulk, D_{O_2} ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου και ν το κινηματικό ιξώδες του ηλεκτρολύτη.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε καταλύτη Pt διέπεται από το μηχανισμό των τεσσάρων ηλεκτρονίων [26]. Κατά συνέπεια, η υψηλότερη κλίση που παρουσιάζεται στην περίπτωση του καταλύτη Pd₃Fe₁/C, μπορεί να αποδοθεί στην διεξαγωγή της συγκεκριμένης αντίδρασης όχι μόνο με το μηχανισμό των τεσσάρων, αλλά και των δύο ηλεκτρονίων. Το γεγονός αυτό ενισχύεται και από τα αποτελέσματα που δημοσιεύονται στην εργασία των Cai et al. [27], οι οποίοι αναφέρουν ότι το Pd μπορεί να λειτουργήσει ως καθοδικός καταλύτης για την *in situ* παραγωγή H₂O₂ κατά τη συμπαραγωγή φαινόλης και ηλεκτρισμού, υποδεικνύοντας ότι σε χαμηλά δυναμικά, η αναγωγή του οξυγόνου στον καταλύτη του Pd διέπεται κυρίως από τον μηχανισμό των δύο ηλεκτρονίων. Ακόμη και σε αυτή την περίπτωση, ο καταλύτης Pd₃Fe₁/C παρουσιάζει συγκρίσιμη ενεργότητα με τον καταλύτη του λευκόχρυσου, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στις υψηλότερες τιμές των σταθερών της κινητικής.

Όπως προαναφέρθηκε, όσον αφορά στους καθοδικούς ηλεκτροκαταλύτες που χρησιμοποιούνται σε DAFCs, πέρα από την επιθυμητή ενεργότητα ως προς την αναγωγική αντίδραση, μια άλλη κρίσιμη ιδιότητα που θα πρέπει να τους χαρακτηρίζει είναι η αντίσταση στην οξείδωση των αλκοολών που διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη. Η συγκεκριμένη απαίτηση είναι εύλογη, εάν ληφθεί υπόψη η δημιουργία μικτού δυναμικού στην κάθοδο και η συνακόλουθη μείωση της απόδοσής της, όταν χρησιμοποιούνται καθοδικοί καταλύτες με βάση το Pt που είναι ενεργοί ως προς την οξείδωση των αλκοολών. Για τη διερεύνηση των παρασκευασθέντων καταλυτών ως προς τη συγκεκριμένη ιδιότητα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας.

Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε κατά πόσο ο καταλύτης $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ είναι ενεργός ως προς την οξείδωση αλκοολών σε υδατικά διαλύματα θεικού οξέος ($0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) κορεσμένα σε άζωτο, τόσο κατά την απουσία, όσο και κατά την παρουσία 0.5 mol L^{-1} μεθανόλης ή αιθανόλης (CH_3OH ή $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Οι συγκεκριμένες μετρήσεις διεξήχθησαν επίσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με ρυθμό σάρωσης 20 mV s^{-1} και με φορτίο καταλύτη 0.127 mg cm^{-2} . Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο [Σχήμα 7-8](#), στην περίπτωση του Pt/C , η παρουσία των αλκοολών παρεμποδίζει εμφανώς την προσρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου. Επιπλέον, τόσο η μεθανόλη όσο και η αιθανόλη, αρχίζουν να οξειδώνονται σε τιμές δυναμικού 0.3 και 0.5 V (vs SCE) αντίστοιχα. Εντούτοις, στην περίπτωση του $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ ([Σχήμα 7-9](#)), παρά το γεγονός ότι η ύπαρξη μεθανόλης ή αιθανόλης επηρεάζει επίσης την προσρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου, η εν λόγω επίδραση είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με την επίδραση πάνω στον καταλύτη Pt/C . Επιπλέον, καμία από τις αλκοόλες δεν οξειδώνεται στην επιφάνεια του $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$.

Σχήμα 7-8: Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για τον καταλύτη Pt/C σε υδατικά διαλύματα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ κορεσμένα σε N_2 , κατά την απουσία ή την παρουσία $0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ ή $0.5 \text{ M C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Σχήμα 7-9: Διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας για τον καταλύτη $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ σε υδατικά διαλύματα 0.5 M H_2SO_4 κορεσμένα σε N_2 , κατά την απουσία ή την παρουσία 0.5 M CH_3OH ή 0.5 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Συγκρίνοντας τις δύο περιπτώσεις παρατηρείται ότι η πυκνότητα ρεύματος που αποδίδεται από τον $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ είναι αμελητέα σε σύγκριση με τον Pt/C , οδηγώντας στο συμπέρασμα πως ο καταλύτης $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ σε σύγκριση με τον Pt/C είναι ανενεργός ως προς την οξείδωση των αλκοολών.

Στη συνέχεια εξετάσθηκε η εκλεκτικότητα των καταλυτών $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ και Pt/C ως προς την αναγωγική αντίδραση του O_2 με ταυτόχρονη παρουσία μεθανόλης (Σχήμα 7-10 και 7-11 αντίστοιχα). Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με ρυθμό περιστροφής 2500 rpm και ρυθμό σάρωσης 5 mV s^{-1} . Όσον αφορά στον καταλύτη Pt/C , κατά την παρουσία 0.5 mol L^{-1} CH_3OH , η οξείδωση της μεθανόλης ξεκινάει στα 630 mV και κορυφώνεται σε δυναμικό 440 mV (Σχήμα 7-10). Επιπλέον, η ταυτόχρονη οξείδωσης της μεθανόλης και αναγωγής του οξυγόνου μειώνουν την οριακή πυκνότητα ρεύματος (*limiting current density*) που μπορεί να επιτευχθεί στην περίπτωση που πραγματοποιείται μόνο της η αναγωγή του οξυγόνου. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά φανερώνει ότι όταν ο καταλύτης Pt/C χρησιμοποιείται ως καθοδικός, η μεθανόλη που διαπερνά στην κάθοδο οδηγεί στη μείωση της απόδοσης της κυψέλης λόγω της παρασιτικής οξείδωσής της και της δημιουργίας μικτού δυναμικού [3].

Σχήμα 7-10: Βολταμμογραφήματα RDE του καταλύτη Pt/C σε υδατικό διάλυμα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, κορεσμένο σε O_2 , απουσία και παρουσία $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$.

Σχήμα 7-11: Βολταμμογραφήματα RDE του καταλύτη $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ σε υδατικό διάλυμα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, κορεσμένο σε O_2 , απουσία και παρουσία $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$.

Αντίθετα, κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ (Σχήμα 7-11), η προσθήκη μεθανόλης στο υδατικό διάλυμα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ επηρεάζει ανεπαίσθητα την ενεργότητα ως προς την αναγωγική αντίδραση. Επομένως, ο εξεταζόμενος καταλύτης χαρακτηρίζεται από εξαιρετική εκλεκτικότητα ως προς την τελευταία κατά την ταυτόχρονη παρουσία μεθανόλης και οξυγόνου.

Συμπερασματικά, ο καταλύτης $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ παρουσιάζει όχι μόνο συγκρίσιμες αποδόσεις με αυτές του Pt/C ως προς την αναγωγή του O_2 , αλλά ταυτόχρονα είναι ανενεργός στην οξείδωση της μεθανόλης. Οι ιδιότητές αυτές τον καθιστούν υψηλά υποσχόμενη επιλογή ως καθοδικό καταλύτη για τις κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης. Στη βιβλιογραφία επίσης αναφέρεται ότι το Pd και ο Pt παρουσιάζουν συγκρίσιμη ενεργότητα ως προς την αναγωγή του οξυγόνου [28]. Έχουν όμως διαφορετική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της μεθανόλης. Σε όξινο περιβάλλον ο Pt χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργότητα ως προς την οξείδωση της μεθανόλης, ενώ το Pd είναι ανενεργό ως προς τη συγκεκριμένη αντίδραση [29].

Τέλος, προκειμένου να μελετηθεί η ανθεκτικότητα του καταλύτη $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ στην παρουσία διαφορετικών αλκοολών, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας κατά την προσθήκη 0.5 mol L^{-1} 2-προπανόλης ($2\text{-C}_3\text{H}_8\text{OH}$) και γλυκόλης ($\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$) σε υδατικά διαλύματα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, κορεσμένα σε άζωτο. Οι αντίστοιχες μετρήσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 7-12.

Σχήμα 7-12: Βολταμμογραφήματα για τον καταλύτη $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ σε υδατικά διαλύματα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ κορεσμένα σε άζωτο, κατά την παρουσία 0.5 mol L^{-1} 2-προπανόλης ή αιθυλενογλυκόλης.

Όπως φαίνεται, ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι ανενεργός τόσο ως προς την οξείδωση της προπανόλης, όσο και της αιθυλενογλυκόλης, παρουσιάζοντας την ίδια

συμπεριφορά με τις περιπτώσεις της μεθανόλης και της αιθανόλης. Συνεπώς, σύμφωνα με το σύνολο των παραπάνω πειραματικών αποτελεσμάτων, ο καταλύτης $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ αποτελεί μια υψηλά υποσχόμενη επιλογή ως κάθοδος για τις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης. Το παραπάνω συμπέρασμα προκύπτει από το γεγονός ότι επιδεικνύει ικανοποιητικά επίπεδα ενεργότητας ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (συγκρίσιμα με αυτά του πλέον διαδεδομένου καθοδικού καταλύτη Pt/C), ενώ ταυτόχρονα παραμένει ανενεργός ως προς την οξείδωση των αλκοολών.

7.4 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο παρασκευάστηκε μια σειρά νέων καθοδικών ηλεκτροκαταλυτών $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$ και μελετήθηκε η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (*oxygen reduction reaction* - *ORR*). Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν καταλύτες Pt/C , οι οποίοι αποτελούν έως σήμερα τους πλέον διαδεδομένους καθοδικούς καταλύτες. Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών έγινε με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X (*XRD*) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*TEM*), ενώ η ενεργότητά τους ως προς την αναγωγική αντίδραση, διερευνήθηκε με τις ηλεκτροχημικές τεχνικές της κυκλικής βολταμετρίας (*CV*) και της βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (*RDE*).

Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων συμπεραίνεται ότι η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης των καταλυτών (μέθοδος σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα) επιτρέπει την παρασκευή ηλεκτροκαταλυτών υποστηριζόμενων σε άνθρακα με ικανοποιητική διασπορά σε σύντομο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατέδειξαν ότι η προσθήκη του σιδήρου βελτιώνει την ενεργότητα του παλλαδίου ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα, όταν η ατομική αναλογία $\text{Pd}:\text{Fe}$ είναι 3:1, ο καταλύτης $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$ παρουσιάζει συγκρίσιμες αποδόσεις για την αναγωγική αντίδραση με τον καταλύτη Pt/C . Ταυτόχρονα, σύμφωνα με τις μετρήσεις της κυκλικής βολταμετρίας και της βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου, ο καταλύτης $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$ είναι ανενεργός ως προς την οξείδωση

των αλκοολών, επιδεικνύοντας όμως εξαιρετική εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση *ORR* κατά την ταυτόχρονη παρουσία αλκοόλης και οξυγόνου. Επομένως, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη επιλογή ως καθοδικό ηλεκτρόδιο για χρήση στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης (*Direct Alcohol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*).

7.5 Βιβλιογραφία

- [1] S. Song and P. Tsiakaras, "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006), pp. 187-193.
- [2] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos and P. Tsiakaras, "The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs", *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (2005), pp. 65-72.
- [3] H. Uchida, Y. Mizuno and M. Watanabe, "Suppression of Methanol Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells", *Chemistry Letters*, 11 (2000), pp. 1268-1269.
- [4] Y. Fu, A. Manthiram and M. Guiver, "Acid–base blend membranes based on 2-amino-benzimidazole and sulfonated poly(ether ether ketone) for direct methanol fuel cells", *Electrochemistry Communications*, 9 (2007), pp. 905-910.
- [5] V. Shahi, "Highly charged proton-exchange membrane: Sulfonated poly(ether sulfone)-silica polyelectrolyte composite membranes for fuel cells", *Solid State Ionics*, 177 (2007), pp. 3395-3404.
- [6] S. Zhong, X. Cui, H. Cai, T. Fu, C. Zhao and H. Na, "Crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications", *Journal of Power Sources*, 164 (2007), pp. 65-72.
- [7] A. Arico, S. Srinivasan and V. Antonucci, "DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development", *Fuel Cells*, 1 (2001), pp. 133-161.
- [8] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. Soriaga and J. McBreen, "Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction", *Journal of Electrochemical Society*, 142 (1995), pp.1409-1422.
- [9] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya and K. Ota (2004), "New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium", *Electrochemistry Communications*, 6 (2004), pp. 105-109.

- [10] M. Shao, K. Sasaki and R. Adzic, "Pd-Fe Nanoparticles as Electrocatalysts for Oxygen Reduction", *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006), pp. 3526-3527.
- [11] W. Wang, D. Zheng, C. Du and Z. Zou, "Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction", *J. Power Sources*, 167 (2007), pp. 243-249.
- [12] J. Fernandez, D. Walsh and A. Bard, "Thermodynamic Guidelines for the Design of Bimetallic Catalysts for Oxygen Electroreduction and Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au)", *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005), pp. 357-365.
- [13] J. Fernandez, V. Raghuvier, A. Manthiram and A. Bard, "Pd-Ti and Pd-Co-Au Electrocatalysts as a Replacement for Platinum for Oxygen Reduction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005), pp. 13100-13101.
- [14] V. Raghuvier, A. Manthiram and A. Bard, "Pd-Co-Mo Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005), pp. 22909-22912.
- [15] V. Raghuvier, P. Ferreira and A. Manthiram, Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), pp. 807-814.
- [16] M. Tarasevich, G. Zhutaeva, V. Bogdanovskaya, M. Radina, M. Ehrenburg and A. Chalykh, "Oxygen kinetics and mechanism at electrocatalysts on the base of palladium-iron system", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), pp. 5108-5118.
- [17] S. Song, Y. Wang and P. Shen, Pulse-microwave assisted polyol synthesis of highly dispersed high loading Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 46-49.
- [18] S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras and P. Shen, "Direct Alcohol Fuel Cells - A novel non-platinum and alcohol inert ORR electrocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 78 (2008), pp. 381-387.

- [19] V. Radmilovic, H. Gasteiger and P. Ross, "Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for Methanol Oxidation", *Journal of Catalysis*, 154 (1995), pp. 98-106.
- [20] W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger, "Fuel Cell Electrocatalysis, Handbook of Fuel cells-Fundamentals Technologies and Applications", 2003, Wiley.
- [21] P. Lambrou and A. Efstathiou, "The effects of Fe on the oxygen storage and release properties of model Pd–Rh/CeO₂–Al₂O₃ three-way catalyst", *Journal of Catalysis*, 240 (2006), pp. 182-193.
- [22] M. Neergat, A. Shukla and K. Gandhi, "Platinum-based alloys as oxygen-reduction catalysts for solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001), pp. 373-378.
- [23] A. Aricó, A. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min and V. Antonucci, "An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen", *Applied Surface Science*, 172 (2001), pp. 33-40.
- [24] W. Li, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, G. Sun and Q. Xin, "Nano-structured Pt–Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell", *Electrochimica Acta*, 49 (2004), pp. 1045-1055.
- [25] N. Markovic, T. Schmidt, V. Stamenkovic, P. Ross. Jr, "Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review", *Fuel Cells*, 1 (2001), pp. 105-116.
- [26] D. Chu and S. Gilman, "The Influence of Methanol on O₂ Electroreduction at a Rotating Pt Disk Electrode in Acid Electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (1994), pp. 1770-1773.
- [27] R. Cai, S. Song, B. Ji, W. Yang, Q. Xin, G. Sun, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Benzene electro-oxidation in a PEMFC for phenol and electricity cogeneration", *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (2005), pp.184-191.
- [28] K. Kinoshita, "Electrochemical Oxygen Technology", Wiley, New York, USA, 1992.
- [29] A. Capon, R. Parsons (1973), "The oxidation of formic acid on noble metal electrodes II. A comparison of the behaviour of pure electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 44 (1973), pp. 239-254.

Κεφάλαιο 8

Μελέτη του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης και της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης: μαθηματική προσομοίωση και πιστοποίηση με πειραματικά αποτελέσματα

8.1 Περίληψη

Στο Κεφάλαιο 8, αναπτύσσεται ένα μονοδιάστατο, μονοφασικό μαθηματικό μοντέλο, με σκοπό την περιγραφή της μεταφοράς μάζας του υδατικού διαλύματος αιθανόλης νερού διαμέσου μιας διάταξης ηλεκτροδίου μεμβράνης PtRu/C / μεμβράνη Nafion 115 / ηλεκτροδίου Pt/C. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η επίδραση των σημαντικότερων λειτουργικών παραμέτρων της κυψέλης στο ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, όταν η κυψέλη τροφοδοτείται με υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, ενώ λειτουργεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, ο ρυθμός διαπερατότητας είναι αρκετά υψηλός. Επιπλέον, η διαπερατότητα του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης εξαρτάται σχεδόν γραμμικά από τη συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου, μέχρι την τιμή των 10 mol L^{-1} . Στην τιμή αυτή παρουσιάζεται μέγιστο ανάμεσα στο ρυθμό διαπερατότητας και τη συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης οδηγεί σε μείωση του ρυθμού διαπερατότητας. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά αποδίδεται στη διόγκωση της μεμβράνης Nafion η οποία οδηγεί σε μείωση του κλάσματος κενού όγκου.

8.2 Εισαγωγή

Την τελευταία δεκαετία όλο και περισσότερες ερευνητικές ομάδες έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DE-PEMFCs), εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η αιθανόλη ως καύσιμο. Είναι ανανεώσιμο καύσιμο, μη τοξικό, πλούσιο σε υδρογόνο και παράγεται σε μεγάλες ποσότητες από τη ζύμωση φυτών υψηλής περιεκτικότητας σε σάκχαρα. Επιπλέον, η αιθανόλη, ως βιοκαύσιμο, υπόκειται σε κύκλο του άνθρακα, με μικρή συνεισφορά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν ακόμη αρκετά εμπόδια που πρέπει να μελετηθούν, ώστε οι διατάξεις αυτές να γίνουν αποδοτικότερες. Τα σημαντικότερα ζητήματα που πρέπει να εξεταστούν με σκοπό την περαιτέρω βελτιστοποίηση τους είναι η μείωση των υψηλών τιμών της ανοδικής υπέρτασης και η μείωση του ρυθμού διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης στην κάθοδο, καθώς η αιθανόλη που διαπερνά μπορεί να οξειδωθεί πάνω στον καθοδικό καταλύτη δηλητηριάζοντάς τον [1].

Στο παρελθόν, αρκετές πειραματικές εργασίες [1-12] και λιγότερες θεωρητικές [13-15] είχαν ως θέμα τους την απευθείας τροφοδοσία της αιθανόλης στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM. Με τη μαθηματική προσομοίωση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της δύναται να κατανοηθεί καλύτερα ο ρόλος και η επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων. Πιο συγκεκριμένα, ο ρόλος της μαθηματικής προσομοίωσης καταδεικνύεται μέσα από αρκετές δημοσιευμένες εργασίες που έχουν ως θέμα τους τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου τύπου PEM με τροφοδοσία υδρογόνου [16, 17]. Από το 1997 και έπειτα υπάρχουν αρκετές υπολογιστικές εργασίες με θέμα την κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε κυψέλες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης και την περαιτέρω βελτιστοποίηση της λειτουργίας τους [18, 19].

Η ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου βασίστηκε σε προηγούμενες εργασίες [18, 20-22] και αναπτύχθηκε σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran. Στόχος είναι να γίνει κατανοητό πώς ορισμένες λειτουργικές παράμετροι όπως η θερμοκρασία της κυψέλης και η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης επηρεάζουν πρωτίστως το ρυθμό διαπερατότητάς της διαμέσου της μεμβράνης και κατά συνέπεια τη συνολική λειτουργία της. Πιο συγκεκριμένα οι πληροφορίες που συμπεριλαμβάνονται στο παρόν κεφάλαιο αφορούν: (α) ένα εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας (30°C έως 90°C), (β) τη διόγκωση της πολυμερικής μεμβράνης κυρίως σε υψηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και (γ) την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης. Τέλος, ο κύριος στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι η περιγραφή και η κατανόηση φαινομένων που σχετίζονται με τη διαπερατότητα του καυσίμου και όχι τόσο με τις χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της κυψέλης. Αναλυτικότερη προσέγγιση της λειτουργίας της κυψέλης μέσα από διαγράμματα δυναμικού - έντασης ρεύματος παρουσιάζονται στα επόμενα δύο κεφάλαια

8.3 Θεωρητικό υπόβαθρο

Λαμβάνοντας υπόψη την αρχή λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, που απεικονίζεται στο [Σχήμα 8-1](#), το υδατικό διάλυμα αιθανόλης τροφοδοτείται στο κανάλι ροής της ανόδου. Το στρώμα διάχυσης και το καταλυτικό στρώμα βρίσκονται ακριβώς μετά το κανάλι ροής. Το

στρώμα διάχυσης είναι ένα πορώδες στρώμα, μέσω του οποίου τα ηλεκτρόνια που εκλύονται κατά την ηλεκτροξειδωση του καυσίμου στον καταλύτη, οδηγούνται στο συλλέκτη ηλεκτρονίων. Η ηλεκτροξειδωση του καυσίμου γίνεται πάνω στον καταλύτη εκλύοντας ταυτόχρονα πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τόσο τα ηλεκτρόνια, όσο και τα πρωτόνια μεταφέρονται στην κάθοδο αλλά μέσω διαφορετικών διόδων: τα ηλεκτρόνια μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, ενώ τα πρωτόνια μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια καταναλώνονται στην κάθοδο αντιδρώντας με το οξυγόνο προς παραγωγή νερού.

Κατά την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου έγιναν οι εξής παραδοχές προκειμένου να απλοποιηθεί το σύνθετο πρόβλημα: (α) η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε μόνιμες συνθήκες λειτουργίας, (β) η διαφορά πίεσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου είναι ίση, (γ) οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται ορίζονται σε μία διεύθυνση και (δ) τέλος η ποσότητα της αιθανόλης που διαπερνάει τη μεμβράνη θεωρείται πως δεν αντιδρά πάνω στον καταλύτη της καθόδου.

Σχήμα 8-1: Σχηματική απεικόνιση της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης [14].

8.3.1 Εξισώσεις μαθηματικού μοντέλου

Δήλωση μεταβλητών

$C_{F,EtOH}$	συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης (mol L^{-1})
C_{EtOH}^{ref}	συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης (mol L^{-1})
D_{EtOH}^m	συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στη μεμβράνη ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
$D_{EtOH}^{m,eff}$	αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στη μεμβράνη ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
$D_{EtOH}^{d,eff}$	αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο στρώμα διάχυσης ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
$D_{EtOH}^{c,eff}$	αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στον καταλύτη ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
F	σταθερά του Faraday (96498 C mol^{-1})
i	πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος (A cm^{-2})
$i_{o,ref}$	πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος αναφοράς (A cm^{-2})
I	πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης (A cm^{-2})
k_g	συντελεστής μεταφοράς μάζας της αιθανόλης προς το στρώμα διάχυσης (cm s^{-1})
k^d	συντελεστής μεταφοράς μάζας της αιθανόλης στο στρώμα διάχυσης (cm s^{-1})
k^m	συντελεστής μεταφοράς μάζας της αιθανόλης στη μεμβράνη (cm s^{-1})
K_m	πρωτονιακή αγωγιμότητα της μεμβράνης
K_s	ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη (S cm^{-1})
l_c	πάχος του καταλύτη (cm)
l_d	πάχος του στρώματος διάχυσης (cm)
l_m	πάχος της μεμβράνης (cm)
N_{EtOH}^d	ροή αιθανόλης στο στρώμα διάχυσης ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
N_{EtOH}^m	ροή αιθανόλης στη μεμβράνη ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
N_{diff}	ροή του νερού μέσα στη μεμβράνη λόγω διάχυσης ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$N_{H_2O}^m$	συνολική ροή του νερού στη μεμβράνη ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
T	θερμοκρασία λειτουργίας (K)
v^d	επιφανειακή ταχύτητα του νερού στο στρώμα διάχυσης (cm s^{-1})
v^m	επιφανειακή ταχύτητα του νερού στη μεμβράνη PEM (cm s^{-1})
<i>Ελληνικά σύμβολα</i>	
α_a	ανοδικός συντελεστής μεταφοράς
γ	τάξη της αντίδρασης
η_a	ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης (V)

λ_{H_2O}	συντελεστής ηλεκτρόσμωσης νερού
ρ_{H_2O}	πυκνότητα νερού
ε^d	πορώδες του στρώματος διάχυσης
ε^c	πορώδες του καταλύτη
ε_m^c	κλάσμα κενού της μεμβράνης

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου παρουσιάζονται παρακάτω.

Η μεταφορά της αιθανόλης από το κανάλι ροής της ανόδου προς το στρώμα διάχυσης περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$N_{EtOH}^d = k_g (C_{F,EtOH} - C_{s,EtOH}) \quad [8-1]$$

N_{EtOH}^d είναι η ροή της αιθανόλης διαμέσου του στρώματος διάχυσης, $C_{F,EtOH}$ η συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου, $C_{s,EtOH}$ η συγκέντρωση της αιθανόλης στη διεπιφάνεια μεταξύ καναλιού ροής και στρώματος διάχυσης και k_g είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας της αιθανόλης από το κανάλι ροής προς το στρώμα διάχυσης [20, 22].

Η ροή του νερού μέσω του στρώματος διάχυσης περιγράφεται ως εξής:

$$N_{H_2O}^d = \frac{I}{4F} + N_{H_2O}^m \quad [8-2]$$

Ο όρος $\frac{I}{4F}$ περιγράφει τη μεταφορά μάζας του νερού λόγω ηλεκτρόσμωσης και υπολογίζεται από το ισοζύγιο μεταφοράς μάζας με βάση τη στοιχειομετρία της πλήρους ηλεκτροξείδωσης της αιθανόλης, από όπου προκύπτει ότι ένα mole αιθανόλης αντιδρά με τρία moles νερού. Το $N_{H_2O}^m$ περιγράφει τη μεταφορά του νερού διαμέσου της μεμβράνης.

Η μεταφορά της αιθανόλης διαμέσου του στρώματος διάχυσης είναι συνδυασμός φαινομένων διάχυσης και ηλεκτρόσμωσης και υπολογίζεται από την εξίσωση 8-3:

$$N_{\text{EtOH}}^d = -D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}} \frac{dC_{\text{EtOH}}}{dz} + y_{\text{C,EtOH}} N_T \quad [8-3]$$

Όπου F η σταθερά του Faraday, $D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}}$ ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο στρώμα διάχυσης, $y_{\text{C,EtOH}}$ το γραμμομοριακό κλάσμα της αιθανόλης στο στρώμα διάχυσης και N_T η συνολική ροή των δύο ειδών (νερού & αιθανόλης). Ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης διαμέσου ενός πορώδους στρώματος π.χ. $D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}}$, υπολογίζεται από το συντελεστή διάχυσης (bulk) D_{EtOH}^d και το κλάσμα κενού (πορώδες) του στρώματος μέσα από την εξίσωση του Bruggeman [18, 20, 22]:

$$D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}} = (\epsilon^d)^{3/2} D_{\text{d,EtOH}} \quad [8-4]$$

Στον καταλύτη πραγματοποιείται η ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης και περιγράφεται από την εξίσωση Tafel:

$$\frac{di}{dz} = A_v i_{o,\text{ref}} \left(\frac{C_{\text{EtOH}}}{C_{\text{EtOH}}^{\text{ref}}} \right)^\gamma \exp \left(\frac{z_a \alpha_a F \eta_a}{RT} \right) \quad [8-5]$$

i , η πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος, A_v η ειδική επιφάνεια όπου επιτελείται η αντίδραση, $i_{o,\text{ref}}$, η πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος αναφοράς, γ η τάξη της αντίδρασης, C_{EtOH} η συγκέντρωση της αιθανόλης στον καταλύτη, $C_{\text{EtOH}}^{\text{ref}}$ συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης, α_a ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς, z_a ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται (ιδανική περίπτωση $12e^-$), ενώ η είναι η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης.

Οι κυρίαρχοι μηχανισμοί μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού διαμέσου του καταλύτη είναι η διάχυση και η ηλεκτρόσμωση. Έτσι στον καταλύτη η μεταφορά των δύο αυτών ειδών περιγράφεται από τις εξισώσεις 8-6 και 8-7:

$$N_{\text{EtOH}} = -D_{\text{EtOH}}^{\text{c,eff}} \frac{dC_{\text{EtOH}}}{dz} + \frac{C_{\text{EtOH}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} N_{\text{H}_2\text{O}} \quad [8-6]$$

$$N_{H_2O} = \frac{I-i}{4F} + N_{H_2O}^m \quad [8-7]$$

$D_{EtOH}^{c,eff}$ είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στον καταλύτη, N_{H_2O} η ροή του νερού στον καταλύτη, I η πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης και i η πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος. Ο όρος $\frac{I-i}{4F}$ χρησιμοποιείται για την περιγραφή της μεταφοράς του νερού λόγω ηλεκτρόσμωσης.

Η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης μπορεί να προσδιοριστεί σε οποιοδήποτε σημείο του καταλύτη από την ακόλουθη σχέση:

$$\eta(z) = \varphi_s(z) - \varphi_m(z) \quad [8-8]$$

Το $\varphi_s(z)$ είναι το δυναμικό που οφείλεται στην ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη και το $\varphi_m(z)$ είναι το δυναμικό του ιονομερούς. Τα δύο δυναμικά $\varphi_s(z)$ και $\varphi_m(z)$ μειώνονται κατά την z - διεύθυνση:

$$\frac{d\varphi_s}{dz} = -\frac{(I-i)}{K_s^{eff}} \quad [8-9]$$

$$\frac{d\varphi_m}{dz} = -\frac{i}{K_m^{eff}} \quad [8-10]$$

Όπου τα K_s^{eff} and K_m^{eff} οι αποτελεσματικές αγωγιμότητες (effective conductivities) στερεού και ιονομερούς αντίστοιχα. Από το συνδυασμό των παραπάνω εξισώσεων το εύρος της ανοδικής υπέρτασης στον καταλύτη περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{dn}{dz} = \left(\frac{i}{K_m^{eff}} + \frac{i}{K_s^{eff}} \right) - \frac{I}{K_s^{eff}} \quad [8-11]$$

Η μεταφορά αιθανόλης και νερού διαμέσου της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων είναι το συνδυασμένο αποτέλεσμα των εξής τριών φαινομένων: i) της ηλεκτρόσμωσης,

ii) της διάχυσης και iii) της διαφοράς πίεσης ανάμεσα στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Σύμφωνα με την παραδοχή ότι η άνοδος και η κάθοδος λειτουργούν στην ίδια πίεση, μόνο τα δύο πρώτα φαινόμενα λαμβάνονται υπόψη:

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{m}} = N_{\text{electrdrag}} + N_{\text{diff}} \quad [8-12]$$

$N_{\text{electrdrag}}$ η ροή του νερού λόγω ηλεκτρόσμωσης και σε δεδομένη θερμοκρασία παρουσιάζει γραμμική συσχέτιση με την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας:

$$N_{\text{electrdrag}} = \lambda_{\text{H}_2\text{O}} \frac{I}{F} \quad [8-13]$$

$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ είναι ο συντελεστής ηλεκτρόσμωσης του νερού. Ο όρος N_{diff} εξαρτάται από τη συγκέντρωση του νερού στη μεμβράνη και εκφράζεται ως εξής:

$$N_{\text{diff}} = D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{m}} \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cath}}}{l_{\text{m}}} \quad [8-14]$$

Ο όρος $D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{m}}$ είναι ο συντελεστής διάχυσης του νερού στη μεμβράνη, το l_{m} είναι το πάχος της μεμβράνης και τα $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}}$, $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cath}}$ η συγκέντρωση του νερού στην άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα. Κάνοντας την παραδοχή πως η μεμβράνη είναι πλήρως ενυδατωμένη τόσο από την πλευρά της ανόδου όσο και από αυτήν της καθόδου, η μεταφορά του νερού διαμέσου της μεμβράνης περιγράφεται τελικά από την εξίσωση 8-15:

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{m}} \cong \lambda_{\text{H}_2\text{O}} \frac{I}{F} \quad [8-15]$$

Η μεταφορά της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης περιγράφεται από την εξίσωση 8-16:

$$N_{\text{EtOH}}^m = -D_{\text{EtOH}}^{\text{m,eff}} \frac{dC_{\text{EtOH}}}{dz} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{EtOH}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} N_{\text{H}_2\text{O}}^m \quad [8-16]$$

Κάνοντας την παραδοχή πως ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης, $D_{\text{EtOH}}^{\text{m,eff}}$ και η πυκνότητα του νερού, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ είναι σταθερές η εξίσωση 8-16 μπορεί να λυθεί μέσα στα όρια του πάχους της μεμβράνης $z = l_m$ (όπως φαίνεται από το [Σχήμα 8-1](#)) και η λύση της είναι η ακόλουθη:

$$N_{\text{EtOH}}^m = \frac{C_{\text{EtOH}}^{\text{an}} e^{v^m/k^m} - C_{\text{EtOH}}^{\text{cath}}}{e^{v^m/k^m} - 1} v^m \quad [8-17]$$

$k^m = D_{\text{EtOH}}^m / l_m$ ο συντελεστής μεταφοράς της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης, $v^m = M_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{H}_2\text{O}}^m / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ η επιφανειακή ταχύτητα του νερού στη μεμβράνη, $C_{\text{EtOH}}^{\text{an}}$ & $C_{\text{EtOH}}^{\text{cath}}$ οι συγκεντρώσεις της αιθανόλης σε άνοδο και κάθοδο αντίστοιχα. Στην παρούσα μελέτη θεωρούμε τον όρο $C_{\text{EtOH}}^{\text{cath}}$ ίσο με μηδέν λόγω του ότι η συγκέντρωση της αιθανόλης στην κάθοδο είναι αρκετά μικρότερη από την αντίστοιχη της ανόδου. Έτσι η εξίσωση 8-17 μετασχηματίζεται στην ακόλουθη:

$$N_{\text{EtOH}}^m = \frac{C_{\text{EtOH}}^{\text{an}} e^{v^m/k^m}}{e^{v^m/k^m} - 1} v^m \quad [8-18]$$

Για την περιγραφή του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης και πιο συγκεκριμένα την περιγραφή της διόγκωσης της μεμβράνης εξαιτίας της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης χρησιμοποιήθηκαν ημιεμπειρικές πειραματικές εξισώσεις που συνδέουν την συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου με το κλάσμα κενού όγκου της μεμβράνης Nafion. Η σχηματική απεικόνιση των ημιεμπειρικών αυτών εξισώσεων παρουσιάζεται εκτενέστερα στο [σχήμα 8-5b](#).

Η συνολική λειτουργία της κυψέλης λαμβάνοντας υπόψη την ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης και τις ωμικές απώλειες λόγω της αγωγιμότητας της μεμβράνης και των επαφών μεταξύ των επάλληλων στρωμάτων της κυψέλης περιγράφεται από την εξίσωση:

$$V_{\text{cell}} = E^{\circ} - \eta_{\alpha} - \eta_{\text{membr}} - \eta_{\text{contact}} \quad [8-19]$$

Όπου V_{cell} είναι η τάση λειτουργίας της κυψέλης, E° το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, η_{α} η υπέρταση ενεργοποίησης στην άνοδο, η_{membr} οι απώλειες δυναμικού στη μεμβράνη και η_{contact} είναι οι απώλειες λόγω των επαφών μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων της κυψέλης. Η θεωρητική τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος για τις κυψέλες καυσίμου που τροφοδοτούνται με αιθανόλη είναι 1.145 V [23]. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί που αφορούν το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος παρουσιάζονται αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο. Τέλος, ο προσδιορισμός των ωμικών απωλειών (η_{membr} και η_{contact}) γίνεται από τις εξισώσεις:

$$\eta_{\text{membr}} = \frac{l_m}{K_m} I \quad [8-20]$$

$$\eta_{\text{contact}} = \frac{(l_m + 2l_c)}{K_s} I \quad [8-21]$$

Για την περιγραφή της διαπερατότητας του καυσίμου μέσω της μεμβράνης, αλλά και την προσεγγιστική λύση για την περιγραφή των χαρακτηριστικών καμπυλών λειτουργίας (V-I curves) σε ένα εύρος θερμοκρασιών, χρησιμοποιήθηκαν ημιεμπειρικές σχέσεις Arrhenius [24] για τον προσδιορισμό των ηλεκτροκινητικών παραμέτρων (I_0 & α_a).

8.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός

8.4.1 Πιστοποίηση μαθηματικού μοντέλου

Για την αποτελεσματικότερη περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων, αλλά και για την καλύτερη πιστοποίηση των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου οι τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων του ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου (α_a) και του ρεύματος ανταλλαγής πρωτονίων (I_0) εξήχθησαν από πειραματικά αποτελέσματα [25]. Λόγω του ότι δεν υπήρχαν όλες οι απαραίτητες πειραματικές μετρήσεις για την εξαγωγή των παραμέτρων αυτών στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, η εισαγωγή τους στο

μαθηματικό μοντέλο έγινε μέσω ημιεμπειρικών σχέσεων. Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 8-1.

Πίνακας 8-1. Τιμές των παραμέτρων I_o και a_a που εξήχθησαν από πειραματικές μετρήσεις

Temperature (°C)	I_o (mA cm ⁻²)	a_a	catalyst
30	0.348	0.0285	PtRu/C
45	0.392	0.029	PtRu/C
60	0.39917	0.036	PtRu/C
75	0.683	0.04	PtRu/C
90	0.82	0.045	PtRu/C
60	0.12	0.0315	Pt/C
75	0.2	0.0355	Pt/C
90	0.4	0.0365	Pt/C
60	3.0	0.032	Pt ₁ Sn ₁ /C
75	3.6	0.0475	Pt ₁ Sn ₁ /C
90	4.8	0.0495	Pt ₁ Sn ₁ /C

8.4.2 Καμπύλες ανοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης

Στο Σχήμα 8-2 παρουσιάζεται η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος και του πάχους του ανοδικού καταλύτη στην υπέρταση ενεργοποίησης της ανόδου σύμφωνα με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου.

Σχήμα 8-2: Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος και του πάχους του καταλύτη στην ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης, όταν η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης είναι 75°C.

Η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης είναι ίση με 1 mol L^{-1} και η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης ίση με 75°C . Αύξηση του πάχους του καταλύτη οδηγεί σε αύξηση της επιφάνειας πάνω στην οποία πραγματοποιείται η ηλεκτροξείδωση του καυσίμου άρα και αύξηση των ενεργών κέντρων του καταλύτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ανοδικής υπέρτασης με την αύξηση του πάχους του καταλύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάμεσα στην πυκνότητα ρεύματος και την ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης υπάρχει εκθετική συσχέτιση, η οποία αιτιολογείται από την εξίσωση του Tafel που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της ηλεκτροξείδωσης της αιθανόλης. Επίσης παρατηρείται ότι, μετά από το δυναμικό εκκίνησης της ηλεκτροξείδωσης του καυσίμου (περίπου 0.330V), η υπέρταση ενεργοποίησης αυξάνει γρήγορα με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος μέχρι περίπου την τιμή περίπου των 60 mA cm^{-2} . Για μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος η αύξηση της υπέρτασης είναι πιο αργή. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές τιμές δυναμικού η ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης είναι αρκετά αργή λόγω της αργής κινητικής των αντιδράσεων, οι οποίες όμως βελτιώνονται σε υψηλότερα δυναμικά.

8.4.3 Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης

Στο [Σχήμα 8-3](#) απεικονίζεται η επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας. Πιο συγκεκριμένα, στο [Σχήμα 8-3 \(a\)](#) παρατηρείται πως η διαπερατότητα της αιθανόλης επηρεάζεται τόσο από την πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης αλλά και την συγκέντρωση τροφοδοσίας. Όταν η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης είναι ίση με 2.0 mol L^{-1} και η πυκνότητα ρεύματος 200 mA cm^{-2} η διαπερατότητα της αιθανόλης υπολογίζεται ίση με $5.6 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, ενώ όταν η συγκέντρωση τροφοδοσίας αυξηθεί στα 6.0 mol L^{-1} η αντίστοιχη τιμή της διαπερατότητας είναι περίπου $66.3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Καθώς η συγκέντρωση τροφοδοσίας αυξάνει από 2.0 σε 6.0 mol L^{-1} , υπάρχει μια αύξηση της τάξης του 1180% όσον αφορά το ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης. Επιπλέον, όταν η συγκέντρωση τροφοδοσίας είναι 6.0 mol L^{-1} , καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνει από 200 mA cm^{-2} στα 600 mA cm^{-2} οι αντίστοιχες τιμές της διαπερατότητας του καυσίμου υπολογίζονται στα $66.3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ και $6.43 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ αντίστοιχα. Η μείωση αυτή είναι της τάξης του 1031% . Στο ίδιο

σχήμα μπορεί να παρατηρηθεί ότι για συγκεντρώσεις τροφοδοσίας μικρότερες και ίσες από τα 8.0 mol L^{-1} , η διαπερατότητα του καυσίμου μειώνεται συνεχώς με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας. Αντιθέτως όταν η συγκέντρωση τροφοδοσίας είναι μεγαλύτερη καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνει παρατηρείται ύπαρξη μεγίστου.

Σχήμα 8-3: (a) Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, (b) Επίδραση της πυκνότητας ρεύματος και της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου.

Η παρατηρούμενη συμπεριφορά δικαιολογείται από το γεγονός ότι στο παρόν μαθηματικό μοντέλο η διαπερατότητα του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης είναι το συνιστάμενο αποτέλεσμα της ηλεκτρόσμωσης και της διάχυσης του καυσίμου εξαιτίας της διαφοράς συγκέντρωσής ανάμεσα στην κάθοδο και την άνοδο. Με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, περισσότερα μόρια αιθανόλης ηλεκτροξειδώνονται στον ανοδικό καταλύτη προς παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Συνεπώς η διαφορά συγκέντρωσης ανάμεσα στην άνοδο και στην κάθοδο μειώνεται, οδηγώντας ταυτόχρονα στη μείωση του ρυθμού διαπερατότητας. Ταυτόχρονα, ο ρυθμός διαπερατότητας αυξάνεται λόγω της συνιστώσας της ηλεκτρόσμωσης καθώς σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος περισσότερα πρωτόνια μεταφέρονται διαμέσου της μεμβράνης. Με βάση τα παραπάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως σε χαμηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, ο ρυθμός διαπερατότητας επηρεάζεται κυρίως από τη διάχυση, ενώ σε υψηλότερες η ηλεκτρόσμωση επηρεάζει και αυτή σημαντικά το ρυθμό διαπερατότητας. Παρόμοια συμπεριφορά μεγίστου έχει παρατηρηθεί και για το ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου

σε μια κυψέλη καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης και συγκεντρώσεις τροφοδοσίας μεγαλύτερες από 4.0 mol L^{-1} [20]. Στο Σχήμα 8-3 (b) παρουσιάζεται η επίδραση τόσο της πυκνότητας ρεύματος όσο και της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης όταν η κυψέλη λειτουργεί στους 90°C . Η πλευρά (a) απεικονίζει το ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος για συγκεντρώσεις τροφοδοσίας μεγαλύτερες από 4.0 mol L^{-1} . Η πλευρά (c) απεικονίζει την συμπεριφορά μεγίστου (volcano behavior) που παρατηρείται ανάμεσα στο ρυθμό διαπερατότητας και την πυκνότητα ρεύματος σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, όπως περιγράφηκε και παραπάνω. Τέλος, ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της απεικονίζεται στην πλευρά (b). Αξίζει να σημειωθεί πως ο ρυθμός διαπερατότητας αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας μέχρι περίπου την τιμή των 8.0 mol L^{-1} . Για συγκεντρώσεις τροφοδοσίας υψηλότερες των 8.0 mol L^{-1} , η διαπερατότητα μειώνεται. Αναλυτικότερη επεξήγηση για το φαινόμενο αυτό ακολουθεί παρακάτω.

8.4.4 Επίδραση του πάχους του καταλύτη στο ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου

Στο Σχήμα 8-4, απεικονίζεται η επίδραση του πάχους του καταλύτη στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας (5.0 και 10.0 mol L^{-1}) όταν η θερμοκρασία λειτουργίας είναι 75°C .

Σχήμα 8-4: Επίδραση του πάχους του καταλύτη στο ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου.

Οι εξεταζόμενες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας επιλέχθηκαν έτσι ώστε να είναι εμφανής η μείωση του ρυθμού διαπερατότητας καθώς το πάχος του καταλύτη αυξάνεται από τα 10 μm στα 20 μm . Η παρατηρούμενη μείωση του ρυθμού αιτιολογείται ως εξής: (i) καθώς το πάχος του καταλύτη αυξάνεται, δημιουργείται μεγαλύτερο εμπόδιο μέσω του οποίου πρέπει να περάσει το καύσιμο ενώ (ii) με τη χρήση ενός καταλύτη με μεγαλύτερο πάχος μεγαλύτερες ποσότητες αιθανόλης μπορούν να οξειδωθούν καθώς αυξάνονται τα ενεργά του κέντρα. Έτσι, η διαφορά συγκέντρωσης της αιθανόλης ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο μειώνεται, μειώνοντας κατεπέκταση το ρυθμό διαπερατότητάς της. Τέλος, όπως και στην περίπτωση που η κυψέλη λειτουργεί στους 90°C έτσι και κατά τη λειτουργία της στους 75°C σε υψηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, είναι εμφανής η ύπαρξη μεγίστου ανάμεσα στο ρυθμό διαπερατότητας διαμέσου της μεμβράνης και την πυκνότητα ρεύματος.

8.4.5 Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας της διαμέσου της μεμβράνης

Για την πιστοποίηση του μαθηματικού μοντέλου ελήφθησαν υπόψη δύο διαφορετικές σειρές πειραματικών μετρήσεων σχετικά με τη διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης αλλά και τη συνολική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου [10, 26, 27]. Στο Σχήμα 8-5 (a) απεικονίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητάς της σε ένα εύρος θερμοκρασιών και σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (πυκνότητα ρεύματος 0 mA cm⁻²). Όπως παρατηρείται, για θερμοκρασίες λειτουργίας χαμηλότερες των 75°C υπάρχει καλή απόκριση μεταξύ των μετρήσεων και των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου, ενώ η απόκριση στους 90°C δεν είναι το ίδιο καλή. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το παρόν μαθηματικό μοντέλο είναι μονοφασικό, ενώ στους 90°C το μίγμα αιθανόλης νερού είναι διφασικό. Παρόλα αυτά, ο συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο νερό στους 90°C έχει υπολογιστεί με βάση τον τύπο των Wilke-Chang [28] ενώ ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης του μίγματος μέσα από τα διαφορετικά πορώδη στρώματα της κυψέλης μειώνει ως ένα βαθμό το ποσοστό του λάθους που εισάγεται με τη χρήση του μονοφασικού μαθηματικού μοντέλου. Στο Σχήμα 8-5 (a) διακρίνονται δύο περιοχές στις οποίες η συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου επηρεάζει τη διαπερατότητα μέσω της μεμβράνης με δύο διαφορετικούς τρόπους. Η μία περιοχή αφορά στις συγκεντρώσεις από

($C_{F,EtOH}$) 0.0 – 8.0 mol L⁻¹, όπου υπάρχει γραμμική αύξηση της διαπερατότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της κυψέλης.

Σχήμα 8-5: Συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. (α) Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας της από την άνοδο στην κάθοδο σε διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας, σύγκριση υπολογιστικών προβλέψεων και πειραματικών μετρήσεων. (β) Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στο κλάσμα κενού της μεμβράνης. (γ) Διαπερατότητα αιθανόλης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας και της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης.

Η άλλη περιοχή αφορά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας περίπου από ($C_{F,EtOH}$) 8.0 - 12.0 mol L⁻¹. Στην περιοχή αυτή ο ρυθμός διαπερατότητας παρουσιάζει μέγιστο (συμπεριφορά ηφαιστείου – *volcano behavior*) με την αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά αποδίδεται στο γεγονός ότι το πορώδες της μεμβράνης μειώνεται εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων της αιθανόλης, ένα φαινόμενο που είναι γνωστό στη βιβλιογραφία ως διόγκωση (φούσκωμα-swelling) της μεμβράνης. Παρατηρείται πως η διόγκωση της μεμβράνης εμφανίζεται πιο γρήγορα σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Καθώς η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης

αυξάνει, ο μέγιστος ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης εμφανίζεται σε πιο χαμηλές συγκεντρώσεις. Μια πιθανή εξήγηση είναι πως οι υδρατμοί της αιθανόλης επιταχύνουν τη διόγκωση. Η διόγκωση της μεμβράνης Nafion σε μίγματα αιθανόλης νερού έχει μελετηθεί επίσης στη διεθνή βιβλιογραφία [29]. Στο Σχήμα 8-5 (b) απεικονίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του καυσίμου στο πορώδες (κλάσμα κενού όγκου) της μεμβράνης για διαφορετικές θερμοκρασίες, μέσα από τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, που βασίστηκαν σε ημιεμπειρικές σχέσεις. Όπως παρατηρείται, η συγκέντρωση τροφοδοσίας σχεδόν δεν επηρεάζει το πορώδες της μεμβράνης μέχρι περίπου την τιμή των 8.0 mol L^{-1} . Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, οι πόροι της μεμβράνης διογκώνονται και αυτό επιφέρει μείωση του κλάσματος κενού. Τέλος στο Σχήμα 8-5 (c) παρουσιάζεται ο ρυθμός διαπερατότητας ως συνάρτηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας σε ένα εύρος θερμοκρασιών σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

8.4.6 Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας στο ρυθμό διαπερατότητας

Στο Σχήμα 8-6 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης και της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας της μέσα από τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου και τις πειραματικές μετρήσεις.

Σχήμα 8-6: Λειτουργία σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. (a) Επίδραση της θερμοκρασίας της κυψέλης στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης, πειραματικές μετρήσεις και προβλέψεις του μοντέλου. (b) Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης του φαινομένου της διαπερατότητας.

Όπως φαίνεται στο [Σχήμα 8-6 \(a\)](#) ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (apparent activation energy) είναι περίπου 4 kcal mol^{-1} τιμή που υποδηλώνει πως το φαινόμενο της διαπερατότητας είναι ένα φυσικό φαινόμενο.

Επιπλέον, η σύγκριση μεταξύ των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος απεικονίζεται στο ίδιο σχήμα. Οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης που προκύπτουν από τις πειραματικές μετρήσεις και τις προβλέψεις του μοντέλου καταγράφονται στο [Σχήμα 8-6\(b\)](#).

8.4.7 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε βασίστηκε σε πειραματικές μετρήσεις μέσα από τις οποίες εξήχθησαν οι τιμές σημαντικών ηλεκτροχημικών παραμέτρων που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ακρίβεια των υπολογιστικών προβλέψεων. Έτσι, στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τιμές των μεταβλητών και των ηλεκτροχημικών παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο μαθηματικό μοντέλο. Λόγω του γεγονότος ότι όλες οι τιμές για τις παραμέτρους δεν μπορούσαν να εξαχθούν σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος μέσα από τις πειραματικές μετρήσεις, ορισμένες από αυτές εξήχθησαν από ημιεμπειρικές σχέσεις που συσχετίζουν τις παραμέτρους με τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης.

Πίνακας 8-2: Τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στους υπολογισμούς.

Παράμετρος	Τιμή	Αναφορά
Τάξη της αντίδρασης, γ	0.25	[20]
Πάχος του καταλύτη, l_c (μm)	10	[13, 20]
Πάχος στρώματος διάχυσης, l_d (μm)	45	
Πάχος μεμβράνης, l_m (μm)	15	[20]
Συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης, (mol L^{-1})	0.5	[25]
Πορώδες του στρώματος διάχυσης, ϵ^d	0.8	
Πορώδες του καταλύτη, ϵ^c	0.32	[20]
Διάχυση της αιθανόλης στο νερό, D_{EtOH}^d ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) στους 75°C	1.83×10^{-5}	[28]
Διάχυση της αιθανόλης στη μεμβράνη, D_{EtOH}^m ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) at 75°C	4.1×10^{-5}	[25, 30]
Αποτελεσματική πρωτονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη, K_m^{eff} (S cm^{-1})	2.6×10^{-3}	
Αποτελεσματική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη, K_s^{eff} (S cm^{-1})	3.78×10^{-6}	[20, 31]
Πορώδες μεμβράνης, ϵ_m^c	0.04	
Συντελεστής ηλεκτρόδωσης του νερού, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$	3.16	[32]

Πίνακας 8-3: Ηλεκτροχημικές παράμετροι (I_o , a_a) που χρησιμοποιήθηκαν στο μαθηματικό μοντέλο.

Θερμοκρασία (°C)	I_o (mA cm ⁻²)	a_a	καταλύτης
30	0.348	0.0285	PtRu/C
45	0.392	0.029	PtRu/C
60	0.39917	0.036	PtRu/C
75	0.683	0.04	PtRu/C
90	0.82	0.045	PtRu/C
60	0.12	0.0315	Pt/C
75	0.2	0.0355	Pt/C
90	0.4	0.0365	Pt/C
60	3.0	0.032	Pt ₁ Sn ₁ /C
75	3.6	0.0475	Pt ₁ Sn ₁ /C
90	4.8	0.0495	Pt ₁ Sn ₁ /C

Στο **Σχήμα 8-7** παρουσιάζονται οι προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου για τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης όταν χρησιμοποιούνται διαφορετικοί ανοδικοί καταλύτες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης παρατηρείται αύξηση της απόδοσής της.

Σχήμα 8-7: Λειτουργία κυψέλης καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης. Σύγκριση των υπολογιστικών προβλέψεων με τα πειραματικά αποτελέσματα των χαρακτηριστικών καμπυλών λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου [10, 33].

Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Επιπλέον, παρατηρείται πως ο διμεταλλικός καταλύτης λευκόχρυσου-κασσίτερου PtSn/C παρουσιάζει καλύτερη απόδοση σε σύγκριση με τον διμεταλλικό καταλύτη λευκόχρυσου-ρουθηνίου PtRu/C [10], κάτι το οποίο αναμενόταν γνωρίζοντας εκ των προτέρων τις τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων για την οξείδωση της αιθανόλης σε αυτούς τους καταλύτες. Τέλος, παρουσιάζεται καλή απόκριση μεταξύ των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων κυρίως στην ωμική περιοχή. Όσον αφορά στην περιοχή της υπέρτασης ενεργοποίησης (χαμηλές πυκνότητες ρεύματος) υπάρχει διαφορά ανάμεσα στις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων ιδιαίτερα στις τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι στο παρόν μαθηματικό μοντέλο δεν λαμβάνεται υπόψη η επίδραση της αιθανόλης που διαπερνά στον καθοδικό καταλύτη. Το φαινόμενο αυτό, αναπτύσσεται και εξετάζεται διεξοδικά στα δύο επόμενα κεφάλαια. Επίσης, σε ορισμένες προβλέψεις του μοντέλου, κυρίως στην περιοχή των υπερτάσεων συγκέντρωσης, (περιοχή που αντιστοιχεί σε αρκετά υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος), υπάρχει μεγάλη απόκλιση με τις πειραματικές μετρήσεις. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην έλλειψη του όρου της υπέρτασης συγκέντρωσης που πρέπει να προστεθεί στην εξίσωση 8-19 για να περιγραφεί αποτελεσματικότερα η λειτουργία της κυψέλης. Εδώ πρέπει να τονιστεί ακόμη μια φορά πως ο στόχος της παρούσας ανάλυσης ήταν η περιγραφή της διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης. Μια πιο αναλυτική και εμπειριστατωμένη προσέγγιση της συνολικής λειτουργίας της κυψέλης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης παρουσιάζεται στα επόμενα δύο κεφάλαια.

8.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο αναπτύχθηκε ένα μονοφασικό μονοδιάστατο μαθηματικό μοντέλο με σκοπό την περιγραφή της μεταφοράς μάζας της αιθανόλης διαμέσου των διαφορετικών στρωμάτων της ανόδου μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης. Με τη βοήθεια του μαθηματικού μοντέλου προσδιορίζεται ο ρυθμός διαπερατότητας του καυσίμου σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Για

την πιστοποίηση των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου πραγματοποιείται σύγκριση των θεωρητικών προβλέψεων με πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του μαθηματικού μοντέλου, η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και μειώνεται με την αύξηση του πάχους του καταλύτη. Επιπλέον, η διαπερατότητα της αιθανόλης μέσω της μεμβράνης επηρεάζεται από αρκετές παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου, η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου και η πυκνότητα ρεύματος. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, η διαπερατότητά της αιθανόλης μειώνεται με την αύξηση του ρεύματος, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται συμπεριφορά μεγίστου (volcano behavior) η οποία αποδίδεται στο συνδυασμό φαινομένων διάχυσης και ηλεκτρόσμωσης. Τέλος, βρέθηκε ότι σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, η διαπερατότητα της αιθανόλης αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της έως περίπου την τιμή των 8.0 mol L^{-1} . Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζεται επίσης συμπεριφορά μεγίστου ανάμεσα στο ρυθμό διαπερατότητας και τη συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου γεγονός που αποδίδεται στη διόγκωση της μεμβράνης και τη μείωση του πορώδους της.

8.6 Βιβλιογραφία

- [1] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos and P. Tsiakaras, "The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs", *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (2005), pp. 65-72.
- [2] C. Lamy, S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau and J. Leger, "Recent progress in the direct ethanol fuel cell: Development of new platinum-tin electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, 49 (2004), pp. 3901-3908.
- [3] S. Song and P. Tsiakaras, "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006), pp. 187-193.
- [4] S. Song, W. Zhou, J. Tian, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC", *Journal of Power Sources*, 145 (2005), pp. 266-271.
- [5] E. Spinace, M. Linardi and A. Neto, "Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts", *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), pp. 365-369.
- [6] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin and W. Shen, "The role of Sn in Pt-Sn/CeO₂ catalysts for the complete oxidation of ethanol", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235 (2005), pp. 122-129.
- [7] W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and applications", 1-4, John Wiley press Inc., England, pages 2003.
- [8] J. Wang, S. Wasmus and R. Savinell, "Evaluation of ethanol, 1-propanol, and 2-propanol in a direct oxidation polymer-electrolyte fuel cell a real-time mass spectrometry study", *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995), pp. 4218-4224.
- [9] Z. Wang, G. Yin, J. Zhang, Y. Sun and P. Shi, "Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt-Ru-Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 160 (2006), pp. 37-43.

- [10] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003), pp. 273-285.
- [11] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy and J. Leger, "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes", *Journal of Power Sources*, 158 (2006), pp. 18-24.
- [12] F. Colmati, E. Antolini and E. Gonzalez, "Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt3Sn electrocatalysts", *Journal of Power Sources*, 157 (2006), pp. 98-103.
- [13] G. Andreadis, S. Song and P. Tsiakaras, "Direct ethanol fuel cell anode simulation model", *Journal of Power Sources*, 157 (2006), pp. 657-665.
- [14] G. Andreadis and P. Tsiakaras, "Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation", *Chemical Engineering Science*, 61 (2006), pp. 7497-7508.
- [15] I. Sarris, P. Tsiakaras, S. Song and N. Vlachos, "A three-dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis", *Solid State Ionics*, 177 (2006), pp. 2133-2138.
- [16] D. Cheddie and N. Munroe, "Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling", *Journal of Power Sources*, 147 (2005), pp. 72-84.
- [17] A. Biyikoglu, "Review of proton exchange membrane fuel cell models", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005), pp. 1181-1212.
- [18] K. Scott, W. Taama and J. Cruickshank, "Performance and modelling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Power Sources*, 65 (1997), pp. 159-171.
- [19] J. Sousa and E. Gonzalez, "Mathematical modeling of polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Power Sources*, 147 (2005), pp. 32-45.
- [20] K. Jeng and C. Chen, "Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode", *Journal of Power Sources*, 112 (2002), pp. 367-375.

- [21] A. Kulikovsky, "Analytical model of the anode side of DMFC: the effect of non-Tafel kinetics on cell performance", *Electrochemistry Communications*, 5 (2003), pp. 530-538.
- [22] K. Scott, P. Argyropoulos and K. Sundmacher, "A model for the liquid feed direct methanol fuel cell", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 477 (1999), pp. 97-110.
- [23] C. Lamy, E. Belgsir and J. Leger, "Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)", *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001), pp. 799-809.
- [24] D. Noren and M. Hoffman, "Clarifying the Butler-Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models", *Journal of Power Sources*, 152 (2005), pp. 175-181.
- [25] X. Zhao, G. Sun, L. Jiang, S. Yang and B. Yi, "Studies of electrocatalytic properties of PtSn alloy in ethanol electrooxidation", *Chin. J. Catal.*, 25 (2004), pp. 983-988.
- [26] S. Kontou, V. Stergiopoulos, S. Song and P. Tsiakaras, Ethanol/water mixture permeation behavior through nafion based membrane electrode assembly, *Fuel cells, Science & Technology Conference*, 14-16 September 2006, 2006, Turin, Italy.
- [27] S. Kontou, V. Stergiopoulos, S. Song and P. Tsiakaras, "Ethanol/water mixture permeation through a Nafion(R) based membrane electrode assembly", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 1-7.
- [28] R. Reid, J. Prausnitz and B. Poling, *The properties of Gases & Liquids*, Mc-Graw Hill International Editions, Chemical Engineering Series Inc.: Singapore, 1988, p. 581-586.
- [29] J. Elliott, S. Hanna, A. Elliott and G. Cooley, "The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membranes in ethanol/water mixtures", *Polymer*, 42 (2001), pp. 2251-2253.
- [30] S. Kato, K. Nagahama and H. Asai, "Permeation rates of aqueous alcohol solutions in pervaporation through Nafion membranes", *Journal of Membrane Science*, 72 (1992), pp. 31-41.
- [31] S. Baxter, V. Battaglia and R. White, "Methanol Fuel Cell Model: Anode", *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999), pp. 437-447.

- [32] X. Ren, W. Henderson and S. Gottesfeld, "Electro-osmotic drag of water in ionomeric membranes: New measurements employing a direct methanol fuel cell", Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997), pp. L267-L270.
- [33] W. Zhou, B. Zhou, W. Li, Z. Zhou, S. Song, G. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula and P. Tsiakaras, "Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts", Journal of Power Sources, 126 (2004), pp. 16-22.

Κεφάλαιο 9

*Μελέτη της επίδρασης του παρασιτικού ρεύματος
στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής
μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης*

9.1 Περίληψη

Στο κεφάλαιο 9 εξετάζεται η επίδραση του παρασιτικού ρεύματος, I_p , στην υπέρταση ενεργοποίησης της καθόδου και την συνολική λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DE-PEMFC). Το I_p είναι το αποτέλεσμα της παρασιτικής οξειδωσης της αιθανόλης που περνάει διαμέσω της μεμβράνης, πάνω στον καθοδικό καταλύτη. Έτσι, για τη μελέτη του παραπάνω φαινομένου αναπτύχθηκε ένα μονοδιάστατο μαθηματικό μοντέλο με σκοπό να περιγράψει τη λειτουργία της DE-PEMFC σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Οι εξισώσεις του μαθηματικού μοντέλου περιγράφουν τη μεταφορά της αιθανόλης διαμέσου των στρωμάτων της ανόδου και του οξυγόνου διαμέσω των στρωμάτων της καθόδου καθώς επίσης και την ηλεκτροοξείδωση τους πάνω στους καταλύτες της ανόδου και της καθόδου. Οι προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου συγκρίνονται με πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας και παρατηρείται καλή απόκριση μεταξύ τους. Αρχικά, παρουσιάζεται η συσχέτιση που υπάρχει μεταξύ της διαπερατότητας της αιθανόλης και του σχηματισμού του I_p . Στη συνέχεια, λαμβάνοντας υπόψη ή όχι την εμφάνιση του I_p κατά τους υπολογισμούς της υπέρτασης ενεργοποίησης της καθόδου παρατηρείται πως η ανάπτυξη του μικτού δυναμικού (mixed overpotential) αποτελεί σοβαρό πρόβλημα κατά τη λειτουργία των κυψελών καυσίμου. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, το παρασιτικό ρεύμα είναι μεγαλύτερο σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, εξαιτίας της μεγαλύτερης ποσότητας της αιθανόλης που διαπερνάει τη μεμβράνη. Τέλος, εξετάζεται λεπτομερώς η επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του οξυγόνου και του σχηματισμού του I_p στη συνολική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.

9.2 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης αποτελούν υψηλά υποσχόμενα συστήματα παραγωγής ισχύος κυρίως για εφαρμογές μικρής κλίμακας. Τα τελευταία χρόνια οι DE-PEMFCs έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω του πλήθους των πλεονεκτημάτων τους [1]. Εντούτοις, υπάρχουν μερικά εμπόδια όπως η υψηλή ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης, η διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης και η ανάπτυξη του μικτού δυναμικού στην κάθοδο που πρέπει να ξεπεραστούν. Ο αριθμός των πειραματικών εργασιών που πραγματεύονται την

απευθείας τροφοδοσία της αιθανόλης σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης είναι αξιοσημείωτος τα τελευταία χρόνια [2-18]. Στις εργασίες αυτές μελετάται το πρόβλημα της αργής κινητικής της οξειδωσης της αιθανόλης στην άνοδο με την προσπάθεια εύρεσης πιο ενεργών ηλεκτροκαταλυτών για την βελτίωση της λειτουργίας των συγκεκριμένων κυψελών καυσίμου. Πιο συγκεκριμένα, λόγω του ότι για την πλήρη οξειδωση της αιθανόλης πρέπει να εκλυθούν $12e^-$, η κινητική της αντίδρασης είναι πιο αργή σε μια DE-PEMFC σε αντίθεση με τις κυψέλες καυσίμου που τροφοδοτούνται με καθαρό υδρογόνο. Όσον αφορά στους καταλύτες που εξετάζονται στη βιβλιογραφία, οι διμεταλλικοί καταλύτες λευκόχρυσου - κασσίτερου (PtSn/C) και λευκόχρυσου – ρουθηνίου (PtRu/C) παρουσιάζουν την υψηλότερη εγγενή καταλυτική ενεργότητα μεταξύ των καταλυτών που έχουν δοκιμαστεί έως σήμερα [1, 3, 19]. Επιπλέον, φαίνεται πως υπάρχει μια βέλτιστη ατομική αναλογία ανάμεσα στο λευκόχρυσο και το ρουθίνιο (Pt:Ru) ή στο λευκόχρυσο με τον κασσίτερο (Pt:Sn) που οδηγεί σε αποδοτικότερη οξειδωση της αιθανόλης. Εντούτοις, στη βιβλιογραφία υπάρχει διχογνωμία μεταξύ των επιστημόνων για το ποια είναι αυτή η συγκεκριμένη αναλογία [19].

Εκτός των πειραματικών μετρήσεων είναι επίσης σημαντική η μαθηματική προσομοίωση της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοσή τους. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές υπολογιστικές εργασίες που αφορούν στη χρήση της μεθανόλης σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης [20-35]. Παρόλα αυτά, λίγες είναι θεωρητικές εργασίες που αφορούν στη χρήση της αιθανόλης στις διατάξεις αυτές [36-38]. Στο παρόν κεφάλαιο αναπτύχθηκε σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN, ένα μονοδιάστατο, ισοθερμοκρασιακό μαθηματικό μοντέλο με στόχο τη μελέτη του παρασιτικού ρεύματος και της επίδρασής του τόσο στη λειτουργία της καθόδου όσο και στη συνολική λειτουργία της κυψέλης. Οι υπολογισμοί του μαθηματικού μοντέλου αφορούν στη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων και των προϊόντων διαμέσου της ανόδου και της καθόδου, καθώς επίσης και τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται πάνω στους καταλύτες. Επιπλέον, λαμβάνονται υπόψη οι εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταφορά μάζας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης. Το μαθηματικό μοντέλο αναπτύχθηκε με βάση προηγούμενη εργασία [36] και οι προβλέψεις του πιστοποιούνται από πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας [11, 12]. Οι πρόσθετες πληροφορίες που παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο αυτό είναι: (α) οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά μάζας

του ενυδατωμένου οξυγόνου και την αναγωγή του πάνω στον καθοδικό καταλύτη, (β) ο συσχετισμός της διαπερατότητας της αιθανόλης και της δημιουργίας του παρασιτικού ρεύματος, I_p , (γ) η μελέτη της δημιουργίας του μικτού δυναμικού, (δ) οι εξισώσεις που περιγράφουν τις υπερτάσεις συγκέντρωσης, οι οποίες οφείλονται σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο και (ε) η επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του οξυγόνου στη λειτουργία της κυψέλης .

9.3 Εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου

Δήλωση μεταβλητών

$A_{v,i_{O_2,ref}}$	γινόμενο πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής της ανόδου επί την ειδική επιφάνεια
$A_{v,i_{O_2,ref}}$	γινόμενο πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής της καθόδου επί την ειδική επιφάνεια
$C_{F,EtOH}$	συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης (mol L^{-1})
C_{EtOH}^{ref}	συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης (mol L^{-1})
C_{F,O_2}	συγκέντρωση τροφοδοσίας του οξυγόνου (mol cm^{-3})
$C_{O_2}^{ref}$	συγκέντρωση αναφοράς του οξυγόνου (mol cm^{-3})
D_{EtOH-H_2O}	συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο νερό ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
$D_{EtOH}^{d,eff}$	αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο ανοδικό στρώμα διάχυσης
$D_{EtOH}^{c,eff}$	αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στον ανοδικό καταλύτη
D_{EtOH}^m	συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης
$D_{O_2}^{d,eff}$	αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στο καθοδικό στρώμα διάχυσης
$D_{O_2}^{c,eff}$	αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης οξυγόνου στον καθοδικό καταλύτη
E_H^o	θεωρητικό δυναμικό που αντιστοιχεί στην ανώτερη θερμογόνο δύναμη της αιθανόλης
E^o	θεωρητικό δυναμικό (Gibbs potential)
E^{Nernst}	δυναμικό του Nernst (V)
F	σταθερά του Faraday (96484 C mol^{-1})
I	πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου (A cm^{-2})
I_p	πυκνότητα παρασιτικού ρεύματος (A cm^{-2})
i	πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος (A cm^{-2})
$I_{lim,i}$	οριακή πυκνότητα ρεύματος του είδους i (A cm^{-2})
K_m	πρωτονιακή αγωγιμότητα της μεμβράνης (S cm^{-1})
K_m^{eff}	αποτελεσματική πρωτονιακή αγωγιμότητα
K_s	ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη (Pt-Ru/C)
K_s^{eff}	αποτελεσματική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη
l_{an}^d	πάχος του ανοδικού στρώματος διάχυσης (cm)
l_{an}^c	πάχος του ανοδικού καταλύτη (cm)

l_m	πάχος της πολυμερικής μεμβράνης (cm)
l_{cath}^d	πάχος του καθοδικού στρώματος διάχυσης (cm)
l_{cath}^c	πάχος του καθοδικού καταλύτη (cm)
N_{EtOH}^d	ροή αιθανόλης διαμέσου του ανοδικού στρώματος διάχυσης ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
N_{EtOH}^m	ροή αιθανόλης διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης (PEM) ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
N_{diff}	ροή νερού λόγω διάχυσης στην πολυμερική μεμβράνη (PEM) ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$N_{electrdrag}$	ροή νερού λόγω ηλεκτρόσωσης
N_{d,H_2O}	ροή νερού διαμέσου του ανοδικού στρώματος διάχυσης ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$N_{H_2O}^m$	ροή νερού διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$N_{O_2}^d$	ροή οξυγόνου διαμέσου του καθοδικού στρώματος διάχυσης ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
$N_{H_2O}^{d,cath}$	ροή νερού διαμέσου του καθοδικού στρώματος διάχυσης
$N_{H_2O}^{c,cath}$	ροή νερού διαμέσου του καθοδικού καταλύτη
$n_{H_2O/drag}$	συντελεστής ηλεκτρόσωσης του νερού
P_i	μερική πίεση του είδους i
P^o	ατμοσφαιρική πίεση
R	παγκόσμια σταθερά αερίων ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου (K)
z	αριθμός ηλεκτρονίων που εκλύονται
<i>Ελληνικά σύμβολα</i>	
α_a	ανοδικός συντελεστής μεταφοράς
α_c	καθοδικός συντελεστής μεταφοράς
γ_a	τάξη της αντίδρασης στην άνοδο
γ_c	τάξη της αντίδρασης στην κάθοδο
ΔG^o	ενέργεια σχηματισμού της αιθανόλης - Gibbs free energy of ethanol formation
ΔH^o	πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας της αιθανόλης στους 298 K
ε^d	πορώδες του στρώματος διάχυσης
ε^c	πορώδες του καταλύτη
ε_m^c	πορώδες της μεμβράνης
η_a	ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης (V)
η_c	καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης (V)
η_{ohmic}	ωμική υπέρταση (V)
$\eta_{crossover}$	υπέρταση που αποδίδεται στη διαπερατότητα της αιθανόλης (V)
$\eta_{conc,an}$	ανοδική υπέρταση συγκέντρωσης (V)
$\eta_{conc,cath}$	καθοδική υπέρταση συγκέντρωσης (V)
ρ_{H_2O}	πυκνότητα του νερού (1.0 g cm^{-3})

Η φυσιολογία της κυψέλης καυσίμου και οι φυσικό-ηλεκτροχημικές διεργασίες που μελετούνται στην παρούσα εργασία απεικονίζονται στο [Σχήμα 9-1](#). Το μίγμα αιθανόλης - νερού τροφοδοτείται στο ανοδικό κανάλι ροής. Το στρώμα διάχυσης και ο καταλύτης βρίσκονται σε επαφή με τα κανάλια ροής. Το στρώμα διάχυσης είναι ένα πορώδες και ηλεκτρικά αγώγιμο υλικό, μέσω του οποίου τα ηλεκτρόνια που παράγονται στον ανοδικό καταλύτη μεταφέρονται στο συλλέκτη ηλεκτρονίων. Το καταλυτικό στρώμα αποτελεί την περιοχή όπου πραγματοποιείται η ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης. Στην ιδανική περίπτωση της πλήρους οξείδωσης ενός μορίου αιθανόλης, 12 πρωτόνια και 12 ηλεκτρόνια απελευθερώνονται όπως προκύπτει από τις παρακάτω αντιδράσεις:

Σχήμα 9-1: Σχηματική απεικόνιση της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης και των κυριότερων λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα.

Εντούτοις, στις DEPEMFCs που λειτουργούν σε θερμοκρασίες κάτω από τους 100°C δεν επιτυγχάνεται η πλήρης ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης. Τα προϊόντα της αντίδρασης εκτός από διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και νερό, είναι επίσης η ακεταλδεΰδη (CH₃CHO) και το οξικό οξύ (CH₃COOH). Επίσης τα προϊόντα της οξείδωσης του καυσίμου εξαρτώνται από τη φύση και τη δομή του καταλύτη που χρησιμοποιείται, από το επιβαλλόμενο δυναμικό και από τη θερμοκρασία λειτουργίας

της κυψέλης. Σε αρχικές έρευνες που έγιναν, βρέθηκε πως το κύριο προϊόν της οξείδωσης της αιθανόλης ήταν η ακεταλδεΐδη [39]. Σε θερμοκρασία δωματίου και θερμοκρασίες έως 90°C ο καθαρός λευκόχρυσος δεν είναι καλός καταλύτης για την οξείδωση της αιθανόλης ή της μεθανόλης, καθώς δηλητηριάζεται από τα ενδιάμεσα προϊόντα της οξείδωσης, τα οποία προσροφώνται στα ενεργά κέντρα του. Ειδικότερα, το μονοξειδίο άνθρακα, σε μορφή CO_{ads} , προϊόν που εμφανίζεται στον ανοδικό μηχανισμό αντίδρασης, οδηγεί στη δηλητηρίαση του καταλύτη και κατεπέκταση στην αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης μειώνοντας έτσι το θεωρητικό δυναμικό που μπορεί να επιτευχθεί από την κυψέλη καυσίμου. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την βιβλιογραφία, όπου στην περίπτωση της οξείδωσης της αιθανόλης σε ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου μέσα σε υγρό διάλυμα οξέος (perchloric acid solution) ανιχνεύθηκαν στην επιφάνεια του καταλύτη προσροφημένες ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα [40]. Επιπλέον, στην ίδια εργασία βρέθηκε ότι τα προϊόντα της οξείδωσης της αιθανόλης είναι η ακεταλδεΐδη, το διοξειδίο του άνθρακα και το οξικό οξύ. Με βάση τον μηχανισμό της οξείδωσης (*bifunctional mechanism*) της αιθανόλης, το Ru ενεργοποιεί τα μόρια του νερού και προωθεί την επιλεκτική προσρόφηση των υδροξυλίων σε χαμηλές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού [41]. Η ύπαρξη περίσσειας υδροξυλίων είναι απαραίτητη για την πλήρη οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα σε διοξειδίο του άνθρακα. Τέλος, είναι γνωστό πως η καταλυτική ενεργότητα του λευκόχρυσου μπορεί να ενισχυθεί με την προσθήκη διάφορων μετάλλων, με κυριότερα το ρουθίνιο και τον κασσίτερο Sn [3, 11, 42, 43].

Η φύση και η δομή των ανοδικών καταλυτών παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση και την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης. Ταυτόχρονα, η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης μπορεί να αυξήσει το ρυθμό της αντίδρασης οδηγώντας έτσι στη μείωση της ανοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης [44]. Πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι οι διμεταλλικοί καταλύτες PtRu/C παρουσιάζουν σχεδόν συγκρίσιμη καταλυτική ενεργότητα ως προς την ηλεκτροοξείδωση τόσο της αιθανόλης όσο και της μεθανόλης στους 170°C [45]. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της ανάλυσης προϊόντων κατά την οξείδωση της αιθανόλης, με τη χρήση των παρακάτω καταλυτών, Pt-Sn/C, Pt-Sn-Ru/C [16] και Pt-Ru/C [46], τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι η ακεταλδεΐδη, το οξικό οξύ και το CO_2 , ενώ τα ηλεκτρόνια που εκλύονται είναι τρία έως τέσσερα [16, 47-49]. Ο αριθμός των e^- που εκλύονται εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται, τη μέθοδο παρασκευής του, η οποία έχει επιπτώσεις στα δομικά και ηλεκτροχημικά

χαρακτηριστικά του [3, 19] και τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Με βάση τα παραπάνω, στη παρούσα θεωρητική εργασία γίνεται η παραδοχή ότι κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου εκλύονται $4 e^-$, όπως έχει επίσης καταγραφεί στη βιβλιογραφία [49]. Ο λεπτομερής μηχανισμός αντίδρασης της ηλεκτροξείδωσης της αιθανόλης πάνω στο λευκόχρυσο και σε διμεταλλικούς καταλύτες με βάση το λευκόχρυσο παρουσιάζεται εκτενώς στη βιβλιογραφία [1, 47, 49]. Τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια που εκλύονται κατά την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης μεταφέρονται στην κάθοδο με διαφορετικούς τρόπους: τα ηλεκτρόνια μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, ενώ τα πρωτόνια διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια καταναλώνονται στον καθοδικό καταλύτη αντιδρώντας με το οξυγόνο προς την παραγωγή νερού. Εκτός από τα πρωτόνια που μεταφέρονται διαμέσου της μεμβράνης, ποσότητες αιθανόλης και νερού διαπερνούν τη μεμβράνη και φτάνουν στην κάθοδο. Το φαινόμενο της διαπερατότητας του καυσίμου γνωστό ως (*fuel crossover*) δημιουργεί προβλήματα στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Η παρουσία της αιθανόλης στον καθοδικό καταλύτη εμποδίζει την αναγωγή του οξυγόνου με συνέπεια το σχηματισμό μικτού δυναμικού το οποίο είναι η συνισταμένη δύο επιμέρους υπερτάσεων. Η μία είναι η υπέρταση που οφείλεται στην αναγωγή του οξυγόνου και η άλλη υπέρταση που οφείλεται στη διαπερατότητα της αιθανόλης και την ταυτόχρονη οξείδωσή της πάνω στον καθοδικό καταλύτη.

Για την κατάστρωση των εξισώσεων του μαθηματικού μοντέλου έγιναν οι ακόλουθες παραδοχές: (α) η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης και ισοθερμοκρασιακά, (β) το μαθηματικό μοντέλο είναι μονοφασικό, (γ) η διαπερατότητα του οξυγόνου από την κάθοδο στην άνοδο διαμέσου της μεμβράνης είναι αμελητέα και (δ) κατά την οξείδωση της αιθανόλης στον καθοδικό καταλύτη, ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκλύονται είναι ίδιος με αυτόν που απελευθερώνεται στην άνοδο.

9.3.1 Εξισώσεις μαθηματικού μοντέλου - άνοδος

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου έχουν αναφερθεί λεπτομερώς και στο προηγούμενο κεφάλαιο [36]. Στην παρούσα μελέτη η ανάπτυξη των εξισώσεων του μαθηματικού μοντέλου βασίζεται στην παραδοχή ότι τα προϊόντα της

ηλεκτροξείδωσης της αιθανόλης είναι το οξικό οξύ, η ακεταλδεΐδη και το CO₂. Οι εξισώσεις του μαθηματικού μοντέλου ορίζονται ως εξής: Στον ανοδικό καταλύτη ο ρυθμός της ηλεκτροξείδωσης της αιθανόλης μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Butler-Volmer και απλούστερα από την εξίσωση Tafel:

$$\frac{di}{dz} = A_v i_{o,ref} \left(\frac{C_{EtOH}}{C_{EtOH}^{ref}} \right)^{\gamma} \exp \left(\frac{z_a a_a F \eta_a}{RT} \right) \quad [9-4]$$

Όπου i είναι η πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος, $A_v i_{o,ref}$, το γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής στην άνοδο επί την ειδική επιφάνεια, γ , η τάξη της αντίδρασης, z_a , είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκλύονται στην άνοδο, C_{EtOH} , η συγκέντρωση της αιθανόλης στον καταλύτη, a_a , ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς, ενώ η_a είναι η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης. Ο καταλύτης έχει σύνθετη τρισδιάστατη μικροδομή επομένως, για να μετατραπεί ο επιφανειακός ρυθμός της αντίδρασης (*surface reaction rate*) σε ογκομετρικό ρυθμό (*volumetric reaction rate*) χρησιμοποιείται ο όρος A_v , η ειδική επιφάνεια όπου πραγματοποιείται η αντίδραση (αποτελεσματική επιφάνεια καταλύτη προς τον όγκο του καταλύτη). Ο όρος A_v υπολογίζεται μέσω της παρακάτω σχέσης [50]:

$$A_v = \frac{m_{cat} A_s}{l_{an, cath}^c} \quad [9-5]$$

Όπου m_{cat} είναι η μάζα του καταλύτη ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου, A_s η επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα μάζας του καταλύτη, και $l_{an, cath}^c$ είναι το πάχος του ανοδικού ή του καθοδικού καταλύτη αντίστοιχα. Στο παρόν κεφάλαιο ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας όπου επιτελείται η αντίδραση υπολογίζεται με βάση τα στοιχεία της βιβλιογραφίας για καταλύτη 20% κ.β. Pt [50] ενώ η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής υπολογίζεται από πειραματικές μετρήσεις [12]. Επιπλέον, η τιμή του ανοδικού συντελεστή μεταφοράς α_a υπολογίστηκε από τα ίδια πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στη λειτουργία μιας DE-PEMFC με ανοδικό καταλύτη PtRu/C, φορτίου 1.0 mg Pt cm⁻² και στην παραδοχή ότι από ένα mol αιθανόλης εκλύονται 4e⁻. Από την κλίση Tafel του διαγράμματος υπέρτασης – πυκνότητας ρεύματος, υπολογίζεται ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς: $\alpha_a = RT/z_a f_a F$ όπου f_a είναι η κλίση Tafel για την άνοδο με βάση το νεπέριο λογάριθμο e , σε αντίθεση με την λογαριθμική κλίση του Tafel ($\beta = 2.3 f_a$). Από τις πειραματικές μετρήσεις υπολογίζεται ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς ίσος με 0.089, πολύ κοντά στην

τιμή που έχει υπολογιστεί στη βιβλιογραφία για την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης σε καταλύτη παλλαδίου με υπόστρωμα τιτανίου ($\alpha_a = 0.1$) [51]. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί πως τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά ενός καταλύτη έχουν άμεση σχέση με το φορτίο του, το μέγεθος των σωματιδίων του, την πλεγματική σταθερά του και γενικότερα με όλη τη διαδικασία παρασκευής του [3].

Οι κυρίαρχοι μηχανισμοί της μεταφοράς του νερού και της αιθανόλης διαμέσου των διαδοχικών πορωδών στρωμάτων της ανόδου είναι η διάχυση και η ηλεκτρόσμωση. Από το μηχανισμό της ηλεκτροξείδωσης της αιθανόλης [48] με κύριο προϊόν της οξείδωσης να είναι το οξικό οξύ, εκλύονται $4e^-$ και η στοιχειομετρική αναλογία αιθανόλης νερού είναι 1:1. Συνεπώς, οι ροές των δύο αντιδρώντων ειδών μπορούν να περιγραφούν ως εξής:

$$N_{\text{EtOH}} = -D_{\text{EtOH}}^{\text{c,eff}} \frac{dC_{\text{EtOH}}}{dz} + \frac{C_{\text{EtOH}}}{C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{EtOH}}} N_{\text{H}_2\text{O}} \quad [9-6]$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I-i}{4F} + N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{m}} \quad [9-7]$$

$D_{\text{EtOH}}^{\text{c,eff}}$ είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στον καταλύτη, $N_{\text{H}_2\text{O}}$ η ροή του νερού, I , η πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης καυσίμου και i η πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος. Η διαπερατότητα τόσο του νερού όσο και της αιθανόλης είναι το αποτέλεσμα των τριών παρακάτω φαινομένων: (α) της ηλεκτρόσμωσης, (β) της διάχυσης και (γ) της διαφορά πίεσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Με βάση την παραδοχή ότι η πίεση στην άνοδο και στην κάθοδο είναι ίση, η διαπερατότητα των ειδών διαμέσου της μεμβράνης είναι το αποτέλεσμα μόνο της διάχυσης και της ηλεκτρόσμωσης:

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{m}} = N_{\text{electrdrag}} + N_{\text{diff}} \quad [9-8]$$

$N_{\text{electrdrag}}$ είναι η ροή του νερού που οφείλεται στην ηλεκτρόσμωση και η οποία σε σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας είναι γραμμική εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης καυσίμου και υπολογίζεται από την εξίσωση (9-9):

$$N_{\text{electrdrag}} = n_{\text{H}_2\text{O}/\text{drag}} \frac{I}{F} \quad [9-9]$$

$n_{\text{H}_2\text{O}/\text{drag}}$ ο συντελεστής ηλεκτρόσμωσης του νερού και N_{diff} ο όρος για τη ροή του νερού διαμέσου της μεμβράνης λόγω διάχυσης ο οποίος υπολογίζεται ως εξής:

$$N_{\text{diff}} = D_{\text{H}_2\text{O}}^m \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}} - C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cath}}}{l_m} \quad [9-10]$$

Με $D_{\text{H}_2\text{O}}^m$ συμβολίζεται ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης του νερού στη μεμβράνη, l_m το πάχος της μεμβράνης και $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{an}}$, $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cath}}$ είναι η συγκέντρωση του νερού στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Θεωρώντας ότι κατά τη λειτουργία της κυψέλης η μεμβράνη είναι πλήρως ενυδατωμένη από την άνοδο λόγω του υδατικού διαλύματος τροφοδοσίας και από την κάθοδο λόγω του ενυδατωμένου (κορεσμένου) οξυγόνου που τροφοδοτείται καθώς και του νερού που παράγεται κατά την οξείδωση του καυσίμου, ο όρος της διάχυσης του νερού μπορεί να απλοποιηθεί. Επομένως η μεταφορά του νερού διαμέσω της μεμβράνης πραγματοποιείται λόγω της ηλεκτροόσμωσης και περιγράφεται από την εξίσωση (9-11):

$$N_{\text{H}_2\text{O}}^m \cong n_{\text{H}_2\text{O}/\text{drag}} \frac{I}{F} \quad [9-11]$$

Επιπλέον, ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης προκύπτει από την επίλυση της διαφορικής εξίσωσης (5) μέσα στα όρια της μεμβράνης. Η λύση της διαφορικής εξίσωσης είναι η ακόλουθη [36]:

$$N_{\text{EtOH}}^m = \frac{C_{\text{EtOH}}^{\text{an}} e^{v^m/k^m} - C_{\text{EtOH}}^{\text{cath}}}{e^{v^m/k^m} - 1} v^m \quad (9-12)$$

Όπου $k^m = D_{\text{EtOH}}^m / l_m$, είναι ο συντελεστής μεταφοράς της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης (PEM), $C_{\text{EtOH}}^{\text{an}}$ και $C_{\text{EtOH}}^{\text{cath}}$ είναι οι συγκεντρώσεις της αιθανόλης στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα και $v^m = M_{\text{H}_2\text{O}} N_{\text{H}_2\text{O}}^m / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$ είναι η επιφανειακή ταχύτητα του νερού διαμέσου της μεμβράνης. Η ύπαρξη της αιθανόλης στην κάθοδο οφείλεται στη διαπερατότητά της από την άνοδο διαμέσω της μεμβράνης. Με βάση τις παραδοχές, η συγκέντρωση της αιθανόλης που διαπερνάει τη μεμβράνη είναι αρκετά μικρότερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση τροφοδοσίας και επιπλέον αντιδρά στον καθοδικό καταλύτη οδηγώντας στο σχηματισμό του μικτού δυναμικού [20, 26, 36]. Οπότε η εξίσωση (9-12) μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$N_{\text{EtOH}}^m = \frac{C_{\text{EtOH}}^{\text{an}} e^{v^m/k^m}}{e^{v^m/k^m} - 1} v^m \quad [9-13]$$

9.3.2 Εξισώσεις μαθηματικού μοντέλου - κάθοδος

Η μεταφορά του οξυγόνου διαμέσω των πορωδών στρωμάτων της καθόδου πραγματοποιείται με παρόμοιο τρόπο όπως της αιθανόλης στην άνοδο. Η εξίσωση (9-14) χρησιμοποιείται για την περιγραφή της μεταφοράς του οξυγόνου από το κανάλι ροής της καθόδου στο καθοδικό στρώμα διάχυσης:

$$N_{O_2}^d = k_c (C_{F,O_2} - C_{s,O_2}) \quad [9-14]$$

Με $N_{O_2}^d$ συμβολίζεται η ροή του οξυγόνου διαμέσου του στρώματος διάχυσης, C_{F,O_2} είναι η συγκέντρωση τροφοδοσίας του οξυγόνου, C_{s,O_2} η συγκέντρωση της αιθανόλης στην επιφάνεια του στρώματος διάχυσης και k_c ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του οξυγόνου. Η ροή του νερού στο στρώμα διάχυσης της καθόδου περιγράφεται από την εξίσωση 9-15:

$$N_{H_2O}^{d,cath} = \frac{I}{4F} + N_{H_2O}^m \quad [9-15]$$

Η ροή του οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης της καθόδου δίνεται από την εξίσωση 16:

$$N_{O_2}^d = -D_{O_2}^{d,eff} \frac{dC_{O_2}}{dz} + \frac{M_{H_2O} C_{O_2}}{\rho_{H_2O}} N_{H_2O}^{d,cath} \quad [9-16]$$

$D_{O_2}^{d,eff}$ είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης και $N_{H_2O}^{d,cath}$ η ροή νερού και οξυγόνου. Θεωρώντας τις παραμέτρους $D_{O_2}^{d,eff}$ και ρ_{H_2O} σταθερές, η επίλυση της διαφορικής εξίσωσης (9-16) στα όρια του καθοδικού στρώματος διάχυσης είναι η ακόλουθη:

$$N_{O_2}^d = \frac{C_{F,O_2} e^{v^d/k^d} - C_{O_2}^o}{e^{v^d/k^d} ((v^d/k^d) + 1) - 1} v^d \quad [9-17]$$

Όπου $k^d = D_{O_2}^{d,eff} / l_{cath}^d$ είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας του οξυγόνου και $v^d = M_{H_2O} N_{H_2O}^d / \rho_{H_2O}$ η επιφανειακή ταχύτητα του νερού διαμέσω του καθοδικού στρώματος διάχυσης. Στον καθοδικό καταλύτη η μεταφορά μάζας του οξυγόνου πραγματοποιείται με παρόμοιο τρόπο όπως στο στρώμα διάχυσης, οπότε η ροή του οξυγόνου στον καταλύτη περιγράφεται από την εξίσωση 9-18:

$$N_{O_2}^c = -D_{O_2}^{c,eff} \frac{dC_{O_2}}{dz} + \frac{M_{H_2O} C_{O_2}}{\rho_{H_2O}} N_{H_2O}^{c,cath} \quad [9-18]$$

Με $D_{O_2}^{c,eff}$ συμβολίζεται ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης και $N_{H_2O}^{c,cath}$ η ροή του νερού στον καταλύτη. Η ροή του οξυγόνου διαμέσω του καθοδικού καταλύτη μειώνεται καθώς το οξυγόνο ανάγεται στα ενεργά κέντρα. Έτσι το ισοζύγιο μάζας του οξυγόνου στον καταλύτη περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση [52]:

$$\frac{dC_{O_2}}{dz} = - \left(\frac{(I + I_p) - i}{4FD_{O_2}^{c,eff}} \right) \quad [9-19]$$

Ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου στον καθοδικό καταλύτη υπολογίζεται από την εξίσωση του Tafel, όπου η ομώνυμη κλίση υπολογίζεται ως εξής: $2.303RT/z_c a_c F$. Σε θερμοκρασία λειτουργίας 298K η κλίση παίρνει τιμές από $60mVdec^{-1}$ έως και $120mVdec^{-1}$, όταν το οξυγόνο είναι το μόνο είδος που ανάγεται στον καθοδικό καταλύτη [53, 54]. Συνεπώς το γινόμενο του αριθμού των ηλεκτρονίων που εκλύονται επί τον καθοδικό συντελεστή μεταφοράς ($z_c a_c$) μπορεί να είναι από 0.5 έως 1.0. Παρόλα αυτά στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, η αναγωγή του οξυγόνου πραγματοποιείται ταυτόχρονα με την οξείδωση της αιθανόλης που διαπερνάει τη μεμβράνη και κατά συνέπεια η κλίση Tafel είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με μια κυψέλη καυσίμου που τροφοδοτείται με H_2 στην άνοδο. Η συμπεριφορά αυτή έχει παρατηρηθεί και έχει καταγραφεί για την ταυτόχρονη αναγωγή του οξυγόνου και την οξείδωση της μεθανόλης σε καταλύτη λευκόχρυσου σε όξινο περιβάλλον [55-57]. Η εξίσωση του Tafel γράφεται για το ρυθμορυθμιστικό βήμα και ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται σε αυτό είναι 1 [54, 55, 57]. Έτσι, για την περιγραφή της αναγωγής του οξυγόνου στον καθοδικό καταλύτη χρησιμοποιείται η ακόλουθη έκφραση [58]:

$$I + I_p = A_v i_{O_2,ref}^{O_2} \frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \exp(z_c a_c \eta_c F/RT) \quad [9-20]$$

Όπου ο όρος I_p συμβολίζει το παρασιτικό ρεύμα το οποίο είναι το αποτέλεσμα της οξείδωσης της αιθανόλης που διαπερνάει τη μεμβράνη πάνω στον καθοδικό καταλύτη. Το I_p υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (9-21), ενώ με παρόμοιο τρόπο

υπολογίζεται στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων και απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης [28, 58]:

$$I_p = z_a F N_{\text{EtOH}}^m \quad [9-21]$$

Οι τιμές των παραμέτρων για τον καθοδικό συντελεστή μεταφοράς a_c και το γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής της καθόδου επί την ειδική επιφάνεια $A_v i_{\text{o,ref}}^{\text{O}_2}$, δίνονται στον Πίνακα 1. Η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής επιλέχθηκε από πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας [57]. Ο όρος $A_v i_{\text{o,ref}}^{\text{O}_2}$ υπολογίστηκε όπως και στην άνοδο για ένα καταλύτη λευκόχρυσου (20% κ.β. Pt/C). Επιπρόσθετα, η τιμή του καθοδικού συντελεστή μεταφοράς a_c , επιλέχθηκε ίση με 1.0, η οποία προκύπτει από κλίση Tafel ίση με 59 mV dec^{-1} στους 298 K. Η τιμή αυτή είναι σε απόλυτη ταύτιση με τις πρόσφατες πειραματικές μετρήσεις [55].

Πρέπει να τονιστεί ακόμη μια φορά ότι στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου με τροφοδοσία αλκοόλης, η διαπερατότητα του καυσίμου επιφέρει σοβαρές επιπτώσεις στην αναγωγή του οξυγόνου πάνω στον καθοδικό καταλύτη. Σύμφωνα με πειραματικά αποτελέσματα, κατά την ταυτόχρονη οξείδωση της μεθανόλης και της αναγωγής του οξυγόνου πάνω στον ίδιο καταλύτη λευκόχρυσου [57] βρέθηκε ότι η οξείδωση της αλκοόλης δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από την ύπαρξη του οξυγόνου. Έτσι σε μια DE-PEMFC η οξείδωση της αιθανόλης που διαπερνάει στην κάθοδο δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη οξυγόνου. Αντίθετα όσον αφορά στην αναγωγή του οξυγόνου, αυτή επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη των προσροφημένων ενδιάμεσων προϊόντων της οξείδωσης της αιθανόλης στον καταλύτη. Το προηγούμενο συμπέρασμα επιβεβαιώνεται πειραματικά στην περίπτωση μιας κυψέλης καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας μεθανόλης [56], όπου είναι η αρνητική επίδραση της παρουσίας της μεθανόλης στο ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου. Τέλος, βρέθηκε ότι όταν στην κυψέλη καυσίμου τροφοδοτούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις μεθανόλης η μείωση του αναγωγικού ρυθμού του οξυγόνου στην κάθοδο είναι πιο εμφανής.

9.3.3 Εξισώσεις για τον υπολογισμό του δυναμικού της κυψέλης καυσίμου

Το συνολικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της περιγράφεται από την εξίσωση 9-22:

$$V_{\text{cell}} = E^{\text{Nerst}} - \eta_a - \eta_c - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{crossover}} - \eta_{\text{conc,an}} - \eta_{\text{conc,cath}} \quad [9-22]$$

V_{cell} είναι το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου, E^{Nernst} είναι το δυναμικό του Nernst (οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί για τον υπολογισμό του παρουσιάζονται λεπτομερώς στο Παράρτημα (Appendix) στο τέλος του κεφαλαίου), η_a είναι η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης, η_c η καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης, η_{ohmic} η ωμική υπέρταση, $\eta_{\text{conc,an}}$ η υπέρταση συγκέντρωσης της ανόδου και $\eta_{\text{conc,cath}}$ η υπέρταση συγκέντρωσης της καθόδου.

Πιο αναλυτικά, η ωμική υπέρταση είναι το συνιστάμενο αποτέλεσμα των απωλειών που εμφανίζονται κατά τη διέλευση των πρωτονίων διαμέσου της μεμβράνης (η_{membr}) και των απωλειών που εμφανίζονται στις επαφές των επάλληλων στρωμάτων που απαρτίζουν την κυψέλη καυσίμου (η_{contact}).

$$\eta_{\text{ohmic}} = \eta_{\text{membr}} + \eta_{\text{contact}} \quad [9-23]$$

$$\eta_{\text{membr}} = \frac{l_m}{K_m^{\text{eff}}} I \quad [9-24]$$

$$\eta_{\text{contact}} = \frac{(l_m + l_{\text{an}}^c + l_{\text{cath}}^c + l_{\text{an}}^d + l_{\text{cath}}^d)}{K_s^{\text{eff}}} I \quad [9-25]$$

Οι υπερτάσεις συγκέντρωσης στην άνοδο και την κάθοδο, οφείλονται σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας και εκφράζονται από τις εξισώσεις 9-26 και 9-27 [59]:

$$\eta_{\text{conc,an}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_{\text{lim,an}}}{I_{\text{lim,an}} - (I + I_p)} \right) \quad [9-26]$$

$$\eta_{\text{conc,cath}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_{\text{lim,cath}}}{I_{\text{lim,cath}} - (I + I_p)} \right) \quad [9-27]$$

Με τους όρους $I_{\text{lim,an}}$ και $I_{\text{lim,cath}}$ συμβολίζονται οι οριακές τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος (*limiting current densities*) στην άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα. Ο θεωρητικός προσδιορισμός της οριακής πυκνότητας ρεύματος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση [28, 59]:

$$I_{\text{lim,i}} = zFD_i \frac{C_{i,\text{bulk}}}{l_d} \quad [9-28]$$

Όπου $I_{\text{lim,i}}$ είναι η οριακή πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε είδος, δηλαδή της αιθανόλης και του οξυγόνου, D_i είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης του κάθε είδους και l_d το πάχος της ανόδου και της καθόδου της κυψέλης. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως οι αποτελεσματικοί συντελεστές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου (διαχυτότητες,

πρωτονιακή και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα) υπολογίστηκαν από την εξίσωση του Bruggeman.

Στην εξίσωση 9-29 περιγράφεται ο τρόπος υπολογισμού του αποτελεσματικού συντελεστή διάχυσης της αιθανόλης διαμέσου του ανοδικού στρώματος διάχυσης.

$$D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}} = (\varepsilon^{\text{d}})^{3/2} D_{\text{EtOH-H}_2\text{O}} \quad [9-29]$$

Επιπρόσθετα, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του οξυγόνου γίνεται η παραδοχή πως πριν αυτό εισέλθει στο κανάλι ροής της καθόδου, περνάει μέσα από ένα κορεστή που λειτουργεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Από θερμοδυναμικούς πίνακες [60] στη θερμοκρασία των 303 K και πίεσης ίσης με μία ατμόσφαιρα η τάση ατμών του νερού είναι 4.24 kPa. Θεωρώντας το μίγμα οξυγόνου νερού ως ιδανικό [61] από μαθηματικούς υπολογισμούς η συγκέντρωση τροφοδοσίας του οξυγόνου υπολογίζεται ίση με $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ και η τιμή αυτή χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς του μαθηματικού μοντέλου (*base case value*).

9.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός

Για την επίλυση του συστήματος των διαφορικών εξισώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Runge-Kutta τέταρτης τάξης [62]. Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στις εξισώσεις του μαθηματικού μοντέλου παρουσιάζονται στον Πίνακα 9-1. Οι περισσότερες από αυτές προέρχονται από τη διεθνή βιβλιογραφία ενώ οι υπόλοιπες είναι σχεδιαστικές παράμετροι.

Πίνακας 9-1: Τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου

Θερμοκρασία (K)	363
Συντελεστής διάχυσης αιθανόλης στο νερό, $D_{\text{EtOH-H}_2\text{O}}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	0.1548 [63]
Αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο στρώμα διάχυσης της ανόδου, $D_{\text{EtOH}}^{\text{d,eff}}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	3.916×10^{-2}
Αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στον ανοδικό καταλύτη, $D_{\text{EtOH}}^{\text{c,eff}}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	8.109×10^{-3}
Συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στο νερό, $D_{\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	0.338 [63-65]
Αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στο στρώμα διάχυσης της καθόδου layer $D_{\text{O}_2}^{\text{d,eff}}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	8.55×10^{-2}
Αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στον καθοδικό καταλύτη, ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	1.77×10^{-2}
Αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στη μεμβράνη, $D_{\text{EtOH}}^{\text{m,eff}}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	1.73×10^{-6} [12, 66]
Πάχος του ανοδικού στρώματος διάχυσης, l_{an}^{d} (μm)	140 [26]

Πάχος του καθοδικού στρώματος διάχυσης, l_{cath}^d (μm)	140 [26]
Πάχος του ανοδικού καταλύτη, l_{an}^c (μm)	10 [20, 36]
Πάχος του καθοδικού καταλύτη, l_{cath}^c (μm)	10 [20, 36]
Πάχος της μεμβράνης Nafion 115, l_m (μm)	127 [66]
Συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης στην άνοδο, C_{EtOH}^{ref} (mol L ⁻¹)	0.5 [36]
Συγκέντρωση αναφοράς του οξυγόνου στην κάθοδο, $C_{O_2}^{ref}$ (mol cm ⁻³)	0.3289x10 ⁻⁶ [57]
Πρωτονιακή αγωγιμότητα του ιονομερούς, K_m (S cm ⁻¹)	0.1416 [27]
Ανοδικός συντελεστής μεταφοράς, α_a	0.089 [12]
Καθοδικός συντελεστής μεταφοράς, α_c	1.0 [35]
Τάξη της αντίδρασης στην άνοδο, γ_a	0.25 [36]
Τάξη της αντίδρασης στην κάθοδο, γ_{cath}	1 [67]
Ειδική επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση στην άνοδο, A_v (m ⁻¹) (20% Pt/C) 1.33mg	1.489 x 10 ⁸ [11, 50]
Ειδική επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση στην άνοδο, A_v (m ⁻¹) (20% Pt/C) 1.00mg	1.12 10 ⁸
Ειδική επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση στην κάθοδο, A_v (m ⁻¹) (20% Pt/C) 1.00mg	1.12 10 ⁸
Γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής επί την ειδική επιφάνεια στην άνοδο, $A_v i_{o,ref}$ (A cm ⁻³)	0.1172 [12, 50]
Γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής επί την ειδική επιφάνεια στην κάθοδο, $A_v i_{o,ref}^{O_2}$ (A cm ⁻³)	4.82 x10 ⁻² [50, 57]
Ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη (PtRu/C), K_s (S cm ⁻¹)	8.13x10 ⁻⁶ [21]
Συγκέντρωση τροφοδοσίας του οξυγόνου, C_{F,O_2} (mol cm ⁻³)	4.2x10 ⁻⁵
Πορώδες του ανοδικού στρώματος διάχυσης, ϵ^d	0.4 [28]
Πορώδες του καθοδικού στρώματος διάχυσης, ϵ^d	0.4 [28]
Πορώδες του καταλύτη της ανόδου, ϵ^c	0.35
Πορώδες του καταλύτη της καθόδου, ϵ^c	0.35
Πορώδες της μεμβράνης, ϵ^m	0.14
Συντελεστής ηλεκτρόσμωσης, $n_{H_2O/drag}$	3.16 [68, 69]

9.4.1 Πιστοποίηση του μαθηματικού μοντέλου

Για την πιστοποίηση του μαθηματικού μοντέλου, τα υπολογιστικά αποτελέσματα συγκρίνονται με πειραματικές μετρήσεις δύο εργασιών της βιβλιογραφίας [11, 12]. Στο Σχήμα 9-2 (a) απεικονίζεται η σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων που αφορούν στη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης και των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου. Τα πειραματικά αποτελέσματα (#1) αφορούν στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου όταν χρησιμοποιείται ανοδικός διμεταλλικός καταλύτης PtRu/C με φορτίο λευκόχρυσου 1.0 mg Pt cm⁻² και καθοδικός καταλύτης Pt/C 20% κ.β. με φορτίο 1.0 mg Pt cm⁻² της εταιρείας Johnson Matthey [12]. Τα πειραματικά αποτελέσματα (#2) αφορούν τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου όταν στην άνοδο χρησιμοποιείται

καταλύτης PtRu/C με φορτίο 1.33 mg cm^{-2} Pt, ενώ στην κάθοδο χρησιμοποιείται καταλύτης Pt με φορτίο 1.0 mg cm^{-2} της εταιρίας Johnson Matthey [11].

Σχήμα 9-2: α) Πιστοποίηση των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου με πειραματικές μετρήσεις (#1) [12], (#2) [11]. (#1) λειτουργία DE-PEMFC στους 90°C με ανοδικό καταλύτη PtRu/C, φορτίο Pt 1.0 mg cm^{-2} , (#2) λειτουργία DE-PEMFC στους 90°C με ανοδικό καταλύτη PtRu/C, φορτίο Pt 1.33 mg cm^{-2} . Στις πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε στην κάθοδο καταλύτης Pt με φορτίο 1.0 mg cm^{-2} Pt. E_H^0 είναι το θεωρητικό θερμοδυναμικό δυναμικό της κυψέλης, E^0 είναι το θεωρητικό δυναμικό, $E^{363\text{K}}$ είναι το δυναμικό του Nernst στους 363K . β) Πιστοποίηση των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου για την υπέρταση ενεργοποίησης της ανόδου με πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας (#1) [12].

Ο ηλεκτρολύτης είναι μεμβράνη Nafion®-115, η οποία έχει υποστεί προεργασία πριν από τη λήψη των μετρήσεων. Η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης είναι 1.0 mol L^{-1} , ενώ η κάθοδος τροφοδοτείται με καθαρό οξυγόνο. Όπως παρατηρείται υπάρχει καλή απόκριση μεταξύ των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου και των

πειραματικών μετρήσεων. Η διαφορά στο φορτίο του Pt λήφθηκε υπόψη στο μαθηματικό μοντέλο μέσα από τον υπολογισμό της τιμής της παραμέτρου $A_{V,i_o,ref}$. Στο σχήμα παρουσιάζονται επίσης το θεωρητικό θερμοδυναμικό δυναμικό E_H° , το αντιστρεπτό δυναμικό E° στους 298K και το δυναμικό του Nernst στους 363K. Οι παραπάνω θερμοδυναμικοί υπολογισμοί περιγράφονται λεπτομερώς στο [Παράρτημα](#), που βρίσκεται στο τέλος του κεφαλαίου. Οι απώλειες μεταξύ του θεωρητικού θερμοδυναμικού δυναμικού και του θεωρητικού αντιστρεπτού δυναμικού οφείλονται στον εντροπικό όρο ($T\Delta S/zF$). Το δυναμικό του Nernst στους 363K είναι χαμηλότερο από το αντιστρεπτό δυναμικό στους 298 K και αυτό οφείλεται στην υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας.

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου παρατηρούνται τρεις διακριτές περιοχές υπέρτασης (A, B, C). Στην περιοχή A, περιοχή υπερτάσεων ενεργοποίησης υπάρχει καλή απόκριση μεταξύ των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων. Στην περιοχή των ωμικών υπερτάσεων (περιοχή B) και στην περιοχή των υπερτάσεων συγκέντρωσης (περιοχή C) η διαφορά ανάμεσα στις πειραματικές μετρήσεις και τις προβλέψεις είναι μικρότερη και μεγαλύτερη αντίστοιχα. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί πως η μονοδιάστατη και ισοθερμοκρασιακή προσέγγιση των φαινομένων επηρεάζει την ακρίβεια των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου, κυρίως αυτές που αφορούν στην περιοχή των υπερτάσεων συγκέντρωσης. Πιο συγκεκριμένα, οι προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου για την κατανομή των συγκεντρώσεων της αιθανόλης και του οξυγόνου επηρεάζονται από τις παραπάνω παραδοχές οδηγώντας σε υψηλότερες προβλέψεις για τη συνολική λειτουργία της κυψέλης (διαγράμματα V-I, P-I) σε αντίθεση με μια πολυδιάστατη μαθηματική προσέγγιση των ίδιων διεργασιών. Με την προσθήκη των εξισώσεων για την περιγραφή διφασικών φαινομένων μεταφοράς μάζας στην άνοδο και την κάθοδο οι προβλέψεις ενός μαθηματικού μοντέλου προσεγγίζουν ακόμη περισσότερο τις πειραματικές μετρήσεις, όπως φαίνεται σε υπολογιστικά μοντέλα που αφορούν κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με τροφοδοσία μεθανόλης [30, 34]. Παρόλα αυτά το παρόν μαθηματικό μοντέλο αποτελεί μια αρκετά αξιόπιστη προσέγγιση της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου με ικανοποιητικό βαθμό ακρίβειας σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις. Το ποσοστό της απόκλισης μεταξύ των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων παρουσιάζεται στον [Πίνακα A1](#) ([Παράρτημα κεφαλαίου](#)).

Τέλος, στο [Σχήμα 9-2 \(b\)](#) απεικονίζεται η σύγκριση υπολογιστικών προβλέψεων και πειραματικών μετρήσεων ([#1](#)) που αφορούν στην ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης.

9.4.2 Υπερτάσεις ενεργοποίησης της ανόδου και της καθόδου – μικτό δυναμικό

Στο [Σχήμα 9-3 \(a\)](#) και [\(b\)](#) απεικονίζονται οι υπερτάσεις ενεργοποίησης της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης. Η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης είναι 1.0 mol L^{-1} . Οι δύο υπερτάσεις ενεργοποίησης αυξάνονται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης. Όπως παρατηρείται, η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης σε μια DE-PEMFC είναι περίπου 5.8 φορές υψηλότερη από αυτήν της καθόδου σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος (π.χ. 40 mA cm^{-2}), ενώ στην οριακή πυκνότητα ρεύματος η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης είναι περίπου 6.5 φορές μεγαλύτερη από την καθοδική. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται από το ότι ο ρυθμός ηλεκτροξείδωσης της αιθανόλης στην άνοδο είναι αρκετά πιο αργός από το ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο [\[1\]](#). Αυτή η παρατήρηση αιτιολογεί το λόγο για τον οποίο αρκετές πειραματικές εργασίες έχουν ως αντικείμενό τους την ανάπτυξη νέων διμεταλλικών και τριμεταλλικών ανοδικών ηλεκτροκαταλυτών με βελτιωμένη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης. Επιπλέον, όπως παρατηρείται, μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος και της ανοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης υπάρχει εκθετική συσχέτιση λόγω της εξίσωσης του Tafel που χρησιμοποιείται στις εξισώσεις του μαθηματικού μοντέλου. Επίσης, στο [Σχήμα 9-3 \(a\)](#) φαίνεται πως η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης αυξάνεται αρκετά γρήγορα με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος από 0 mA cm^{-2} έως 60 mA cm^{-2} . Από την τιμή αυτή και έπειτα η αύξηση της υπέρτασης είναι ομαλότερη. Τέλος, κοντά στην οριακή πυκνότητα ρεύματος παρουσιάζεται αύξηση της ανοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης εξαιτίας των περιορισμών κατά τη μεταφορά μάζας της αιθανόλης. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται από το γεγονός ότι σε χαμηλές τιμές διαφοράς δυναμικού περιορίζεται η ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης λόγω της αργής κινητικής, ενώ σε υψηλότερες τιμές δυναμικού η ηλεκτροξείδωση πραγματοποιείται πιο γρήγορα [\[36\]](#). Στο [Σχήμα 9-3 \(b\)](#), απεικονίζεται το μικτό δυναμικό που αναπτύσσεται κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, μέσα από τη μελέτη της καθοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης όταν λαμβάνεται υπόψη ή όχι στους υπολογισμούς η δημιουργία του I_p . Το I_p είναι το

αποτέλεσμα της διαπερατότητας της αιθανόλης και της οξείδωσής της πάνω στον καθοδικό καταλύτη, η οποία παρεμποδίζει την αναγωγή του οξυγόνου.

Σχήμα 9-3: a) Ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης, b) Καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης: I_p enabled - I_p disabled, c) Μικτό δυναμικό λόγω διαπερατότητας της αιθανόλης σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης.

Αναλυτικότερα, η αιθανόλη οξειδώνεται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, πάνω στα οποία θα γινόταν η αναγωγή του οξυγόνου αν το οξυγόνο ήταν το μόνο αντιδρών. Συνεπώς, η αναγωγή του οξυγόνου εμποδίζεται οδηγώντας στη δημιουργία μικτού δυναμικού (μικτής υπέρτασης). Στην παρούσα ανάλυση, όταν αναφέρεται πως το I_p δεν λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς (parasitic current disabled) η αιθανόλη εξακολουθεί να διαπερνάει τη μεμβράνη, αλλά γίνεται η παραδοχή πως δεν οξειδώνεται καθόλου πάνω στον καθοδικό καταλύτη. Η αριθμητική διαφορά ανάμεσα στις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου για τις δύο περιπτώσεις μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η δημιουργία μικτού δυναμικού οφείλεται στην ύπαρξη του I_p , το οποίο σχετίζεται άμεσα με τη διαπερατότητα της αιθανόλης. Ανάλογη συμπεριφορά έχει καταγραφεί και κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης [22, 35]. Στο Σχήμα 9-3 (c) απεικονίζεται το μικτό δυναμικό, δηλαδή η διαφορά ανάμεσα στην υπέρταση ενεργοποίησης της καθόδου όταν στους υπολογισμούς λαμβάνεται υπόψη ή όχι η δημιουργία του I_p , σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας. Όπως φαίνεται, η διαπερατότητα της αιθανόλης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υψηλότερης υπέρτασης όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Παρόλα αυτά, ακόμη και χαμηλές πυκνότητες ρεύματος (π.χ. 40 mA cm⁻²) επιφέρουν δραστική μείωση στην ανάπτυξη της μικτής υπέρτασης. Σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, η μικτή υπέρταση μειώνεται ομαλότερα πλησιάζοντας την οριακή τιμή των 0.001 mV που αντιστοιχεί στην οριακή (μέγιστη) τιμή της πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας. Η συμπεριφορά αυτή είναι αποτέλεσμα της λογαριθμικής σχέσης που υπάρχει μεταξύ υπέρτασης και ρεύματος. Αναλυτικότερη επεξήγηση της παραπάνω συμπεριφοράς δίνεται παρακάτω, όπου παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ του I_p και της πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας.

9.4.3. Διαπερατότητα αιθανόλης – σχηματισμός παρασιτικού ρεύματος

Το Σχήμα 9-4 απεικονίζει την επίδραση της πυκνότητας ρεύματος λειτουργίας στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και τη δημιουργία του I_p . Στους υπολογισμούς του μαθηματικού μοντέλου, η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης είναι 1.0 mol L⁻¹ και η θερμοκρασία της κυψέλης 90°C. Ο ρυθμός

διαπερατότητας της αιθανόλης παίρνει τη μέγιστη τιμή όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (0 mA cm^{-2}).

Σχήμα 9-4: Διαπερατότητα αιθανόλης και σχηματισμός παρασιτικού ρεύματος.

Καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται, ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης μειώνεται καθώς περισσότερα μόρια αιθανόλης ηλεκτροξειδώνονται στην άνοδο για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Έτσι, η διαφορά συγκέντρωσης της αιθανόλης μεταξύ ανόδου και καθόδου οδηγεί σε χαμηλότερο ρυθμό διαπερατότητας. Επιπλέον, καθώς η πυκνότητα ρεύματος φτάνει στη μέγιστη τιμή (οριακή πυκνότητα ρεύματος) η συγκέντρωση της αιθανόλης πάνω στον ανοδικό καταλύτη είναι σχεδόν μηδενική, λόγω του ότι σε αυτήν την τιμή του ρεύματος ο ρυθμός ηλεκτροξείδωσης του καυσίμου πάνω στον καταλύτη γίνεται ίσος με το ρυθμό μεταφοράς του προς αυτόν, οδηγώντας έτσι σε μείωση της διαπερατότητας [28, 35, 36]. Η αιθανόλη που φτάνει στον καθοδικό καταλύτη οξειδώνεται οδηγώντας στο σχηματισμό του I_p . Όπως αναφέρθηκε κατά την ανάπτυξη των εξισώσεων του μαθηματικού μοντέλου υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της διαπερατότητας της αιθανόλης και του I_p . Έτσι, στο ίδιο διάγραμμα απεικονίζεται η επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης στο σχηματισμό του I_p . Η μέγιστη τιμή του εμφανίζεται στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, όπου η διαπερατότητα του καυσίμου έχει τη μέγιστη τιμή της. Καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνει το παρασιτικό ρεύμα μειώνεται και γίνεται σχεδόν μηδενικό όταν ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης γίνει σχεδόν μηδενικός. Τέλος, με τη βοήθεια της γραφικής απεικόνισης της συσχέτισης μεταξύ

του I_p και της πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας, γίνεται εύκολα κατανοητή η συμπεριφορά που παρουσιάστηκε στα Σχήματα 9-3 (b) και 9-3 (c) σχετικά με την καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης όταν το I_p λαμβάνεται υπόψη ή όχι στους υπολογισμούς του μοντέλου (I_p enabled - I_p disabled).

9.4.4 Προφίλ συγκεντρώσεων αιθανόλης και οξυγόνου στην κυψέλη καυσίμου

Στο Σχήμα 9-5 (a) και 9-5 (b) παρουσιάζονται οι κατανομές των συγκεντρώσεων της αιθανόλης και του οξυγόνου, ως ποσοστά της αντίστοιχης συγκέντρωσης τροφοδοσίας του κάθε είδους στον ανοδικό και τον καθοδικό καταλύτη αντίστοιχα. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα απεικονίζουν την κατανομή των συγκεντρώσεων για τρεις διαφορετικές τιμές της πυκνότητας ρεύματος. Παρατηρείται πως καθώς η αιθανόλη περνάει διαμέσου του ανοδικού καταλύτη, η συγκέντρωσή της μειώνεται. Η μείωση αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι ένας παχύτερος καταλύτης περιέχει περισσότερα ενεργά κέντρα, συνεπώς περισσότερα μόρια λαμβάνουν μέρος στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται, η συγκέντρωση της αιθανόλης μέσα στον καταλύτη μειώνεται, διότι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος οδηγούν στην κατανάλωση μεγαλύτερων ποσοτήτων αιθανόλης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Παρόμοια συμπεριφορά προβλέπεται και στην κατανομή της συγκέντρωσης του οξυγόνου διαμέσου του καθοδικού καταλύτη. Το οξυγόνο που φτάνει στον καταλύτη επηρεάζεται λιγότερο από την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας σε σχέση με την αντίστοιχη κατανομή της αιθανόλης στην άνοδο. Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται από το γεγονός ότι η διαχυτότητα οξυγόνου/νερού είναι μεγαλύτερη από τη διαχυτότητα αιθανόλης/νερού και συνεπώς οι αντίστοιχοι αποτελεσματικοί συντελεστές διάχυσης τους διαμέσου των πορωδών μέσων (π.χ. καταλυτών) έχουν την ίδια τάση. Τα αποτελέσματα του μαθηματικού μοντέλου που αφορούν την κατανομή της συγκέντρωσης του οξυγόνου μέσω του καταλύτη διαφέρουν ελαφρώς από άλλα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, σχετικά με την κατανομή της συγκέντρωσης του οξυγόνου διαμέσου του καταλύτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας [28, 67]. Η διαφορά οφείλεται στο ότι ο συντελεστής διαχυτότητας οξυγόνου - νερού σε θερμοκρασία 363 K, είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο συντελεστή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (π.χ. 313 K). Στο Σχήμα 9-5 (c) παρουσιάζεται η χωρική κατανομή του ρυθμού της αντίδρασης, μέσα στον ανοδικό καταλύτη για τρεις τιμές πυκνότητας ρεύματος.

Σχήμα 9-5: α) Προβλεπόμενη κατανομή της συγκέντρωσης της αιθανόλης διαμέσου του ανοδικού καταλύτη, β) Προβλεπόμενη κατανομή του οξυγόνου διαμέσου του καθοδικού καταλύτη, γ) Χωρική κατανομή του ρυθμού της αντίδρασης κατά μήκος του ανοδικού καταλύτη. Η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε τρεις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος.

Σε όλες τις περιπτώσεις, ο ρυθμός της αντίδρασης είναι υψηλότερος στο τέλος του καταλύτη (αδιάστατη θέση $z=1$) από ότι στην αρχή (αδιάστατη θέση $z=0$). Επιπλέον, παρατηρείται πως ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει με την αύξηση της

πυκνότητας ρεύματος κάτι το οποίο αιτιολογείται από το γεγονός ότι υψηλότερες απαιτήσεις σε ρεύμα οδηγούν σε υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης έτσι ώστε να μπορεί να ανταπεξέλθει η κυψέλη στις απαιτήσεις αυτές. Παρόμοια χωρική κατανομή του ρυθμού της αντίδρασης στον καταλύτη παρουσιάζεται στη βιβλιογραφία και για την περίπτωση μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM με τροφοδοσία μεθανόλης [20].

9.4.5 Υπερτάσεις συγκέντρωσης κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου – Λόγος αναντιστρεπτοτήτων

Οι συνολικές απώλειες δυναμικού που οφείλονται στην υπέρταση συγκέντρωσης, είναι το άθροισμα της υπέρτασης συγκέντρωσης στην άνοδο και την υπέρταση συγκέντρωσης στην κάθοδο. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν κατά το σχεδιασμό των κυψελών καυσίμου με τροφοδοσία H_2 είναι οι περιορισμοί κατά τη μεταφορά μάζας του O_2 στην κάθοδο. Παρόλα αυτά, η διαχυτότητα του O_2 στην κάθοδο φαίνεται να μην είναι τόσο σημαντικό πρόβλημα κατά τη λειτουργία μιας DE-PEMFC.

Σχήμα 9-6: Ανοδική και καθοδική υπέρταση συγκέντρωσης σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 9-6, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, η υπέρταση συγκέντρωσης της ανόδου είναι αρκετά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της καθόδου, καθώς η διαχυτότητα της αιθανόλης διαμέσου των πορωδών στρωμάτων της ανόδου είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του οξυγόνου διαμέσου της καθόδου. Ένας ακόμη παράγοντας που περιορίζει τη διαχυτότητα της

αιθανόλης είναι το γεγονός πως τα προϊόντα που εκλύονται κατά την ηλεκτροξείδωσή της παρεμποδίζουν ακόμη περισσότερο τη διαχυτότητά της στην άνοδο. Από τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου προκύπτει ότι οι αρχικές τιμές των υπερτάσεων συγκέντρωσης σε άνοδο και κάθοδο είναι μεγαλύτερες του μηδενός. Αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη του I_p , που λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του, όταν η πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης είναι μηδέν. Η παραπάνω παρατήρηση επιβεβαιώνεται από την παρατήρηση των εξισώσεων (9-26) και (9-27).

Στο Σχήμα 9-7 (a), παρουσιάζονται τα κλάσματα των υπερτάσεων ενεργοποίησης, των ωμικών υπερτάσεων και των υπερτάσεων συγκέντρωσης, ως προς τις συνολικές υπερτάσεις (αναντιστρεπτότητες) που αναπτύσσονται κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας.

Σχήμα 9-7: α) Λόγος αναντιστρεπτοτήτων μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, β) Λεπτομερής απεικόνιση κάθε αναντιστρεπτότητας σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας.

Παρατηρείται πως οι υπερτάσεις ενεργοποίησης αποτελούν σχεδόν το 90% των συνολικών υπερτάσεων της κυψέλης όταν αυτή λειτουργεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, κυρίως κοντά στην οριακή τιμή του ρεύματος, οι υπερτάσεις συγκέντρωσης αποτελούν σημαντικό ποσοστό των συνολικών αναντιστρεπτοτήτων. Οι ωμικές υπερτάσεις εξαρτώνται γραμμικά από την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας, επομένως η συνεισφορά τους στις συνολικές υπερτάσεις αυξάνει με την αύξηση του ρεύματος. Αξίζει να σημειωθεί πως οι ωμικές απώλειες είναι η συνισταμένη των αντιστάσεων που εμφανίζονται κατά τη ροή των πρωτονίων διαμέσου του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτρονίων διαμέσου των ηλεκτροδίων. Χαμηλότερες αντιστάσεις και επομένως χαμηλότερες ωμικές απώλειες μπορούν να επιτευχθούν όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια με υψηλότερες ηλεκτρικές αγωγιμότητες. Επιπρόσθετα, το πάχος των ηλεκτρολυτών και η πρωτονιακή τους αγωγιμότητα μπορούν να μειώσουν τις αναντιστρεπτότητες αυτές. Ωστόσο, με τα μέσα που διατίθενται σήμερα είναι δύσκολο να μειωθεί το πάχος του ηλεκτρολύτη αρκετά. Τέλος, παρόμοια ανάλυση με αυτήν που απεικονίζεται στο [Σχήμα 9-7 \(α\)](#) έχει παρουσιαστεί και κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM με τροφοδοσία υδρογόνου [70].

Στο [Σχήμα 9-7 \(b\)](#) απεικονίζονται λεπτομερέστερα οι αναντιστρεπτότητες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Από τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου προκύπτει ότι η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης αποτελεί περίπου το 70% των συνολικών απωλειών που εμφανίζονται κατά τη λειτουργία μιας DE-PEMFC. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αργή κινητική της αντίδρασης της οξειδωσης της αιθανόλης πάνω στον ανοδικό καταλύτη. Η παρατήρηση αυτή αιτιολογεί το γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια αυξάνεται συνεχώς ο αριθμός των πειραματικών εργασιών που αφορούν στην ανάπτυξη ανοδικών καταλυτών με όσο το δυνατόν υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξειδωση της αιθανόλης [3, 46]. Επιπρόσθετα, οι αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται κατά την αναγωγή του οξυγόνου πάνω στον καθοδικό καταλύτη (cathode activation overpotential), αποτελούν περίπου το 20% των συνολικών απωλειών της κυψέλης όταν αυτή λειτουργεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Το υψηλό ποσοστό των απωλειών αυτών οφείλεται στο ότι η αναγωγή του οξυγόνου παρεμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις ποσότητες της αιθανόλης που διαπερνούν στην κάθοδο και οξειδώνονται παρασιτικά πάνω στον καθοδικό καταλύτη. Στον [Πίνακα 9-2](#) παρουσιάζονται οι προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου του κλάσματος της κάθε επιμέρους υπέρτασης ως προς τις συνολικές υπερτάσεις που

εμφανίζονται κατά τη λειτουργία της κυψέλης σε ένα εύρος ρευμάτων. Οι τιμές είναι αντιπροσωπευτικές της ανάλυσης που προηγήθηκε.

Πίνακας 9-2: Οι υπερτάσεις ως ποσοστό των συνολικών υπερτάσεων που εμφανίζονται σε μια κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος (προβλέψεις μαθηματικού μοντέλου).

Πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας (mA cm ⁻²)	Υπέρταση ενεργοποίησης ($\eta_a + \eta_{cath}$) (%)	Ωμική υπέρταση η_{ohmic} (%)	Υπερτάσεις συγκέντρωσης ($\eta_{conc,a} + \eta_{conc,cath}$) (%)
5	93.382	0.525	6.093
10	93.327	0.899	5.774
20	92.498	1.55	5.952
40	90.463	2.66	6.877
80	86.359	4.467	9.174
120	82.256	5.896	11.848
160	77.838	6.944	15.218
180	75.402	7.207	17.391

9.4.6 Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του οξυγόνου στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου και την καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης

Η επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του οξυγόνου στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου παρουσιάζεται στο [Σχήμα 9-8](#). Πιο αναλυτικά, από την παρατήρηση του [Σχήματος 9-8 \(α\)](#) προκύπτει πως με την αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του οξυγόνου επιτυγχάνονται υψηλότερες τιμές δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV values) και βελτιωμένη απόδοση της κυψέλης. Υψηλότερες συγκεντρώσεις οξυγόνου στην κάθοδο υποδηλώνουν υψηλότερη μερική πίεση του οξυγόνου οδηγώντας σε αποδοτικότερη λειτουργία της κυψέλης. Επίσης, το συνδυασμένο αποτέλεσμα των περιορισμών κατά τη μεταφορά της αιθανόλης στην άνοδο και των αργών κινητικών της οξειδωσής της στον ανοδικό καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα η οριακή πυκνότητα ρεύματος (I_{lim}) να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο της κυψέλης. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση που η συγκέντρωση του οξυγόνου μειωθεί 4.8 φορές (περίπου η σύσταση του ατμοσφαιρικού αέρα) το οριακό ρεύμα της κυψέλης επηρεάζεται από τη διαχυτότητα του οξυγόνου στην κάθοδο σύμφωνα με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου.

Σχήμα 9-8: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας, α) τάσης - πυκνότητας ρεύματος (V-I) και β) πυκνότητας ισχύος – πυκνότητας ρεύματος (P-I) μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης DE-PEMFC για διάφορες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας του οξυγόνου στην κάθοδο.

Στο Σχήμα 9-8 (b) παρουσιάζονται οι καμπύλες της πυκνότητας ισχύος που αποδίδει η κυψέλη σαν συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας (P-I) για διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας οξυγόνου. Παρατηρείται ότι αύξηση της συγκέντρωσης του O_2 βελτιώνει την απόδοση της κυψέλης. Συμπερασματικά, με την αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του οξυγόνου κατά 4.8 φορές η τιμή της μέγιστης πυκνότητας ισχύος της κυψέλης αυξάνεται περίπου 2.2 φορές, από τα 13.5 mW cm^{-2} στα 30.02 mW cm^{-2} όταν η θερμοκρασία λειτουργίας είναι 90°C .

Η επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του οξυγόνου στην καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης, όταν το I_p λαμβάνεται υπόψη ή όχι στις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, απεικονίζεται στο Σχήμα 9-9.

Σχήμα 9-9: Υπέρταση ενεργοποίησης της καθόδου ως συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης όταν το I_p λαμβάνεται υπόψη (enabled) και όχι (disabled) στους υπολογισμούς για διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας του οξυγόνου.

Όπως προκύπτει από τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, αυξάνοντας την συγκέντρωση τροφοδοσίας του O_2 , η καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο ότι αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του οξυγόνου οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις οξυγόνου πάνω στον καθοδικό καταλύτη επιτυγχάνοντας έτσι υψηλότερους αναγωγικούς ρυθμούς.

9.4.7 Επίδραση του παρασιτικού ρεύματος στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης

Όπως αναφέρθηκε, ο όρος του I_p , που σχετίζεται με τις απώλειες δυναμικού λόγω της ανεπιθύμητης οξείδωσής της αιθανόλης στην κάθοδο, χρειάζεται να ληφθεί υπόψη ώστε να περιγραφεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η λειτουργία της κυψέλης. Στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM, ακόμα και όταν τροφοδοτούνται με υδρογόνο, υπάρχει πτώση της συνολικής απόδοσης, λόγω των ανεπιθύμητων αντιδράσεων στην κάθοδο, εξαιτίας της διαπερατότητας του H_2 στην κάθοδο. Το αποτέλεσμα των παρασιτικών αντιδράσεων είναι η μείωση της πυκνότητας του ρεύματος της κυψέλης

κατά ένα ποσό που ισούται με τον όρο I_p . Σχηματικά η επίδραση αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 9-10.

Σχήμα 9-10: Η επίδραση του παρασιτικού ρεύματος (I_p) στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης.

Μια επιπλέον αρνητική επίπτωση της δημιουργίας του παρασιτικού ρεύματος είναι η μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος κάτω από τη θερμοδυναμικά προβλεπόμενη τιμή του. Επιπλέον, η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος της κυψέλης, η οποία αντιστοιχεί στις ενδιάμεσες τιμές της πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας επηρεάζεται αρκετά από την ύπαρξη του I_p . Σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος η επίδραση του I_p είναι επίσης σημαντική. Οι παρατηρήσεις αυτές πιστοποιούνται μέσα από τις εξισώσεις 9-20, 9-22, 9-26 και 9-27. Τέλος στον Πίνακα 9-3 παρουσιάζεται με αριθμούς η αρνητική επίδραση που έχει το I_p στην πυκνότητα ισχύος που αποδίδει η κυψέλη καυσίμου. Το ποσοστό των απωλειών της ισχύος υπολογίζεται από τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου όταν το I_p λαμβάνεται υπόψη ή όχι στους υπολογισμούς. Παρατηρείται πως η δημιουργία του I_p περιορίζει την ισχύ που μπορεί να αποδώσει η κυψέλη με ποσοστό συνολικών απωλειών περίπου 10.5% κατά τη λειτουργία της. Οι μέγιστες απώλειες αριθμητικά ($\sim 2.8 \text{ mW cm}^{-2}$) εμφανίζονται όταν η κυψέλη λειτουργεί στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το μέγιστο ποσοστό απωλειών της πυκνότητας ισχύος, περίπου 75%, εμφανίζεται όταν η κυψέλη λειτουργεί κοντά στην οριακή τιμή της

πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας. Συνοψίζοντας, από το παραπάνω σχήμα γίνεται κατανοητό πως μια DE-PEMFC παρουσιάζει σημαντικό ποσοστό απωλειών λόγω της διαπερατότητας του καυσίμου και της ανεπιθύμητης οξείδωσής του πάνω στον καθοδικό καταλύτη.

Πίνακας 9-3: Ποσοστό απωλειών της πυκνότητας ισχύος λόγω της δημιουργίας του παρασιτικού ρεύματος.

Εύρος της πυκνότητας ρεύματος λειτουργίας (mA cm^{-2})	Απώλειες πυκνότητας ισχύος λόγω του I_p (%)
[0-20)	9.25
[20-160)	9.22
[160-185]	15.62

9.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο αναπτύχθηκε ένα μονοδιάστατο μαθηματικό μοντέλο με στόχο την περιγραφή της λειτουργίας μιας DEPEMFC με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης λαμβάνοντας υπόψη την αρνητική επίδραση του σχηματισμού του παρασιτικού ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα, η δημιουργία του I_p οφείλεται στην ανεπιθύμητη οξείδωση της αιθανόλης, που διαπερνάει τη μεμβράνη, πάνω στον καθοδικό καταλύτη. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, για χαμηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας αιθανόλης, ο ρυθμός διαπερατότητάς της στην κάθοδο μειώνεται με την αύξηση του ρεύματος λειτουργίας, επιφέροντας έτσι και τη μείωση του I_p . Όσον αφορά στα αποτελέσματα του μοντέλου για την καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης, αποδεικνύεται πως ο σχηματισμός του μικτού δυναμικού σε μια DEPEMFC αποτελεί σημαντικό πρόβλημα, ειδικότερα όταν η κυψέλη λειτουργεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην άμεση συσχέτιση που υπάρχει μεταξύ του I_p και της διαπερατότητας της αιθανόλης. Επιπλέον, από τις αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται κατά τη λειτουργία της αποδεικνύεται ότι τα κυριότερα προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν στις διατάξεις αυτές είναι: i) η αργή κινητική των αντιδράσεων πάνω στον ανοδικό καταλύτη που οδηγεί σε υψηλές ανοδικές υπερτάσεις ενεργοποίησης και ii) ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης που εμποδίζει την αναγωγή του O_2 στον καθοδικό καταλύτη. Επίσης, βρέθηκε πως η συγκέντρωση τροφοδοσίας του οξυγόνου επηρεάζει τη λειτουργία της κυψέλης, καθώς μικρότερη

συγκέντρωση οξυγόνου στην κάθοδο οδηγεί σε μείωση της πυκνότητας ισχύος που μπορεί να αποδώσει η κυψέλη. Τέλος, τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη συνολική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, λαμβάνοντας υπόψη ή όχι την εμφάνιση του I_p είναι: i) η μείωση της τιμής του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και ii) η μειωμένη απόδοση της κυψέλης κατά τη λειτουργία της.

9.6 Παράρτημα

A.1 Θερμοδυναμικοί υπολογισμοί

Στο Παράρτημα A.1 παρουσιάζονται οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί για τον υπολογισμό του θεωρητικού δυναμικού E_H° που αντιστοιχεί στην υψηλή θερμογόνο δύναμη της αιθανόλης, HHV [71], το θεωρητικό αντιστρεπτό δυναμικό E° και το δυναμικό του Nernst, E^{Nerst} μιας κυψέλης καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης.

Το θεωρητικό δυναμικό μιας DE-PEMFC υπολογίζεται ως εξής:

$$E_H^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{zF} @ T_o = 298K \Rightarrow E_H^\circ = 1.18145 \text{ V} \quad (\text{a})$$

$$\text{όπου } \Delta H^\circ = -1367.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad [44] \quad (\text{b})$$

και υπολογίζεται με βάση την υψηλή θερμογόνο δύναμη της αιθανόλης

Το αντιστρεπτό δυναμικό μιας DE-PEMFC υπολογίζεται όπως φαίνεται παρακάτω:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} @ T_o = 298K \Rightarrow E^\circ = 1.14587 \text{ V} \quad (\text{c})$$

όπου η τιμή του ΔG° ($-1326.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) υπολογίζεται βάση του υγρού νερού.

Το δυναμικό του Nernst είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας λειτουργίας και της πίεσης και υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$E^{\text{Nerst}} = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(P_{\text{CO}_2}^2 / P^\circ)(P_{\text{H}_2\text{O}}^3 / P^\circ)}{(P_{\text{EtOH}} / P^\circ)(P_{\text{O}_2}^3 / P^\circ)} \quad (\text{d})$$

όπου P_i , είναι οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης και P° είναι η ατμοσφαιρική πίεση. Παρόλα αυτά, όταν οι μερικές πιέσεις των συστατικών είναι άγνωστες μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς να οδηγηθούμε σε σφάλμα κατά τους υπολογισμούς η εξίσωση του Van't Hoff όταν η εξεταζόμενη θερμοκρασιακή διαφορά είναι μικρή [72]:

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

Επίσης,

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (\text{f})$$

Ολοκληρώνοντας την εξ. (e) και συνδυάζοντας την με την εξ. (f) προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{\Delta G^{T_1}}{T_1} - \frac{\Delta G^{T_0}}{T_0} = -\Delta H^0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (g)$$

όπου T_1 είναι η θερμοκρασία λειτουργίας και ΔG^{T_1} είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs υπολογισμένη στη θερμοκρασία λειτουργίας (T_1). Στην παρούσα ανάλυση η T_1 είναι ίση με 363K, έτσι η εξίσωση (g) μετατρέπεται στην εξής:

$$\frac{\Delta G^{363K}}{363} - \frac{\Delta G^0}{298} = -\Delta H^0 \left(\frac{1}{363} - \frac{1}{298} \right) \Rightarrow \Delta G^{363K} = -1317.714 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (h)$$

Το δυναμικό του Nernst στους 363K είναι:

$$E^{\text{Nerst@363K}} = -\frac{\Delta G^{363K}}{zF} \Rightarrow E^{\text{Nerst@363K}} = 1.13811V \quad (i)$$

A.2 Υπολογισμός του ποσοστού της διαφοράς μεταξύ των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων

Πίνακας A.1. Ποσοστό διαφοράς (%) μεταξύ των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου και των πειραματικών μετρήσεων.

$$\text{Διαφορά (\%)} = \left| (V^{\text{model}} - V^{\text{exp}}) / V^{\text{model}} \right| \times 100\%$$

Πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης (mA cm ⁻²)	Μέση τιμή του ποσοστού απόκλισης (%)	
	Experiment #1	Experiment #2
[0-20)	4.95	9.3
[20-160)	4.10	6.43
[160-185]	14.60	9.83

9.7 Βιβλιογραφία

- [1] S. Song and P. Tsiakaras, "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006), pp. 187-193.
- [2] S. Kontou, V. Stergiopoulos, S. Song and P. Tsiakaras, "Ethanol/water mixture permeation through a Nafion(R) based membrane electrode assembly", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 1-7.
- [3] E. Antolini, "Catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 1-12.
- [4] C. Lamy, S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau and J. Leger, "Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, 49 (2004), pp. 3901-3908.
- [5] S. Song, W. Zhou, J. Tian, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC", *Journal of Power Sources*, 145 (2005), pp. 266-271.
- [6] S. Song, Z. Liang, W. Zhou, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos and P. Tsiakaras, "Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance", *Journal of Power Sources*, 145 (2005), pp. 495-501.
- [7] S. Song, V. Maragou and P. Tsiakaras, "How far are direct alcohol fuel cells from our energy future?" *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 4 (2007), pp. 203-209.
- [8] W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and applications*, 1-4, John Wiley press Inc., England, 2003.
- [9] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau and J. Leger, "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)", *Journal of Power Sources*, 105 (2002), pp. 283-296.
- [10] Z. Wang, G. Yin, J. Zhang, Y. Sun and P. Shi, "Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt-Ru-Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 160 (2006), pp. 37-43.
- [11] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003), pp. 273-285.

- [12] X. Zhao, L. Jiang, G. Sun, S. Yang, B. Yi and X. Qin, Chinese Journal of Catalysis, 25 (2004), pp. 983-988.
- [13] E. Spinace, M. Linardi and A. Neto, "Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts", Electrochemistry Communications, 7 (2005), pp. 365-369.
- [14] F. Colmati, E. Antolini and E. Gonzalez, "Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt3Sn electrocatalysts", Journal of Power Sources, 157 (2006), pp. 98-103.
- [15] F. Colmati, E. Antolini and E. Gonzalez, "Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt75Sn25 electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment", Applied Catalysis B: Environmental, 73 (2007), pp. 106-115.
- [16] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy and J. Leger, "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes", Journal of Power Sources, 158 (2006), pp. 18-24.
- [17] E. Antolini, F. Colmati and E. Gonzalez, "Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts", Electrochemistry Communications, 9 (2007), pp. 398-404.
- [18] S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras and P. Shen, "Direct alcohol fuel cells: A novel non-platinum and alcohol inert ORR electrocatalyst", Applied Catalysis B: Environmental, 78 (2008), pp. 381-387.
- [19] P.E. Tsiakaras, "PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance", Journal of Power Sources, 171 (2007), pp. 107-112.
- [20] K. Jeng and C. Chen, "Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode", Journal of Power Sources, 112 (2002), pp. 367-375.
- [21] S. Baxter, V. Battaglia and R. White, "Methanol Fuel Cell Model: Anode", Journal of the Electrochemical Society, 146 (1999), pp. 437-447.
- [22] C. Chen and T. Yeh, "A mathematical model for simulating methanol permeation and the mixed potential effect in a direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources, 160 (2006), pp. 1131-1141.

- [23] A. Kulikovskiy, "Analytical model of the anode side of DMFC: the effect of non-Tafel kinetics on cell performance", *Electrochemistry Communications*, 5 (2003), pp. 530-538.
- [24] V. Oliveira, D. Falcao, C. Rangel and A. Pinto, "A comparative study of approaches to direct methanol fuel cells modelling", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007), pp. 415-424.
- [25] S. Sandhu, R. Crowther and J. Fellner, "Prediction of methanol and water fluxes through a direct methanol fuel cell polymer electrolyte membrane", *Electrochimica Acta*, 50 (2005), pp. 3985-3991.
- [26] K. Scott, P. Argyropoulos and K. Sundmacher, "A model for the liquid feed direct methanol fuel cell", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 477 (1999), pp. 97-110.
- [27] K. Scott, W. Taama and J. Cruickshank, "Performance and modelling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Power Sources*, 65 (1997), pp. 159-171.
- [28] K. Yin, "An algebraic model on the performance of a direct methanol fuel cell with consideration of methanol crossover", *Journal of Power Sources*, 167 (2007), pp. 420-429.
- [29] K. Sundmacher, T. Schultz, S. Zhou, K. Scott, M. Ginkel and E. Gilles, "Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): Experiments and model-based analysis", *Chemical Engineering Science*, 56 (2001), pp. 333-341.
- [30] Z. Wang and C. Wang, "Mathematical modeling of liquid-feed direct methanol fuel cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (2003), pp. A508-A519.
- [31] J. Meyers and J. Newman, "Simulation of the direct methanol fuel cell: I. Thermodynamic framework for a Multicomponent Membrane", *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002), pp. A710-A717.
- [32] J. Meyers and J. Newman, "Simulation of the direct methanol fuel cell: II. Modeling and data analysis of transport and kinetic phenomena", *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002), pp. A718-A728.
- [33] J. Meyers and J. Newman, "Simulation of the direct methanol fuel cell: III. Design and optimization", *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002), pp. A729-A735.

- [34] W. Yang and T. Zhao, "Two-phase, mass-transport model for direct methanol fuel cells with effect of non-equilibrium evaporation and condensation", *Journal of Power Sources*, 174 (2007), pp. 136-147.
- [35] W. Yang and T. Zhao, "A two-dimensional, two-phase mass transport model for liquid-feed DMFCs", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), pp. 6125-6140.
- [36] G. Andreadis and P. Tsiakaras, "Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation", *Chemical Engineering Science*, 61 (2006), pp. 7497-7508.
- [37] A. Podias, G. Andreadis, P. Tsiakaras, "Single-phase flow and transport in a direct ethanol PEM fuel cell", *Tenth Grove Fuel Cell Symposium*, 25-27 September, 2007, London, UK.
- [38] I. Sarris, P. Tsiakaras, S. Song and N. Vlachos, "A three-dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis", *Solid State Ionics*, 177 (2006), pp. 2133-2138.
- [39] R. Rightmire, R. Rowland, D. Boos and D. Beals, *Journal of the Electrochemical Society*, 111 (1964), pp. 242.
- [40] T. Iwasita, B. Rasch, E. Cattaneo and W. Vielstich, "A sniftirs study of ethanol oxidation on platinum", *Electrochimica Acta*, 34 (1989), pp. 1073-1079.
- [41] M. Watanabe and S. Motoo, "Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 60 (1975), pp. 267-273.
- [42] W. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, K. Pouliantis and P. Tsiakaras, "Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Solid State Ionics*, 175 (2004), pp. 797-803.
- [43] W. Zhou, S. Song, W. Li, Z. Zhou, G. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, 140 (2005), pp. 50-58.
- [44] C. Lamy, E. Belgsir and J. Leger, "Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)", *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001), pp. 799-809.
- [45] J. Wang, S. Wasmus and R. Savinell, "Evaluation of ethanol, 1-propanol, and 2-propanol in a direct oxidation polymer-electrolyte fuel cell a real-time mass spectrometry study", *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995), pp. 4218-4224.

- [46] Q. Wang, G. Sun, L. Cao, L. Jiang, G. Wang, S. Wang, S. Yang and Q. Xin, "High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalyst layer", *Journal of Power Sources*, 177 (2008), pp. 142-147.
- [47] F. Delime, J. Leger and C. Lamy, "Optimization of platinum dispersion in Pt-PEM electrodes: Application to the electrooxidation of ethanol", *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1997), pp. 27-35.
- [48] H. Hitmi, E. Belgsir, J. Leger, C. Lamy and R. Lezna, "A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium", *Electrochimica Acta*, 39 (1994), pp. 407-415.
- [49] A. Verma and S. Basu, "Experimental evaluation and mathematical modeling of a direct alkaline fuel cell", *Journal of Power Sources*, 168 (2007), pp. 200-210.
- [50] C. Marr and X. Li, "Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Power Sources*, 77 (1999), pp. 17-27.
- [51] J. Liu, J. Ye, C. Xu, S. Jiang and Y. Tong, "Kinetics of ethanol electrooxidation at Pd electrodeposited on Ti", *Electrochemistry Communications*, 9 (2007), pp. 2334-2339.
- [52] K. Jeng, C. Kuo and S. Lee, "Modeling the catalyst layer of a PEM fuel cell cathode using a dimensionless approach", *Journal of Power Sources*, 128 (2004), pp. 145-151.
- [53] K. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne and H. Gasteiger, "Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC", *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006), pp. A1955-A1963.
- [54] A. Parthasarathy, C. Martin and S. Srinivasan, "Investigations of the O₂ reduction reaction at the platinum Nafion interface using a solid-state electrochemical cell", *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991), pp. 916-921.
- [55] C. Du, T. Zhao and C. Xu, "Simultaneous oxygen-reduction and methanol-oxidation reactions at the cathode of a DMFC: A model-based electrochemical impedance spectroscopy study", *Journal of Power Sources*, 167 (2007), pp. 265-271.
- [56] C. Du, T. Zhao and W. Yang, "Effect of methanol crossover on the cathode behavior of a DMFC: A half-cell investigation", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), pp. 5266-5271.

- [57] P. Kauranen and E. Skou, "Mixed methanol oxidation/oxygen reduction currents on a carbon supported Pt catalyst", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 408 (1996), pp. 189-198.
- [58] B. Garcia, V. Sethuraman, J. Weidner, R. White and R. Dougal, "Mathematical model of a direct methanol fuel cell", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 1 (2004), pp. 43-48.
- [59] A. Bard and L. Faulkner, "Electrochemical methods, Fundamentals and Applications", John Willey and sons: New York, 2001, pp. 29-34.
- [60] J. Smith, H. Van Ness and M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", Mc-Graw Hill, Inc., 1996.
- [61] Y. Cengel and M Boles, "Thermodynamics, an engineering approach", Mc-Graw Hill Companies, Inc., 1998.
- [62] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling and B. Flannery, "Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing", Cambridge University press, New York, 2002.
- [63] R. Reid, J. Prausnitz and B. Poling, "The properties of Gases & Liquids", Mc-Graw Hill International Editions, Chemical Engineering Series Inc.: Singapore, 1988, pp. 581-586.
- [64] F. Jaouen, G. Lindbergh and G. Sundholm, "Investigation of mass-transport limitations in the solid polymer fuel cell cathode. I. Mathematical model", *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002), pp. A437-A447.
- [65] A. Kulikovsky, "The voltage-current curve of a direct methanol fuel cell: "exact" and fitting equations", *Electrochemistry Communications*, 4 (2002), pp. 939-946.
- [66] S. Kato, K. Nagahama and H. Asai, "Permeation rates of aqueous alcohol solutions in pervaporation through Nafion membranes", *Journal of Membrane Science*, 72 (1992), pp. 31-41.
- [67] D. Bernardi and M. Verbrugge, "Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte", *AIChE Journal*, 37 (1991), pp. 1151-1163.
- [68] X. Ren, W. Henderson and S. Gottesfeld, "Electro-osmotic drag of water in ionomeric membranes: New measurements employing a direct methanol fuel cell", *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), pp. L267-L270.
- [69] T. Springer, T. Zawodzinski and S. Gottesfeld, "Polymer electrolyte fuel cell model", *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991), pp. 2334-2342.

- [70] G. Naterer, C. Tokarz and J. Avsec, "Fuel cell entropy production with ohmic heating and diffusive polarization", International Journal of Heat and Mass Transfer, 49 (2006), pp. 2673-2683.
- [71] N. Sammes, "Fuel Cell technology, reaching towards commercialization", Springer editions: Germany, 2006, pp. 29-30.
- [72] J. Smith, Chemical Engineering Kinetics, Mc-Graw Hill, 1981.

Κεφάλαιο 10

Παραμετρική ανάλυση της λειτουργίας και της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης

10.1 Περίληψη

Στο Κεφάλαιο 10 πραγματοποιείται η παραμετρική ανάλυση της λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DE-PEMFC). Η ανάλυση βασίζεται σε ένα πιστοποιημένο μονοδιάστατο μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τη συνολική λειτουργία της κυψέλης σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση: i) της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης, ii) του φορτίου του λευκοχρύσου (Pt) στους καταλύτες, iii) της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών, iv) του πάχους της μεμβράνης Nafion που χρησιμοποιείται και v) διαφόρων σχεδιαστικών παραμέτρων της κυψέλης, a) στη διαπερατότητα της αιθανόλης, b) τη δημιουργία παρασιτικού ρεύματος (άρα του μικτού δυναμικού) και c) τη συνολική απόδοση-λειτουργία της κυψέλης.

Σύμφωνα με τις προβλέψεις του μοντέλου, αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης οδηγεί σε υψηλότερους ρυθμούς διαπερατότητάς του καυσίμου, υψηλότερες τιμές μικτού δυναμικού και μειωμένη απόδοση της κυψέλης. Βρέθηκε ότι υπάρχει βέλτιστη τιμή για τη συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης ίση με 1.0 mol L^{-1} , για την οποία η απόδοση της κυψέλης μεγιστοποιείται. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης, μειώνει την απόδοση της κυψέλης, λόγω του σχηματισμού υψηλών τιμών μικτού δυναμικού. Αύξηση του φορτίου του ανοδικού καταλύτη ίση με αυτό του καθοδικού, έχει μεγαλύτερη επίδραση στην ισχύ που αποδίδει το σύστημα. Επιπλέον, αύξηση του πορώδους των στρωμάτων διάχυσης και των καταλυτών βελτιώνει την απόδοση, παρόλο που ταυτόχρονα παρατηρείται αύξηση της διαπερατότητας της αιθανόλης. Η συμπεριφορά αυτή αιτιολογείται ως εξής. Αύξηση του πορώδους οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων πάνω στους καταλύτες, μειώνοντας τις υπερτάσεις ενεργοποίησης, οι οποίες αποτελούν τις κύριες πηγές απωλειών δυναμικού κατά τη λειτουργία της κυψέλης. Τέλος, όταν η κυψέλη λειτουργεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος η χρήση μεμβράνης με μεγάλο πάχος ενδείκνυται για τη μείωση του ρυθμού διαπερατότητας του καυσίμου. Στην περίπτωση όμως που η κυψέλη λειτουργεί σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος (άρα μικρότερους ρυθμούς διαπερατότητας) η χρήση λεπτότερης μεμβράνης βοηθάει στη μείωση των ωμικών υπερτάσεων, οδηγώντας στην επίτευξη υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος.

10.2 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η αιθανόλη ως καύσιμο. Παρόλα αυτά, η χρήση της αιθανόλης στις διατάξεις αυτές συνοδεύεται από μια σειρά προβλημάτων τα οποία πρέπει να ξεπεραστούν. Τα κυριότερα μειονεκτήματα των DE-PEMFCs που περιορίζουν την ευρεία εμπορευματοποίησή τους είναι: i) η αργή κινητική της αντίδρασης της οξείδωσης της αιθανόλης στον ανοδικό καταλύτη, ii) το γεγονός ότι κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης σε θερμοκρασίες κάτω από 100°C τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι το οξικό οξύ και η ακεταλδεΐδη, κάτι που αποδεικνύει ότι η διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα δεν επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό και iii) ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης οδηγεί στο σχηματισμό παρασιτικού ρεύματος, παρεμποδίζοντας έτσι την αναγωγή του οξυγόνου πάνω στον καθοδικό καταλύτη. Τα παραπάνω προβλήματα έχουν αποτελέσει το θέμα διάφορων πειραματικών εργασιών της διεθνούς βιβλιογραφίας [1-17].

Η λειτουργία μιας DE-PEMFC εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου, η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης, η ειδική επιφάνεια των καταλυτών, οι σχεδιαστικές παράμετροι των επάλληλων στρωμάτων που απαρτίζουν τη συστοιχία καταλύτη / μεμβράνη / καταλύτη (MEA), η πρωτονιακή αγωγιμότητα της μεμβράνης, ο ρυθμός διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης κτλ. Παρόλα αυτά, ο προσδιορισμός της επίδρασης όλων των παραπάνω παραμέτρων μία προς μία μέσα από πειραματικές μετρήσεις είναι τουλάχιστον οικονομικά ασύμφορος. Συνεπώς, θεωρητικοί υπολογισμοί μέσα από πιστοποιημένα μαθηματικά μοντέλα είναι απαραίτητοι για την περαιτέρω κατανόηση της λειτουργίας και τη βελτιστοποίηση των διατάξεων αυτών [18-23].

Στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιείται η παραμετρική ανάλυση της λειτουργίας μιας DE-PEMFC με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση: i) της συγκέντρωσης τροφοδοσίας, ii) του φορτίου του λευκόχρυσου στους καταλύτες, iii) της ειδικής επιφάνειας όπου επιτελείται η αντίδραση, iv) το πάχος της εκάστοτε μεμβράνης Nafion, v) το πορώδες και το πάχος των στρωμάτων διάχυσης και των καταλυτών που απαρτίζουν το MEA, a) στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης, b) το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος και c) τη συνολική απόδοση και λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.

10.3 Θεωρητικό υπόβαθρο

Δήλωση μεταβλητών

$A_{v,i_{o,ref}}^{EtOH}$	γινόμενο πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής της ανόδου επί την ειδική επιφάνεια
$A_{v,i_{o,ref}}^{O_2}$	γινόμενο πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής της καθόδου επί την ειδική επιφάνεια
$C_{F,EtOH}$	συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης (mol L^{-1})
C_{EtOH}^{ref}	συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης (mol L^{-1})
C_{F,O_2}	συγκέντρωση τροφοδοσίας του οξυγόνου (mol cm^{-3})
$C_{O_2}^{ref}$	συγκέντρωση αναφοράς του οξυγόνου (mol cm^{-3})
E^{Nernst}	δυναμικό του Nernst (V)
F	σταθερά του Faraday (96484 C mol^{-1})
I	πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου (A cm^{-2})
I_p	πυκνότητα παρασιτικού ρεύματος (A cm^{-2})
i	πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος (A cm^{-2})
I_{lim}	οριακή πυκνότητα ρεύματος (A cm^{-2})
R	παγκόσμια σταθερά αερίων ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου (K)
z	αριθμός ηλεκτρονίων που εκλύονται
<i>Ελληνικά σύμβολα</i>	
α_a	ανοδικός συντελεστής μεταφοράς
α_c	καθοδικός συντελεστής μεταφοράς
γ_a	τάξη της αντίδρασης στην άνοδο
γ_c	τάξη της αντίδρασης στην κάθοδο
ε^d	πορώδες του στρώματος διάχυσης
ε^c	πορώδες του καταλύτη
η_a	ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης (V)
η_c	καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης (V)
η_{ohmic}	ωμική υπέρταση (V)
$\eta_{crossover}$	υπέρταση που αποδίδεται στη διαπερατότητα της αιθανόλης (V)
$\eta_{conc,a}$	ανοδική υπέρταση συγκέντρωσης (V)
$\eta_{conc,c}$	καθοδική υπέρταση συγκέντρωσης (V)

Η ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου βασίστηκε σε προηγούμενη εργασία [19] και περιγράφηκε αναλυτικότερα σε προηγούμενο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής. Οι παραδοχές που έγιναν κατά την ανάπτυξή του είναι οι ακόλουθες: α) η κυψέλη λειτουργεί σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης και ισοθερμοκρασιακά, β) οι εξισώσεις περιγράφουν τη μεταφορά μάζας σε μία διάσταση και μια φάση (through-plane direction – Σχήμα 10-1), γ) η διαπερατότητα του οξυγόνου διαμέσου της μεμβράνης θεωρείται αμελητέα και δ) κατά την οξείδωση της αιθανόλης που διαπερνάει τη μεμβράνη ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκλύονται είναι ίδιος με αυτόν που εκλύονται κατά την οξείδωσή της πάνω στον ανοδικό καταλύτη.

Επιπρόσθετα, λαμβάνοντας υπόψη το λεπτομερή μηχανισμό της αντίδρασης της ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης σε καταλύτη λευκόχρυσου και σε διμεταλλικούς

καταλύτες με βάση το λευκόχρυσο, προκύπτει πως τα κυριότερα προϊόντα της αντίδρασης είναι οξικό οξύ, ακεταλδεϋδή και διοξείδιο του άνθρακα, υποδηλώνοντας πως το πλήθος των ηλεκτρονίων που εκλύονται είναι περίπου τρία έως τέσσερα [4, 11, 16, 19, 24-26]. Στην παρούσα μελέτη έγινε η υπόθεση πως εκλύονται τέσσερα ηλεκτρόνια κατά την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης.

Οι κυρίαρχοι μηχανισμοί μεταφοράς της αιθανόλης και του οξυγόνου μέσω των στρωμάτων διάχυσης και των καταλυτών είναι η διάχυση και η ηλεκτρόσμωση. Η διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης (PEM) είναι το αποτέλεσμα τριών φαινομένων: της ηλεκτρόσμωσης, της διάχυσης και της διαφοράς πίεσης μεταξύ ανόδου και καθόδου. Στην παρούσα μελέτη γίνεται η παραδοχή πως τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος λειτουργούν σε ατμοσφαιρική πίεση και έτσι η διαπερατότητα λόγω διαφοράς πίεσης δεν λαμβάνεται υπόψη. Η σχηματική απεικόνιση μιας κυψέλης DE-PEMFC και των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της παρουσιάζονται στο [Σχήμα 10-1](#).

Σχήμα 10-1: Σχηματική απεικόνιση μιας DE-PEMFC και των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία της.

Οι ηλεκτροχημικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης (EOR) και την αναγωγή του οξυγόνου (ORR) είναι:

$$\frac{di}{dz} = A_v i_{o,ref}^{EtOH} \left(\frac{C_{EtOH}}{C_{EtOH}^{ref}} \right)^{\gamma_a} \exp(z_a a_a F \eta_a / RT) \quad [10-1]$$

$$I + I_p = A_v i_{O_2, ref}^{O_2} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{\gamma_c} \exp(z_c a_c F \eta_c / RT) \quad [10-2]$$

όπου i είναι η πρωτονιακή πυκνότητα ρεύματος, $A_v i_{O_2, ref}^{EtOH}$, $A_v i_{O_2, ref}^{O_2}$, το γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής επί την ειδική επιφάνεια του ανοδικού και καθοδικού καταλύτη, γ , η τάξη της αντίδρασης, z_a , z_c , είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκλύονται στην άνοδο και την κάθοδο, C_{EtOH} , C_{O_2} η συγκέντρωση της αιθανόλης και του οξυγόνου στον ανοδικό και καθοδικό καταλύτη, a_a , a_c , ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς, ενώ η_a και η_c η ανοδική και καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης. I_p είναι το παρασιτικό ρεύμα (parasitic current or leakage current) που οφείλεται στην παρασιτική οξείδωση της αιθανόλης πάνω στον καθοδικό καταλύτη. Η εξίσωση που περιγράφει το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος είναι η ακόλουθη [19, 27-29]:

$$I_p = z_a F N_{cross}^{EtOH} \quad [10-3]$$

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί πως ο καταλύτης έχει σύνθετη τρισδιάστατη μικροδομή και επομένως, για να μετατραπεί ο επιφανειακός ρυθμός της αντίδρασης (*surface reaction rate*) σε ογκομετρικό ρυθμό (*volumetric reaction rate*) είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί ο όρος A_v , δηλαδή η ειδική επιφάνεια όπου πραγματοποιείται η αντίδραση (αποτελεσματική επιφάνεια καταλύτη προς τον όγκο του καταλύτη). Ο όρος A_v υπολογίζεται μέσω της παρακάτω σχέσης [30]:

$$A_v = \frac{m_{cat} A_s}{l_{an, cath}} \quad [10-4]$$

Όπου m_{cat} είναι το φορτίο του καταλύτη ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου, A_s είναι η επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα μάζας του καταλύτη και $l_{an, cath}$ είναι το πάχος της ανόδου και της καθόδου. Οι τιμές της παραμέτρου A_s που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς του μαθηματικού μοντέλου έχουν ληφθεί από τη βιβλιογραφία [30]. Τέλος, το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου δίνεται από την εξίσωση:

$$V_{\text{cell}} = E^{\text{Nernst}} - \eta_a - \eta_c - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{crossover}} - \eta_{\text{conc,an}} - \eta_{\text{conc,cath}} \quad [10-5]$$

όπου V_{cell} είναι το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου, E^{Nernst} το δυναμικό του Nernst το οποίο εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, η_{ohmic} η ωμική υπέρταση, $\eta_{\text{conc,an}}$ η ανοδική υπέρταση συγκέντρωσης και $\eta_{\text{conc,cath}}$ η καθοδική υπέρταση συγκέντρωσης. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των υπερτάσεων παρουσιάστηκαν λεπτομερέστερα στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Τέλος, για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων του μαθηματικού μοντέλου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Runge-Kutta τέταρτης τάξης. Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς παρουσιάζονται στον [Πίνακα 10-1](#).

Πίνακας 10-1: Τιμές των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου.

Συντελεστής διάχυσης αιθανόλης στο νερό, $D_{\text{EtOH-H}_2\text{O}}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$\frac{7.4 \times 10^{-8} (\Phi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} [31]$
Συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στο νερό, $D_{\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$\frac{7.4 \times 10^{-8} (\Phi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} [31]$
Αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στη μεμβράνη, $D_{\text{EtOH}}^{\text{m,eff}}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{m,ethanol}} = 2.1 \times 10^{-5} \exp[1319 (\frac{1}{323} - \frac{1}{T})] [19, 32]$
Πάχος του ανοδικού στρώματος διάχυσης, l_{an}^d (μm)	140 [19, 33]
Πάχος του καθοδικού στρώματος διάχυσης, l_{cath}^d (μm)	140
Πάχος του ανοδικού καταλύτη, l_{an}^c (μm)	10 [18, 19, 34]
Πάχος του καθοδικού καταλύτη, l_{cath}^c (μm)	10
Πάχος μεμβράνης Nafion 115, l_m (μm)	127 [19, 35]
Συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης στην άνοδο, $C_{\text{EtOH}}^{\text{ref}}$ (mol L^{-1})	0.5 [18, 19]
Συγκέντρωση αναφοράς του οξυγόνου στην κάθοδο, $C_{\text{O}_2}^{\text{ref}}$ (mol cm^{-3})	$0.58 \times 10^{-6} (1 - p_{\text{sat}}^w) [36]$
Πρωτονιακή αγωγιμότητα του ιονομερούς, K_m (S cm^{-1})	0.1416 [19, 37]
Ανοδικός συντελεστής μεταφοράς @ 75°C, α_a	0.071 [38]
Καθοδικός συντελεστής μεταφοράς, α_c	1.0 [16, 39]
Τάξη της αντίδρασης στην άνοδο, γ_a	0.25 [18, 19]
Τάξη της αντίδρασης στην κάθοδο, γ_c	1 [19, 40]
Φορτίο ανοδικού καταλύτη (mg Pt cm^{-2})	1
Φορτίο καθοδικού καταλύτη (mg Pt cm^{-2})	1
Επιφάνεια καταλύτη ανά μονάδα μάζας A_s , ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	112 [30]
Γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής επί την ειδική επιφάνεια στην άνοδο @ 75°C, $A_{\text{v}i_{\text{o,ref}}}$ (A cm^{-3})	0.1474 [30, 38]
Γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής επί την ειδική επιφάνεια στην άνοδο @ 50°C, $A_{\text{v}i_{\text{o,ref}}}$ (A cm^{-3})	0.05152 [30, 38]

Γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής επί την ειδική επιφάνεια στην κάθοδο @75°C, $A_{v,i_{O_2,ref}}$ (A cm ⁻³)	0.033044 [30, 41]
Γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής επί την ειδική επιφάνεια στην κάθοδο @50°C, $A_{v,i_{O_2,ref}}$ (A cm ⁻³)	0.0046915 [30, 41]
Ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη, K_s (S cm ⁻¹)	8.13x10 ⁶ [19, 42]
Πορώδες του ανοδικού στρώματος διάχυσης, ϵ^d	0.4 [19, 28]
Πορώδες του καθοδικού στρώματος διάχυσης, ϵ^d	0.4
Πορώδες του ανοδικού καταλύτη, ϵ^c	0.35 [19]
Πορώδες του καθοδικού καταλύτη, ϵ^c	0.35
Κλάσμα κενού του ιονομερούς, ϵ^m	0.14 [19]
Συντελεστής ηλεκτροσμωσης, $n_{H_2O/drag}$	3.16 [19, 43, 44]

10.4 Αποτελέσματα και σχολιασμός

10.4.1 Πιστοποίηση του μαθηματικού μοντέλου

Η ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο και οι προβλέψεις του πιστοποιήθηκαν με πειρατικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας [38].

10.4.2 Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στη λειτουργία και την απόδοση της κυψέλης

Στο [Σχήμα 10-2](#) απεικονίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου και το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος όταν η θερμοκρασία λειτουργίας της είναι 75°C. Το φορτίο του λευκόχρυσου στον ανοδικό και στον καθοδικό καταλύτη είναι ίσο με 1.33 mg Pt cm⁻² και 1.0 mg Pt cm⁻² αντίστοιχα. Παρατηρείται πως η αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του καυσίμου από 0.25 mol L⁻¹ σε 1.0 mol L⁻¹ οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας ισχύος της κυψέλης. Περαιτέρω αύξηση όμως της συγκέντρωσης τροφοδοσίας έως την τιμή των 4.0 mol L⁻¹ επιφέρει μείωση της πυκνότητας ισχύος. Η αιτιολόγηση των παραπάνω προβλέψεων είναι η εξής: υψηλότερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας καυσίμου οδηγούν σε υψηλότερες τιμές διαπερατότητάς του. Η ποσότητα της αιθανόλης που φτάνει στον καθοδικό καταλύτη σχετίζεται άμεσα με το σχηματισμό μεγαλύτερων τιμών παρασιτικού ρεύματος όπως προκύπτει από το [Σχήμα 10-2 \(b\)](#) και [10-2 \(c\)](#). Η ύπαρξη του παρασιτικού ρεύματος συνεπάγεται το σχηματισμό μικτού δυναμικού (απώλειες δυναμικού), το οποίο αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης. Επιπρόσθετα, αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας του καυσίμου οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV), λόγω των υψηλότερων ρυθμών διαπερατότητάς του στην κάθοδο.

Σχήμα 10-2: Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης α) στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου, β) στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης από την άνοδο προς την κάθοδο και γ) το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος.

Ένα ακόμα σημείο που αξίζει να προσεχθεί είναι η επίδραση της πυκνότητας ρεύματος στη διαπερατότητα του καυσίμου και ταυτόχρονα στο σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος. Η αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας επηρεάζει το ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης με δύο διαφορετικούς τρόπους. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, αύξηση της πυκνότητας ρεύματος επιφέρει μείωση του ρυθμού διαπερατότητας, εξαιτίας του ότι περισσότερα μόρια αιθανόλης συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση, μειώνοντας τη διαφορά συγκέντρωσης ανάμεσα στις πλευρές της μεμβράνης. Παρόλα αυτά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας ο

ρυθμός διαπερατότητας (άρα & ο σχηματισμός του παρασιτικού ρεύματος) αυξάνονται αρχικά με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος ενώ στη συνέχεια μειώνονται με περαιτέρω αύξηση του ρεύματος

Η παραπάνω συμπεριφορά αποδίδεται στο ότι ο ρυθμός διαπερατότητας είναι το αποτέλεσμα δύο διαφορετικών μηχανισμών μεταφοράς μάζας: α) διάχυσης και β) ηλεκτρόσωσης. Με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, η διαφορά συγκέντρωσης της αιθανόλης μεταξύ ανόδου και καθόδου μειώνεται καθώς ορισμένη ποσότητα αιθανόλης καταναλώνεται λόγω της οξείδωσής της στον ανοδικό καταλύτη. Η ηλεκτροσμοτική δύναμη που είναι ανάλογη με το πλήθος των πρωτονίων που διαπερνούν τη μεμβράνη, αυξάνεται με την αύξηση του ρεύματος, λόγω της αυξημένης μεταφοράς πρωτονίων. Το συνιστάμενο αποτέλεσμα των δύο παραπάνω μηχανισμών αιτιολογεί τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, κάτι που έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης (DMFCs) [29, 34, 45, 46]. Όπως προαναφέρθηκε, ο όρος του παρασιτικού ρεύματος (I_p) σχετίζεται άμεσα με απώλειες δυναμικού, λόγω της διαπερατότητας του καυσίμου στην κάθοδο και της παρασιτικής οξείδωσής του εμποδίζοντας την αναγωγική αντίδραση του οξυγόνου. Σε όλες τις κυψέλες καυσίμου τύπου PEM, εμφανίζεται απώλεια ισχύος λόγω των παρασιτικών αντιδράσεων, ακόμα και στην περίπτωση που το καύσιμο τροφοδοσίας είναι το υδρογόνο [47-49]. Το κυριότερο αποτέλεσμα των απωλειών που σχετίζονται με την ύπαρξη αυτών των παρασιτικών αντιδράσεων είναι η μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος.

Στο **Σχήμα 10-3** παρουσιάζεται η επίδραση του I_p (σχηματισμός μικτού δυναμικού) όταν η κυψέλη λειτουργεί σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας αιθανόλης. Με συνεχείς γραμμές παρουσιάζονται οι προβλέψεις του μοντέλου όταν ο όρος I_p λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς, ενώ με διακεκομμένες γραμμές είναι οι προβλέψεις όταν δεν λαμβάνεται υπόψη (ιδεατή περίπτωση). Ο σχηματισμός του μικτού δυναμικού μειώνει την τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV). Το ποσοστό της πτώσης της τιμής του OCV με βάση τις προβλέψεις του μοντέλου παρουσιάζεται στον **Πίνακα 10-2**. Μια επιπλέον αρνητική επίδραση του μικτού δυναμικού είναι η πτώση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος που αποδίδει η κυψέλη. Παρατηρείται ότι η τροφοδοσία υψηλών συγκεντρώσεων υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης (μεγαλύτερες του 1.0 mol L^{-1}) πρέπει να αποφεύγεται καθώς αυξάνεται το μικτό δυναμικό, μειώνοντας την απόδοση της κυψέλης.

Σχήμα 10-3: Επίδραση του παρασιτικού ρεύματος στην απόδοση της κυψέλης DE-PEMFC για διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας του καυσίμου στους (a) 50°C και (b) 75°C.

Πίνακας 10-2: Ποσοστό πτώσης του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος OCV για διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας αιθανόλης και διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας (Σχήμα 10-3)

Θερμοκρασία λειτουργίας 50°C		
$C_{F,EtOH}$ (mol L ⁻¹)	OCV (V) I_p enabled	OCV (V) I_p ιδεατό
0.25	6.6 %	0.877
1.0	12.8 %	0.911
4.0	25.5 %	0.946
Θερμοκρασία λειτουργίας 75°C		
$C_{F,EtOH}$ (mol L ⁻¹)	OCV (V) I_p enabled	OCV (V) I_p ιδεατό
0.25	2.1 %	0.944
1.0	4.5 %	0.955
4.0	16.4 %	0.987

Αντίθετα, όταν τροφοδοτούνται χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης (π.χ. 0.25 ή 0.5 mol L⁻¹) η αρνητική επίδραση του I_p και του αντίστοιχου μικτού δυναμικού μειώνονται. Ενδεικτικά, όταν η κυψέλη λειτουργεί στους 75°C και η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης είναι 0.25 mol L⁻¹ το ποσοστό των απωλειών της πυκνότητας ισχύος λόγω του σχηματισμού του μικτού δυναμικού είναι περίπου 0.38%, ενώ στην περίπτωση που η συγκέντρωση τροφοδοσίας είναι 4.0 mol L⁻¹, το αντίστοιχο ποσοστό απωλειών είναι

60.72%. Οι προβλέψεις αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με σχετικές πειραματικές μετρήσεις της διεθνούς βιβλιογραφίας που απεικονίζονται στο [Σχήμα 10-4](#). Μια πιο λεπτομερής παρουσίαση του ποσοστού των απωλειών της πυκνότητας ισχύος όταν η κυψέλη λειτουργεί σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες δίνεται στον [Πίνακα 10-3](#).

Πίνακας 10-3: Ποσοστό απωλειών που αντιστοιχούν στη μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος που αποδίδει η κυψέλη, όταν η επίδραση του σχηματισμού του μικτού δυναμικού λαμβάνεται ή όχι υπόψη στους υπολογισμούς του μαθηματικού μοντέλου. Τα αποτελέσματα προέκυψαν με βάση τις τιμές των παραμέτρων του Πίνακα 10-1.

$C_{F,EIOH}$ (mol L ⁻¹)	Max Power Density Losses (%) $ (P_{max}^{Ip,disabled} - P_{max}^{Ip,enabled}) / P_{max}^{Ip,disabled} \times 100\%$	T_{cell} (°C)
0.25	0.465	50
1	10.1	50
4	61.65	50
0.25	0.388	75
1	8.24	75
4	60.72	75

Στο [Σχήμα 10-4](#) απεικονίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος της κυψέλης σύμφωνα με τις προβλέψεις του μοντέλου και τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας [50]. Οι προβλέψεις αντιστοιχούν για λειτουργία της κυψέλης καυσίμου με ανοδικό καταλύτη PtRu/C φορτίου 1.0 mg Pt cm⁻² και καθοδικό καταλύτη Pt/C με φορτίο 1.0 mg Pt cm⁻²

Σχήμα 10-4: Επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος της κυψέλης καυσίμου. Σύγκριση των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου και πειραματικών αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας [50].

Τόσο από τις προβλέψεις του μοντέλου, όσο και από τις πειραματικές μετρήσεις παρατηρείται ότι υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση τροφοδοσίας που πρέπει να χρησιμοποιείται (περίπου 1.0 mol L^{-1}) ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που μπορεί να αποδώσει η κυψέλη. Με αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας πάνω από το 1.0 mol L^{-1} η απόδοση της κυψέλης καυσίμου μειώνεται εξαιτίας των μεγαλύτερων ρυθμών διαπερατότητας της αιθανόλης που οδηγούν σε υψηλότερες τιμές μικτού δυναμικού. Όσον αφορά στη σύγκριση των προβλέψεων του μαθηματικού μοντέλου και τις πειραματικές μετρήσεις, φαίνεται ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις υπάρχει καλή απόκριση ανάμεσα τους. Σε υψηλές συγκεντρώσεις όμως οι προβλέψεις του μοντέλου είναι μεγαλύτερες από τις πειραματικές. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι αυξημένοι ρυθμοί διαπερατότητας επιφέρουν αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στον καθοδικό καταλύτη και πιθανόν πιο ραγδαία υποβάθμισή του σε σύγκριση με χαμηλότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης.

Στα Σχήματα 10-5 (a) & 10-5 (b) παρουσιάζεται ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης ως ποσοστό του ρυθμού μεταφοράς της από τα κανάλια ροής στον ανοδικό καταλύτη (through plane direction - Σχήμα 10-1), ως συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας. Όπως αναμένεται από φυσικής πλευράς, σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, ένα σημαντικό ποσοστό αιθανόλης που τροφοδοτείται στην κυψέλη χάνεται εξαιτίας του φαινομένου της διαπερατότητας μέσω της μεμβράνης. Στην περίπτωση που η συγκέντρωση τροφοδοσίας είναι 1.0 mol L^{-1} μπορεί να επιτευχθεί μηδενικός ρυθμός διαπερατότητας όταν η πυκνότητα ρεύματος λάβει την οριακή της τιμή, περίπου 120 mA cm^{-2} στους 50°C και περίπου 150 mA cm^{-2} στους 75°C .

Σχήμα 10-5: Ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης ως ποσοστό του ρυθμού μεταφοράς της στον καταλύτη συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας και δύο διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας: (a) 50°C και (b) 75°C.

Παρόμοια υπολογιστικά αποτελέσματα έχουν καταγραφεί στη βιβλιογραφία για την περίπτωση μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης [34]. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, π.χ. 2 mol L⁻¹ και πυκνότητες ρεύματος μικρότερες από 100 mA cm⁻² και 150 mA cm⁻² στους 50°C και 75°C αντίστοιχα, ο ρυθμός διαπερατότητας του καυσίμου είναι υψηλότερος από το 30% του ρυθμού με τον οποίο προσεγγίζει τον ανοδικό καταλύτη. Οι υψηλοί ρυθμοί διαπερατότητας που καταγράφονται στην περίπτωση που η κυψέλη τροφοδοτείται με υψηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, επηρεάζουν σημαντικά την οριακή πυκνότητα ρεύματος, εξαιτίας των υψηλών τιμών του μикτού δυναμικού που σχηματίζεται. Η επίδραση του παρασιτικού ρεύματος, I_p , αιτιολογεί το γεγονός ότι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας το ποσοστό του ρυθμού διαπερατότητας δεν μπορεί να μηδενιστεί. Η επίδραση αυτή δεν καταγράφεται στην ίδια εργασία της βιβλιογραφίας [34] καθώς ο όρος I_p δεν λήφθηκε υπόψη κατά την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου.

Στο Σχήμα 10-6, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης στην καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης όταν ο σχηματισμός του παρασιτικού ρεύματος λαμβάνεται ή όχι υπόψη στους μαθηματικούς υπολογισμούς. Η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης επιλέχθηκε ίση με 2.0 mol L⁻¹ και το φορτίο των καταλυτών ίσο με 1.0 mg Pt cm⁻². Όπως παρατηρείται από το σχήμα η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της καθοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης, λόγω της βελτιωμένης κινητικής της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου (ORR).

Σχήμα 10-6: Σχηματισμός μικτού δυναμικού σε μια κυψέλη καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης στους 50°C και 75°C.

Παρόλα αυτά η επίδραση του μικτού δυναμικού είναι εμφανής και στις δύο περιπτώσεις επηρεάζοντας: α) την αρχική τιμή της υπέρτασης ενεργοποίησης, β) την οριακή πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας και γ) τη συνολική λειτουργία και απόδοση της κυψέλης.

10.4.3 Επίδραση του φορτίου των καταλυτών στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου

Στο Σχήμα 10-7 (α) και 10-7 (β) παρουσιάζεται η επίδραση του φορτίου του ανοδικού και καθοδικού καταλύτη αντίστοιχα στη λειτουργία της κυψέλης σύμφωνα με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου. Το φορτίο του λευκόχρυσου (Pt) στους καταλύτες εισέρχεται στους μαθηματικούς υπολογισμούς στην εξίσωση 10-4 [19, 30].

Σχήμα 10-7: Επίδραση του φορτίου του (a) ανοδικού και (b) καθοδικού καταλύτη στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.

Αύξηση του φορτίου του Pt (m_{cat}) οδηγεί σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας πάνω στην οποία επιτελείται η αντίδραση (A_v), αυξάνοντας έτσι την απόδοση της κυψέλης. Για την πραγματοποίηση της παραμετρικής ανάλυσης, η τιμή του φορτίου του Pt κυμαίνεται από $0.2 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ έως $1.33 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ στον ανοδικό καταλύτη και από $0.2 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ έως $1.0 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ στον καθοδικό. Για τις συγκεκριμένες τιμές του φορτίου του Pt στους καταλύτες υπάρχουν πειραματικές μετρήσεις από τις οποίες προκύπτει πως αύξηση του Pt έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ισχύος που αποδίδει η κυψέλη [15, 38, 51-53]. Γενικότερα, όταν ακολουθείται η ίδια μεθοδολογία παρασκευής του καταλύτη, αύξηση του φορτίου του Pt βοηθάει στην επίτευξη υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος. Παρόλα αυτά, με περαιτέρω αύξηση του φορτίου η απόδοση της DE-PEMFC μειώνεται. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι μεγάλες ποσότητες Pt δεν είναι εύκολο να διασπαρθούν ομοιόμορφα πάνω στον φορέα, καταλήγοντας έτσι στη μείωση του πορώδους του και τη δημιουργία εμποδίων για τη διάχυση των αντιδρώντων διαμέσου των ηλεκτροδίων [52]. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, η αύξηση του φορτίου του Pt στον ανοδικό καταλύτη επιφέρει μεγαλύτερη αύξηση στην απόδοση της κυψέλης, σε σύγκριση με την ισόποση αύξηση του φορτίου στον καθοδικό καταλύτη. Πιο συγκεκριμένα, αυξάνοντας το φορτίο του ανοδικού καταλύτη από 0.2 έως $1.0 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ (Σχήμα 10-7a) η πυκνότητα ισχύος της κυψέλης καυσίμου αυξάνεται περίπου κατά 128%. Με αύξηση του φορτίου του καθοδικού καταλύτη από 0.2 έως $1.0 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ (Σχήμα 10-7b) η απόδοση της κυψέλης αυξάνεται κατά 23% περίπου. Η παραπάνω παρατήρηση αιτιολογείται από το γεγονός πως η αντίδραση

οξείδωσης της αιθανόλης στον ανοδικό καταλύτη επιτελείται πιο δύσκολα από ότι η αναγωγή του οξυγόνου στον καθοδικό καταλύτη.

Συνεπώς, γίνεται εύκολα αντιληπτό πως αύξηση της ειδικής επιφάνειας του ανοδικού καταλύτη έχει σημαντικότερη επίδραση στη λειτουργία της κυψέλης, σε σύγκριση με την αντίστοιχη επίδραση της αύξησης της ειδικής επιφάνειας του καθοδικού καταλύτη. Επιπλέον, συμπεραίνεται πως μείωση του φορτίου του Pt στον καθοδικό καταλύτη, ή χρήση νέων καταλυτών που δεν περιέχουν Pt, αλλά έχουν παρόμοια αναγωγική ικανότητα ως προς το οξυγόνο, μπορούν να συνεισφέρουν στη μείωση του κόστους παρασκευής και λειτουργίας των διατάξεων αυτών, χωρίς να μειώνεται σημαντικά η απόδοσή τους [13, 17]. Αντίθετα, μείωση του φορτίου του Pt στους μέχρι σήμερα εξεταζόμενους ανοδικούς καταλύτες οδηγεί σίγουρα σε μείωση της απόδοσης του συστήματος.

10.4.4 Επίδραση των σχεδιαστικών παραμέτρων στη λειτουργία της κυψέλης

α) Επίδραση του πορώδους των στρωμάτων διάχυσης στην απόδοση της κυψέλης και το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος.

Εκτός από την επίδραση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της αιθανόλης, είναι σημαντικό να προσδιορισθεί και η επίδραση ορισμένων σχεδιαστικών παραμέτρων στη λειτουργία και την απόδοση της κυψέλης. Έτσι, στο Σχήμα 10-8 (α) και 10-8 (β) παρουσιάζεται η επίδραση του πορώδους των στρωμάτων διάχυσης στην απόδοση της κυψέλης και το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος όταν η κυψέλη λειτουργεί στους 75°C και τροφοδοτείται με υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 1.0 mol L⁻¹.

Σχήμα 10-8: Επίδραση του πορώδους των στρωμάτων διάχυσης: (a) στη λειτουργία μιας DE-PEMFC, (b) στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και το σχηματισμό του I_p .

Το φορτίο του Pt στον ανοδικό καταλύτη επιλέχθηκε ίσο με $1.33 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ και $1.0 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ στον καθοδικό αντίστοιχα, ενώ παρουσιάζονται οι προβλέψεις για τρεις διαφορετικές τιμές του πορώδους των στρωμάτων διάχυσης. Με την αύξηση του πορώδους η απόδοση της κυψέλης αλλά και ο ρυθμός διαπερατότητας του καυσίμου αυξάνονται. Αναλυτικότερα, με μερική αύξηση του πορώδους επιτυγχάνεται αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων πάνω στους καταλύτες για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Έτσι, αυξάνεται η μερική πίεση των αντιδρώντων και μειώνονται οι υπερτάσεις ενεργοποίησης. Παράλληλα όμως, όσο μεγαλύτερες ποσότητες αιθανόλης φθάνουν στον ανοδικό καταλύτη, τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός διαπερατότητάς της, άρα και ο σχηματισμός παρασιτικού ρεύματος. Ο συνδυασμός των παραπάνω φαινομένων όταν το πορώδες αυξηθεί από 0.4 έως 0.8 βοηθάει στην αύξηση της πυκνότητας ισχύος που αποδίδει η κυψέλη κατά 22%. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρουσιαστεί κατά τη λειτουργία μιας DMPEMFC [46].

b) Επίδραση του πορώδους των καταλυτών στην απόδοση της κυψέλης και το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος

Μία ακόμη παράμετρος που επηρεάζει τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου είναι το πορώδες των καταλυτών. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στις DE-PEMFCs πρέπει να έχουν ικανοποιητικό πορώδες για να διευκολύνεται η διάχυση των αντιδρώντων και να επιτυγχάνεται η όσο το δυνατόν αποτελεσματικότερη κάλυψη των ενεργών κέντρων του. Στο [Σχήμα 10-9](#), απεικονίζεται η επίδραση του πορώδους των καταλυτών στην απόδοση της κυψέλης και το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος.

Οι τιμές για το φορτίο του Pt στον ανοδικό και τον καθοδικό καταλύτη είναι $1.33 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ και $1.0 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ αντίστοιχα, ενώ το πορώδες των στρωμάτων διάχυσης είναι ίσο με 0.6. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 10-9 (a), με την αύξηση του πορώδους των καταλυτών επιτυγχάνεται αύξηση της πυκνότητας ισχύος της κυψέλης, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των αντιδρώντων που λαμβάνουν χώρα στις αντιδράσεις.

Σχήμα 10-9: Επίδραση του πορώδους των καταλυτών (a) στην απόδοση της κυψέλης και (b) στο ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου και το σχηματισμό του I_p .

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10-9 (b), αύξηση του πορώδους των καταλυτών επιφέρει αύξηση του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης και κατεπέκταση του σχηματισμού του I_p . Παρόλα αυτά όμως ο σχηματισμός του I_p έχει μικρότερη επίδραση στην απόδοση της κυψέλης σε σύγκριση με τη μείωση των υπερτάσεων ενεργοποίησης, εξαιτίας της αύξησης των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων στους καταλύτες. Η παραπάνω διαπίστωση αιτιολογείται από το γεγονός ότι οι υπερτάσεις ενεργοποίησης

αποτελούν τις κυρίαρχες πηγές απωλειών ισχύος κατά τη λειτουργία μιας DE-PEMFC [19]. Έτσι, μείωση των συγκεκριμένων απωλειών επιδρά θετικά στην ισχύ που αποδίδει η κυψέλη. Συνοψίζοντας, μικρή αύξηση του πορώδους των καταλυτών και των στρωμάτων διάχυσης οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας ισχύος της κυψέλης, παρά τις αρνητικές επιπτώσεις του σχηματισμού του μικτού δυναμικού. Επιπρόσθετα, η αύξηση του πορώδους των καταλυτών έχει μικρότερη επίδραση στην οριακή πυκνότητα ρεύματος και το ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου σε σύγκριση με την αντίστοιχη αύξηση του πορώδους των στρωμάτων διάχυσης, καθώς επιφέρει μικρότερη αντίσταση στη διέλευση των ειδών [46].

ε) Επίδραση του πάχους των στρωμάτων διάχυσης στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου και το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος

Η χρήση του στρώματος διάχυσης στις DE-PEMFCs αποσκοπεί στην όσο το δυνατό αποτελεσματικότερη ανάμιξη της αιθανόλης με το νερό, καθώς επίσης και στην αποτελεσματικότερη κατανομή των μορίων της αιθανόλης πάνω στα καταλυτικά κέντρα του καταλύτη. Η επίδραση του πάχους των στρωμάτων διάχυσης στην απόδοση μιας DE-PEMFC και στη διαπερατότητα της αιθανόλης απεικονίζεται στο Σχήμα 10-10 (a) & 10-10 (b) αντίστοιχα. Η αύξηση του πάχους οδηγεί σε μείωση της απόδοσης και μείωση της οριακής πυκνότητας ρεύματος (I_{lim}) η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη του πάχους των στρωμάτων διάχυσης [19, 28]. Με την αύξηση του πάχους μειώνεται η συγκέντρωση των αντιδρώντων πάνω στα ενεργά κέντρα των καταλυτών. Μειωμένες συγκεντρώσεις αιθανόλης και οξυγόνου πάνω στους καταλύτες οδηγούν σε αυξημένες υπερτάσεις ενεργοποίησης, άρα και σε χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος.

Σχήμα 10: Η επίδραση του πάχους των στρωμάτων διάχυσης (a) στην απόδοση μιας DE-PEMFC, (b) στη διαπερατότητα της αιθανόλης και στο σχηματισμό του I_p .

d) Επίδραση του πάχους των καταλυτών στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου και το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος.

Στο **Σχήμα 10-11 (a) & (b)** παρουσιάζεται η επίδραση του πάχους των καταλυτών στην απόδοση της κυψέλης, στη διαπερατότητα της αιθανόλης και το σχηματισμό του I_p . Το φορτίο του ανοδικού και του καθοδικού καταλύτη είναι $1.0 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Το πορώδες των στρωμάτων διάχυσης και των καταλυτικών στρωμάτων επιλέχθηκε ίσο με 0.6 και 0.3 αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται αύξηση του πάχους του καταλύτη κατά 10 φορές (από 5-50 μm) αυξάνει την απόδοση της κυψέλης περίπου 12.5%. Η αύξηση αυτή οφείλεται στο ότι όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του καταλύτη τόσο περισσότερα μόρια αντιδρώντων συμμετέχουν στις αντιδράσεις. Έτσι, μειώνεται: α) η βαθμίδα της συγκέντρωσής της αιθανόλης μεταξύ ανόδου και καθόδου και β) η διαπερατότητά της.

Σχήμα 10-11: Επίδραση του πάχους του καταλύτη (a) στην απόδοση της DE-PEMFC, (b) στη διαπερατότητα της αιθανόλης και το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος και (c) στη χωρική κατανομή της υπέρτασης ενεργοποίησης σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος.

Παρόλα αυτά, η χρήση ενός τέτοιου καταλύτη επιφέρει μεγαλύτερη εσωτερική αντίσταση, η οποία είναι ανεπιθύμητη λόγω της αύξησης των ωμικών υπερτάσεων. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου, υπάρχει ένα βέλτιστο πάχος της τάξης περίπου των 10-15 μm για τους καταλύτες που πρέπει να χρησιμοποιούνται, λαμβάνοντας υπόψη οικονομικά κριτήρια και κριτήρια σχετικά με την απόδοση της κυψέλης. Στο Σχήμα 10-11 (c) παρουσιάζεται το προφίλ της χωρικής κατανομής της ανοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης για τέσσερις διαφορετικές τιμές του πάχους του ανοδικού καταλύτη σε σταθερή τιμή πυκνότητας ρεύματος ίση με 120 mA cm^{-2} . Η υπέρταση αυξάνεται παραβολικά με την αύξηση του πάχους του καταλύτη. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του καταλύτη, το παραβολικό προφίλ γίνεται πιο εμφανές. Οι προβλέψεις αυτές του μαθηματικού μοντέλου έρχονται σε συμφωνία με

αντίστοιχες κατανομές στη βιβλιογραφία κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC [54]. Η εξήγηση των παραπάνω αποτελεσμάτων είναι η ακόλουθη. Όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του καταλύτη τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση στη διέλευση της αιθανόλης με αποτέλεσμα να εμφανίζονται υψηλότερες ωμικές υπερτάσεις. Επιπρόσθετα, αύξηση του πάχους του καταλύτη για σταθερή τιμή του φορτίου του λευκόχρυσου οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη (A_v), αιτιολογώντας κατά αυτό τον τρόπο την ταυτόχρονη αύξηση της ανοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης.

10.4.5 Επίδραση του πάχους της μεμβράνης Nafion στη λειτουργία μιας DE-PEMFC

Στο Σχήμα 10-12 (a) και 10-12 (b) παρουσιάζεται η επίδραση του πάχους της μεμβράνης Nafion (Nafion 112 & Nafion 117) στη λειτουργία της κυψέλης, στη διαπερατότητα της αιθανόλης και το σχηματισμό του παρασιτικού ρεύματος όταν η θερμοκρασία είναι 75°C και η συγκέντρωση τροφοδοσίας είναι ίση με 1.0 mol L^{-1} . Όπως φαίνεται από το Σχήμα 10-12 (a), η επίδραση του πάχους της μεμβράνης στην απόδοση της κυψέλης χωρίζεται σε δύο διακριτές περιοχές. Σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος ($\sim 50 \text{ mA cm}^{-2}$) όταν στην κυψέλη χρησιμοποιείται μεμβράνη Nafion 117, επιτυγχάνεται καλύτερη απόδοση σε σύγκριση με τη χρήση λεπτότερης μεμβράνης (Nafion 112). Αντίθετα, όταν η κυψέλη λειτουργεί σε υψηλότερα ρεύματα ($> 50 \text{ mA cm}^{-2}$) η χρήση λεπτότερης μεμβράνης (Nafion 112) βοηθάει στην επίτευξη υψηλότερης απόδοσης. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί αναλυτικότερα και από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 10-12 (b). Το πάχος της μεμβράνης οδηγεί σε αλλαγή του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης και το σχηματισμό του I_p .

Σχήμα 10-12: Επίδραση της μεμβράνης (a) στην απόδοση μιας DE-PEMFC, (b) στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και στο σχηματισμό του I_p .

Πιο συγκεκριμένα, η χρήση μιας μεμβράνης με μεγάλο πάχος βοηθάει στη μείωση του ρυθμού διαπερατότητας, λόγω του μεγαλύτερου εμποδίου που θέτει η μεμβράνη στη διέλευση (διάχυση) του καυσίμου, σε αντίθεση με μια πιο λεπτή μεμβράνη. Έτσι, σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, όπου ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης και ο σχηματισμός του I_p έχουν συνήθως τη μέγιστη τιμή τους, η μεμβράνη με το μεγαλύτερο πάχος έχει θετική επίπτωση στη λειτουργία της κυψέλης. Αντίθετα, στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, η χρήση λεπτότερης μεμβράνης οδηγεί σε μεγάλες τιμές μικτού δυναμικού, μειώνοντας την απόδοση του συστήματος. Παρόλα αυτά, η χρήση μιας λεπτότερης μεμβράνης μειώνει την εσωτερική αντίσταση του MEA, ειδικότερα όταν η κυψέλη λειτουργεί σε υψηλά ρεύματα, οδηγώντας σε βελτιωμένη απόδοσή της. Οι παρούσες προβλέψεις του μοντέλου είναι σύμφωνες με πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας που αφορούν στη χρήση διαφορετικών μεμβρανών Nafion κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC [55].

10.4.6 Κατανομές της συγκέντρωσης της αιθανόλης, της ανοδικής υπέρτασης και της πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος του ανοδικού καταλύτη

Στο Σχήμα 10-13 (a) και 10-13 (b) απεικονίζονται οι κατανομές: i) του ποσοστού της συγκέντρωσης της αιθανόλης στον καταλύτη ως προς την αρχική συγκέντρωση τροφοδοσίας της, ii) της ανοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης και iii) της πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος του ανοδικού καταλύτη, όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε δύο διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος (10 mA cm^{-2} και 100 mA cm^{-2}). Η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης είναι 1.0 mol L^{-1} και η θερμοκρασία λειτουργίας της

κυψέλης είναι 75°C. Με σύγκριση των προφίλ της κατανομής της συγκέντρωσης της αιθανόλης, παρατηρείται πως σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος η κλίση της κατανομής είναι πιο απότομη καθώς περισσότερα μόρια αιθανόλης συμμετέχουν στην αντίδραση ώστε να καλύπτεται η απαίτηση σε ρεύμα.

Σχήμα 10-13: Κατανομές α) της συγκέντρωσης της αιθανόλης, β) της ανοδικής υπέρτασης και γ) της πυκνότητας ρεύματος κατά μήκος του ανοδικού καταλυτικού στρώματος για δύο διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος λειτουργίας.

Επιπλέον, στην περίπτωση που η πυκνότητα ρεύματος είναι χαμηλή (10 mA cm^{-2}) η κατανομή της ανοδικής υπέρτασης κατά μήκος του καταλύτη είναι σχεδόν σταθερή. Με την αύξηση του ρεύματος, το προφίλ της κατανομής της υπέρτασης δεν είναι γραμμικό, αλλά παραβολικό. Αξίζει να σημειωθεί πως στα παραπάνω διαγράμματα απεικονίζεται το τυπικό προφίλ κατανομής της υπέρτασης κατά μήκος του καταλύτη, όπως έχει αναφερθεί και στην περίπτωση μιας DEPEMFC [54]. Τέλος, η πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του πάχους του καταλύτη και λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του στη διεπιφάνεια καταλύτη-μεμβράνης.

10.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε η παραμετρική ανάλυση της λειτουργίας μιας DE-PEMFC με τη βοήθεια ενός πιστοποιημένου μονοδιάστατου μαθηματικού μοντέλου. Το μοντέλο περιγράφει τη λειτουργία της και προβλέπει: i) την απόδοση της κυψέλης μέσα από διαγράμματα δυναμικού - έντασης ρεύματος (V-I) και πυκνότητας ισχύος - πυκνότητας ρεύματος (P-I), ii) το ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης και iii) το σχηματισμό του I_p (και του μικτού δυναμικού) για διαφορετικές δομικές και λειτουργικές παραμέτρους. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του μοντέλου υπάρχει μια βέλτιστη συγκεντρώση τροφοδοσίας περίπου 1.0 mol L^{-1} για την οποία η πυκνότητα ισχύος μεγιστοποιείται. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας οδηγούν σε χαμηλότερους ρυθμούς διαπερατότητας, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας παρατηρείται αύξηση του ρυθμού διαπερατότητας του καυσίμου, αύξηση του I_p και του σχηματιζόμενου μικτού δυναμικού. Ο σχηματισμός του I_p εμποδίζει την αποδοτικότερη λειτουργία της κυψέλης, ενώ οι αρνητικές επιπτώσεις του είναι πιο εμφανείς σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας. Οι αρνητικές επιπτώσεις του I_p και του σχηματισμού του μικτού δυναμικού είναι: i) η μείωση της τιμής του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και ii) η μείωση της συνολικής απόδοσης της κυψέλης καυσίμου. Με βάση την παρούσα ανάλυση, καταδεικνύεται η ανάγκη εύρεσης νέων καθοδικών καταλυτών που πρέπει να παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά: i) δεν θα περιέχουν λευκόχρυσο, ii) θα πρέπει να είναι ανενεργοί ως προς την αντίδραση οξειδωτικής αιθανόλης (EOR), και iii) θα πρέπει να έχουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (ORR). Επιπρόσθετα, βρέθηκε ότι η μείωση του φορτίου του Pt στον ανοδικό καταλύτη έχει σημαντικότερη επίπτωση στην πυκνότητα ισχύος της κυψέλης σε σύγκριση με τη μείωση του Pt κατά το ίδιο ποσό στον καθοδικό

καταλύτη. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση μιας σειράς δομικών παραμέτρων στη λειτουργία της κυψέλης. Με την αύξηση του πορώδους των στρωμάτων διάχυσης και των καταλυτών ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης και ο σχηματισμός του I_p αυξάνονται. Παρόλα αυτά, η αρνητική επίδραση του μικτού δυναμικού αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι περισσότερα μόρια αντιδρώντων παίρνουν μέρος στις αντιδράσεις μειώνοντας έτσι τις υπερτάσεις ενεργοποίησης σε άνοδο και κάθοδο. Τέλος, βρέθηκε ότι η χρήση μεμβράνης με μεγάλο πάχος μειώνει το ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου, το σχηματισμό του I_p και του μικτού δυναμικού, σε σύγκριση με τη χρήση μιας λεπτότερης μεμβράνης. Έτσι, όταν η DEPEMFC λειτουργεί σε χαμηλά ρεύματα ενδείκνυται η χρήση μεμβράνης με μεγάλο πάχος για να μειωθεί η διαπερατότητα του καυσίμου. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση που η κυψέλη λειτουργεί σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος η χρήση λεπτότερης μεμβράνης βοηθάει στη μείωση των ωμικών απωλειών και στην επίτευξη υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος.

10.6 Βιβλιογραφία

- [1] T. Lopes, E. Antolini, F. Colmati and E. Gonzalez, "Carbon supported Pt-Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 164 (2007), pp. 111-114.
- [2] C. Lamy, S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau and J. Leger, "Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, 49 (2004), pp. 3901-3908.
- [3] E. Antolini, "Catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 1-12.
- [4] S. Song and P. Tsiakaras, "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006), pp. 187-193.
- [5] E. Antolini, F. Colmati and E. Gonzalez, "Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts", *Electrochemistry Communications*, 9 (2007), pp. 398-404.
- [6] F. Colmati, E. Antolini and E. Gonzalez, "Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment", *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007), pp.106-115.
- [7] F. Colmati, E. Antolini and E. Gonzalez, "Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts", *Journal of Power Sources*, 157 (2006), pp. 98-103.
- [8] S. Kontou, V. Stergiopoulos, S. Song and P. Tsiakaras, "Ethanol/water mixture permeation through a Nafion(R) based membrane electrode assembly", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 1-7.
- [9] J. Liu, J. Ye, C. Xu, S. Jiang and Y. Tong, "Kinetics of ethanol electrooxidation at Pd electrodeposited on Ti", *Electrochemistry Communications*, 9 (2007), pp. 2334-2339.
- [10] J. Ribeiro, D. Anjos, K. Kokoh, C. Coutanceau, J. Leger, P. Olivi, A. Andrade and G. Tremiliosi-Filho, "Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), pp. 6997-7006.
- [11] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy and J. Leger, "Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under

- operating conditions with different platinum-based anodes", *Journal of Power Sources*, 158 (2006), pp.18-24.
- [12] S. Song, V. Maragou and P. Tsiakaras, "How far are direct alcohol fuel cells from our energy future?", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 4 (2007), pp. 203-209.
- [13] S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras and P. Shen, "Direct alcohol fuel cells: A novel non-platinum and alcohol inert ORR electrocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008), pp. 381-387.
- [14] S. Song, W. Zhou, J. Tian, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras, "Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC", *Journal of Power Sources*, 145 (2005), pp. 266-271.
- [15] P. Tsiakaras, "PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 107-112.
- [16] Q. Wang, G. Sun, L. Cao, L. Jiang, G. Wang, S. Wang, S. Yang and Q. Xin, "High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalyst layer", *Journal of Power Sources*, 177 (2008), pp. 142-147.
- [17] T. Lopes, E. Antolini and E. Gonzalez, "Carbon supported Pt-Pd alloy as an ethanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct ethanol fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008), pp. 5563-5570.
- [18] G. Andreadis and P. Tsiakaras, "Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation", *Chemical Engineering Science*, 61 (2006), pp.7497-7508.
- [19] G.M. Andreadis, A.K.M. Podias and P.E. Tsiakaras, "The effect of the parasitic current on the Direct Ethanol PEM Fuel Cell Operation", *Journal of Power Sources*, 181 (2008), pp. 214-227.
- [20] R. Sousa, D. Anjos, G. Tremiliosi-Filho, E. Gonzalez, C. Coutanceau, E. Sibert, J. Leger and K. Kokoh, "Modeling and simulation of the anode in direct ethanol fuels cells", *Journal of Power Sources*, 180 (2008), pp. 283-293.
- [21] I. Sarris, P. Tsiakaras, S. Song and N. Vlachos, "A three-dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis", *Solid State Ionics*, 177 (2006), pp. 2133-2138.

- [22] A. Podias, G. Andreadis and P. Tsiakaras, "Interaction of transport phenomena and electrochemistry in direct ethanol PEM fuel cells via CFD: Reactants and products distribution", Fuel Cells Science & Technology, Scientific Advances in fuel Cell Systems, 8-9 October, 2008, Copenhagen, Denmark.
- [23] A. Podias, G. Andreadis and P. Tsiakaras, "Single-phase flow and transport in a direct ethanol PEM fuel cell", Tenth Grove Fuel Cell Symposium, 25-27 September, 2007, London, UK.
- [24] F. Delime, J. Leger and C. Lamy, "Optimization of platinum dispersion in Pt-PEM electrodes: Application to the electrooxidation of ethanol", Journal of Applied Electrochemistry, 28 (1997), pp. 27-35.
- [25] H. Hitmi, E. Belgsir, J. Leger, C. Lamy and R. Lezna, "A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium", Electrochimica Acta, 39 (1994), pp. 407-415.
- [26] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau and J. Leger, "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)", Journal of Power Sources, 105 (2002), pp. 283-296.
- [27] B. Garcia, V. Sethuraman, J. Weidner, R. White and R. Dougal, "Mathematical model of a direct methanol fuel cell", Journal of Fuel Cell Science and Technology, 1 (2004), pp. 43-48.
- [28] K. Yin, "An algebraic model on the performance of a direct methanol fuel cell with consideration of methanol crossover", Journal of Power Sources, 167 (2007), pp. 420-429.
- [29] K. Yin, "A theoretical model of the membrane electrode assembly of liquid feed direct methanol fuel cell with consideration of water and methanol crossover", Journal of Power Sources, 179 (2008), pp. 700-710.
- [30] C. Marr and X. Li, "Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell", Journal of Power Sources, 77 (1999) 17-27.
- [31] R. Reid, J. Prausnitz and B. Poling, The properties of Gases & Liquids, Mc-Graw Hill International Editions, Chemical Engineering Series Inc.: Singapore, 1988, pp. 581-586.
- [32] S. Kato, K. Nagahama and H. Asai, "Permeation rates of aqueous alcohol solutions in pervaporation through Nafion membranes", Journal of Membrane Science, 72 (1992), pp. 31-41.

- [33] K. Scott, P. Argyropoulos and K. Sundmacher, "A model for the liquid feed direct methanol fuel cell", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 477 (1999) 97-110.
- [34] K. Jeng and C. Chen, "Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode", *Journal of Power Sources*, 112 (2002), pp. 367-375.
- [35] S. Kato, K. Nagahama and H. Asai, "Permeation rates of aqueous alcohol solutions in pervaporation through Nafion membranes", *Journal of Membrane Science*, 72 (1992), pp.31-41.
- [36] P. Kauranen and E. Skou, "Mixed methanol oxidation/oxygen reduction currents on a carbon supported Pt catalyst", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 408 (1996), pp.189-198.
- [37] K. Scott, W. Taama and J. Cruickshank, "Performance and modelling of a direct methanol solid polymer electrolyte fuel cell", *Journal of Power Sources*, 65 (1997), pp. 159-171.
- [38] X. Zhao, L. Jiang, G. Sun, S. Yang, B. Yi, X. Qin, *Chinese Journal of Catalysis*, 25 (2004), pp. 983-988.
- [39] C. Du, T. Zhao and C. Xu, "Simultaneous oxygen-reduction and methanol-oxidation reactions at the cathode of a DMFC: A model-based electrochemical impedance spectroscopy study", *Journal of Power Sources*, 167 (2007), pp. 265-271.
- [40] D. Bernardi and M. Verbrugge, "Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte", *AIChE Journal*, 37 (1991), pp. 1151-1163.
- [41] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. Appleby and C. Martin, "Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/nafiction(R) interface - a microelectrode investigation", *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992), pp. 2530-2537.
- [42] S. Baxter, V. Battaglia and R. White, "Methanol Fuel Cell Model: Anode", *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1999) 437-447.
- [43] X. Ren, W. Henderson and S. Gottesfeld, "Electro-osmotic drag of water in ionomeric membranes: New measurements employing a direct methanol fuel cell", *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), pp.L267-L270.
- [44] T. Springer, T. Zawodzinski and S. Gottesfeld, "Polymer electrolyte fuel cell model", *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991), pp. 2334-2342.

- [45] S. Eccarius, B. Garcia, C. Hebling and J. Weidner, "Experimental validation of a methanol crossover model in DMFC applications", *Journal of Power Sources*, 179 (2008), pp. 723-733.
- [46] W. Yang and T. Zhao, "A two-dimensional, two-phase mass transport model for liquid-feed DMFCs", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), pp. 6125-6140.
- [47] S. Kocha, J. Yang and J. Yi, "Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells", *AIChE Journal*, 52 (2006), pp. 1916-1925.
- [48] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang and H. Wang, "PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C", *Journal of Power Sources*, 163 (2006), pp. 532-537.
- [49] K. Broka and P. Ekdunge, "Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion[®] 117 membrane and recast film for PEM fuel cell", *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 (1997), pp. 117-124.
- [50] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos and P. Tsiakaras, "The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs", *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (2005), pp. 65-72.
- [51] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003), pp. 273-285.
- [52] H. Pramanik and S. Basu, "A Study on Process Parameters of Direct Ethanol Fuel Cell", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85 (2007), pp. 781-785.
- [53] H. Pramanik, A. Wragg and S. Basu, "Studies of some operating parameters and cyclic voltammetry for a direct ethanol fuel cell", *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008), pp. 1321-1328.
- [54] A. Kulikovsky, "Active layer of variable thickness: The limiting regime of anode catalyst layer operation in a DMFC", *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), pp. 969-975.
- [55] J. Liu, T. Zhao, Z. Liang and R. Chen, "Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 153 (2006), pp. 61-67.

Κεφάλαιο 11

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

11.1 Συμπεράσματα διδακτορικής διατριβής

Στην παράγραφο αυτή συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν σε κάθε στάδιο της παρούσας διατριβής:

i) Επίδραση των δομικών χαρακτηριστικών διμεταλλικών ανοδικών καταλυτών PtM (M: Ru, Sn, Pd, W) στη λειτουργία κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης

- Από τη σύγκριση της ισχύος που αποδίδει μια DEPEMFC με τη χρήση διάφορων ανοδικών καταλυτών (PtSn/C, PtRu/C, PtW/C, PtPd/C με ατομική αναλογία 1:1), βρέθηκε ότι η μέγιστη ισχύς καταγράφεται στην περίπτωση του PtSn/C.
- Η απόδοση της κυψέλης εξαρτάται όμως και από την ατομική αναλογία ανάμεσα στα δύο μέταλλα. Για το σκοπό αυτό εξετάστηκαν διάφοροι διμεταλλικοί καταλύτες Pt_xSn_y/C με διαφορετικές ατομικές αναλογίες. Βρέθηκε πως οι καταλύτες Pt_2Sn_1/C και Pt_3Sn_2/C αποτελούν τις βέλτιστες επιλογές, όταν η κυψέλη λειτουργεί σε θερμοκρασίες μεταξύ $60^{\circ}C$ - $90^{\circ}C$.
- Επιπλέον η ατομική αναλογία επηρεάζει την πλεγματική σταθερά του καταλύτη και ταυτόχρονα την πυκνότητα ισχύος της κυψέλης. Παρατηρήθηκε ότι υπάρχει συμπεριφορά μεγίστου ανάμεσα στην ισχύ της κυψέλης και την αντίστοιχη τιμή της πλεγματικής σταθεράς του καταλύτη. Η τιμή της πλεγματικής σταθεράς που φαίνεται να ευνοεί την οξείδωση της αιθανόλης και οδηγεί σε υψηλές πυκνότητες ισχύος, κυμαίνεται από $3.954 \text{ \AA}$ έως $3.99 \text{ \AA}$.

ii) Μελέτη της ενεργότητας διμεταλλικών καταλυτών λευκόχρυσου-κασσίτερου (PtSn/C) ως προς την οξείδωση της αιθανόλης σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης

Για την κατανόηση του ρόλου των καταλυτών Pt_xSn_y/C στη λειτουργία μιας DEPEMFC μελετήθηκε η οξειδωτική τους ικανότητα ως προς την αιθανόλη, την ακεταλδεύδη και το οξικό οξύ. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα ακόλουθα:

- Κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, βρέθηκε ότι η προσθήκη του Sn βελτιώνει την ενεργότητα του Pt. Η βελτίωση αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας και από το ποσοστό του Sn στον διμεταλλικό καταλύτη. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι καταλύτες με μικρή περιεκτικότητα σε Sn εμφανίζουν υψηλότερη οξειδωτική ικανότητα σε σύγκριση με τους καταλύτες που περιέχουν υψηλότερα

ποσοστά Sn. Αντίθετα οι καταλύτες με υψηλή περιεκτικότητα σε Sn υπερτερούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

- Στην περίπτωση της ηλεκτροξείδωσης της ακεταλδεύδης, βρέθηκε πως η συνεχής προσθήκη Sn βελτιώνει την οξειδωτική ικανότητα του Pt. Ο καταλύτης που εμφανίζει την υψηλότερη ενεργότητα ως προς την οξείδωση της ακεταλδεύδης σε όλες τις θερμοκρασίες είναι ο $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$.
- Τέλος, στην περίπτωση της ηλεκτροξείδωσης του οξικού οξέος, καταγράφηκαν πολύ μικρές τιμές ρεύματος, υποδηλώνοντας πως η ύπαρξη του Sn βοηθάει ελάχιστα την οξείδωση του οξικού οξέος και δεν συμβάλλει ουσιαστικά στο σπάσιμο του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο μόριο της αιθανόλης

iii) Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης: Επίδραση του ρεύματος λειτουργίας και της θερμοκρασίας στη μετατροπή του καυσίμου και τις εκλεκτικότητες των προϊόντων

Από την απευθείας ανάλυση των προϊόντων κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου (PtRu/C - Nafion 115 - Pt/C) σε διαφορετικά ρεύματα και θερμοκρασίες λειτουργίας προέκυψαν τα ακόλουθα:

- Αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το δυναμικό έναρξης της οξείδωσης της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη.
- Τα προϊόντα της οξείδωσης που ανιχνεύθηκαν στο σύστημα ανάλυσης ήταν η ακεταλδεύδη, το οξικό οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα.
- Η μετατροπή της αιθανόλης βρέθηκε ότι αυξάνεται τόσο με την αύξηση της ζήτησης του ρεύματος, όσο και με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μέγιστη τιμή της μετατροπής ήταν 4.6% στους 90°C και σε ρεύμα λειτουργίας 120 mA.
- Όσον αφορά στην εκλεκτικότητα των προϊόντων, βρέθηκε ότι σε σταθερό ρεύμα λειτουργίας, αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την εκλεκτικότητα της ακεταλδεύδης και μειώνει την εκλεκτικότητα του οξικού οξέος. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα Arrhenius με βάση το ρυθμό παραγωγής κάθε προϊόντος.
- Η απόδοση της αντίδρασης προς ακεταλδεύδη και προς οξικό οξύ αυξάνεται τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας όσο και με την αύξηση του ρεύματος. Ενδεικτικά, η μέγιστη απόδοση της αντίδρασης προς ακεταλδεύδη είναι 2.6% στους 90°C και στα 120 mA. Η μέγιστη απόδοση προς οξικό οξύ είναι 1.70% και καταγράφεται στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας. Η απόδοση προς CO_2 δεν ξεπερνάει το 0.5%, γεγονός που

υποδηλώνει ότι το σπάσιμο του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο μόριο της αιθανόλης δεν ευνοείται πάνω στον καταλύτη.

iv) Νέοι διμεταλλικοί καθοδικοί καταλύτες παλλαδίου σιδήρου Pd_xFe_y/C για χρήση σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης

Από τη διερεύνηση της ενεργότητας των διμεταλλικών καταλυτών παλλαδίου-σιδήρου Pd_xFe_y/C και Pt/C ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (ORR) παρουσία και απουσία αλκοόλης προκύπτουν τα εξής:

- Η προσθήκη του Fe βελτιώνει την ενεργότητα του Pd ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.
- Όταν η ατομική αναλογία Pd, Fe είναι 3:1, ο καταλύτης παρουσιάζει συγκρίσιμη απόδοση με τον Pt/C ως προς την αναγωγική αντίδραση.
- Τέλος βρέθηκε ότι ο διμεταλλικός καταλύτης Pd_3Fe_1/C είναι ανενεργός ως προς την οξειδωση των αλκοολών. Επιδεικνύει όμως εξαιρετική εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση ORR κατά την ταυτόχρονη παρουσία αλκοόλης και οξυγόνου. Επομένως, ο Pd_3Fe_1/C αποτελεί υψηλά υποσχόμενη επιλογή ως καθοδικός καταλύτης στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης.

v) Μελέτη του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης και της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης: μαθηματική προσομοίωση και πιστοποίηση με πειραματικά αποτελέσματα

Από τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου που αναπτύχθηκε για την προσομοίωση του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης σε μια κυψέλη καυσίμου τύπου PEM προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος λειτουργίας και μειώνεται με την αύξηση του πάχους του καταλύτη.
- Η διαπερατότητα της αιθανόλης επηρεάζεται από αρκετές παραμέτρους, όπως η συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου, η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης και η πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας.
- Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας, η διαπερατότητά της αιθανόλης μειώνεται με την αύξηση του ρεύματος, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται συμπεριφορά μεγίστου (volcano behavior) η οποία αποδίδεται στο συνδυασμό φαινομένων διάχυσης και ηλεκτρόσμωσης.

- Τέλος, βρέθηκε ότι σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, η διαπερατότητα της αιθανόλης αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας της έως περίπου την τιμή των 8.0 mol L^{-1} . Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζεται συμπεριφορά μεγίστου ανάμεσα στο ρυθμό διαπερατότητας και τη συγκέντρωση τροφοδοσίας του καυσίμου, γεγονός που αποδίδεται στη διόγκωση της μεμβράνης και τη μείωση του πορώδους της.

vi) Μελέτη της επίδρασης του παρασιτικού ρεύματος στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης

Με βάση τις προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου που αναπτύχθηκε με στόχο τη μελέτη της επίδρασης του παρασιτικού ρεύματος στη συνολική λειτουργία μιας DEPEMFC εξάγονται τα ακόλουθα:

- Η δημιουργία του παρασιτικού ρεύματος I_p οφείλεται στην ανεπιθύμητη οξείδωση της αιθανόλης στον καθοδικό καταλύτη. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις τροφοδοσίας αιθανόλης, ο ρυθμός διαπερατότητάς της στην κάθοδο μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας, επιφέροντας έτσι και τη μείωση του I_p .
- Όσον αφορά στην καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης, αποδεικνύεται πως ο σχηματισμός του μικτού δυναμικού αποτελεί σημαντικό πρόβλημα, ειδικότερα όταν η κυψέλη λειτουργεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος.
- Από τη συνολική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου λαμβάνοντας υπόψη ή όχι το σχηματισμό του I_p οι κυριότερες παρατηρήσεις είναι: i) μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και ii) μείωση της απόδοσης της κυψέλης.
- Τέλος, από τον επιμέρους υπολογισμό των υπερτάσεων που εμφανίζονται κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC, αποδεικνύεται πως τα κυριότερα προβλήματα που πρέπει να ξεπεραστούν είναι: i) η αργή κινητική των αντιδράσεων πάνω στον ανοδικό καταλύτη που οδηγεί σε υψηλές ανοδικές υπερτάσεις ενεργοποίησης και ii) ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσου της πολυμερικής μεμβράνης που εμποδίζει την αναγωγή του οξυγόνου πάνω στον καθοδικό καταλύτη.

vii) Παραμετρική ανάλυση της λειτουργίας και της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης

Από την παραμετρική ανάλυση της λειτουργίας μιας DEPEMFC με τη βοήθεια ενός πιστοποιημένου μαθηματικού μοντέλου προκύπτουν τα εξής:

- Υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση τροφοδοσίας για την αιθανόλη, περίπου 1.0 mol L^{-1} , για την οποία η πυκνότητα ισχύος της κυψέλης μεγιστοποιείται.
- Χαμηλότερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας οδηγούν σε χαμηλότερους ρυθμούς διαπερατότητας, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας παρατηρείται αύξηση του ρυθμού διαπερατότητας, αύξηση του I_p και αύξηση των απωλειών λόγω του σχηματιζόμενου μικτού δυναμικού.
- Ο σχηματισμός του I_p εμποδίζει την αποδοτικότερη λειτουργία της κυψέλης, ενώ οι αρνητικές επιπτώσεις του είναι πιο εμφανείς σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τροφοδοσίας. Οι αρνητικές επιπτώσεις της ανάπτυξης του I_p και του σχηματισμού του μικτού δυναμικού είναι: i) η μείωση της τιμής του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και ii) η μείωση της συνολικής απόδοσης της κυψέλης καυσίμου.
- Επιπρόσθετα, βρέθηκε ότι η μείωση του φορτίου του Pt στον ανοδικό καταλύτη έχει σημαντικότερη επίπτωση στην πυκνότητα ισχύος της κυψέλης σε σύγκριση με τη μείωση του Pt κατά το ίδιο ποσό στον καθοδικό καταλύτη.
- Από τη μελέτη της επίδρασης των κύριων δομικών παραμέτρων στη λειτουργία της κυψέλης, παρατηρήθηκε ότι αύξηση του πορώδους των στρωμάτων διάχυσης και των καταλυτών οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης. Συνεπώς, υπάρχει αύξηση του I_p και του μικτού δυναμικού. Παρόλα αυτά, η αρνητική επίδραση του μικτού δυναμικού αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι περισσότερα μόρια αντιδρώντων παίρνουν μέρος στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μειώνοντας έτσι τις υπερτάσεις ενεργοποίησης σε άνοδο και κάθοδο.
- Τέλος, βρέθηκε ότι η χρήση μεμβράνης με μεγάλο πάχος βοηθάει στη μείωση του ρυθμού διαπερατότητας του καυσίμου, στη μείωση του I_p και στη μείωση του μικτού δυναμικού, σε σύγκριση με τη χρήση μιας λεπτότερης μεμβράνης. Έτσι, όταν η DE-PEMFC λειτουργεί σε χαμηλά ρεύματα ενδείκνυται η χρήση μεμβράνης με μεγάλο πάχος ώστε να μειώνεται ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση που η κυψέλη λειτουργεί σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος η χρήση λεπτότερης μεμβράνης βοηθάει στη μείωση των ωμικών απωλειών και στην επίτευξη υψηλότερης πυκνότητας ισχύος.

11.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά και υπολογιστικά αποτελέσματα της διατριβής και τα συμπεράσματα που εξάγονται, προκύπτουν οι παρακάτω προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

- ✓ Σχεδιασμός, ανάπτυξη και μελέτη νέων ανοδικών διμεταλλικών, τριμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών με μικρή περιεκτικότητα σε λευκόχρυσο ($< 1.5 \text{ mg Pt cm}^{-2}$), που να παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης.
- ✓ Σχεδιασμός, ανάπτυξη και μελέτη νέων ανοδικών διμεταλλικών, τριμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών με μικρή περιεκτικότητα σε λευκόχρυσο ($< 1.5 \text{ mg Pt cm}^{-2}$), που να προωθούν την οξείδωση της αιθανόλης προς διοξείδιο του άνθρακα. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να αξιοποιηθούν τα δώδεκα ηλεκτρόνια που περιέχονται στο μόριο της αιθανόλης και να αυξηθεί η συνολική απόδοση του συστήματος.
- ✓ Μελέτη της επίδρασης των δομικών χαρακτηριστικών των νέων καταλυτών τόσο στην οξείδωση του καυσίμου, όσο και στη συνολική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.
- ✓ Μελέτη των προϊόντων που παράγονται κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης όταν χρησιμοποιεί τους παραπάνω καταλύτες. Η ποσοτικοποίηση των προϊόντων σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας είναι αρκετά σημαντική, καθώς προκύπτουν πληροφορίες σχετικά: α) με το μηχανισμό της αντίδρασης και β) την επίδραση των λειτουργικών παραμέτρων στο μηχανισμό της αντίδρασης.
- ✓ Σχεδιασμός, ανάπτυξη και μελέτη νέων καθοδικών καταλυτών με ελάχιστη ή και καθόλου περιεκτικότητα σε λευκόχρυσο, οι οποίοι να είναι ανενεργοί στην οξείδωση της αιθανόλης, αλλά να παρουσιάζουν ταυτόχρονα υψηλή καταλυτική ενεργότητα ως προς την αναγωγή του οξυγόνου. Η ανάπτυξη των καταλυτών αυτών αναμένεται να βοηθήσει στη μείωση των υπερτάσεων, καθώς θα περιοριστούν οι απώλειες δυναμικού λόγω της παρασιτικής οξείδωσης της αιθανόλης πάνω στον καθοδικό καταλύτη.

- ✓ Σχεδιασμός και ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτών, οι οποίοι να λειτουργούν αποδοτικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($T > 150^{\circ}\text{C}$). Η αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται να βελτιώσει την κινητική των αντιδράσεων στους καταλύτες και να επιφέρει αύξηση της απόδοσης της κυψέλης.
- ✓ Θεωρητική μελέτη και προσομοίωση των φαινομένων μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, με τη βοήθεια της υπολογιστικής ρευστομηχανικής (CFD based analysis). Με την ανάλυση αυτή μπορεί να μελετηθεί τόσο η τρισδιάστατη χωρική κατανομή των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης μέσα στα στρώματα της κυψέλης, όσο και στα κανάλια ροής. Επιπλέον, μπορεί να μελετηθεί το πεδίο ροής και το πεδίο των θερμοκρασιών σε κάθε επιμέρους τμήμα της κυψέλης και να προσδιορισθεί η επίδρασή τους στην πραγματοποίηση των αντιδράσεων και τη συνολική απόδοση της κυψέλης.