



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία
**ΑΛΚΑΛΙΚΕΣ ΚΥΨΕΛΕΣ ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΜΕ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ
ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ**

υπό
ΜΙΧΟΥ ANNA ΣΟΥΛΤΑΝΑ

Επιβλέπων
Καθ. Παναγιώτης Τσιακάρας

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού
Διπλώματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας

Βόλος, 2024

Copyright © 2024 Anna Soultana Michou - All Rights Reserved

The approval of the present Master of Science Thesis by the Department of Mechanical Engineering, School of Engineering, University of Thessaly, does not imply acceptance of the views of the author (Law 5343/32 art. 202).

Η Άννα Σουλτάνα Μίχου, γνωρίζοντας τις συνέπειες της λογοκλοπής, δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα εργασία με τίτλο «Αλκαλικές κυψέλες χαμηλής θερμοκρασίας με τροφοδοσία αιθανόλης» αποτελεί προϊόν αυστηρά προσωπικής εργασίας και όλες οι πηγές που έχω χρησιμοποιήσει έχουν δηλωθεί κατάλληλα στις βιβλιογραφικές παραπομπές και αναφορές. Τα σημεία όπου έχω χρησιμοποιήσει ιδέες, κείμενο ή και πηγές άλλων συγγραφέων, αναφέρονται ευδιάκριτα στο κείμενο με την κατάλληλη παραπομπή και η σχετική αναφορά περιλαμβάνεται στο τμήμα των βιβλιογραφικών αναφορών με πλήρη περιγραφή.

Η ΔΗΛΟΥΣΑ

Άννα Σουλτάνα Μίχου

I, Anna Soultana Michou, knowing the consequences of plagiarism, I hereby declare that this work entitled “Low Temperature Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells with ethanol fed” is the product of strictly personal work and all the sources, I have used have been appropriately stated in the bibliographic references. Where I have used ideas, text and/or sources from other authors, they are clearly indicated in the text with appropriate citation and the relevant reference is included in the bibliography section with a full description.

NAME

Anna Soultana Michou

Approved by the Committee on Final Examination:

Advisor

Dr. Panagiotis Tsiakaras

Professor

Department of Mechanical Engineering

University of Thessaly

Member

Dr. Athanasios Papathanasiou

Professor

Department of Mechanical Engineering

University of Thessaly

Member

Dr. Angeliki Brouzgou

Assistant Professor

Department of Energy Systems

University of Thessaly

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της εργασίας μου.

Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Καθηγητές κκ. Αθανάσιο Παπαθανασίου και Αγγελική Μπρούζγου, για το χρόνο τους, την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και την αξιολόγηση της.

Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας που μου έδωσε την ευκαιρία να συμμετάσχω στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα «Ανάλυση και Διαχείριση Ενεργειακών Συστημάτων», μέσω του οποίου είχα τη χαρά να συνεργαστώ με υψηλού επιπέδου Καθηγητές, οι οποίοι διαθέτουν τόσο ακαδημαϊκή όσο και τεχνική εμπειρία.

Τέλος, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου, για την υποστήριξή τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Abstract

This thesis discusses the topic of alkaline direct-fed ethanol fuel cells at low temperatures (60 - 90°C). First, there is a relative introduction to energy and the energy problem, followed by some historical data on renewable energy sources and fuel cells, a brief description of how they work, and the reasons why they are so promising. Then, the second chapter lists the theoretical background of the work, the basic principles of catalysis, electrocatalysis and electrochemistry, as well as the theoretical background and working principle of electrochemical electrical energy conversion and storage devices, such as supercapacitors, batteries and fuel cells and the laws governing their operation. Then follows a chapter that refers to low temperature fuel cells and more specifically to those operating with ethanol feed (DEFC) and the categories in which they are distinguished, proton-exchange membrane direct ethanol fuel cells (PEM-DEFCs) and in anion exchange membrane direct ethanol fuel cells (AEM-DEFCs). Then, in the fourth chapter, Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells are presented and their progress so far, the challenges they face and the proposed solutions as well as their prospects and future trends are studied and analyzed. Then, the conclusions proceed from the previous chapters are presented, more specifically the main points of the analyzed fuel cell categories are mentioned, emphasizing their advantages and disadvantages. Finally, the bibliographic references used for the writing of this thesis are presented.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται το θέμα των αλκαλικών κυψελών καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης και λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες (μεταξύ 60 - 90°C). Αρχικά, γίνεται μια εισαγωγή σχετικά με την ενέργεια και το ενεργειακό πρόβλημα και ακολουθούν κάποια ιστορικά στοιχεία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τις κυψέλες καυσίμου, μια σύντομη περιγραφή του τρόπου λειτουργίας τους αλλά και οι λόγοι που τις καθιστούν πολλά υποσχόμενες. Στη συνέχεια, στο δεύτερο κεφάλαιο παρατίθεται το θεωρητικό υπόβαθρο της εργασίας, οι βασικές αρχές κατάλυσης, ηλεκτροκατάλυσης και ηλεκτροχημείας, καθώς και το θεωρητικό υπόβαθρο και η αρχή λειτουργίας των ηλεκτροχημικών συσκευών μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας, όπως οι υπερπυκνωτές, οι μπαταρίες και οι κυψέλες καυσίμου και οι νόμοι που διέπουν την λειτουργία τους. Εν συνεχεία, ακολουθεί ένα κεφάλαιο το οποίο αναφέρεται στις κυψέλες καυσίμων χαμηλής θερμοκρασίας και πιο συγκεκριμένα σε αυτές που λειτουργούν με τροφοδοσία αιθανόλης (DEFC) και στις κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται, στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με άμεση παροχή αιθανόλης (PEM-DEFCs) και στις κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων με άμεση παροχή αιθανόλης (AEM-DEFCs). Έπειτα, στην τέταρτη ενότητα παρουσιάζονται οι Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης, μελετώνται και αναλύονται οι πρόοδοι τους μέχρι στιγμής, οι προκλήσεις που αντιμετωπίζουν και οι προτεινόμενες λύσεις αλλά και οι προοπτικές τους καθώς και οι μελλοντικές τους τάσεις. Έπειτα, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα προηγούμενα κεφάλαια, πιο συγκεκριμένα αναφέρονται τα βασικά σημεία των κατηγοριών κυψελών καυσίμου που αναλύθηκαν, δίνοντας έμφαση στα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους. Τέλος, παρουσιάζονται οι βιβλιογραφικές αναφορές που χρησιμοποιήθηκαν για τη συγγραφή της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	8
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	11
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	14
Εισαγωγή	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	16
Βασικές αρχές κατάλυσης, ηλεκτροκατάλυσης, ηλεκτροχημείας	16
Ηλεκτροχημικές συσκευές μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας.....	16
2.1 Ιστορική αναδρομή	16
2.2 Η επιστήμη της ηλεκτροχημείας	17
2.2.1 Βασικές αρχές και τεχνικές ηλεκτροχημείας	19
2.2.2 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής	21
2.2.3 Νόμοι του Faraday	21
2.2.4 Εξίσωση του Nernst.....	22
2.3 Βασικές αρχές κατάλυσης	24
2.3.1 Καταλύτες και στάδια κατάλυσης.....	27
2.3.2 Η αρχή του Sabatier	29
2.3.3 Δραστικότητα, σταθερότητα και εκλεκτικότητα.....	30
2.3.4 Απενεργοποίηση καταλύτη.....	32
2.4 Βασικές αρχές ηλεκτροκατάλυσης.....	34
2.5 Ηλεκτροκαταλύτες.....	34
2.6 Ηλεκτροχημικές Συσκευές Μετατροπής και Αποθήκευσης Ενέργειας.....	36
2.6.1 Εισαγωγή στις ηλεκτροχημικές συσκευές μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας.....	36
2.6.2 Υπερπυκνωτές (Supercapacitors/Ultracapacitors).....	38
2.6.3 Μπαταρίες.....	40
2.6.4 Ηλεκτροχημικοί ανιχνευτές (Electrochemical sensors)	42
2.6.5 Κυψέλες καυσίμου (Fuel cells)	43
2.6.6 Υδρογόνο και συσκευές ηλεκτρόλυσης νερού για παραγωγή υδρογόνου	46
2.7 Κατηγορίες κυψελών καυσίμου	47
2.7.1 AFC (Κυψέλη Καυσίμου Αλκαλικού Οξέος / Alkaline Fuel Cell)	47
2.7.2 DMFC (Κυψέλη Καυσίμου με Άμεση Παροχή Μεθανόλης / Direct Methanol Fuel Cell) ..	49
2.7.3 MCFC (Κυψέλη Καυσίμου Τηγμένου Άνθρακα / Molten Carbon Fuel Cell)	51

2.7.4 PAFC (Κυψέλη Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος / Phosphoric Acid Fuel Cell)	51
2.7.5 PEMFC (Κυψέλη Καυσίμου με Μembrάνη Ανταλλαγής Πρωτονίων / Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	53
2.7.6 SOFC (Κυψέλη Καυσίμου Στερεού Οξειδίου / Solid Oxide Fuel Cell)	55
2.8 DMFC vs PEMFC	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	59
Κυψέλες Καυσίμου Χαμηλής Θερμοκρασίας (PEM-DEFC vs AEM-DEFC)	59
3.1 Εισαγωγικά	59
3.2 Το H ₂ ως καύσιμο	59
3.3 Βιοαιθανόλη	60
3.3.1 Παραγωγή βιοαιθανόλης	60
3.4 Κυψέλες Καυσίμου Χαμηλής Θερμοκρασίας	61
3.5 Μembrάνες ανταλλαγής ιόντων	62
3.5.1 Μembrάνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)	62
3.5.2 Μembrάνες ανταλλαγής ανιόντων (AEM)	63
3.6 Δομή και Λειτουργία των DEFC	63
3.6.1 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με άμεση παροχή αιθανόλης (PEM-DEFCs)	64
3.6.2 Καταλύτες για PEM-DEFCs	65
3.6.3 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων με άμεση παροχή αιθανόλης (AEM-DEFCs)	67
3.6.4 Καταλύτες για AEM-DEFCs	69
3.7 PEM-DEFC vs AEM-DEFC	70
3.7.1 Προκλήσεις και ζητήματα των τελευταίων ετών για τις PEM-DEFC / AEM-DEFC	70
3.7.2 Διαφορές μεταξύ PEM-DEFC / AEM-DEFC	71
3.8 Συμπεράσματα σχετικά με τις PEM-DEFC / AEM-DEFC	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	74
Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης:	74
Πρόοδος, προκλήσεις και προοπτικές	74
4.1 Εισαγωγή	74
4.2 Κυψέλες Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης (DAFC)	74
4.2.1 Αρχή Λειτουργίας Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης (DAFC)	76
4.2.2 DAFC και Βιωσιμότητα	77
4.3 Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης	78
4.3.1 Βασικές Αρχές και Υλικά των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης	79
4.3.2 Δομή και Λειτουργία των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης	81
4.3.3 Οξείδωση αλκοόλης	81

4.3.4 Αναγωγή οξυγόνου	84
4.3.5 Πλεονεκτήματα των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης ..	85
4.4 Καταλύτες Ανόδου για Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης	87
4.4.1 Καταλύτες για οξείδωση μεθανόλης σε αλκαλικά μέσα	87
4.4.1.1 Καταλύτες Pt και καταλύτες με βάση Pt.....	87
4.4.1.2 Καταλύτες χωρίς Pt	89
4.4.2 Καταλύτες οξείδωσης αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα	91
4.5 Καταλύτες Καθόδου για Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης	91
4.5.1 Καταλύτες για Αντίδραση Μείωσης οξυγόνου σε αλκαλικά μέσα.....	91
4.6 (Μελλοντικές) Προκλήσεις και Προοπτικές των DAFC.....	92
4.6.1 Επιλογή Καυσίμου	93
4.6.2 Προκλήσεις και Προοπτικές των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αιθανόλης	96
4.6.2.1 Έρευνα και Ανάπτυξη των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αιθανόλης96	
4.6.2.2 Χαρακτηριστικά Αιθανόλης.....	96
4.6.2.3 Παραγωγή Αιθανόλης	97
4.6.2.4 Ηλεκτροξείδωση Αιθανόλης	97
4.6.2.5 Μεμβράνες Ανταλλαγής Ανιόντων	100
4.6.2.6 Αγωγιμότητα ιόντων	101
4.6.3 Σχεδιασμός Συστήματος και Απόδοση Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αιθανόλης	102
4.6.3.1 Κυψέλη καυσίμου άμεσης μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων (AEM DEFC)	102
4.6.3.2 Κυψέλη καυσίμου άμεσης μεμβράνης ανταλλαγής κατιόντων (CEM DEFC)	104
4.6.3.3 Κυψέλη καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης με μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων αλκαλικού οξέος (alkaline-acid CEM DEFC)	104
4.6.4 Προκλήσεις και Προοπτικές των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Μεθανόλης.....	105
4.6.4.1 Προοπτικές των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης	105
4.6.4.2 Προκλήσεις των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου Άμεσης Μεθανόλης	106
4.6.4.3 Απόδοση των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Μεθανόλης ...	108
4.6.5 Ανάπτυξη και Σύγκριση των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης (DAAFC)	108
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	110
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	110
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	112

Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση ηλεκτροχημικών στοιχείων. (α) Ηλεκτρολυτική Κυψέλη και (β) γαλβανική κυψέλη (υδρογόνου) [199].	21
Εικόνα 2: Καμπύλες πόλωσης τάσης κυψελών καυσίμου έναντι ρεύματος κυψέλης για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας [200].	23
Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση γαλβανικού κελιού Daniell [80].	24
Εικόνα 4: Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας, όπου συγκρίνεται η ενέργεια ενεργοποίησης μιας υποθετικής αντίδρασης παρουσία ή απουσία καταλύτη [2].	26
Εικόνα 5: Volcano plot (γραφική παράσταση «ηφαιστείου») μυρμηκικού οξέος παρουσία μετάλλων μετάπτωσης σε ρόλο καταλύτη [71].	30
Εικόνα 6: Τυπική συμπεριφορά χημικής αντίδρασης ανάλογα με το είδος της εκλεκτικότητας [81].	33
Εικόνα 7: Αναπαράσταση των ηλεκτροχημικών συσκευών παραγωγής-αποθήκευσης ενέργειας σε διάγραμμα Ragone. Ο όρος «ειδική ενέργεια» (Wh/kg) χρησιμοποιείται για σύγκριση του ενεργειακού περιεχομένου ενός συστήματος, ενώ η ικανότητα ρυθμού εκφράζεται ως «ειδική ισχύς» (W/kg) [58].	37
Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση υπερπυκνωτή εντός κυκλώματος [201].	39
Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση μπαταρίας μολύβδου-οξειδίου μολύβδου [202].	41
Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας ηλεκτροχημικού αισθητήρα [74].	42
Εικόνα 11: Τυπικός σχεδιασμός κυψέλης καυσίμου [203].	45
Εικόνα 12: Διάγραμμα ροών σε μία κυψέλη καυσίμου αλκαλικού οξέος [204].	48
Εικόνα 13: Διάγραμμα ροών σε μία κυψέλη καυσίμου τηγμένου άνθρακα [205].	52
Εικόνα 14: Διάγραμμα ροών σε μία κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων [205].	54
Εικόνα 15: Διάγραμμα ροών σε μία κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου [205].	56
Εικόνα 16: Φάσμα λειτουργιών των τυπικών κυψελών καυσίμου.	56
Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας μιας PEFC κυψέλης καυσίμου [24].	62
Εικόνα 18: Η αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου άμεσης αιθανόλης (DEFC) [86].	64
Εικόνα 19: Αρχή λειτουργίας μιας PEM-DEFC με χρήση μείγματος EtOH με νερό [88].	65
Εικόνα 20: Η επίδραση διαφορετικών προσθέτων στη δραστηριότητα της Pt ως προς την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης σε μεμονωμένα PEMFC με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης υπό τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας ($T_{cell} = 90^{\circ}C$, Άνοδος: Pt/C, 1,3mg Pt/cm ² , Αιθανόλη = 1,0 mol/L, Ταχύτητα ροής = 1,0mL/min, Κάθοδος: Pt/C (20%, Johnson Matthey Corp.), 1,0 mg/cm ² , $P_{O_2} = 2,0$ atm, Ηλεκτρολύτης: Μεμβράνη Nafion1-115 [86].	67
Εικόνα 21: Αρχή λειτουργίας μιας AEM-DEFC με χρήση μείγματος EtOH με νερό [88].	67
Εικόνα 22: Σχηματική αναπαράσταση μιας κυψέλης καυσίμου AEM-DEFC [91].	69
Εικόνα 23: Απόδοση μιας κυψέλης AEM DEFC με διαφορετικούς καταλύτες ανόδου [91].	70
Εικόνα 24: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου PEM (αριστερά) και κυψέλης καυσίμου AEM (δεξιά) [30, 93].	72
Εικόνα 25: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης. (DAFC).	76
Εικόνα 26: Σχηματική αρχή μιας κυψέλης καυσίμου αλκαλικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης [113].	80
Εικόνα 27: Τυπική αλκαλική κυψέλη καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης (DEFC) [116].	81
Εικόνα 28: Μηχανισμοί αντίδρασης ηλεκτροχημικής οξείδωσης αιθυλενογλυκόλης σε αλκαλικά μέσα.	83

Εικόνα 29: Επίδραση ποικιλίας προκατεργασιών στη συμπεριφορά του ηλεκτροδίου σε 0,1N NaOH. Τα σημεία «Ο» αντιστοιχούν σε μετρήσεις θερμικά επεξεργασμένου ηλεκτροδίου. Τα σημεία «X» αντιστοιχούν σε μετρήσεις όπου το ηλεκτρόδιο περιτυλίχθηκε με λεπτό στρώμα Pt ψυχρής έλασης. Τα σημεία «+» αντιστοιχούν σε μετρήσεις, όπου το ηλεκτρόδιο περιτυλίχθηκε με λεπτό στρώμα Pt ψυχρής έλασης και ακολούθησε ανόπτηση (annealing) στους 900°C για 2 ώρες.	85
Εικόνα 30: Καμπύλες πόλωσης και πυκνότητας ισχύος για έναν αεραγωγό άμεσης μεθανόλης LFFC που λειτουργεί είτε σε αλκαλικά είτε σε όξινα μέσα σε θερμοκρασία δωματίου [123].	88
Εικόνα 31: Κυκλική βολταμογραφία διαλύματος. 0,87M KOH σε άνοδο Ni. Ρυθμός σάρωσης 0,1 V/s [131].	90
Εικόνα 32: Σύγκριση ενεργειακής απόδοσης μεταξύ DAFC και αλκοόλης εξωτερικής αναμόρφωσης PEMFC [103].	93
Εικόνα 33: Ειδική πυκνότητα ενέργειας μάζας και όγκου καυσίμων [103].	95
Εικόνα 34: Καμπύλες πυκνότητας ισχύος. Άνοδος: Pt–Ru/C, κάθοδος: Pt/C, θερμοκρασία: 323K για μεθανόλη, αιθυλενογλυκόλη, γλυκερόλη, ερυθριτόλη, ξυλιτόλη [150].	95
Εικόνα 35: Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας για οξείδωση αιθανόλης σε ηλεκτρόδια Pt/C και Pd/C σε διάλυμα KOH 1,0M που περιέχει 1,0M αιθανόλη με ρυθμό σάρωσης 50mV s ⁻¹ , Pt ή Pd: 0,3mg*cm ⁻² [151]. ...	98
Εικόνα 36: Μια οξαμεταλλακυκλική διαμόρφωση που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της προσροφημένης αιθανόλης σε μια επιφάνεια Rh (111) (α) και της η ² -ακεταλδεΐδης που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της προσροφημένης αιθανόλης σε μια επιφάνεια Pd (111) (b) [151, 152].	99
Εικόνα 37: Δομική μονάδα της μεμβράνης πολυσουλφόνης τεταρτοταγούς αμμωνίου [151].	100
Εικόνα 38: Δομή μιας μεμβράνης PBI με προσμίξεις αλκαλίων [151].	101
Εικόνα 39: Σχηματικό διάγραμμα σύνθεσης: (a) χλωρομεθυλίωσης (b) τεταρτοταγοποίησης και (c) αλκαλοποίησης [151]. ..	101
Εικόνα 40: Η ιοντική αγωγιμότητα δύο μεμβρανών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης KOH στους 25°C [153].	102
Εικόνα 41: Επίδραση της πρόσληψης νερού στην αγωγιμότητα ιόντων της μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων [151].	102
Εικόνα 42: Σχηματική απεικόνιση AEM DEFC [151].	103
Εικόνα 43: Σχηματική απεικόνιση CEM DEFC [151].	104
Εικόνα 44: Σχηματική απεικόνιση αλκαλικού-όξινου CEM DEFC [151, 164].	105
Εικόνα 45: Διαδικασίες μεταφοράς και αντιδράσεις ηλεκτροδίων σε DAMFC [165].	107
Εικόνα 46: Καμπύλες πόλωσης μιας κυψέλης και οι καμπύλες πυκνότητας ισχύος για διάφορες θερμοκρασίες.	107

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Περιγραφή ημι-αντιδράσεων ανά τύπο κυψέλης καυσίμου.	57
Πίνακας 2: Λοιπές πληροφορίες ανά τύπο κυψέλης καυσίμου.....	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Ως ενέργεια ορίζεται η ικανότητα παραγωγής έργου και συναντάται σε διάφορες μορφές, κινητική, μηχανική, ηλεκτρική κ.ο.κ [60]. Η ενέργεια είναι μια διατηρήσιμη ποσότητα, ωστόσο η ποιότητά της, ως μέτρο χρησιμότητας, δε διατηρείται. ‘Εξέργεια’ (ή ‘διαθέσιμη ενέργεια’) είναι το μέρος της ποσότητας της ενέργειας σε μια δεδομένη κατάσταση που μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμο έργο, ενώ η ‘ανέργεια’ είναι η απαιτούμενη σπατάλη ενέργειας κατά τη διάρκεια μιας διαδικασίας [176]. Ήδη από την προϊστορική εποχή, με την ανακάλυψη της φωτιάς, κατάφερε ο άνθρωπος να «δαμάσει» την ενέργεια και από τότε έως και σήμερα η ενέργεια συνιστά θεμέλιο στην εξέλιξη και επιβίωσή του [60]. Στη σημερινή ολόένα τεχνολογικά αναπτυσσόμενη πραγματικότητα, οι τεχνολογίες μετατροπής και αποθήκευσης καθαρής ενέργειας παίζουν ζωτικό ρόλο στη βιωσιμότητα των σύγχρονων κοινωνιών. Καθώς η αύξηση του πληθυσμού συνεπάγεται αύξηση κατανάλωσης ενέργειας, ικανοποίηση των ενεργειακών αναγκών οδηγεί στην επικείμενη εξάντληση των ορυκτών καυσίμων. Για αυτόν τον λόγο το αγαθό της ενέργειας καταλήγει συχνά μέσο άσκησης διεθνούς μόχλευσης. Δυστυχώς, οι μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο είναι περιορισμένες στον πλανήτη. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η ρύπανση του νερού και επιδείνωση των καιρικών φαινομένων αντικατοπτρίζουν την ασύδοτη εκμετάλλευση των γήινων πόρων αλλά και την ανάγκη λήψης ουσιαστικών αποφάσεων για το μέλλον της ενεργειακής παραγωγής. Εξαιτίας αυτών των παραγόντων, το παγκόσμιο ενδιαφέρον έχει στραφεί στην αξιοποίηση ανανεώσιμων και πιο προσφιλών της το περιβάλλον πηγών ενέργειας (π.χ. αιολική, ηλιακή, γεωθερμική), οι οποίες καλούνται να υποκαταστήσουν μεγάλο μέρος της ενεργειακής παραγωγής [30]. Τα εναλλακτικά αυτά καύσιμα γνωστά και ως προηγμένα καύσιμα, είναι πηγές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντί για συμβατικά καύσιμα (π.χ. άνθρακας, φυσικό αέριο, ουράνιο). Είναι χαρακτηριστικό πως μέσα σε τρεις δεκαετίες (1992-2022) το ποσοστό της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, σχεδόν διπλασιάστηκε από το 7,3% στο 14,2%, με χώρες της η Ισλανδία και η Νορβηγία εκτοξεύουν το ποσοστό της πάνω από το 70% [62].

Στις ανανεώσιμες πηγές εντάσσονται και οι ηλεκτροχημικές συσκευές, όπως οι κυψέλες καυσίμου (Fuel Cells / FCs), που αποτελούν ουσιαστικό βήμα απρόσκοπτης μετάβασης σε καθαρότερα καύσιμα. Ηλεκτρική ενέργεια παράγεται απευθείας από το καύσιμο μέσω ηλεκτροχημικών διεργασιών, ενώ μπορεί να γίνει αποθήκευσή της με τη μορφή χημικής ενέργειας. Η ένταξή της σε κρίσιμες πτυχές της καθημερινής ζωής και η άμεση διάθεση εξελιγμένων ηλεκτροχημικών μονάδων στην αγορά, σε συνδυασμό με την παλαιότερη τεχνογνωσία, συμβάλλουν

στην κατασκευή ολοκληρωμένων και συμπαγών συστημάτων συνεχούς παραγωγής. Για να εξαπλωθεί περαιτέρω οποιαδήποτε παρόμοια τεχνολογία είναι φυσικά βασική προϋπόθεση να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις με τα συστήματα που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα όσον αφορά το κόστος, τη διάρκεια ζωής και την απόδοση [61, 63]. Συγκεκριμένα, οι κυψέλες καυσίμων με τροφοδοσία αιθανόλης (DEFC) έχουν αποκτήσει τα τελευταία χρόνια μεγάλη δημοτικότητα μεταξύ των άλλων FC λόγω της υψηλής απόδοσης και ενεργειακής πυκνότητας, φορητότητας και φιλικότητας της το περιβάλλον. Οι παραπάνω ιδιότητες επιτρέπουν τα DEFC – μεταξύ των άλλων κυψελών καυσίμου που διατίθενται στο εμπόριο – να εξελιχθούν και να καινοτομήσουν. Η οξείδωση της αιθανόλης σε αλκαλικό περιβάλλον παρέχει ικανοποιητική ενεργειακή απόδοση ενώ παράλληλα οι χαμηλές θερμοκρασίες αποτρέπουν της επιμολύνσεις των ηλεκτροκαταλυτών. Για τη βελτιστοποίηση της λειτουργικότητας και πρακτικότητάς της ωστόσο, απαιτούνται νέες μελέτες και χρόνος έρευνας. Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι οι αλκαλικές κυψέλες χαμηλής θερμοκρασίας με τροφοδοσία αιθανόλης, είτε AEM είτε PEM, και οι αντίστοιχες της προοπτικές-εφαρμογές στον χώρο της τεχνολογίας [72].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Βασικές αρχές κατάλυσης, ηλεκτροκατάλυσης, ηλεκτροχημείας Ηλεκτροχημικές συσκευές μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας

2.1 Ιστορική αναδρομή

Η ηλεκτροχημεία αναπτύχθηκε από τις μεμονωμένες συνεισφορές διάσημων ερευνητών και επιστημόνων (Galvani, Volta, Faraday, Coulomb και Ohm) μεταξύ 1776 και 1925, με τη βιομηχανική επανάσταση να παίζει κομβικό ρόλο στο αυξανόμενο επίπεδο ηλεκτροχημικών εφαρμογών και γνώσεων [6]. Τον δρόμο για την ηλεκτροχημεία άνοιξε ο Ιταλός γιατρός Luigi Galvani, ο οποίος θεωρείται από τους σπουδαιότερους επιστήμονες του 18^{ου} αιώνα χάρη στην έρευνα και ανάπτυξη της θεωρίας ότι οι ζωικοί νευρώνες και μύες παράγουν ηλεκτρισμό. Το 1781 ο Galvani εφαρμόζοντας ηλεκτρικό ρεύμα στα πόδια ενός βατράχου απέδειξε, σε συνεργασία με έναν βοηθό του, τη συμμετοχή του ηλεκτρισμού στη συστολή των μυών. Το αποτέλεσμα υποδείκνυε πως κάθε μυς μπορούσε να παρομοιαστεί σαν μια μορφή πυκνωτή με θετικό και αρνητικό δυναμικό σε κάθε μυϊκή ίνα [30]. Ωστόσο, το έργο του εγκαταλείφθηκε και αποσιωπήθηκε για πολλά χρόνια, αλλά τελικά επιβεβαιώθηκε από τις έρευνες και το ενδιαφέρον νέων επιστημόνων. Όλα αυτά συνέβαλαν στο να αναγνωριστεί ο Galvani, ως ο πατέρας της ηλεκτροφυσιολογίας [1].

Μια ακόμα σημαντική προσωπικότητα είναι ο φυσικός ιταλικής καταγωγής Alessandro Volta, ο οποίος κατασκεύασε το 1800 την πρώτη ηλεκτροχημική μπαταρία, μια συσκευή, γνωστή ως “voltaic pile” ή «βολταϊκή στήλη». Χάρη σε αυτή την εφεύρεση, οι ειδήμονες της εποχής διέθεταν πλέον για πρώτη φορά μία συσκευή σταθερής και αξιόπιστης ροής ηλεκτρικού φορτίου, η οποία αποτέλεσε καθοριστικής σημασίας εργαλείο για τις θεμελιώδεις μελέτες ηλεκτρομαγνητισμού και ηλεκτροδυναμικής τις επόμενες δεκαετίες [3]. Η μπαταρία συνίστατο από μια στήλη με εναλλασσόμενους δίσκους από άργυρο και ψευδάργυρο που ανάμεσα τους παρεμβάλλονταν κομμάτια από ύφασμα εμποτισμένο με αλάτι ή θειικό οξύ. Απλό νερό έρεε από την κάθοδο και διασπόταν σε αέριο οξυγόνο και υδρογόνο. Κάθε μεμονωμένη συσκευή είχε τη δυνατότητα παροχής 0,4V και σε περίπτωση που το απαιτούν οι ανάγκες, πολλαπλές συσκευές μπορούν να συνδεθούν και να δράσουν αθροιστικά [30, 60].

Οι William Nicholson και Anthony Carlisle εκτελούν τον Μάιο του 1800 πειράματα με τη βοήθεια βολταϊκής στήλης για να αποδείξουν ότι σε δυναμικό μεγαλύτερο από 1,5Volt και με πλατίνα ως ηλεκτροκαταλύτη, το νερό ηλεκτρολύεται σε αέριο υδρογόνο και οξυγόνο. Το 1887 ο Arrhenius δημοσίευσε τη θεωρία του διάστασης ηλεκτρολυτών και λίγα χρόνια μετά ο Walther Hermann Nernst

εφηύρε τον λαμπτήρα και δημοσίευσε την εξίσωσή του, ενώ τη δεκαετία του 1920 η απώλεια ηλεκτρονίων αρχίζει να περιγράφεται με τον όρο «οξειδωση». Παράλληλα ο Nernst το 1920 τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Χημείας για τη διατύπωση του τρίτου νόμου της θερμοδυναμικής. Ο Michael Faraday το 1834 απέδωσε στις «μονάδες» που κινούνται μεταξύ των ηλεκτροδίων, τον όρο «ιόντα» και μεταξύ άλλων επιτέλεσε σπουδαίο έργο στον τομέα των ηλεκτρομαγνητικών φαινομένων και της ηλεκτροχημείας. Ήταν ο πρώτος που μέτρησε τις ποσοτικές αλλαγές κατά την ηλεκτρόλυση και μάλιστα χωρίς να διαθέτει ο ίδιος κάποιο μαθηματικό υπόβαθρο κατέληξε στους δύο νόμους που είναι γνωστοί ως πρώτος και δεύτερος νόμος Faraday [6, 30]. Ο Βρετανός χημικός John Frederic Daniell, το 1836 δημιούργησε ένα γαλβανικό στοιχείο (στοιχείο Daniell), το οποίο είναι μια μπαταρία διαχωρισμένη σε δύο διακριτά διαμερίσματα, όπου σε καθένα πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις ανόδου ή καθόδου [30]. Το 1839, ο Edmund Becquerel ανακάλυψε το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, παρατηρώντας μια δέσμη ηλιακού φωτός πάνω σε δύο διαφορετικά υγρά που τοποθετούνται σε ένα γυάλινο δοχείο. Με αυτόν τον τρόπο, προκαλείται μια χημική αντίδραση που παράγει ηλεκτρικό ρεύμα όπως υποδεικνύεται από ένα γαλβανόμετρο συνδεδεμένο με δύο πλάκες πλατίνας που βυθίζονται στις δύο διαφορετικές περιπτώσεις [9]. Το 1842, στηριζόμενος στα πειράματα ηλεκτρόλυσης του νερού, ο William Robert Grove έθεσε τις βάσεις για την υλοποίηση της πρώτης κυψέλης καυσίμου. Ο Grove παρήγαγε ηλεκτρική ενέργεια συνδυάζοντας υδρογόνο και οξυγόνο προερχόμενο από την αναστρεψιμότητα των αντιδράσεων ηλεκτρόλυσης, σε μια επιφάνεια πλατίνας. Κατάφερε να κατασκευάσει έτσι, την πρώτη κυψέλη καυσίμου σε θεϊκό οξύ [7, 8]. Επίσης τον 19^ο αιώνα οι Clausius και Williamson, μέσα από την έρευνα τους στην ηλεκτρόλυση, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μετατροπή των χημικών σωματιδίων μπορεί να προκύψει με τη μοριακή κίνηση. Τα επόμενα χρόνια η ηλεκτροχημεία συνεχίζει να εξελίσσεται και σημαντική σε αυτή ήταν η συμβολή της ακαδημαϊκής κοινότητας [11]. Άλλοι επιστήμονες που συνέβαλαν στην ανάπτυξη της συγκεκριμένης επιστήμης ήταν ο Thomas Edison και ο Nikola Tesla. Ο πρώτος εφηύρε μαζί με τους συνεργάτες του την μπαταρία Ni/Fe. Ο Tesla αν και εργάστηκε ένα διάστημα για τον Edison, ήταν υποστηρικτής του εναλλασσόμενου ρεύματος (στον ίδιο ανήκει η πατέντα του πολυφασικού συστήματος εναλλασσόμενου ρεύματος) κάτι που ερχόταν σε αντίθεση με τις απόψεις του Edison, ο οποίος θεωρούσε το συνεχές ρεύμα βέλτιστο από πολλές απόψεις, όπως στους τομείς της ασφάλειας και της πρακτικότητας [7, 12, 18].

2.2 Η επιστήμη της ηλεκτροχημείας

Η ηλεκτροχημεία είναι ένας τομέας της φυσικοχημείας που σχετίζεται με τη μελέτη χημικών αντιδράσεων – των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων - και την παραγωγή ή κατανάλωση ενέργειας που προκαλείται από αυτές. Η εφαρμογή της συναντάται σε διάφορους κλάδους όπως στη βιομηχανία, αλλά και στο φυσικό περιβάλλον καθώς η φωτοσύνθεση και η διάβρωση των μετάλλων μπορεί να θεωρηθεί μια τέτοια διεργασία. Το ηλεκτρικό ρεύμα παράγεται μέσα από τέτοιες διεργασίες

κατανάλωσης και παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με την κίνηση των ηλεκτρονίων προς μια συγκεκριμένη κατεύθυνση [13].

Κάποιες από τις εφαρμογές της ηλεκτροχημείας που συνδέονται με πληθώρα επιστημών, όπως η χημεία, η βιολογία, η μηχανική κ.ά. είναι οι εξής:

- Διάβρωση (Corrosion)

Σε δείγματα αλουμινίου, για παράδειγμα έχει παρατηρηθεί ότι η διάβρωσή του σε διαλύματα ουδέτερου χλωριούχου αλκαλίου οφείλεται είτε εν μέρει είτε πλήρως σε ηλεκτροχημικά φαινόμενα [15]. Ένα βραχυκυκλωμένο γαλβανικό στοιχείο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μιμηθεί τις διαδικασίες διάβρωσης [60].

- Ηλεκτροχημική εναπόθεση (Electrochemical deposition)

Η ηλεκτροχημική εναπόθεση βρίσκει εφαρμογή σε τομείς όπως η ηλεκτρονική και πιο συγκεκριμένα μακρο-ηλεκτρονική, μικρο-ηλεκτρονική, οπτική, οπτοηλεκτρονική και η πλειονότητα των αισθητήρων. Επίσης, χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, σε περιπτώσεις που είναι πιο συμφέρον έναντι άλλων μεθόδων [16].

- Ηλεκτροδιαμόρφωση (Electroforming)

Η ηλεκτροδιαμόρφωση χρησιμοποιείται για κατασκευή κοσμημάτων και για επεξεργασία και διαμόρφωση γυαλιού και κεραμικών [17]. Επιπλέον, έχει βρει εφαρμογή στην αεροδιαστημική για κατασκευές υψηλής αντοχής και πυραύλους [18].

- Ηλεκτροκατεργασία (Electromachining)

Η ηλεκτρομηχανική εφαρμόζεται σε διάφορες επιστήμες όπως η ηλεκτρονική και η βιοϊατρική [19].

- Ηλεκτροστύλβωση (Electropolishing)

Η ηλεκτροστύλβωση είναι μια περίπλοκη διεργασία που συνδυάζει ηλεκτρισμό και χημική αντίδραση, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μερικοί από τους οποίους είναι η πυκνότητα ρεύματος, η θερμοκρασία και οι τύποι ηλεκτρολυτών. Η συγκεκριμένη διαδικασία έχει εφαρμοστεί στις βιοϊατρικές επιστήμες, στο φινίρισμα της επιφάνειας μετάλλων, στη αφαίρεση γρεζιών κ.ά. [20].

- Ηλεκτροοργανική σύνθεση (Electro-organic synthesis)

Η ηλεκτροοργανική σύνθεση μπορεί να εφαρμοστεί ως μια βιώσιμη προσέγγιση για τη σύνθεση βενζολικών αλκοολών με υποκατάσταση χλωρίου [21]. Γενικότερα οι μέθοδοι ηλεκτροσύνθεσης θεωρούνται βιώσιμες και ταυτόχρονα φθηνές λόγω του μηχανισμού τους όπου τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται ως πηγή αντιδραστήριου για να διεξαχθούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις [22].

- Βιοαισθητήρες (Biosensors)

Αισθητήρας είναι μια συσκευή που ανταποκρίνεται σε ένα φυσικό ερέθισμα (π.χ. κίνηση και διαβάθμιση μοριακής συγκέντρωση) και το μεταδίδει οποιαδήποτε μέτρηση και αλλαγή ως ηλεκτρικό παλμό, παρέχοντας συνεχή ενημέρωση για το περιβάλλον του [30]. Οι βιοαισθητήρες, σε πρώτο στάδιο, εξελίχθηκαν για την εφαρμογή τους στην ιατρική διάγνωση και στην ταχεία ανάλυση των κλινικών

δειγμάτων δηλαδή εφαρμόστηκαν κυρίως στον τομέα της ιατρικής για την βελτίωση της απεικόνισης και βιοψίας των ασθενών. Επιπλέον, έχουν χρησιμοποιηθεί στην κτηνιατρική, στον έλεγχο των τροφίμων, στην προστασία του περιβάλλοντος αλλά και σε άλλα πεδία [23].

- Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες (Electrochemical sensors)

Εκτενέστερη ανάλυση θα γίνει στο κεφάλαιο 2.6.3.

- Υπερπυκνωτές (Supercapacitors)

Εκτενέστερη ανάλυση θα γίνει στο κεφάλαιο 2.6.1.

- Μπαταρίες-Συσσωρευτές (Batteries)

Εκτενέστερη ανάλυση θα γίνει στο κεφάλαιο 2.6.2.

- Κυψέλες καυσίμου (Fuel cells)

Αποτελεί το αντικείμενο της παρούσας εργασίας και θα γίνει εκτενέστερη ανάλυση παρακάτω. Οι εφαρμογές αυτές μπορεί να έχουν διάφορες χρήσεις, που εξαρτώνται από διαφορετικούς παράγοντες σε κάθε περίπτωση.

2.2.1 Βασικές αρχές και τεχνικές ηλεκτροχημείας

Στις ηλεκτροχημικές διεργασίες συμπεριλαμβάνονται χημικές δράσεις που προκαλούνται από τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος αλλά και η αντίστροφη διεργασία, δηλαδή ηλεκτρική ενέργεια παραγόμενη από αυθόρμητες χημικές δράσεις. Περιλαμβάνουν χημικά φαινόμενα που σχετίζονται με διαχωρισμό φορτίου. Η μεταφορά φορτίου μπορεί να συμβεί ομοιογενώς σε διάλυμα ή ετερογενώς στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων [83].

Η σύνδεση μεταξύ χημείας (οξειδοαναγωγής) και ηλεκτρισμού πραγματοποιείται μέσω του ηλεκτρικού φορτίου (ιόντα, ηλεκτρόνια, οπές) και της μεταφοράς τους ανάμεσα στα διάφορα μέρη ενός ηλεκτροχημικού συστήματος. Η ηλεκτροχημική κυψέλη ή ηλεκτροχημικό στοιχείο (electrochemical cell) αποτελεί το στοιχειώδες σύστημα μιας ηλεκτροχημικής διεργασίας [26]. Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια και έναν ηλεκτρολύτη μέσω του οποίου ρέουν ιόντα. Στη συνέχεια, παρατίθεται η βασική ορολογία, η οποία απαιτείται για την κατανόηση της επιστήμης και των λειτουργιών της ηλεκτροχημείας [30]:

- **Οξειδοαναγωγή:** Ζεύγος χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν ταυτόχρονη οξείδωση και αναγωγή. Μπορεί να αναπαρασταθεί ως $R \rightleftharpoons O + ne^-$, όπου R το συστατικό που προκύπτει από την αναγωγή του O και O από την οξείδωση του R.
- **Ημιαντίδραση:** Ονομάζεται είτε η αντίδραση της οξείδωσης είτε της αναγωγής στα πλαίσια μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.
- **Ανοδος:** Ηλεκτρόδιο από στοιχείο αρνητικότερου αναγωγικού δυναμικού σε σχέση με την κάθοδο, άρα και δότης ηλεκτρονίων. Λαμβάνει χώρα η ημι-αντίδραση της οξείδωσης, δηλαδή

απώλεια ηλεκτρονίων. Από την άνοδο μεταφέρεται το ηλεκτρικό ρεύμα στην κάθοδο. Υλικά κατασκευής περιλαμβάνουν ψευδάργυρο, λίθιο ή γραφίτη. Συμβολίζεται με “-”.

- **Κάθοδος:** Ηλεκτρόδιο από στοιχείο θετικότερου αναγωγικού δυναμικού σε σχέση με την άνοδο, άρα και δέκτης ηλεκτρονίων. Λαμβάνει χώρα η ημι-αντίδραση της αναγωγής, δηλαδή πρόσληψη ηλεκτρονίων. Από την κάθοδο εκπέμπεται το ηλεκτρικό ρεύμα. Υλικά κατασκευής περιλαμβάνουν οξείδιο του χαλκού, οξείδιο του λιθίου και οξείδιο του γραφίτη “+”.

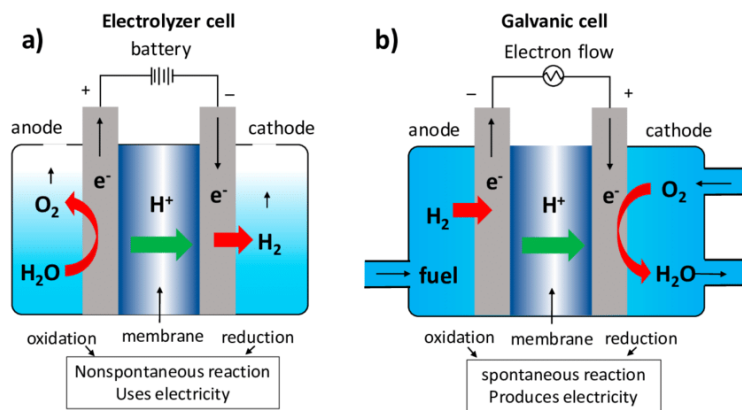
- **Γέφυρα άλατος:** Η αντίδραση οξειδοαναγωγής μεταξύ των ηλεκτροδίων υπό φυσιολογικές συνθήκες σταματάει όταν συσσωρεύονται θετικά φορτία (π.χ. Zn^{2+}) στον ηλεκτρολύτη της ανόδου. Μια γέφυρα άλατος επιτρέπει την εξισορρόπηση των ιόντων εντός των ηλεκτρολυτών, παραμένοντας χημικά αδρανής και δίχως να πραγματοποιείται ανάμειξη των δύο ηλεκτρολυτών. Αποτελεί μια συνήθως γυάλινη δομή εμβαπτισμένη και στους δύο ηλεκτρολύτες. Στο εσωτερικό της υπάρχει διάλυμα άλατος (π.χ. $KMnO_4$), το οποίο επιλέγεται συνήθως κατά περίπτωση, αναλόγως της κινητικής και θερμοδυναμικής τους συμβολής στο όλο σύστημα. Συνεπώς, διαμέσου της, ρέει ηλεκτρικό ρεύμα και ενώνει τα δύο μισά του ηλεκτροχημικού κελιού [71].

- **Αγωγός:** Υλικό που επιτρέπει τη ροή του ρεύματος, μεταφέροντας είτε ιόντα είτε ηλεκτρονικούς φορείς φορτίου (οπές για να κινούνται τα ηλεκτρόνια μέσα από αυτές). Υπάρχουν τρεις τύποι αγωγών, οι ιοντικοί, οι ηλεκτρονικοί και οι μικτοί. Οι ιοντικοί αγωγοί μεταφέρουν ενέργεια μέσω της κίνησης ιόντων ενώ οι ηλεκτρονικοί αγωγοί μεταφέρουν ενέργεια με τη μορφή ηλεκτρικού ρεύματος [22, 23].

Προκειμένου να συνεχίζεται αδιάκοπα η μεταφορά φορτίου, τα ηλεκτρόδια πρέπει να διοχετεύουν ηλεκτρόνια σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα [83]. Παράγεται έτσι μια συνεχής ροή ελεύθερων ηλεκτρονίων (ρεύμα) εντός των αγωγών ενός κλειστού κυκλώματος, η οποία και σχετίζεται με την παραγωγή ή κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Συχνά το ρεύμα περιγράφεται και ως ροή, όρος που προσομοιάζει την κίνηση ενός υγρού μέσα σε έναν κοίλο σωλήνα. Η κινητήριος δύναμη που εξασφαλίζει την προσανατολισμένη κίνηση των ηλεκτρονίων ονομάζεται τάση της πηγής. Από μόνος του ο όρος τάση δεν μπορεί να σταθεί, παρά μόνο όταν προσδιορίζεται η διαφορά της ανάμεσα σε δύο θέσεις του κυκλώματος. Στην περίπτωση ενός απλού ηλεκτρικού κυκλώματος, ο νόμος του Ohm ορίζει την τάση (V) ως γινόμενο της αντίστασης (R) και το ρεύμα (I) [13].

$$V=I \times R \quad (1)$$

Στην **Εικόνα 1** απεικονίζονται μια ηλεκτρολυτική (**Εικόνα 1a**) και μια γαλβανική κυψέλη (**Εικόνα 1b**). Στην πρώτη περίπτωση, που η ΔG είναι θετική, παρέχεται εξωτερική ηλεκτρική ενέργεια για να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις ηλεκτροδίων και να λάβουν χώρα χημικές αντιδράσεις. Στη δεύτερη περίπτωση, το άθροισμα των μεταβολών ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG) στα δύο ηλεκτρόδια είναι αρνητικό, επομένως η ηλεκτρική ενέργεια που απελευθερώνεται μπορεί να αξιοποιηθεί (π.χ. κυψέλες καυσίμου).



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση ηλεκτροχημικών στοιχείων. (α) Ηλεκτρολυτική Κυψέλη και (β) γαλβανική κυψέλη (υδρογόνου) [199].

Κάτω από σταθερές συνθήκες, τα χημικά συστατικά διαχωρίζονται στην κάθοδο και οξειδώνονται στην άνοδο [26].

2.2.2 Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής

Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής στην ηλεκτροχημεία όπως OER (Oxygen Evolution Reaction / αντίδραση έκλυσης οξυγόνου), ORR (Oxygen Reduction Reaction / αντίδραση αναγωγής οξυγόνου), HER (Hydrogen Evolution Reaction / αντίδραση έκλυσης υδρογόνου) και CO₂RR (CO₂ Reduction Reaction / αντίδραση αναγωγής CO₂) λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια των συσκευών αποθήκευσης ενέργειας. Παίζουν ρόλο σε τεχνολογίες καθαρής και βιώσιμης ενέργειας, όπως συσκευές διαχωρισμού νερού, μπαταρίες μετάλλου-αέρα και κυψέλες καυσίμου. Για να βελτιωθούν οι ORR στην τεχνολογία κυψελών καυσίμου, οι OER σε μπαταρίες μετάλλου αέρα για αποθήκευση ενέργειας και οι HER στη διάσπαση νερού μέσω ηλιακής ενέργειας για την παραγωγή καυσίμου υδρογόνου, είναι απαραίτητη η παρουσία καταλυτών [71].

2.2.3 Νόμοι του Faraday

Οι εξισώσεις ηλεκτρόλυσης του Faraday είναι αριθμητικές συσχετίσεις που βρίσκουν εφαρμογή σε ηλεκτροχημικά συστήματα, στα οποία πραγματοποιούνται ηλεκτροχημικές μεταβολές στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων [60, 65]:

1. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της ηλεκτρόλυσης του Faraday, η μάζα ενός υλικού που μεταβάλλεται σε ένα ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης είναι ανάλογη του ηλεκτρικού φορτίου ($q = It$) που μεταδίδεται στο ηλεκτρόδιο αυτό.
2. Σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο της ηλεκτρόλυσης του Faraday, δηλώνει ότι η μάζα ενός στοιχείου, το οποίο μετασχηματίζεται σε ένα ηλεκτρόδιο, είναι ανάλογη με το ισοδύναμο βάρος του στοιχείου για μια δεδομένη ποσότητα ισχύος (ηλεκτρικού φορτίου). Το ισοδύναμο βάρος υπολογίζεται $v_k M_k / n_k$, όπου, v_k τα γραμμομόρια, M_k η μοριακή μάζα και n_k ο αριθμός σθένους της ουσίας k . Οι νόμοι του Faraday μπορούν να εκφραστούν μαθηματικά ως:

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \times \left(\frac{M}{z}\right) \quad (2)$$

m = μάζα της ουσίας σε γραμμάρια

Q = συνολικό ηλεκτρικό φορτίο που μεταφέρεται μέσω της ουσίας

F = σταθερά Faraday (~ 96500C/mol)

M = μοριακή μάζα του υλικού

z = αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταδίδονται ανά ιόν (αριθμός σθένους των ιόντων της ουσίας)

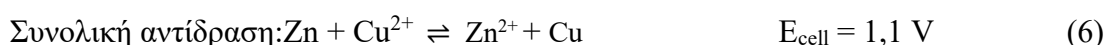
Στην απλούστερη περίπτωση, όπου η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται υπό χρονικά σταθερή ένταση ρεύματος ($Q = I \times t$) και συνδυαστικά με το γεγονός ότι $n = \frac{m}{M}$, η εξίσωση (2) παίρνει την εξής μορφή:

$$n = \left(\frac{I \times t}{F}\right) \times \left(\frac{1}{z}\right) \quad (3)$$

Σημειώνεται πως σε πιο εξειδικευμένες περιπτώσεις, όπου η ροή των φορτίων είναι συνάρτηση του χρόνου, δηλαδή $Q = \int_t^{t'} I(t) dt$ ή ασκείται παροδικό ρεύμα, οι νόμοι του Faraday εμφανίζουν αποκλίσεις.

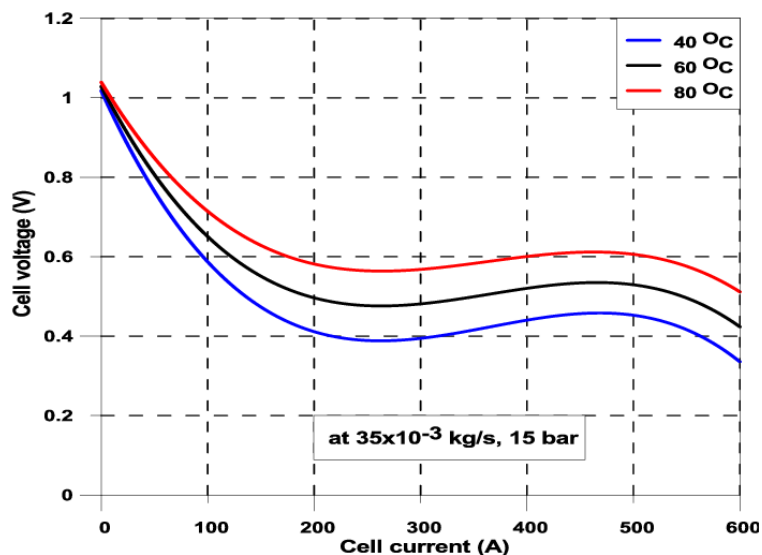
2.2.4 Εξίσωση του Nernst

Όπως προαναφέρθηκε, το 1836 ο John Frederic Daniell δημιούργησε το πρώτο γαλβανικό στοιχείο. Η άνοδος αποτελούνταν από μια μεταλλική πλάκα ψευδαργύρου εμβαπτισμένη σε υδατικό διάλυμα $ZnSO_4$ (1M) και η κάθοδος από μια μεταλλική πλάκα χαλκού εντός υδατικού διαλύματος $CuSO_4$ (1M). Τα δύο αυτά στοιχεία τα συνέδεε ένας ιοντικός αγωγός γνωστός ως γέφυρα άλατος, η οποία επέτρεπε τη ροή ιόντων K^+ και Cl^- . Στο κελί της **Εικόνας 1** συμβαίνουν οι εξής αντιδράσεις:



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

στους 25°C και σε πίεση 1atm. Οι συνθήκες αυτές πρέπει να είναι σταθερές για να έχουν ισχύ αυτές οι τιμές τυπικού δυναμικού (E_{cell}). Σε μια εργασία των Mohammed H. Koura et al. όπου διερευνήθηκε η επίδραση διαφορετικών παραμέτρων του ατμοσφαιρικού αέρα (π.χ. θερμοκρασία και πίεση) στην απόδοση των PEMFC, μεταξύ άλλων παρατηρήθηκε εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, ερμηνεύοντας τις αντίστοιχες καμπύλες πόλωσης V-I, διαπιστώθηκε ότι με αύξηση της η ισχύς των PEMFC αυξάνεται. Στην **Εικόνα 2** οι χαρακτηριστικές καμπύλες V-I ή καμπύλες πόλωσης αναπαριστούν τη σχέση μεταξύ της τάσης εξόδου της κυψέλης (V) έναντι του ρεύματος εξόδου (A) σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σταθερή πίεση.



Εικόνα 2: Καμπύλες πόλωσης τάσης κυψελών καυσίμου έναντι ρεύματος κυψέλης για διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας [200].

Οι καμπύλες πόλωσης είναι αυτές που καθορίζουν την απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου. Συγκεκριμένα, με αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα εισόδου, παρατηρείται αύξηση της απόδοσής της. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σχεδόν το ίδιο με τη μετατόπιση φάσης που σχετίζεται με την αύξηση της έντασης του ρεύματος του στοιχείου εξόδου κατά τη μείωση της τάσης εξόδου [200].

Η εξίσωση που ανέπτυξε ο W.H. Nernst συσχετίζει την ηλεκτροκινητική δύναμη (δυναμικό ηλεκτροδίου) ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου με τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία του διαλύματος. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις διεξάγονται συνήθως υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, συνεπώς το μέγιστο W_e ταυτίζεται με την ελεύθερη μεταβολή ενέργειας Gibbs (ΔG) για αναστρέψιμη διεργασία. Το ΔG οποιασδήποτε αντίδρασης μεταβολής ελεύθερης ενέργειας δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (7)$$

Όπου:

ΔG° : μεταβολή ελεύθερης ενέργειας υπό κανονικές συνθήκες (298,15K / 1atm / 1M)

R: σταθερά αερίων (8,315 J/mol/K)

T: θερμοκρασία (σε Kelvin)

Q: πηλίκο αντίδρασης. Ο λόγος της στιγμιαίας συγκέντρωσης προϊόντων-αντιδρώντων κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Προκύπτει επίσης από τον λόγο των συντελεστών απόδοσης των αντιδράσεων $\frac{a_{ox}}{a_{red}}$. Για μια αντίδραση οξειδοαναγωγής στο γαλβανικό στοιχείο το ΔG είναι αρνητικό για ένα θετικό δυναμικό κυψέλης όπως περιγράφεται από την εξίσωση (8):

$$\Delta G = -nF \quad [G^\circ = -nFE^\circ] \quad (8)$$

όπου:

E° : το τυπικό δυναμικό στοιχείου υπό κανονικές συνθήκες

E: το δυναμικό στοιχείου για ένα ηλεκτροχημικό σύστημα

F: η σταθερά Faraday

n: mol ηλεκτρονίων που μεταφέρονται

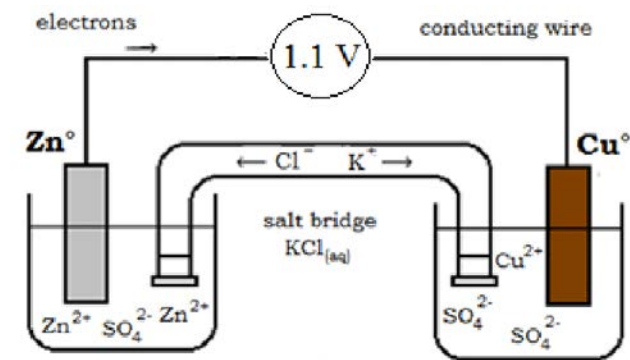
Ο συνδυασμός των εξισώσεων (7) και (8) δίνει:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad (9)$$

η οποία αναδιαταγμένη δίνει την εξίσωση Nernst

$$E = E^\circ - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln Q \quad (10)$$

Η εξίσωση Nernst δηλώνει το δυναμικό ισορροπίας (E) της αντίδρασης οξειδοαναγωγής με μηδενική ροή συνεχούς ρεύματος σε διάλυμα ηλεκτρολυτικής κυψέλης. Η εξίσωση αυτή βρίσκει εφαρμογή, μεταξύ άλλων, στη μελέτη φαινομένων σαν την ογκομετρική ανάλυση οξείδωσης-αναγωγής (oxidation-reduction titration), την εξάρτηση του ζεύγος οξειδοαναγωγής από το pH και τον προσδιορισμό των σταθερών ισορροπίας.



Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση γαλβανικού κελιού Daniell [80].

Η εξίσωση Nernst είναι μια ποσοτική σχέση που απλουστεύει τον υπολογισμό του δυναμικού κελιού (E_{cell}) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων, το οποίο μετέπειτα μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα γαλβανικό στοιχείο Daniell στους 25°C (**Εικόνα 3**). Το δυναμικό του κελιού Daniell στις πρότυπες συνθήκες είναι $E_{\text{cell}}=E^\circ$ [66]. Οι εξισώσεις Nernst προϋποθέτουν ότι οι αντιδράσεις είναι αναστρέψιμες, δηλαδή πρέπει να προχωρήσουν αρκετά γρήγορα και αμφίδρομα. Ως αποτέλεσμα, η συγκέντρωση των προϊόντων και των αντιδρώντων στην επιφάνεια διατηρείται κοντά στην τιμή ισορροπίας τους. Εάν ο ρυθμός αντίδρασης του ηλεκτροδίου είναι ασθενής προς οποιαδήποτε κατεύθυνση, είναι αδύνατο να αντιστραφούν οι αντιδράσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και η εξίσωση του Nernst δεν έχει ισχύ [71].

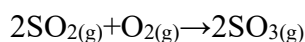
2.3 Βασικές αρχές κατάλυσης

Ο όρος «κατάλυση» χρησιμοποιήθηκε αρχικά το 1835 από τον Berzelius για να προσδιορίσει μια νέα οντότητα ικανή να προάγει την εξέλιξη μίας φυσιολογικά αργής χημικής αντίδρασης μέσω της «καταλυτικής επαφής» [32, 33]. Ο Berzelius συμπέρανε ότι ο καταλύτης προστίθεται στην αντίδραση για να επιταχύνει το ρυθμό της δίχως να προκαλείται κατανάλωσή του. Από τον 20° αιώνα η κατάλυση αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα της βιομηχανίας της χημείας. Στις μέρες μας παίζει

πολύ σημαντικό ρόλο καθώς μεγάλο μέρος των χημικών προϊόντων συντίθεται μέσω κατάλυσης [34]. Ο καταλύτης πρέπει να φέρει τα αντιδρώντα σε στενή επαφή με τις ενεργές θέσεις του για να επιτραπεί η εκδήλωση χημικών αντιδράσεων, να παρέχει κατάλληλο περιβάλλον-συνθήκες για επαρκή χρόνο και να επιτρέπει την «απελευθέρωση» των προϊόντων [68]. Οι χημικές αλλαγές περιλαμβάνουν τη διάσπαση δεσμών (και τις αναπόφευκτες ανακατανομές των ηλεκτρονίων που σχετίζονται με αυτό) και συμβαίνουν σε ατομικές αποστάσεις [42].

Σήμερα είναι γνωστό ότι ένας καταλύτης μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και την επιταχύνει, αλληλοεπιδρώντας και δεσμεύοντας το μόριο του αντιδρώντος, χωρίς να μεταβάλλει τη θερμοδυναμική της αντίδρασης [34]. Με άλλα λόγια, κανένας καταλύτης δεν μπορεί να υποστηρίξει μια θερμοδυναμικά αδύνατη αντίδραση [71]. Ο καταλύτης συμμετέχει στη διαδικασία χωρίς να καταναλώνεται και η ενεργότητά του παραμένει πρακτικά αμετάβλητη έπειτα από πολλούς κύκλους επαναλήψεων της αντίδρασης. Μπορεί να υποστεί σημαντικές δομικές αλλαγές (π.χ. αλλαγή κρυσταλλικής δομής ή μείωση της ειδικής επιφάνειας). Τουλάχιστον ένα από τα αντιδρώντα αλληλεπιδρά με τη στερεή καταλυτική επιφάνεια σε μια διεργασία που ονομάζεται προσρόφηση (adsorption). Επομένως, ακόμη και μικρές ποσότητες του είναι ικανές να αποδώσουν μεγάλες ποσότητες τελικού προϊόντος [63].

Η κινητική διευκολύνει την κατανόηση της μηχανικής μιας αντίδρασης, με την μέτρηση του αρχικού ρυθμού αντίδρασης R_0 σε μια ποικιλία αντιδρώντων. Σύμφωνα με την υπόθεση, το αντιδρών θεωρείται ότι λειτουργεί ως καταλύτης εάν διατηρεί την αρχική του μορφή καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης και το R_0 συνεχίζει να εξαρτάται από αυτό. Οι αντιδράσεις κατάλυσης διακρίνονται σε ομοιογενείς και ετερογενείς. Στην ομοιογενή κατάλυση, οι φάσεις καταλύτη και καταλυτικού συστήματος είναι ίδιες. Παράδειγμα τέτοιας αντίδρασης σε θάλαμο μολύβδου, με καταλύτη το NO είναι [71]:



Οι ομογενείς καταλύτες σχηματίζουν τυπικά ένα σύμπλοκο με ένα εκ των αντιδρώντων, το οποίο τελικά μετατρέπεται στο προϊόν αφού αλληλοεπιδράσει με τα άλλα αντιδρώντα [68]. Στην ετερογενή κατάλυση, οι φάσεις καταλύτη και καταλυτικού συστήματος διαφέρουν. Δεδομένου ότι η επιφανειακή κατάλυση λαμβάνει χώρα κυρίως μεταξύ μιας στερεής επιφάνειας και ενός αερίου, αναφέρεται συχνά ως επιφανειακή κατάλυση [71]. Παράδειγμα τέτοιας αντίδρασης είναι η μετατροπή της μεθανόλης σε βενζίνη με τη βοήθεια ενός όξινου ζεόλιθου [63]. Σημαντικά χαρακτηριστικά ενός ετερογενούς καταλύτη είναι η μορφολογία και η αντοχή στη σύνθλιψη [68]. Σε αντίθεση με την ομοιογενή, στην ετερογενή κατάλυση, εμπλέκονται πρόσθετα στάδια, τα οποία είναι [71]:

- προσρόφηση αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη
- χημική αντίδραση στην καταλυτική επιφάνεια
- εκρόφηση (desorption) προϊόντων από την επιφάνεια του καταλύτη

Ως ενέργεια ενεργοποίησης ορίζεται το ελάχιστο πόσο ενέργειας που απαιτείται ώστε να προχωρήσει μια χημική αντίδραση. Η ενέργεια ενεργοποίησης δίνεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$k = A * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

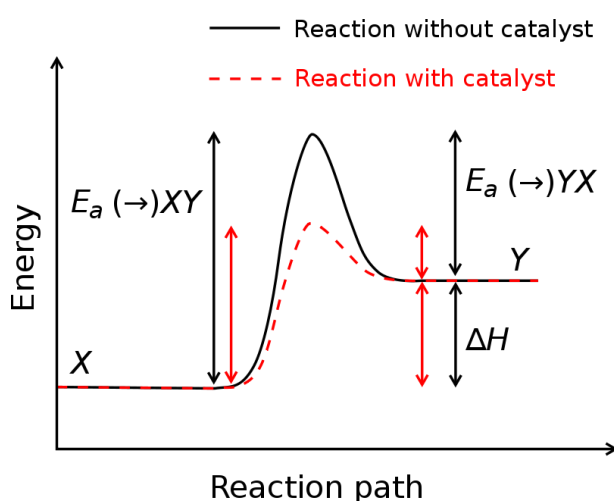
όπου:

k: σταθερά αναλογίας που εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία.

A: προεκθετικός παράγοντας συχνότητας που σχετίζεται με τις συνθήκες της αντίδρασης.

E_a : γραμμομοριακή ενέργεια ενεργοποίησης.

Η εξίσωση Arrhenius είναι μια μαθηματική έκφραση που περιγράφει την επίδραση της θερμοκρασίας στην σταθερά ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης.



Εικόνα 4: Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας, όπου συγκρίνεται η ενέργεια ενεργοποίησης μιας υποθετικής αντίδρασης παρουσία ή απουσία καταλύτη [2].

Στην **Εικόνα 4**, το διάγραμμα δυναμικής ενέργειας, απεικονίζει την επίδραση ενός καταλύτη σε μια υποθετική ενδόθερμη χημική αντίδραση $X \rightarrow Y$. Η παρουσία του καταλύτη ανοίγει μια διαφορετική οδό αντίδρασης (που φαίνεται σε κόκκινο) με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Το τελικό αποτέλεσμα και η συνολική θερμοχημεία δεν μεταβάλλονται, παρά μόνο η ταχύτητα της αντίδρασης [2]. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι υψηλή, καθώς οι θραύσεις των δεσμών που απαιτείται για τον μετασχηματισμό των αντιδρώντων σε τελικό προϊόν είναι ενεργειακά κοστοβόρες. Καθώς στην πορεία σχηματίζεται το προϊόν, η καμπύλη ενέργειας μειώνεται με το σχηματισμό νέων δεσμών. Μια τέτοια αντίδραση δεν μπορεί να καταλυθεί, για αυτό ένας καταλύτης μπορεί να παρέχει προσωρινούς ασθενείς δεσμούς που μειώνουν την ενέργεια της μεταβατικής κατάστασης. Μέσω του μηχανισμού αυτού προσφέρεται η απαιτούμενη ενέργεια για να σπάσουν οι παλιοί δεσμοί και να δημιουργηθούν νέοι [63].

Στην έρευνα της κατάλυσης, έχουν προκύψει κάποια προβλήματα με ένα από τα πιο σημαντικά, τη μετατροπή σε ένα στάδιο του μεθανίου σε ενώσεις C_2 , που ονομάζεται οξειδωτική σύζευξη. Όπως με τις περισσότερες από τις καταλυτικές αντιδράσεις μερικής οξείδωσης, έγινε

εμφανές ότι σημαντικός παράγοντας για την επίτευξη βιομηχανικά αποδεκτών αποδόσεων C_2 ήταν ο τύπος και η κατάσταση του οξυγόνου που χρησιμοποιήθηκε [187].

Συγκεκριμένα, σε πολυκρυσταλλικά φιλμ Ag που κατακάθονται YSZ (Yttria Stabilized Zirconia), για υψηλές αναλογίες CH_4 προς οξυγόνο, η ηλεκτροχημική παροχή O_2^- προκαλεί έως και 50 φορές μεγαλύτερη αύξηση στον ρυθμό κατανάλωσης CH_4 με ταυτόχρονη μείωση της εκλεκτικότητας C_2 υδρογονανθράκων. Αντιστρόφως, ηλεκτροχημική απομάκρυνση του O_2^- οδηγεί σε μείωση του ρυθμού κατανάλωσης CH_4 και αύξηση της εκλεκτικότητας του C_2 [188].

2.3.1 Καταλύτες και στάδια κατάλυσης

Ένας μεγάλος αριθμός μορίων που έχει παρατηρηθεί ότι εμφανίζουν καταλυτικές ιδιότητες ανήκουν στις ομάδες VIII και IB του περιοδικού πίνακα, που έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια d στοιβάδας. Αυτά τα μόρια έχουν την τάση να δημιουργούν σύμπλοκα μεταξύ τους. Ενδιαφέρουσα ιδιότητα των καταλυτικών υλικών είναι οι μικρές ενεργειακές διαφορές μεταξύ των τροχιακών σθένους [68].

Οι καταλυτικές διεργασίες διακρίνονται σε ομοιογενείς και ετερογενείς. Στην ετερογενή κατάλυση ο διαχωρισμός του καταλύτη γίνεται σχετικά εύκολα. Ένας ετερογενής καταλύτης έχει «ενεργές θέσεις», οι οποίες συνιστούν τα κέντρα αντίδρασης. Μόλις τα αντιδρώντα προσροφηθούν, το υπόστρωμα μετασχηματίζεται και το προϊόν εκροφάται, απελευθερώνοντας την επιφάνεια του καταλύτη προς εκτέλεση νέου κύκλου κατάλυσης. Η ομοιογενής κατάλυση έχει το εγγενές μειονέκτημα του δυσχαιρούς διαχωρισμού του προϊόντος από την καταλυτική επιφάνεια. Για τον λόγο αυτόν σημαντικό έργο πραγματοποιείται για την ανάπτυξη «ετερογενοποιημένων» ομοιογενών καταλυτών που εκμεταλλεύονται στερεά ως στηρίγματα για την αγκύρωση των ομοιογενών καταλυτών. Αυτό τεχνικά τους καθιστά ετερογενείς, ωστόσο διατηρούν τις λειτουργικές πτυχές ενός ομοιογενούς καταλύτη. Παράδειγμα τέτοιου ετερογενοποιημένου ομοιογενούς καταλύτη είναι το θειικό οξύ που υποστηρίζεται από πυρίτιο. Επιπλέον, συναντώνται κι άλλοι τύποι καταλυτικών διεργασιών, μεταξύ των οποίων η βιοκατάλυση (χρήση ενζύμων), φωτοκατάλυση (επιτάχυνση φωτοαντίδρασης) και ηλεκτροκατάλυση (επιτάχυνση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων) [68].

Οι καταλύτες, όπως προαναφέρθηκε, είναι ουσίες που επιταχύνουν μία αντίδραση, χωρίς όμως να καταναλώνονται και αποτελούνται από τον φορέα/υπόστρωμα, την ενεργό φάση και τους προωθητές ή ενισχυτές [34, 35]. Σε διεργασίες οξειδοαναγωγής, ως καταλύτες επιστρατεύονται συνήθως ευγενή μέταλλα (Ir, Pd, Pt) και οξείδια μετάλλων. Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων έχουν πολλά μειονεκτήματα, όπως ευαισθησία σε δηλητηρίαση αερίου, ζητήματα σταθερότητας, υψηλό κόστος και περιορισμένη εκλεκτικότητα. Η επιστημονική κοινότητα έχει εργαστεί σκληρά προκειμένου να κατασκευαστούν ηλεκτρόδια με οικονομικότερους καταλύτες (NPMCs / Nonprecious Metal Catalysts) που είναι εξίσου ή παραπλήσια αποτελεσματικοί σε αντιδράσεις OER, HER κ.λπ. [71]. Πρόσφατα εντοπίστηκαν πολυλειτουργικοί ηλεκτροκαταλύτες για OER, ORR και HER. Το Fe-N-C σε ORR αντιδράσεις κυψελών καυσίμου PEMFC αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη

εναλλακτική έναντι του Pt. Επιπλέον παρουσιάζει αξιοσημείωτα αυξημένη σταθερότητα σε όξινα περιβάλλοντα και απροσδόκητα υψηλές καταλυτική ενεργότητα σε αντιδράσεις OER (με υπέρταση 310mV σε αλκαλικό διάλυμα) και HER (με υπέρταση 60mV σε όξινα μέσα).. Τέτοιες ανακαλύψεις ανοίγουν νέους δρόμους για τη βελτίωση και την επέκταση των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων των NPMC σε ολόένα και περισσότερους τεχνολογικούς τομείς [75].

Ο φορέας/υπόστρωμα (π.χ. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) είναι αδρανές υλικό με μικροπορώδη δομή. Η ειδική επιφάνεια πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη για να μπορεί να πραγματοποιηθεί η διασπορά της ενεργούς φάσης. Η ειδική επιφάνεια ενός καταλύτη είναι μεγαλύτερη σε πορώδεις καταλύτες καθώς υπολογίζεται από τη συνολική επιφάνεια του καταλύτη ανά μονάδα βάρους του. Ωστόσο, το εάν το εσωτερικό ή μόνο το εξωτερικό επίπεδο είναι υπεύθυνο για την καταλυτική δραστηριότητα των πορωδών υλικών συχνά αμφισβητείται [63]. Ο φορέας στοχεύει στην αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας της ενεργούς φάσης, η οποία διασπείρεται με τη μορφή κρυσταλλιτών πάνω στην επιφάνεια του φορέα ώστε να επιτυγχάνεται αύξηση της ενεργούς επιφάνειας. Ένας ακόμα ρόλος του είναι η διατήρηση της ενεργούς φάσης στην διασπαρμένη μορφή κάτω από τις συνθήκες της αντίδρασης. Η ενεργός φάση συνίσταται από μεταλλικά στοιχεία όπως Pt, Ni, Cu και δημιουργεί τα ενεργά κέντρα όπου συντελείται η επιφανειακή αντίδραση [35].

Οι ενισχυτές είναι ηλεκτροθετικές ουσίες όπου με την προσθήκη τους στον καταλύτη σε ποσότητα περίπου 5-20% βελτιώνουν τις ιδιότητές του μέσω της επαφής και της αλληλεπίδρασης με την ενεργό φάση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται αρκετές φορές στους καταλύτες και συγκεκριμένα για την βελτίωση της απόδοσής τους, της σταθερότητάς τους και του χρόνου ζωής, με την τροποποίηση της δομής του καταλύτη και την ενίσχυση των καταλυτικών αντιδράσεων [34]. Επίσης, αυξάνουν τη διασπορά των ενεργών μεταλλικών ειδών και συμβάλουν στην αεριοποίηση του συσσωρευμένου εναποτιθέμενου άνθρακα. Έρευνες έχουν δείξει πως οι καταλύτες χωρίς ενισχυτή έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής συγκριτικά με καταλύτες παρουσία ενισχυτή. Ως ενισχυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν αλκαλικά μέταλλα και σπάνιες γαίες όπως οι La^{3+} , Sm^{3+} και Pr^{3+} [34, 36, 37]. Με διαφορετικό τρόπο δρουν οι παρεμποδιστές, οι οποίοι αν προστεθούν σε ένα σύστημα μειώνουν την ενεργότητα, την διάρκεια ζωής και την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου επιθυμούμε την ελάττωση κάποιων από τους παραπάνω παράγοντες και για να αποφευχθούν ανεπιθύμητες αντιδράσεις που μπορεί να προκληθούν παραπλεύρως [34].

Τα στάδια της κατάλυσης είναι τουλάχιστον τέσσερα και είναι αυτά που συγκροτούν τον καταλυτικό κύκλο. Αρχικά τα αντιδρώντα με τους καταλύτες δημιουργούν ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα. Στο επόμενο βήμα απελευθερώνεται ο καταλύτης λόγω της διάσπασης τους. Έπειτα, δημιουργείται ένα άλλο ασταθές ενδιάμεσο προϊόν. Με αυτόν τον τρόπο ένας καταλύτης αντιδράει με πολλές ενώσεις. Στο πρώτο βήμα, με την προσρόφηση του αντιδρώντος στην επιφάνεια του καταλύτη, οι δεσμοί διασπώνται και δημιουργούνται καινούργιοι με τις ενεργές θέσεις του καταλύτη.

Στην πορεία πραγματοποιείται η ενεργοποίηση του προσροφημένου αντιδραστηρίου. Στη συνέχεια προκαλείται η αντίδραση του προσροφούμενου αντιδραστηρίου και η διαδικασία ολοκληρώνεται με την εκρόφιση δηλαδή την διάχυση του προϊόντος στην υγρή ή αέρια φάση [30].

Οι καταλυτικές αντιδράσεις της συνολικής αέριας ή υγρής φάσης και της μορφής: $A + B \rightarrow AB$, μπορούν να επιταχύνουν τον ρυθμό τους με την προσθήκη ορισμένων ομοιογενών ή ετερογενών καταλυτών. Αν C είναι το συστατικό αυτής της προσθήκης, τότε η αντίδραση διαμορφώνεται ως εξής [43]:



Με τα δύο αυτά στάδια να είναι πιο γρήγορα από τον ρυθμό της αντίδρασης $A + B \rightarrow AB$.

Ο νόμος του ρυθμού αντίδρασης κατά τον Arrhenius, αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα της εμφάνισης πιο συγκεκριμένων εννοιών της κατάλυσης. Σύμφωνα με αυτόν:

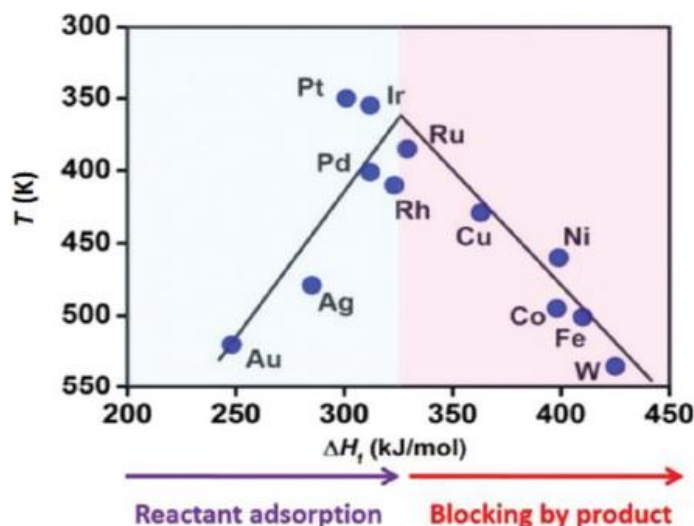
$$r = \Pi\{\text{συγκέντρωση αντιδρώντων}\} e^{\frac{-E}{RT}}$$

όπου, r είναι η ταχύτητα, $\Pi\{\text{συγκέντρωση αντιδρώντων}\}$ το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων για όλα τα μόρια των αντιδραστηρίων που εμφανίζονται στο πιο αργό βήμα και E είναι η Ενέργεια Ενεργοποίησης, δηλαδή η απαιτούμενη ενέργεια για την δημιουργία των μοριακών δεσμών για την βέλτιστη περίπτωση της αντίδρασης, R είναι η σταθερά του αερίου και T είναι η θερμοκρασία [43].

2.3.2 Η αρχή του Sabatier

Η αρχή Sabatier εισήχθη από τον Γάλλο χημικό Paul Sabatier και είναι μια ποιοτική εκτίμηση της απόδοσης ετερογενών καταλυτών. Η αρχή δηλώνει ότι για να έχουμε υψηλή καταλυτική δράση, η αλληλεπίδραση μεταξύ αντιδρώντων και καταλυτών δεν πρέπει να είναι ούτε πολύ ισχυρή ούτε πολύ ασθενής. Στην περίπτωση που η αλληλεπίδραση είναι πολύ ασθενής, τότε δεν θα υπάρξει αντίδραση στην επιφάνεια καθώς θα είναι δύσκολο ο καταλύτης να δεσμεύσει τα αντιδρώντα (χαμηλή συγγένεια δέσμευσης). Αντίθετα, εάν η αλληλεπίδραση είναι πολύ ισχυρή, τότε τα αντιδρώντα, ενδιάμεσα προϊόντα ή και τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης είναι δύσκολο να εκροφηθούν από την επιφάνεια του καταλύτη (υψηλή συγγένεια δέσμευσης), γεγονός που μειώνει επίσης την απόδοση.

Η απεικόνιση μιας χημικής αντίδρασης συναρτήσει π.χ. της θερμότητας σχηματισμού (ΔH_f) ενός χημικού αντιδραστηρίου στον καταλύτη μπορεί να επεξηγήσει αυτήν την αρχή. Τέτοια διαγράμματα έχουν σχήμα ανεστραμμένης παραβολής ή τριγώνου και μοιάζει με ηφαίστειο (volcano plots) και εισήχθησαν από τον Balandin. Παρόμοια τρισδιάστατα γραφήματα μπορούν να κατασκευαστούν με δύο ξεχωριστές ιδιότητες, όπως οι ΔH_f των αντιδρώντων σε 2 διαφορετικές αντιδράσεις.



Εικόνα 5: Volcano plot (γραφική παράσταση «ηφαιστείου») μυρμηκικού οξέος παρουσία μετάλλων μετάπτωσης σε ρόλο καταλύτη [71].

Το διάγραμμα στην **Εικόνα 5** απεικονίζει τη διάσπαση του μυρμηκικού οξέος παρουσία διαφορετικών καταλυτών μετάλλων μετάπτωσης. Η μεταβολή της θερμότητας σύνθεσης (ΔH_f) του μεταλλικού μυρμηκικού άλατος ορίζεται ως άξονας x και οι τιμές της θερμοκρασίας που φτάνει η χημική αντίδραση, αναπαρίστανται αντίστροφα στον άξονα y, προκειμένου να απεικονιστεί το σχήμα του ηφαιστείου/τριγώνου. Στην περίπτωση που το ΔH_f είναι χαμηλό, ο ρυθμός προσρόφησης είναι αργός, επομένως και η χημική αντίδραση είναι αργή [71].

2.3.3 Δραστικότητα, σταθερότητα και εκλεκτικότητα

Η δραστικότητα, η σταθερότητα, η προσβασιμότητα και η εκλεκτικότητα είναι βασικά χαρακτηριστικά των καταλυτών. Σχετίζονται άμεσα με την απόδοσή τους και αναφέρονται στην εύνοια ενός καταλύτη να σχηματίσει προϊόν [68].

Δραστικότητα

Η δραστικότητα σχετίζεται με την ταχύτητα της αντίδρασης και τη δυνατότητα της επιτάχυνσής της μέσω του καταλύτη. Η δραστικότητα του καταλύτη καθορίζεται από την χημική απορρόφηση (absorption). Επιπλέον, η συχνότητα με την οποία πραγματοποιούνται οι διαμοριακές συγκρούσεις, άρα και επαφή των αντιδρώντων με τον καταλύτη, εξαρτάται από την κινητικότητα των μορίων (μακροσκοπικά τη θερμοκρασία). Έτσι έχει παρατηρηθεί ότι η δραστικότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας [68]. Ο ρυθμός μετατροπής ενός αντιδρώντος κατέχει σημαντικό ρόλο για τη δραστικότητα και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$r = \frac{1}{v_i N} \frac{dn_i}{dt}$$

Όπου:

n_i : Αριθμός των moles

t: Χρόνος

N: Όγκος, Βάρος ή Επιφάνεια του καταλύτη

v_i : Στοιχειομετρικός Συντελεστής του αντιδρώντος

Ο στοιχειομετρικός συντελεστής είναι μεγαλύτερος του μηδενός (>0) όταν το I αναφέρεται σε προϊόντα και μικρότερος του μηδενός (<0) όταν αναφέρεται σε αντιδρώντα [30].

Εκλεκτικότητα

Η εκλεκτικότητα είναι η ικανότητα ενός καταλύτη να κατευθύνει μια αντίδραση για την παραγωγή ενός προϊόντος όταν πολλαπλές αντιδράσεις είναι θερμοδυναμικά εφικτές για το σχηματισμό διαφορετικών προϊόντων [38, 39]. Σε τέτοιες περιπτώσεις, ένας κατάλληλος καταλύτης χειρίζεται τους ρυθμούς αντίδρασης με τέτοιο τρόπο ώστε να αυξάνεται η εκλεκτικότητα προς ένα επιθυμητό προϊόν [68]. Η εκλεκτικότητα μπορεί να οριστεί ως εξής [68]:

- Χημιοεκλεκτικότητα: Όταν ένας καταλύτης ευνοεί την αντίδραση με ένα υπόστρωμα σε ένα μείγμα αντίδρασης έναντι ενός άλλου.
- Τοποεκλεκτικότητα: Όταν ένας καταλύτης ευνοεί τη σύνθεση ενός προϊόντος με βάση τη θέση που αποκτά στο υπόστρωμα.
- Διαστερεοεκλεκτικότητα: Όταν ένας καταλύτης κατευθύνει ένα υπόστρωμα ευνοώντας επιλεκτικά το σχηματισμό ενός στερεομερούς έναντι ενός άλλου εάν ένα υπόστρωμα έχει στερεογονικά κέντρα.
- Εναντιοεκλεκτικότητα: Όταν ένας καταλύτης ευνοεί τη σύνθεση ενός εναντιομερούς προϊόντος έναντι ενός άλλου.

Η εκλεκτικότητα επηρεάζεται από παραμέτρους όπως ο τύπος και οι συνθήκες της αντίδρασης. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η επιρροή τους στη χημική και θερμική σταθερότητα του καταλύτη στα ενδιάμεσα προϊόντα των αντιδράσεων και στην κινητικότητα της επιφάνειας. Οι παράμετροι που επηρεάζουν σε μοριακό επίπεδο την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης είναι η δομή της επιφάνειας, η κινητικότητα της απορρόφησης, τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης, η σύνθεση της επιφάνειας, η μεταφορά φορτίου κατά την κατάλυση και η κατάσταση οξείδωσης της κατάλυσης.

Όταν έχουμε μια αντίδραση κατά την οποία παράγεται ένα προϊόν B από ένα προϊόν A δηλαδή μια αντίδραση της μορφής $A \rightarrow B$, ισχύει η παρακάτω εξίσωση:

$$Y_B = \frac{C_B}{C_{A0}} \quad (12)$$

C_{A0} : Αρχική συγκέντρωση του A

C_B : Συγκέντρωση του B

Επίσης, η εκλεκτικότητα επηρεάζεται και από την απόδοση, η οποία αποδίδεται στην παρακάτω σχέση:

$$S_B = \frac{C_B}{C_{A0} - C_A} \quad (13)$$

με C_A : Συγκέντρωση του A μετά την αντίδραση [30].

Έχει παρατηρηθεί ότι η καταλυτική δραστηριότητα και η εκλεκτικότητα των μεταλλικών καταλυτών μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά και με αναστρέψιμο τρόπο. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την ηλεκτροχημική παροχή ανιόντων οξυγόνου σε καταλυτικές επιφάνειες μέσω πολωμένων κυψελών στερεών ηλεκτρολυτών. Τα ανιόντα οξυγόνου, τα οποία αναγκάζονται ηλεκτροχημικά να προσροφηθούν στην επιφάνεια του καταλύτη, αλλάζουν τη λειτουργία του καταλύτη με προβλέψιμο τρόπο και αυτό έχει ως αποτέλεσμα αυξήσεις του ρυθμού αντίδρασης της τάξης του 1500% [177].

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της πλατίνας, η καταλυτική δραστηριότητα και η εκλεκτικότητα μπορεί να μεταβληθεί δραματικά και αναστρέψιμα με τη διασύνδεση του μετάλλου με έναν στερεό ηλεκτρολύτη που τροφοδοτεί ιόντα στην επιφάνεια του καταλύτη υπό την επίδραση ενός εξωτερικού δυναμικού [186].

Σταθερότητα

Πρόκειται για άλλη μια παράμετρο σχετική με την κατάλυση. Για παράδειγμα στην νανοκατάλυση η σταθερότητα των σωματιδίων κατά το τέλος της διαδικασίας κατέχει σημαντικό ρόλο. Χρησιμοποιούνται σταθεροποιητές διάφορων ειδών αναλόγως με την κάθε περίπτωση που μπορεί να διαφέρει, όπως συμπολυμερή και πολυμερή [40].

Έχει παρατηρηθεί ότι περισσότεροι κύκλοι εργασιών συνεπάγονται μεγαλύτερη σταθερότητα για τον καταλύτη. Σε θεωρητικό επίπεδο ένας καταλύτης θα μπορούσε να διαρκέσει για πάντα, αλλά πρακτικά μπορούν να έχουν χρόνο ζωής μερικών δευτερολέπτων μέχρι και 10 έτη [41]. Ο αριθμός κύκλου εργασιών κάθε καταλύτη αναφέρεται στον αριθμό των κύκλων ενός καταλύτη μέχρι να απενεργοποιηθεί και να είναι αδύνατον να καταλύσει (TOF / Turnover Frequency) και προσδιορίζεται από την εξής εξίσωση:

$$TOF = \frac{\text{πλήθος αντιδρώντων που γίνονται προϊόντα}}{\text{χρόνος αντίδρασης} \times \text{πλήθος ενεργών θέσεων}}$$

Το TON (turnover number) ορίζεται ως μέτρο της χωρητικότητας του καταλύτη για την επιτάχυνση της αντίδρασης και υπολογίζεται ως εξής:

$$TON = TOF \times \text{διάρκεια ζωής καταλύτη}$$

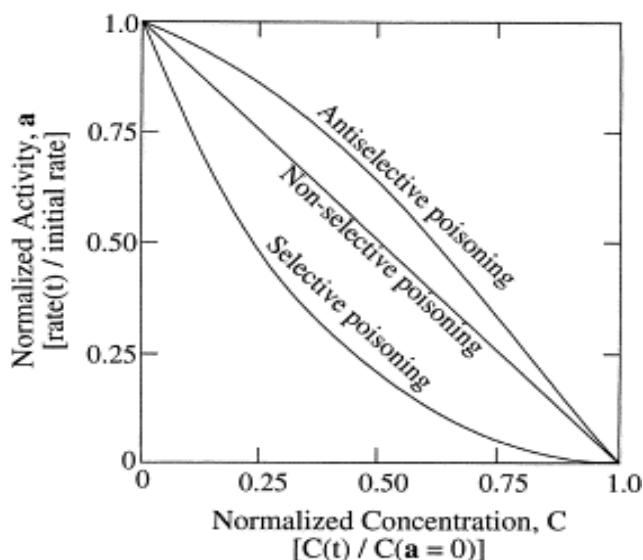
Σε βιομηχανικές εφαρμογές, για παράδειγμα, το TON κυμαίνεται μεταξύ 10^6 και 10^7 .

2.3.4 Απενεργοποίηση καταλύτη

Η απενεργοποίηση ενός καταλύτη οφείλεται σε φυσικούς και χημικούς παράγοντες, με συνηθέστερες αιτίες στην ετερογενή κατάλυση να συνιστούν τη δηλητηρίαση (poisoning), την οπτανθρακοποίηση (coking) και την πυροσυσσωμάτωση (sintering) [30].

Η δηλητηρίαση είναι χημική απορρόφηση αντιδρώντων, προϊόντων ή ακαθαρσιών σε διαθέσιμες θέσεις για κατάλυση. Επομένως η σημασία της είναι λειτουργική. Η πιθανότητα ενός

είδους να έχει δράση ως δηλητήριο εξαρτάται από την ισχύ προσρόφησής του σε σχέση με τα άλλα είδη που ανταγωνίζονται για καταλυτικές θέσεις. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό του οξυγόνου το οποίο έχει τη δυνατότητα να είναι αντιδραστήριο στη μερική οξείδωση του αιθυλενίου με έναν καταλύτη αργύρου και ένα δηλητήριο στην υδρογόνωση του αιθυλενίου στο νικέλιο. Εκτός από το φυσικό μπλοκάρισμα των θέσεων προσρόφησης, τα προσροφημένα δηλητήρια είναι πιθανό να έχουν ως αποτέλεσμα αλλαγές στην ηλεκτρονική ή γεωμετρική δομή μιας επιφάνειας. Το είδος της μπορεί είναι ένα από τα παρακάτω, εκλεκτική, αντι-εκλεκτική και η μη εκλεκτική. Η εκλεκτική χαρακτηρίζεται από προσρόφηση στα πιο ενεργά σημεία και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Στην αντι-εκλεκτική παρατηρείται πρωτίστως η απόκλιση των λιγότερο δραστικών σημείων. Μη εκλεκτική μπορεί να χαρακτηριστεί στην περίπτωση που η απώλεια δραστηριότητας είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας. Στο παρακάτω διάγραμμα (**Εικόνα 6**) απεικονίζεται ένα τυπικό παράδειγμα συμπεριφοράς μιας αντίδρασης ανάλογα με το είδος της εκλεκτικότητας [41].



Εικόνα 6: Τυπική συμπεριφορά χημικής αντίδρασης ανάλογα με το είδος της εκλεκτικότητας [81].

Η οπτανθρακοποίηση (coking), δηλαδή η συσσώρευση ακατέργαστου οπτάνθρακα (coke) ή κοκ, πραγματοποιείται με αντιδράσεις και διαδικασίες που περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες. Ως αποτέλεσμα σχηματίζονται πολλά είδη ανθρακικών υπολειμμάτων (οπτάνθρακας) που ποικίλουν στη σύνθεση και στον τρόπο που αντιδρούν με οξυγόνο και υδρογόνο και εμφανίζονται είτε καλύπτοντας την επιφάνεια των ενεργών περιοχών είτε φράζοντας τους πόρους της επιφάνειας [30, 41].

Η πυροσυσσώματωση είναι ένα φυσικό ή/και θερμικό φαινόμενο που προκαλείται δομική μεταβολή του καταλύτη, λόγω αύξησης της θερμοκρασίας. Ανάλογα με το είδος του καταλύτη, αυτό μπορεί να οδηγήσει είτε σε μερική είτε σε πλήρη κατάρρευση της δομής του εσωτερικού πόρου και σε αντίστοιχη μείωση του λόγου επιφάνειας προς όγκο. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια ενεργών θέσεων, ως αποτέλεσμα συσσώματωσης των καταναμεμένων μετάλλων ή κρυσταλλιτών. Γενικά, αυτού του είδους η απενεργοποίηση συμβαίνει συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 500°C [30].

2.4 Βασικές αρχές ηλεκτροκατάλυσης

Η ηλεκτροκατάλυση είναι μια επέκταση της κατάλυσης. Όπως προαναφέρθηκε η κατάλυση αναφέρεται στον τομέα της χημείας που αφορά την αύξηση του ρυθμού των χημικών αντιδράσεων που δίνουν προτιμώμενα προϊόντα από ουσίες (καταλύτες) οι οποίες παραμένουν δομικά και χημικά αμετάβλητες. Κατ' επέκταση η ηλεκτροκατάλυση μπορεί να οριστεί ως η μελέτη καταλυτικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν αντιδρώντα και προϊόντα που μεταφέρουν ηλεκτρόνια μέσω διεπαφής τους με τον ηλεκτροκαταλύτη. Για ένα αποτελεσματικό σύστημα ηλεκτροκατάλυσης απαιτούνται κατάλληλα ιονικά αγωγία διαλύματα και ηλεκτρικά αγωγία καταλυτικά υλικά. Σε αντιδράσεις ηλεκτροκατάλυσης εμπλέκεται μία περαιτέρω μεταβλητή που επηρεάζει τον ρυθμό αντίδρασης, το δυναμικό ηλεκτροδίου. Ο όρος ηλεκτροκατάλυση, σύμφωνα με τον Frumkin, φαίνεται να εμφανίζεται πρώτη φορά στην μεταξύ 1934-36, σε άρθρα των Kobosev και Monblanowa. Ωστόσο, σύμφωνα με την αγγλική επιστημονική η χρήση του όρου κάνει την αρχική της εμφάνιση στην εργασία του Grubb το έτος 1963 [42]. Σχετικά με τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα, διακρίνονται οι εξής [70]:

1. Ηλεκτρολυτικές διεργασίες: χημικές αλλαγές που προκαλούνται από την κίνηση ηλεκτρικού ρεύματος. Οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής απαιτούν εισροή ενέργειας και έχουν μια κάθοδο αρνητικά και μια άνοδο θετικά φορτισμένη. Ένα ηλεκτρολυτικό στοιχείο είναι μια κινητήρια συσκευή.
2. Γαλβανικές (βολταϊκές) διεργασίες: παράγουν ηλεκτρική ενέργεια μέσω χημικών διεργασιών. Υφίστανται αυθόρμητες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και τα ανοδικά-καθοδικά στοιχεία τους είναι αρνητικά φορτισμένα. Ένα γαλβανικό στοιχείο παράγει ενέργεια.

Το όριο Carnot είναι ένας όρος που αναφέρεται στον περιορισμό της μέγιστης απόδοσης για τις θερμικές διεργασίες, ωστόσο αποφεύγεται όταν αναφερόμαστε στην απευθείας αλληλομετατροπή χημικής και ηλεκτρικής ενέργειας [71].

Η αρχή του Sabatier ισχύει και για την ηλεκτροκατάλυση, αν και ευνοείται το (όχι υπερβολικό) πλεόνασμα προσρόφησης [69]. Ανάλογα τη φύση του μοριακού καταλύτη και την επιδιωκόμενη καταλυτική εφαρμογή του, πρέπει να επιλεγθούν κατάλληλα ο διαλύτης, ο ηλεκτρολύτης και οι ατμοσφαιρικές συνθήκες για να δημιουργηθεί ένα περιβάλλον όπου παρατηρείται μόνο η απόκριση Faradaic συμπλόκου-καταλύτη [70].

2.5 Ηλεκτροκαταλύτες

Οι ηλεκτροκαταλύτες είναι καταλύτες που ανήκουν σε μια συγκεκριμένη κατηγορία καταλυτών και συναντώνται σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, συνιστώντας υλικό των ηλεκτροδίων. Αλληλεπιδρά με τα υπόλοιπα υλικά κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης που υπακούει στο νόμο του Faraday και επιταχύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ηλεκτροδίων-υποστρώματος [70]. Όντας καταλύτες παραμένουν χημικά αναλλοίωτοι. Ένας καλός ηλεκτροκαταλύτης πρέπει να παρουσιάζει

υψηλή πυκνότητα ρεύματος σε χαμηλή υπέρταση. Στην ηλεκτροχημεία, υπέρταση (overpotential) ονομάζεται η διαφορά δυναμικού μεταξύ του θερμοδυναμικά καθορισμένου δυναμικού αναγωγής μιας ημιαντίδρασης και του δυναμικού στο οποίο παρατηρείται πειραματικά η οξειδοαναγωγή [69].

Δεδομένου ότι οι αντιδράσεις ηλεκτροδίων είναι ετερογενείς, οι ηλεκτροκαταλύτες συνήθως είναι ετερογενείς (π.χ. επιπλατινωμένα ηλεκτρόδια). Αυτό σημαίνει πως οι αντιδράσεις καταλύονται στις επιφάνειές τους, μεσολαβούμενες από τα προαναφερθέντα στάδια απορρόφησης/εκρόφησης. Από την άλλη ένας ομοιογενής ηλεκτροκαταλύτης επιτρέπει τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ενός ηλεκτροδίου και των αντιδρώντων και παράγει μια χημική αντίδραση που χαρακτηρίζεται από ημιαντίδραση. Προκειμένου να συγκριθεί η καταλυτική δραστηριότητα διαφορετικών υλικών ηλεκτροδίων, μπορεί να γίνει σύγκριση της πυκνότητας ρεύματος σε σταθερή υπέρταση ή να μετρηθεί η υπέρταση σε σταθερή πυκνότητα ρεύματος [69, 71]. Ως εκ τούτου, χρονοεξαρτώμενες τεχνικές βολταμετρίας όπως π.χ. LSV (Linear Sweep Voltammetry) είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για τη μελέτη της θερμοδυναμικής και της κινητικής που εμπλέκονται σε τέτοια μηχανιστικά μονοπάτια [70]. Χαρακτηριστικά ενός αποτελεσματικού ηλεκτροκαταλύτη είναι [71]:

- **Υψηλή δραστηριότητα:** Εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ηλεκτροκαταλύτη και την αλληλεπίδραση ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Πρέπει να μειώσει αποτελεσματικά τα ενεργειακά εμπόδια της ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης και να αυξήσει τον ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων σε κάθε ημιαντίδραση.
- **Μεγάλη διεπιφάνεια επαφής:** Μπορεί να επιτευχθεί με τη δόμηση αγωγίμων υποστρωμάτων σε νανοκλίμακα.
- **Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα:** Ικανότητα να άγει τη μεταφορά ηλεκτρονίων.
- **Σταθερότητα και αντοχή:** Για παράδειγμα, στη διαδικασία ORR, καταλύτες με βάση το Pt έχουν χαμηλή ανοχή σε παραπροϊόντα όπως η CH_4/CO , με αποτέλεσμα την περιορισμένη διάρκεια ζωής των συσκευών.

Η ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών με υψηλή δραστηριότητα και μακροπρόθεσμη σταθερότητα έναντι της αντίδρασης μείωσης του οξυγόνου (ORR) σε όξινα μέσα εξακολουθεί να είναι ένα σημαντικό ζήτημα. Ωστόσο, οι περισσότεροι από τους καταλύτες μη πολύτιμων μετάλλων (NPMCs) για ORR παρουσιάζουν πολύ καλή απόδοση σε βασικά μέσα. Οι Wang et al. σε εργασία τους έχουν αναφέρει ένα πρόσφατα σχεδιασμένο πυρήνα-κέλυφος από γραφίτη άνθρακα FeOx , με νανοσωματίδια εμφυτευμένα σε μήτρα άνθρακα με πρόσμιξη N, με διατεταγμένη και μεσοπορώδη δομή ($\text{FeOx}@ \text{GCNOMC}$), η οποία α) παρουσιάζει καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική δράση σε όξινα μέσα. b) ακολουθεί μια διαδικασία ORR τεσσάρων ηλεκτρονίων και c) παρουσιάζει ανώτερη σταθερότητα και αδράνεια στη μεθανόλη σε σύγκριση με το εμπορικό Pt/C (20 wt %). Αυτά τα χαρακτηριστικά αποδίδονται κυρίως στα εξής σημεία: Πρώτον, η διατεταγμένη μεσοπορώδης μήτρα άνθρακα θα μπορούσε να είναι ευνοϊκή για την ταχεία μεταφορά και την

έκθεση σε ενεργές τοποθεσίες, αλλά και για τον περιορισμό του μεγέθους των ενσωματωμένων νανοσωματιδίων και την αποφυγή της συσσωμάτωσης και δεύτερον, η υψηλή περιεκτικότητα ενεργών τοποθεσιών "Fe-N" και η δομή του πυρήνα-κελύφους των ενσωματωμένων νανοσωματιδίων (FeOx@GC) μπορεί να συμβάλει στην αποφυγή της διάβρωσης των σκληρών συνθηκών και να εξασφαλίσει τη μακροπρόθεσμη ανθεκτικότητα. Διαπιστώθηκε ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση, που παρασκευάστηκε FeOx@GC-NOMC, σημείωσε μία από τις καλύτερες επιδόσεις H₂-O₂ PEMFC μονού κελιού, μεταξύ όλων των NPMC που είχαν δοκιμαστεί και αναφερθεί τη δεδομένη στιγμή, επίσης παρατηρήθηκε μακροπρόθεσμη αντοχή. Αναλυτικότερα, σε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος περίπου 1V, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος έφτασε μέχρι 350W*g⁻¹ (1050mW*cm⁻² με βάση την ενεργή περιοχή). Ακόμα, παρατηρήθηκε μια ελαφρά μείωση του ρεύματος μετά από χρονοαμπερομετρική δοκιμή 120 ωρών. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν το FeOx@GC-NOMC μια πολλά υποσχόμενη πιθανή εναλλακτική λύση του Pt/C για ηλεκτροκατάλυση ORR σε πρακτικές εφαρμογές κυψελών καυσίμου [174].

Τα βορίδια μετάλλων μεταπτώσεως φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενοι ηλεκτροκαταλύτες για τη διάσπαση του νερού λόγω της μεταλλικής αγωγιμότητας και της καλής αντοχής τους. Ωστόσο, τα μέχρι στιγμής αναφερόμενα μονομεταλλικά και μη κρυσταλλικά πολυμεταλλικά βορίδια εμφανίζουν μόνο γενική και μονολειτουργική καταλυτική δραστηριότητα [183].

Τα ημιαγώγιμα υλικά θεωρούνται εξαιρετικοί ηλεκτροκαταλύτες για ηλεκτροχημική διάσπαση νερού. Παρόλα αυτά, μέχρι στιγμής υπάρχει έλλειψη σχετικού σχεδιασμού και κατανόησης των ημιαγώγιμων σύνθετων ηλεκτροδίων [190].

Από έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί το 2017 [194], προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο άνθρακας εμφανίζει ανώτερη καταλυτική δράση για την ORR και αξιοσημείωτη αναισθησία προς το θειικό και το φωσφορικό, σε σύγκριση με το αντίστοιχο Pt. Ο άνθρακας έχει θεωρηθεί πολλά υποσχόμενος εναλλακτικός καταλύτης. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό κόστος και στις ιδιότητές του. Η ηλεκτροκαταλυτική του δράση καθορίζεται από τη χημική φύση και από την πυκνότητα των ενεργών θέσεων [198].

Έχει αποδειχθεί ότι οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το Pd έχουν καλύτερη δραστηριότητα από εκείνους που βασίζονται σε Pt, όταν βρίσκονται σε αλκαλικό περιβάλλον. Αυτό οφείλεται στην ταχύτερη κινητική της ηλεκτροοξειδωσης διαφόρων αλκοολών. Επιπλέον, η χρήση παλλαδίου μειώνει το κόστος μιας κυψέλης καυσίμου, σε σύγκριση με τη χρήση πλατίνας [209].

2.6 Ηλεκτροχημικές Συσκευές Μετατροπής και Αποθήκευσης Ενέργειας

2.6.1 Εισαγωγή στις ηλεκτροχημικές συσκευές μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας

Οι ηλεκτροχημικές συσκευές είναι συστήματα που είτε χρησιμοποιούν ηλεκτρική ενέργεια για να προκαλέσουν χημικές αντιδράσεις είτε μέσω χημικών αντιδράσεων παράγουν ηλεκτρική ενέργεια γενικής χρήσης και διαδραματίζουν καίριο ρόλο σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών τομέων [30, 44]. Ο τομέας αυτός εξετάζεται ως πιο βιώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας

[45], με νέες τεχνολογίες που επιτρέπουν την ανάπτυξη και βελτίωση υποδομών σχετικά με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, διαχείρισης, διατήρησης και αποθήκευσης ενέργειας· περιορισμού ρύπανσης και αερίων του θερμοκηπίου. Χαρακτηρίζονται από υψηλότερη απόδοση και χαμηλότερη παραγωγή ρύπων συγκριτικά με τις συμβατικές μηχανές καύσης [30, 44]. Συγκεκριμένα, η απόδοση μιας ηλεκτροχημικής συσκευής όπως μια κυψέλη καυσίμου ή μια μπαταρία – ειδικά εάν «συλληφθεί» και η θερμική ενέργεια – μπορεί να φτάσει έως και 80%. Από την άλλη, η απόδοση ενός κινητήρα εσωτερικής καύσης φτάνει περίπου μέχρι το 25% [30].

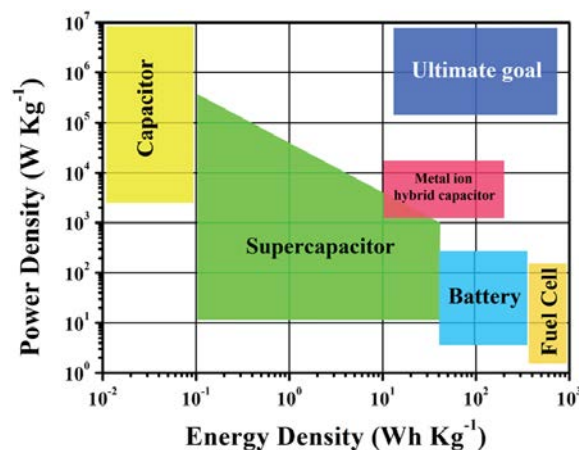
Παραδείγματα τέτοιων συσκευών είναι οι μπαταρίες, οι κυψέλες καυσίμων, οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες και οι υπερπυκνωτές. Και στις τρεις περιπτώσεις οι διαδικασίες παροχής ενέργειας λαμβάνουν χώρα στο όριο διεπαφής ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη και η μεταφορά ηλεκτρονίων και ιόντων διαχωρίζεται. Επίσης, όλα αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια που εφάπτονται με ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη. Παρόλα αυτά υπάρχουν πολλές στοιχειώδεις διαφορές μεταξύ τους. Για παράδειγμα (όπως θα αναφερθεί και παρακάτω) οι θέσεις αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας ανάμεσα στις μπαταρίες και τις κυψέλες καυσίμων διαφέρουν σημαντικά [45].

Η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική μέσω της διαδικασίας Faradaic, όπου ηλεκτρόνια μεταφέρονται κατά μήκος της διεπαφής μετάλλου-διαλύματος και προκύπτει η εξής γενικευμένη εξίσωση:



Σε οποιαδήποτε διεργασία οξειδοαναγωγής, η οξείδωση περιλαμβάνει την απώλεια ηλεκτρονίων και η αναγωγή την αύξηση του αριθμού των ηλεκτρονίων. Το συνολικό φορτίο (άρα και πλήθος ηλεκτρονίων) σε οποιοδήποτε οξειδοαναγωγικό σύστημα δεν μεταβάλλεται. Τόσο στις μπαταρίες όσο και στις κυψέλες καυσίμου, η χημική ενέργεια μεταπίπτει σε ηλεκτρική μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής στην άνοδο (αρνητικότερο ηλεκτρόδιο) και την κάθοδο (θετικότερο ηλεκτρόδιο).

Για να συγκριθούν οι δυνατότητες ισχύος και ενέργειας των παραπάνω συστημάτων, έχει αναπτυχθεί μια αναπαράσταση γνωστή ως διάγραμμα Ragone (**Εικόνα 7**) [57].



Εικόνα 7: Αναπαράσταση των ηλεκτροχημικών συσκευών παραγωγής-αποθήκευσης ενέργειας σε διάγραμμα Ragone. Ο όρος «ειδική ενέργεια» (Wh/kg) χρησιμοποιείται για σύγκριση του ενεργειακού περιεχομένου ενός συστήματος, ενώ η ικανότητα ρυθμού εκφράζεται ως «ειδική ισχύς» (W/kg) [58].

Με μια πρώτη ματιά αποκαλύπτεται ότι οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να θεωρηθούν συστήματα υψηλής ενέργειας, ενώ οι υπερπυκνωτές συστήματα υψηλής ισχύος. Οι μπαταρίες έχουν ενδιάμεσα χαρακτηριστικά.

2.6.2 Υπερπυκνωτές (Supercapacitors/Ultracapacitors)

Οι υπερπυκνωτές είναι ηλεκτροχημικές συσκευές που αποθηκεύουν ενέργεια προερχόμενη από διαχωρισμό φορτίου. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις μπαταρίες και τις κυψέλες καυσίμων στις οποίες η ενέργεια παρέχεται μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Συνεπώς, η χρήση των όρων «άνοδος» και «κάθοδος» δεν είναι ακριβής, αλλά χρησιμοποιείται συμβατικά και αναφέρεται στο αντίθετο φορτίο των δύο οπλισμών [30, 45]. Αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια που είναι κοντά το ένα στο άλλο, τον ηλεκτρολύτη και έναν διαχωριστή που επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων. Υλικά όπως μικτά οξείδια μετάλλων και αγωγικά πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί ως «ηλεκτρόδια» υπερπυκνωτών [30]. Η ιδέα πίσω από τη λειτουργία τους είναι η αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας σε ηλεκτρικό διπλό στρώμα (electrical double layer / EDL) που σχηματίζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων-ηλεκτρολύτη και δημιουργεί ηλεκτρική πόλωση. Σύμφωνα με το μοντέλο του Helmholtz, εμφανίζεται πλεόνασμα ή έλλειμμα φορτίου στην επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου, επομένως μια στιγμιαία διαβάθμιση φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίων και ηλεκτρολύτη. Ως αποτέλεσμα, ιόντα του ηλεκτρολύτη έλκονται από τα ηλεκτρόδια, προκειμένου να εξισορροπήσουν την παραπάνω διαφορά φορτίου. Προκύπτει κατ' αυτόν τον τρόπο μια «ζώνη πόλωσης» μεταξύ ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων για κάθε ηλεκτρόδιο, η οποία δεν είναι άλλη από το EDL. Από τη φύση τους, συνεπώς, τα EDL δρουν ως διηλεκτρικά, μονώνοντας το όλο σύστημα, μέχρις ότου η εφαρμοζόμενη τάση ξεπεράσει ένα καθορισμένο κατώφλι [46].

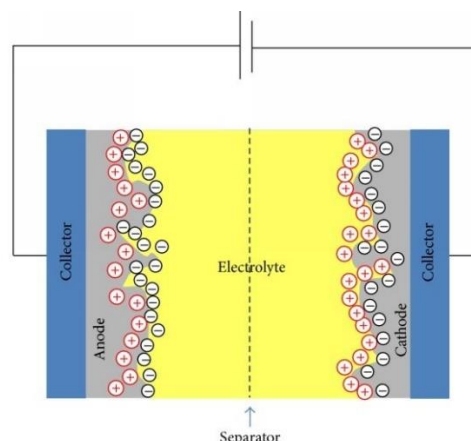
Διαθέτουν πολύ υψηλότερα επίπεδα ειδικής χωρητικότητας σε μικρότερο όγκο σε σχέση με τους παραδοσιακούς ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές, καθώς η «ενεργός επιφάνεια» καλύπτει όλη τη μάζα των ηλεκτροδίων και όχι μόνο την επιφάνειά τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά μαζί με την μακροπρόθεσμη σταθερότητα και υψηλή κυκλικότητα καθιστούν τους υπερπυκνωτές εξαιρετική συσκευή αποθήκευσης ενέργειας. Οι υπερπυκνωτές είναι μια παραλλαγή των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών, όπου η εμφάνιση του διηλεκτρικού γίνεται κάθε φορά που ασκείται τάση στους ακροδέκτες του. Αντίθετα στους ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές, το ρόλο του διηλεκτρικού παίζει το στρώμα οξειδίου. Με τον τρόπο αυτόν, το φορτίο αποθηκεύεται ηλεκτροστατικά δίχως να πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις στα πολωμένα στρώματα υγρού, το οποίο βρίσκεται ανάμεσα στον οργανικό ηλεκτρολύτη και στο ηλεκτρόδιο. Ο ηλεκτρολύτης συνήθως παρασκευάζεται ως μείγμα προπανονιτριλίου και αλάτων [46].

Οι υπερπυκνωτές είναι κατάλληλοι σε περιπτώσεις που μεγάλες ποσότητες ενέργειας πρέπει να αποθηκευτούν και να απελευθερωθούν επανειλημμένα, καθώς ο χρόνος φόρτισης-εκφόρτισης είναι μόλις λίγα δευτερόλεπτα. Καθώς εφαρμόζεται τάση στον υπερπυκνωτή, τα ανιόντα διαχέονται στους πόρους

του θετικού ηλεκτροδίου, ενώ τα κατιόντα έλκονται προς την αρνητική πλάκα καθ' όλη τη διάρκεια της φόρτισης. Ως εκ τούτου, το φορτίο συσσωρεύεται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη σχηματίζοντας δύο διπλά στρώματα, ένα σε κάθε θέση επαφής ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη [30]. Το διπλό στρώμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζεται και χαλαρώνει σχεδόν ακαριαία με χρόνο-σταθερά σχηματισμού $\sim 10^{-8}$ s. Η διαδικασία, όπως προαναφέρθηκε, αντί για χημική αντίδραση περιλαμβάνει μόνο μια αναδιάταξη φορτίου, με αποτέλεσμα η συσκευή να ανταποκρίνεται ταχύτατα σε πιθανές αλλαγές. Αυτή η ταχεία απόκριση σε μεταβολές απουσιάζει στις αντιδράσεις ηλεκτροδίων οξειδοαναγωγής σε μπαταρίες και κυψέλες καυσίμου, όπου η σταθερά χρόνου για αντιδράσεις οξειδοαναγωγής κυμαίνονται μεταξύ 10^{-2} - 10^{-4} s [45]. Ο τύπος που περιγράφει την χωρητικότητα ενός (υπερ)πυκνωτή δίνεται από την εξίσωση:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d}$$

Όπου, A η επικαλυπτόμενη επιφάνεια των πλακών των ηλεκτροδίων, d η απόσταση μεταξύ των πλακών και ε η διαπερατότητα των ηλεκτρολυτών. Στην **Εικόνα 8** αναπαρίσταται διαγραμματικά ένας υπερπυκνωτής.



Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση υπερπυκνωτή εντός κυκλώματος [201].

Οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές διακρίνονται σε ηλεκτρικούς πυκνωτές διπλούστρώματος (Electric Double Layer Capacitor-EDLC) και σε ψευδοπυκνωτές (Pseudocapacitor).

- **EDLC:** Συνιστούν το γενικό τύπο υπερπυκνωτών που περιγράφηκε παραπάνω. Οι οπλισμοί κατασκευάζονται από ενεργό άνθρακα. Οι οπλισμοί είναι εμβαπτισμένοι σε υδατικό ηλεκτρολύτη [45].
- **Ψευδοπυκνωτές:** Αποτελούν την τελευταία γενιά υπερπυκνωτών. Οι οπλισμοί τους κατασκευάζονται από οξείδια μετάλλων (RuO_2 , MnO_2) πάνω σε φορέα ενεργού άνθρακα και είναι εμβαπτισμένοι σε ηλεκτρολύτη. Έχουν την ικανότητα να αποθηκεύσουν σημαντικά περισσότερη ενέργεια από έναν ίδιων διαστάσεων EDLC, χάρη στη μεγαλύτερη πυκνότητα των ηλεκτροδίων τα οποία είναι κατασκευασμένα από οξείδια

μετάλλων. Είναι πολωμένοι, ακατάλληλοι για εναλλασσόμενο ρεύμα (δηλαδή με μεγάλη εσωτερική αντίσταση), ενώ χαρακτηρίζονται και από μεγάλη αστάθεια χωρητικότητας. Τα παραπάνω μειονεκτήματα παρακάμπτουν οι υπερπυκνωτές με συμμετρικό συνδυασμό ηλεκτροδίων οξειδίου του ρουθηνίου (RuO_2). Ωστόσο η χρήση τους είναι περιορισμένη μιας και έχουν υπερβολικά μεγάλο κόστος παραγωγής [45, 46].

Οι υπερπυκνωτές (και κατ' επέκτασιν οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές) έχουν μεγαλύτερη χωρητικότητα και εσωτερική αντίσταση σε σχέση με τους ηλεκτροστατικούς και ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές, αλλά από την άλλη δε ξεπερνάει την χωρητικότητα των κοινών μπαταριών. Επιπλέον, συνήθως έχουν χρόνο ζωής υψηλότερο από μια μπαταρία, εφόσον δεν προκληθεί κάποια βλάβη με την πάροδο του χρόνου (π.χ. διαρροή ή στέγνωμα του ηλεκτρολύτη) και σε αντίθεση με τις μπαταρίες δεν συμβαίνει αιφνίδια αποφόρτιση. Όσον αφορά τα μειονεκτήματα, παρουσιάζουν αυξημένη ευαισθησία σε υγρασία, καυσαέρια και μηχανική πίεση, ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας τους πρέπει να διατηρείται σχετικά χαμηλή (λίγο πάνω από τους 65°C) [46].

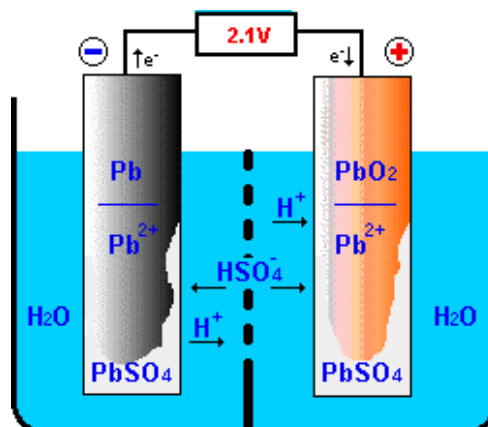
Οι ετήσιες πωλήσεις τέτοιων συσκευών που χρησιμοποιούνται για προστασία μνήμης σε ηλεκτρονικά κυκλώματα ξεπερνούν τα 150 εκατομμύρια δολάρια, ενώ μελετάται και η ενσωμάτωσή τους στην τεχνολογία των φορητών ηλεκτρονικών συσκευών και στην αποδοτικότερη αξιοποίηση ενέργειας, ειδικά στην παραγωγή υβριδικών (ή και μη) οχημάτων χαμηλών εκπομπών ρύπων.

2.6.3 Μπαταρίες

Μπαταρία είναι ένα κλειστό σύστημα ενός ή περισσότερων ηλεκτρικώς συνδεδεμένων ηλεκτροχημικών στοιχείων που διαθέτουν ακροδέκτες και έχουν τη δυνατότητα παροχής και αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Τα παραπάνω επιτυγχάνονται μέσω αντιδράσεων που επιτρέπουν την μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και αντίστροφα, κυρίως για φορητές συσκευές. Τα κύρια μέρη της μπαταρίας είναι δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Η άνοδος και η κάθοδος μεσολαβούν στη μεταφορά φορτίου αλλά και συμμετέχουν στην οξειδοαναγωγική αντίδραση, δρώντας ως «ενεργές μάζες». Προκειμένου να παρέχεται η απαιτούμενη τάση και ρεύμα, στο εσωτερικό της μπαταρίας στοιβάζονται πολλές κυψέλες συνδεδεμένες σε σειρά ή παράλληλα. Διακρίνονται σε τρεις γενικές κατηγορίες: 1) πρωτεύουσες (αποφορτίζονται και απορρίπτονται), 2) επαναφορτιζόμενες, 3) ειδικές μπαταρίες. Ανάλογα το υλικό, διακρίνονται επίσης σε μπαταρίες Ni-Cd, Ni-Fe, Na-S, Li, ιόντων Li κ.ο.κ. Το μέγεθος μιας μπαταρίας μπορεί να κυμαίνεται από λίγα χιλιοστά έως και αρκετές δεκάδες μέτρα [30].

Οι μπαταρίες ιόντων Li είναι οι πιο ευρέως διαδεδομένες ειδικά για τις φορητές ηλεκτρικές συσκευές. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου απελευθερώνει πλήθος ηλεκτρονίων κατά την εκφόρτιση και συνήθως κατασκευάζεται από υλικά με υψηλές τιμές ειδικής χωρητικότητας, όπως γραφίτης και LiSiCN . Η άνοδος έχει αρνητικό φορτίο και το δυναμικό της είναι ελάχιστο. Αντίστοιχα, το δυναμικό μεγιστοποιείται

στην κάθοδο, της οποίας τα ηλεκτρόδια συνίστανται κυρίως από σύμπλοκα λιθίου με σχετικά χαμηλές τιμές ειδικής χωρητικότητας, όπως LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Co,Ni})_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ και LiFePO_4 .



Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση μπαταρίας μολύβδου-οξειδίου μολύβδου [202].

Τα τρέχοντα συστήματα χρησιμοποιούν μη υδατικά διαλύματα ηλεκτρολύτη, αποτελούμενα από συστατικά όπως, ανθρακικό αιθυλένιο (EC, απαραίτητο για την παθητικοποίηση του αρνητικού ηλεκτροδίου), ανθρακικόδιμεθυλ- (DMC), διαιθυλ- (DEC) και αιθυλομεθυλεστέρες (EMC) και LiPF_6 . Η χρήση άλλων διαθέσιμων αλάτων Li δεν είναι ενδεδειγμένη. Κάποια εμφανίζονται προβληματικά στην πλευρά της καθόδου, π.χ. λόγω μη επαρκούς παθητικοποίησης ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$) ενώ άλλα είναι εκρηκτικά (LiClO_4) [47]. Τα συστήματα αυτά έχουν περιορισμένη διάρκεια ζωής και εξαιρετικά μειωμένη απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες [48]. Μια μεμονωμένη διάταξη μπαταρίας (single cell battery) μπορεί να αποδώσει ισχύ 1,2-3,7V ενώ η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να φτάσει έως και 150Wh/kg [30].

Επιπλέον οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν λάβει ευρεία προσοχή ως συσκευές αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας υψηλής απόδοσης λόγω της καλής απόδοσης κύκλου και της μη τοξικότητας. Ωστόσο, αντιμετωπίζουν κάποια σοβαρά κινητικά προβλήματα που προέρχονται από τον αργό ρυθμό διάχυσης ιόντων Li^+ σε στερεά χύδην υλικά, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα σχετικά χαμηλές πυκνότητες ισχύος. Πολλά οξείδια μετάλλων έχουν διερευνηθεί για την επίλυση του παραπάνω προβλήματος, όπως οξείδια μολυβδαινίου, οξείδια μαγγανίου NiO , CuO , Co_3O_4 και οξείδια σιδήρου. Μεταξύ αυτών, το Fe_2O_3 θεωρείται ως ένα από τα πιο συνηθισμένα υλικά ανόδου για μπαταρία ιόντων λιθίου λόγω της υψηλής θεωρητικής ειδικής χωρητικότητάς του ($1007\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), των άφθονων πόρων, του χαμηλού κόστους και της μη τοξικότητάς του. Ωστόσο, η μεγάλη αλλαγή όγκου, η ισχυρή συσσωμάτωση και η χαμηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα του Fe_2O_3 έχουν ως αποτέλεσμα την εξασθένηση της χωρητικότητας και την κακή ικανότητα ρυθμού [179].

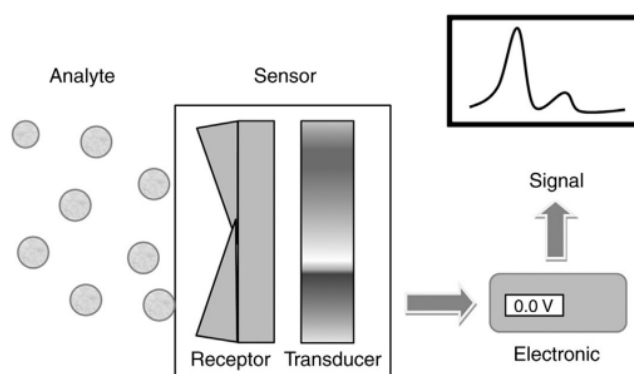
Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Li-CO_2 , χρησιμοποιούν CO_2 σε συστήματα ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας. Η στρατηγική τους είναι πολλά υποσχόμενη για την αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου και την ανάπτυξη μπαταριών υψηλής ενεργειακής πυκνότητας. Ωστόσο, η ανάπτυξή τους παρεμποδίζεται λόγω ζητημάτων όπως η κακή απόδοση της μπαταρίας και η μικρή διάρκεια ζωής τους [189].

Οι μπαταρίες, σε σύγκριση με τους υπερπυκνωτές και τις κυψέλες καυσίμου, έχουν μακράν τις περισσότερες πωλήσεις και εμπορικό ενδιαφέρον στη διεθνή αγορά [45]. Ένας βασικός λόγος που αυτό συμβαίνει είναι ότι η αγορά τους είναι άμεσα συνυφασμένη με καθημερινά προϊόντα τεχνολογίας, όπως αυτοκίνητα, γεννήτριες και φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Από την άλλη, με συνήθη χρόνο ζωής <3.000 ώρες οι μπαταρίες είναι λιγότερο ισχυροί ανταγωνιστές κυψελών καυσίμου παρόμοιου μεγέθους και κόστους, των οποίων η διάρκεια λειτουργίας μπορεί να είναι έως και υπερδεκαπλάσια. Επιπλέον, ορισμένες προκλήσεις όπως θερμοδυναμική αστάθεια και ζητήματα ασφαλείας φανερώνουν πως απαιτείται περεταίρω έρευνα προκειμένου να αξιοποιηθούν μαζικά σε νεότερες τεχνολογίες, μεταξύ των οποίων τα ηλεκτρικά οχήματα. Οι ραγδαίες εξελίξεις στην επιστήμη υλικών προσφέρει σε ερευνητές και κατασκευαστές νέες δυνατότητες και ελευθερίες ενσωμάτωσης σε ολοένα και περισσότερους – προσβάσιμους και στον απλό καταναλωτή – τομείς της καθημερινότητας [30].

2.6.4 Ηλεκτροχημικοί ανιχνευτές (Electrochemical sensors)

Αισθητήρας ονομάζεται μια συσκευή που ανταποκρίνεται σε ένα φυσικό ερέθισμα, όπως θερμότητα, φως, ήχος, πίεση, διαβάθμιση συγκέντρωσης κ.λπ. και μεταδίδει μια ηλεκτρική ώση ως αποτέλεσμα μέτρησης της μεταβολής οποιασδήποτε εγγενούς ιδιότητας του συστατικού υλικού [74].

Ένας τυπικός ηλεκτροχημικός αισθητήρας αποτελείται από ένα αισθητήριο ηλεκτρόδιο (sensing electrode), ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο (counter electrode) και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode), τα οποία διαχωρίζονται από ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς διατηρεί την τιμή τάσης στο αισθητήριο ηλεκτρόδιο σταθερή, ενώ ταυτόχρονα δεν το διαπερνάει ρεύμα. Δεν ρέει ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων αναφοράς. Περιληπτικά, αφότου το δείγμα εισέλθει στον αισθητήρα μέσω ενός τριχοειδούς ανοίγματος φτάνει στην επιφάνεια του αισθητήριου ηλεκτροδίου, όπου δρα ένα σταθερό δυναμικό. Εκεί τα υλικά του ηλεκτροδίου καταλύουν αντιδράσεις οξειδωσης ή αναγωγής με τα μόρια του προς μέτρηση δείγματος. Τα μόρια του δείγματος αντιδρούν παράλληλα με το αισθητήριο και το αντίθετο ηλεκτρόδιο δημιουργώντας έτσι ένα αρκετά ισχυρό ηλεκτρικό σήμα. Οι αντιδράσεις των μορίων του δείγματος και από τα δύο ηλεκτρόδια παρακολουθούνται ταυτόχρονα. Με τον τρόπο αυτόν, παράγεται ένα επαρκές ηλεκτρικό σήμα, ανάλογο της εκάστοτε διάταξης.



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας ηλεκτροχημικού αισθητήρα [74].

Η συγκέντρωση του δείγματος συνήθως συσχετίζεται άμεσα με το αποτέλεσμα της μέτρησης. Χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, ποτενσιομετρικοί, αμπερομετρικοί και αγωγιμομετρικοί [30]. Σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς, όπως στη μεταλλουργία, πετροχημεία και πυρηνικούς ή θερμοηλεκτρικούς σταθμούς, απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες. Η ανάλυση/μέτρηση των εκπομπών μπορεί να εφαρμοστεί χρησιμοποιώντας αισθητήρες ικανούς να αντέχουν και να λειτουργούν αποτελεσματικά στις ακραίες αυτές συνθήκες λειτουργίας [73].

2.6.5 Κυψέλες καυσίμου (Fuel cells)

Η εφεύρεση των κυψελών καυσίμου ως συστημάτων μετατροπής ενέργειας χρονολογείται στα μέσα του 19ου αιώνα και αποδίδεται στον Sir William Grove, ωστόσο, η αρχή ανακαλύφθηκε από τον Christian Friedrich Schönbein, καθηγητή στο Πανεπιστήμιο της Βασιλείας από το 1829 έως το 1868, ο οποίος ήταν σε συνεχή επικοινωνία με τον Σερ Γκρόουβ. Οι κυψέλες καυσίμου είναι από τις παλαιότερες τεχνολογίες μετατροπής ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, δεν υπήρξε σημαντική ανάπτυξη τους κατά τον πρώτο τους αιώνα, λόγω της αφθονίας των πρωτογενών πηγών ενέργειας, που θεωρούνταν οικονομικές επιλογές. Στις αρχές του 20ου αιώνα η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική έγινε πιο σημαντική εξαιτίας της αυξημένης πλέον χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας. Τα συστήματα μετατροπής ηλεκτρικής ενέργειας εισήχθησαν αρχικά ως μικρές, κατανεμημένες γεννήτριες ενέργειας, αλλά σύντομα οι περαιτέρω εξελίξεις απέδωσαν κεντρικές μονάδες κλίμακας MW. Την τελευταία δεκαετία, η τάση αύξησης της ευελιξίας της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού οδήγησαν σε αυξημένο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη ισχυρότερης και κατανεμημένης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [191].

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου (FC), ως τεχνολογία μετατροπής ενέργειας, έχει τη δυνατότητα να αντικαταστήσει άλλες πηγές ενέργειας και να παρέχει καθαρότερη ηλεκτρική ενέργεια σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων. Ένα σύστημα FC είναι πιθανό να αντικαταστήσει κινητήρες εσωτερικής καύσης σε γεννήτριες ισχύος, αυτοκίνητα ή λεωφορεία και μπαταρίες σε ηλεκτρονικές συσκευές [192].

Η κυψέλη καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου απευθείας σε ηλεκτρική και θερμική ενέργεια. Αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη, μια άνοδο και μια κάθοδο. Η άνοδος και η κάθοδος διευκολύνουν τις ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις στις διεπιφάνειες ανόδου/ηλεκτρολύτη και καθόδου/ηλεκτρολύτη. Η παροχή του καυσίμου πραγματοποιείται στην άνοδο και του οξειδωτικού στην κάθοδο [208]. Τα βασικά συστατικά μιας ηλεκτροχημικής κυψέλης είναι τα εξής:

- Ηλεκτρόδια στην άνοδο και στην κάθοδο, που αποτελούνται από ηλεκτρονικούς αγωγούς (μέταλλα, άνθρακα ή αγωγή πολυμερή) ή ημιαγωγούς [30].
- Τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη Ox1/Red1 και Ox2/Red2. Η μια ουσία για κάθε ηλεκτρόδιο μεταπίπτει από την οξειδωμένη (Ox) στην αναγμένη (Red) μορφή της με ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή θετικά

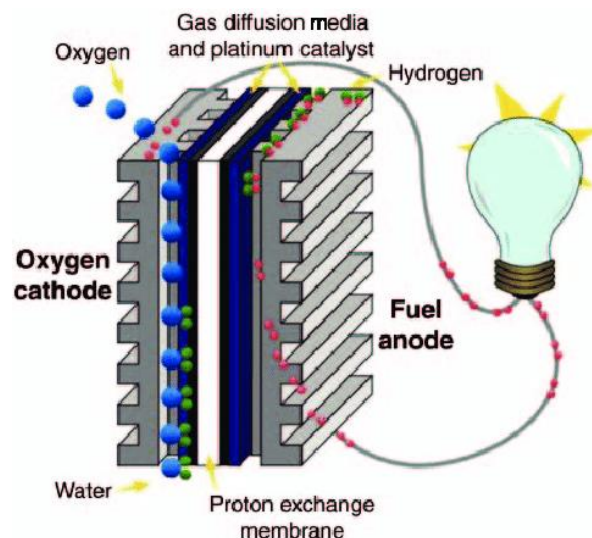
φορτισμένων οπών. Τα οξειδοαναγωγικά ζεύγη είναι είτε διαλυτά στο ομογενές (bulk) ηλεκτρολυτικό μέσο είτε ακινητοποιημένα πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια [30].

- Ένα ή δύο ηλεκτρολυτικά μέσα, σε ηλεκτρολυτική-ιονική επαφή μεταξύ τους, πραγματοποιώντας την προσανατολισμένη κίνηση φορτίου μέσω ιονικής μεταφοράς των ευκίνητων ιόντων του ηλεκτρολύτη υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται/αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρολυτικό μέσο μπορεί να είναι είτε υγρό όπως διάλυμα οξέος, βάσης ή άλατος, είτε ενίοτε, ιονικά αγώγιμο στερεό πολυμερές. Ο ηλεκτρολύτης δεν συμμετέχει στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις άμεσα και απλά άγει το ρεύμα μέσω ιονικής αγωγής [30].
- Κάποιο πορώδες διαχωριστικό ή ιονικά αγώγιμη μεμβράνη (ωστόσο αδρανής προς το περιβάλλον), μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη, το οποίο έχει χρήση σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές και παρεμποδίζει την ανάμιξη των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων και των προϊόντων/αντιδρώντων γύρω από τα δύο ηλεκτρόδια. Επίσης συμβάλλει στην αποτροπή βραχυκυκλωμάτων [45].
- Εξωτερικό κύκλωμα, το οποίο αποτελείται από μεταλλικούς συλλέκτες ρεύματος, επαφές και σύρματα. Συγχρόνως υπάρχει πηγή συνεχούς ρεύματος ή ηλεκτρική συσκευή/συσσωρευτής [26].

Κάθε κυψέλη καυσίμου ανεξαρτήτως τύπου βασίζεται σε ένα σχετικά κοινό σχεδιασμό, όπου τα δύο ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από υγρό ή στερεό ηλεκτρολύτη που μεταφέρει ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια μεταξύ τους. Ο καταλύτης χρησιμοποιείται για να επιταχύνει τις αντιδράσεις στα ηλεκτρόδια [50].

Στην **Εικόνα 11** απεικονίζεται η διάταξη μιας τυπικής ηλεκτροχημικής κυψέλης. Οι κυψέλες καυσίμου είναι ανοιχτά συστήματα όπου άνοδος και κάθοδος είναι μέσα μεταφοράς φορτίου. Τα αντιδρώντα οξειδοαναγωγής παρέχονται είτε από το περιβάλλον είτε από κάποια δεξαμενή. Η αποθήκευση ενέργειας (στη δεξαμενή) και η μετατροπή ενέργειας (στην κυψέλη καυσίμου) διαχωρίζονται έτσι τοπικά. Ενώ οι υπερπυκνωτές είχαν βρει νωρίτερα εξειδικευμένες θέσεις στην αγορά ως προστατευτικά μνήμης σε πολλές ηλεκτρονικές συσκευές, οι κυψέλες καυσίμου σχετικά πρόσφατα έχουν βρει εφαρμογές που επιτρέπουν τη διείσδυσή τους στην αγορά. Η ανάπτυξη υπερπυκνωτών και κυψελών καυσίμου ανταγωνίζεται ή ακόμη στοχεύει στην αντικατάσταση των μπαταριών σε διάφορους τομείς όπως στα κινητά τηλέφωνα και στους φορητούς υπολογιστές [49]. Προϋποθέτουν πιο πολύπλοκες και εξελιγμένες τεχνικές κατασκευής και εσωτερικού ελέγχου. Παρομοίως με τις μπαταρίες, η λειτουργία τους στηρίζεται στη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, μέσω συγκεκριμένων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων [50]. Εντούτοις, συγκριτικά με τα υλικά των μπαταριών, η χημική ενέργεια που αποθηκεύεται στα υλικά των κυψελών καυσίμου είναι σημαντικά υψηλότερη. Αποτελούν ιδανική λύση μετατροπής πρωτογενούς ενέργειας για

απομακρυσμένες θέσεις, σε συσκευές με εξασφαλισμένη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας και κατανεμημένη/αδιάλειπτη ισχύ. Μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργεί επ' αόριστον, εφόσον «συνδέεται» με μια εξωτερική παροχή χημικής ενέργειας (π.χ. αιθανόλη) και να τροφοδοτείται με μια πηγή υδρογόνου στην άνοδο και μια πηγή οξυγόνου στην κάθοδο. Ωστόσο, μια μπαταρία κρατά μια κλειστή αποθήκη ενέργειας μέσα της και μόλις αυτή εξαντληθεί, η μπαταρία πρέπει να απορριφθεί ή να επαναφορτιστεί χρησιμοποιώντας μια εξωτερική παροχή ηλεκτρισμού για να οδηγήσει την ηλεκτροχημική αντίδραση προς την αντίστροφη κατεύθυνση. Το ίδιο το υδρογόνο, όπως και οι λοιπές πηγές του, αναφέρονται εν γένει ως καύσιμο, όρος καταχρηστικός καθώς καθ' όλη τη διεργασία δεν εμπλέκεται καύση αλλά οξειδοαναγωγή. Η ηλεκτροχημική οξείδωση του εισερχόμενου υδρογόνου λαμβάνει χώρα άκρως αποτελεσματικά, αντιδρώντας με άτομα οξυγόνου για να σχηματιστεί νερό. Μεταξύ των προϊόντων, απελευθερώνονται και ηλεκτρόνια τα οποία ρέουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος ως ηλεκτρικό ρεύμα, με τη γενική απόδοση των κυψελών να φτάνει το 55-65% [50, 54].



Εικόνα 11: Τυπικός σχεδιασμός κυψέλης καυσίμου [203].

Η «ζώνη» συνάντησης αντιδρώντων, ηλεκτρολύτη και καταλύτη ονομάζεται ζώνη τριών φάσεων (Triple Phase Boundary / TPB) και η σημαντικότητα της έγκειται στο ότι το μέγεθός της είναι ανάλογο της απόδοσής τους [54].

Ολοένα και περισσότερες εταιρείες, νοσοκομεία και κτίρια επιλέγουν να εγκαταστήσουν ενέργεια κυψελών καυσίμου προκειμένου να απαλλαγούν από τις διακοπές που αντιμετωπίζουν οι γραμμές παροχής υπηρεσιών κοινής ωφέλειας. Για παράδειγμα, PEMCF κυψέλες Mark 902 των 85kW χρησιμοποιούνται στη κατασκευή ιδιωτικών οχημάτων, ενώ για εφαρμογές μικρότερης κλίμακας έχουν αναπτυχθεί από την MTI micro, οι Mobion του 1W [59]. Ολοένα και περισσότερες εταιρείες, νοσοκομεία και κτίρια επιλέγουν την εγκατάσταση μονάδων ενέργειας βασισμένες σε κυψέλες καυσίμου προκειμένου να απαλλαγούν από τις διακοπές που αντιμετωπίζουν οι γραμμές

παροχής υπηρεσιών κοινής ωφέλειας. Ήδη από τις αρχές του 21^{ου} αιώνα είχε δοθεί έμφαση στην ανάπτυξη ισχυρών κυψελών 200-300kW για αυτό το σκοπό [45].

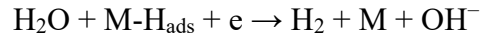
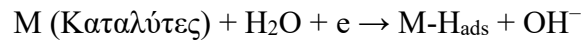
2.6.6 Υδρογόνο και συσκευές ηλεκτρόλυσης νερού για παραγωγή υδρογόνου

Οι πρώτες κυψέλες καυσίμου που αξιοποιήθηκαν τεχνολογικά, χρησιμοποιούσαν υδρογόνο (H_2) ως καύσιμο για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [30]. Η χρήση του υδρογόνου, ως καθαρή ενέργεια, μπορεί να έχει θετικό αντίκτυπο στην ενεργειακή βιωσιμότητα και την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών εκπομπών [173]. Το καθαρό υδρογόνο χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και φιλικότητα προς το περιβάλλον και μπορεί να ληφθεί αποτελεσματικά στην κάθοδο της ηλεκτρόλυσης του νερού [181]. Η ηλεκτρόλυση νερού θεωρείται αποτελεσματική προσέγγιση για την παραγωγή υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου. Μεταξύ μιας μεγάλης ποικιλίας διαθέσιμων καταλυτών, το Pt και τα κράματά του παρουσιάζουν την καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα και διαθέτουν αρκετά υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Η κύρια πρόκληση ωστόσο έγκειται στο υψηλό κόστος και στη σπανιότητα της πηγής, κάτι που στέκεται εμπόδιο στη μεγάλης κλίμακας παραγωγή υδρογόνου. Για τον λόγο αυτό, έχουν γίνει απόπειρες για την ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών χωρίς Pt, συμπεριλαμβανομένων μεταλλικών κραμάτων, φωσφιδίων, σουλφιδίων, καρβιδίων, νιτρίδιων και βοριδίων [173].

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί με διάφορες τεχνολογίες. Μια εξ αυτών είναι η ηλεκτροκαταλυτική διάσπαση νερού (EWS), που προσελκύει αρκετά την προσοχή λόγω της ήπιας χημικής αντίδρασης, της βολικής λειτουργίας και της υψηλής απόδοσης παραγωγής υδρογόνου. Η EWS περιλαμβάνει δύο ημιαντιδράσεις: την αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) και την αντίδραση έκλυσης οξυγόνου (OER). Η OER παρεμποδίζει σε μεγάλο βαθμό τη συνολική απόδοση παραγωγής υδρογόνου λόγω της υποτονικής κινητικής του που σχετίζεται με την περίπλοκη μεταφορά 4 ηλεκτρονίων, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερη τάση κυψέλης από 1,23V. Επομένως, οι αποτελεσματικοί ηλεκτροκαταλύτες προορίζονται για να μειώσουν την υπέρταση OER, προωθώντας έτσι την απόδοση της EWS και μειώνοντας την απώλεια ισχύος. Επί του παρόντος, οι ηλεκτροκαταλύτες πολύτιμων μετάλλων, όπως το RuO_2 και το IrO_2 , είναι αρκετά δημοφιλή λόγω της υψηλής απόδοσης OER τους [182].

Πολύ πρόσφατα, μεταξύ όλων των μεθόδων, η ηλεκτροχημική διάσπαση νερού έχει θεωρηθεί ως μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την παραγωγή καυσίμου υδρογόνου. Επιπλέον, το υψηλό κόστος και η σπανιότητα των πόρων πλατίνας πολύτιμων μετάλλων με ανώτερη αντίδραση έκλυσης υδρογόνου (HER) έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τη χρήση ενώσεων μη ευγενών μετάλλων. Οι ημιαγωγοί με βάση το χαλκό (Cu_2O , CuO και $Cu(OH)_2$ κ.ά.) έχουν υιοθετηθεί πρόσφατα ως ενεργοί ηλεκτροκαταλύτες για ηλεκτροχημική διάσπαση νερού κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους, των φιλικών προς το περιβάλλον ιδιοτήτων τους και της εξαιρετικής σταθερότητας σε αλκαλικά μέσα. Ωστόσο, η μεγάλης κλίμακας παρασκευή ημιαγωγών με βάση τον χαλκό με υψηλή ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα και μεγάλη διάρκεια ζωής σε

αλκαλικά μέσα εξακολουθεί να αντιμετωπίζει δυσκολίες [190]. Η τυπική διαδικασία της HER σε αλκαλικά μέσα περιλαμβάνει τα εξής δύο στάδια:



Τα παραπάνω βήματα περιλαμβάνουν μεταφορά ηλεκτρονίων, καταδεικνύοντας τη σημασία της επιφανειακής πυκνότητας ηλεκτρονίων των ενεργών θέσεων στους ηλεκτροκαταλύτες HER. Συνεπώς, για την επιτάχυνση της όλης διαδικασίας αρκετά ηλεκτρόνια στις ενεργές θέσεις είναι εξαιρετικής σημασίας. Ακόμα, από τις παραπάνω εξισώσεις μπορεί να συναχθεί ότι μια ελεύθερη ενέργεια χαμηλής απορρόφησης H_2O και μια κατάλληλη ενέργεια χωρίς προσρόφηση H (ΔG_{ads}) στο M είναι επίσης απαραίτητα για τη HER σε αλκαλικά μέσα [190].

2.7 Κατηγορίες κυψελών καυσίμου

Η διάκριση των κυψελών καυσίμου μπορεί αρχικά να γίνει βάσει της θερμοκρασίας λειτουργίας τους [49]:

- **Κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας ($10^\circ-80^\circ C$)**

Περιλαμβάνουν κυψέλες καυσίμου AFC, PEMFC και DMFC. Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, χρησιμοποιούν ως καύσιμο καθαρό υδρογόνο. Μόρια μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και αερίων που περιέχουν θείο (S) κατά τη ροή του καυσίμου, φθείρουν την άνοδο, υποβαθμίζοντας σταδιακά την λειτουργία της.

- **Κυψέλες καυσίμου μέσης θερμοκρασίας ($120^\circ-200^\circ C$)**

Περιλαμβάνουν κυψέλες καυσίμου PAFC και PEMFC.

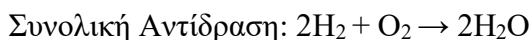
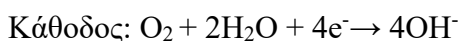
- **Κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας ($650^\circ-1000^\circ C$)**

Περιλαμβάνουν κυψέλες καυσίμου SOFC και MCFC. Χρησιμοποιούν μια ευρεία ποικιλία καυσίμων, και λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους η επεξεργασία του καυσίμου πραγματοποιείται εντός της κυψέλης. Για τον ίδιο επίσης λόγο, διαθέτουν ανθεκτικότητα σε δηλητηρίαση από CO καθώς αυτό σε υψηλές θερμοκρασίες οξειδώνεται ευκολότερα σε CO_2 [52]. Ο εναλλακτικός τρόπος διάκρισής τους γίνεται βάσει της φύσεως του ηλεκτρολύτη [30, 49].

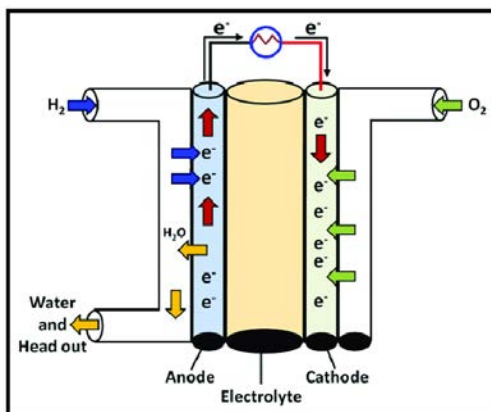
2.7.1 AFC (Κυψέλη Καυσίμου Αλκαλικού Οξέος / Alkaline Fuel Cell)

Οι συμβατικοί AFCs λειτουργούν μεταξύ $60-90^\circ C$ (κυψέλη καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας) και σε ατμοσφαιρική πίεση. Μεταγενέστερης γενιάς AFCs έχουν κατασκευαστεί επίσης, τα οποία λειτουργούν σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες, ακόμη και στους $25^\circ C$. Στην άνοδο διοχετεύεται μοριακό υδρογόνο (H_2) και στην κάθοδό τους μοριακό οξυγόνο (O_2), ενώ ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται διάλυμα 30% καυστικού καλίου (KOH) [49]. Ανάλογα τη δομή και τα υλικά κατασκευής τα ηλεκτρόδια

μπορούν να είναι είτε υδρόφοβα (σκόνες άνθρακα όπως PTFE) είτε υδρόφιλα (μέταλλο) [54]. Κοινός καταλύτης των ηλεκτροδίων είναι το Ni (αλλά και Pt), μέταλλο κατάλληλο για τις χαμηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται σε αυτό το συγκεκριμένο σύστημα [51]. Τυπική πυκνότητα ισχύος των AFC είναι $0.2\text{--}0.3\text{W}/\text{cm}^2$ και ο προβλεπόμενος χρόνος λειτουργίας συνήθως ξεπερνάει τις 10.000 ώρες [50]. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε κάθε κυψέλη παρίστανται παρακάτω:



Η παραπάνω αντίδραση για κάθε μεμονωμένη κυψέλη αποδίδει 0,8V και $80\text{--}400\text{mA}/\text{cm}^2$. Κατά την εκκίνηση, η συσκευή τροφοδοτείται με 4L μείγματος αερίων εκ των οποίων τα απόβλητα εξέρχονται από την ενσωματωμένη συσκευή απομάκρυνσης (νερού, περιττών αερίων κ.ο.κ.) [54]. Στην **Εικόνα 12** αναπαρίσταται μία κυψέλη AFC.



Εικόνα 12: Διάγραμμα ροών σε μία κυψέλη καυσίμου αλκαλικού οξέος [204].

Στην κάθοδο το O_2 αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από την άνοδο και αντιδρώντας με το νερό σχηματίζονται OH^- . Τα OH^- διασχίζουν τον ηλεκτρολύτη με φορά προς την άνοδο, όπου το H_2 αντιδρά με τα OH^- με αναλογία 1:2. Τελικά προϊόντα της αντίδρασης είναι νερό, ηλεκτρόνια και ταυτόχρονα απελευθέρωση ενέργειας. Η ανάπτυξη των αλκαλικών κυψελών καυσίμου αποτέλεσε πρωτοπόρο στον συγκεκριμένο τεχνολογικό τομέα και συνεχίζει να χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα σε διαστημικές και στρατιωτικές-δορυφορικές εφαρμογές, όπου η υψηλή πυκνότητα ενέργειας και η κρυογονική αποθήκευση του υδρογόνου και του οξυγόνου εξοικονομούν κόστος και βάρος για το όχημα εκτόξευσης [49]. Συγκριτικά με τις υπόλοιπες οικογένειες κυψελών καυσίμου, οι AFC εμφανίζουν την καλύτερη απόδοση ηλεκτροδίων όταν λειτουργούν με καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο υπό παρόμοιες συνθήκες λειτουργίας [30]. Για παράδειγμα, αξιοποιούνται στην παραγωγή ενέργειας και πόσιμου νερού σε διαστημικά λεωφορεία [52].

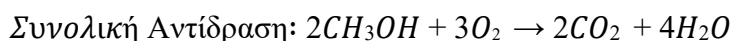
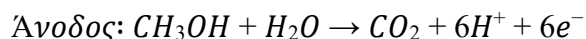
2.7.2 DMFC (Κυψέλη Καυσίμου με Άμεση Παροχή Μεθανόλης / Direct Methanol Fuel Cell)

Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης παροχής μεθανόλης (DMFC) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον ως νέα, καθαρή εναλλακτική πηγή ενέργειας για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές. Τα χαρακτηριστικά τα οποία οδηγούν σε αυτό είναι η υψηλή ενεργειακή τους πυκνότητα, η λειτουργία τους κοντά σε θερμοκρασία δωματίου, η μεγαλύτερη διάρκεια ισχύος κυρίως συγκριτικά με τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, η εύκολη επαναφόρτισή τους, το χαμηλό βάρος και η μη τοξική απόρριψη [180]. Επίσης, έχουν τα πλεονεκτήματα της απλής δομής, του χαμηλού κόστους του καυσίμου που χρησιμοποιείται (μεθανόλη), της φιλικότητας προς το περιβάλλον και του υψηλού ρυθμού μετατροπής [197]. Ωστόσο, η μεθανόλη χαρακτηρίζεται από κάποια μειονεκτήματα, τα οποία είναι η τοξικότητα, το χαμηλό σημείο βρασμού και το γεγονός ότι δεν είναι πρωτογενές καύσιμο [207]. Επίσης, ακόμα υπάρχουν αρκετές προκλήσεις για την εμπορευματοποίηση τους, λόγω της ανεπιθύμητης δραστηριότητας, της ανθεκτικότητας, της κινητικής και του υψηλού κόστους των καταλυτών με βάση το Pt. Για να αντιμετωπιστούν τα παραπάνω, είναι μείζονος σημασίας να εντοπιστούν και να αναπτυχθούν καταλύτες υψηλής απόδοσης, ανθεκτικότητας και φθηνού κόστους. Σήμερα, οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το PtRu είναι οι πιο ευρέως διαδεδομένοι και αναγνωρισμένοι ως τα καλύτερα υλικά ανόδου σε DMFC λόγω της αξιόπιστης απόδοσης ηλεκτροοξειδωσης μεθανόλης [180]. Έχει γίνει αποδεκτό ότι ο PtRu/C ανήκει στους σημαντικότερους καταλύτες ανόδου για κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (DAFCs) [212, 213]. Ωστόσο, κάποια ζητήματα όπως το υψηλό τους κόστος, η υψηλή ευαισθησία στο CO και η αστάθεια καθιστούν τους ηλεκτροκαταλύτες με βάση PtRu μη ικανοποιητικούς για πρακτικές εφαρμογές DMFC. Επιπλέον, ο Ru είναι επιρρεπής στην έκπλυση από καταλύτες PtRu, γεγονός που όχι μόνο επιδεινώνει συνεχώς τη δραστηριότητα της ανόδου, αλλά οδηγεί επίσης σε μείωση της απόδοσης των κυψελών λόγω της διασταύρωσης Ru. Επομένως, οι νέοι τύποι χωρίς Ru, οι πιο αποτελεσματικοί και πιο σταθεροί ηλεκτροκαταλύτες για την ηλεκτροοξειδωση μεθανόλης και είναι πλέον ιδιαίτερα επιθυμητοί [180].

Για να επιτευχθεί η αποδεκτή απόδοση κυψελών καυσίμου άμεσης μεθανόλης (DMFC), απαιτούνται καταλύτες υψηλής φόρτισης. Πρόσφατα, έχει αποδειχθεί ότι τα καρβίδια βολφραμίου (WC) έχουν ευεργετική επίδραση στη δραστηριότητα των καταλυτών Pt στη MOR (αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης μεθανόλης) και στην ανοχή τους στη δηλητηρίαση από CO των καταλυτών Pt. Διάφορα καρβίδια βολφραμίου με διαφορετικό σχήμα και δομές έχουν παρασκευαστεί με ποικίλες μεθόδους και εφαρμόζονται στην κατάλυση και την ηλεκτροκατάλυση. Ωστόσο, τα υλικά WC έχουν χαμηλή επιφάνεια και ανομοιόμορφες μεσοδομές. Το πρώτο τα καθιστά ακατάλληλα για υποστηρικτικά υλικά και το δεύτερο υποβαθμίζει σημαντικά τη μεσοπορώδη απόδοση στις χημικές αντιδράσεις. Τα διατεταγμένα μεσοπορώδη υλικά έχουν καλές ηλεκτροχημικές ιδιότητες λόγω της μοναδικής διατεταγμένης μεσοδομής τους. Ωστόσο, η μέθοδος σκληρού προτύπου είναι περίπλοκη, υψηλού κόστους και επομένως βιομηχανικά ανέφικτη [184].

Οι κυψέλες DMFC λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 60-130°C (κυψέλη καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας), ατμοσφαιρική πίεση και με πυκνότητα ισχύος 0,04 – 0,23W/cm² [50]. Δεν

απαιτείται χρήση αναμορφωτή καυσίμου παρότι τροφοδοτούνται με καθαρή μεθανόλη (CH_3OH) σε υγρή μορφή. Οι DMFC θεωρούνται παραλλαγή των PEMFC συστημάτων [52]. Στην περίπτωση των πρώτων, η μεθανόλη διαθέτει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από το υδρογόνο. Συν τοις άλλοις, επιλύονται προβλήματα αποθήκευσης του υδρογόνου λόγω της υγρής φάσης της μεθανόλης. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κυψέλη είναι οι εξής [49]:



Στην άνοδο η CH_3OH διασπάται και αντιδρώντας με το νερό, δίνει ως προϊόντα CO_2 , πρωτόνια και ηλεκτρόνια σε αναλογία 1:6:6. Στην κάθοδο, το O_2 «συνδυάζεται» με πρωτόνια που προέρχονται από την άνοδο και ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα συνθέτοντας νερό. Στην άνοδο ο καταλύτης είναι διμεταλλικός από Pt και Ru ενώ στη κάθοδο Pt [50]. Ο ηλεκτρολύτης, ομοίως με τις κυψελίδες PEMFC, είναι μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) με σχετικά μεγάλο πάχος, όπου τα πρωτόνια κινούνται προς την κάθοδο [49]. Παρότι όπως προαναφέρθηκε στην κάθοδο παράγεται νερό (και μάλιστα σε διπλάσια αναλογία από όσο απαιτεί η άνοδος να καταναλώσει), απαιτείται παροχή νερού στην άνοδο παράλληλα με την προσθήκη της μεθανόλης. Σημαντικό ωστόσο μειονέκτημα και συχνά αποτρεπτικός παράγοντας είναι ότι η μεθανόλη είναι τοξική για τον άνθρωπο, ειδικότερα επηρεάζοντας το ινιικό κέντρο του εγκεφάλου [86]. Επιπλέον μειονέκτημα, που αντικατοπτρίζεται και στο κόστος, είναι ότι η διάσπαση της μεθανόλης σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη Pt από ότι στις συμβατικές κυψέλες PEMFC, εξαιτίας της χαμηλότερης θερμοκρασίας λειτουργίας. Τέλος, οι DMFC υστερούν στον τομέα της απόδοσης, μιας και συνήθως παράγεται μόλις το 1/3 της πυκνότητας ισχύος που αντιστοιχεί στις PEMFC [78]. Προβλέπεται πάντως πως το αυξημένο κόστος λόγω καταλύτη, μπορεί να αντισταθμιστεί από την ευκολία χρήσης της μεθανόλης και τη δυνατότητα λειτουργίας χωρίς μονάδα αναμόρφωσης [52].

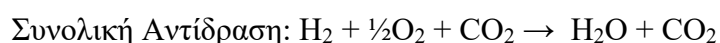
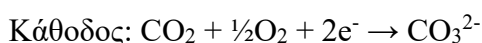
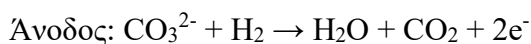
Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας καθιστούν τη συγκεκριμένη τεχνολογία κατάλληλη για μικρές και μεσαίου μεγέθους εφαρμογές, όπως κινητά τηλέφωνα αυτοκίνητα, τροχόσπιτα και σκάφη αναψυχής. Σε μεγαλύτερη κλίμακα μπορούν να τροφοδοτήσουν συστήματα παρακολούθησης και σταθμούς μέτρησης ενώ τέλος ενδείκνυται και για στρατιωτικές εφαρμογές λόγω του χαμηλού βάρους και όγκου τους [49, 57].

Είναι γεγονός ότι η τεχνολογία πίσω από τις άμεσες κυψέλες μεθανόλης βρίσκεται ακόμα στα αρχικά στάδια ανάπτυξης. Για τον λόγο αυτό, η τεχνολογία DMFC αντικαθίσταται με την ανάπτυξη παρόμοιων κυψελών με άμεση παροχή αιθανόλης (Direct Ethanol Fuel Cell – DEFC). Η αιθανόλη, για παράδειγμα, επιτυγχάνει σχεδόν τη μισή απόδοση σε σχέση με τη μεθανόλη, αναμένεται όμως

περαιτέρω ανάπτυξη. Στα παρακάτω κεφάλαια θα γίνει εκτενέστερη ανάλυση στις DEFC κυψέλες καυσίμου, αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

2.7.3 MCFC (Κυψέλη Καυσίμου Τηγμένου Άνθρακα / Molten Carbon Fuel Cell)

Οι MCFC λειτουργούν με διαφορετικό τρόπο από τις υπόλοιπες κυψέλες καυσίμου. Σε σχέση με άλλες τεχνολογίες κυψελών καυσίμου, τα ιόντα CO_3^{2-} του ηλεκτρολύτη αποτελούν τα μέσα της ιοντικής μεταφοράς μεταξύ καθόδου και της ανόδου. Ο ηλεκτρολύτης τους είναι τηγμένο μίγμα ανθρακικών αλάτων, συνήθως $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{K}_2\text{CO}_3$, ή $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$, σταθεροποιημένο σε κεραμική μήτρα LiAlO_2 . Τα ανθρακικά καρβίδια του ηλεκτρολύτη σχηματίζουν ένα εξαιρετικά αγωγίμο «πλέγμα» αλάτων, συντελώντας στη διέλευση των CO_3^{2-} . Οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κυμαίνονται μεταξύ 600–700°C. Καθώς σε θερμοκρασία ~650°C τα άλατα διασπώνται – όπως προαναφέρθηκε – ρέουν από την κάθοδο προς την άνοδο όπου αντιδρούν με υδρογόνο. Τα ηλεκτρόδια της ανόδου κατασκευάζονται από κράμα Ni/Cr ή Ni/Al (ενίσχυση μηχανικής αντοχής) ενώ αυτά της καθόδου από NiO (υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα). Δεδομένου ότι τα ανθρακικά ιόντα κινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη από την κάθοδο προς την άνοδο, απαιτείται επιπλέον τροφοδοσία CO_2 (εκτός από το οξυγόνο). Η τροφοδοσία των αερίων εξόδου της ανόδου είναι εφικτή μέσω ενός καυστήρα (combustor), ο οποίος μετατρέπει οποιαδήποτε ανεκμετάλλευτα καύσιμα αέρια ή υδρογόνο, σε H_2O και CO_2 . Κατά κανόνα δεν είναι απαραίτητη η χρήση ευγενών μετάλλων ως καταλύτες, γεγονός που καθιστά τα MCFC αρκετά ελκυστικό τύπο κυψέλης [49]. Στα MCFC εφαρμόζεται υγρή σφράγιση που βασίζεται στην επιφανειακή τάση του ηλεκτρολύτη, και όχι στεγανοποίηση. Συγκεκριμένα πραγματοποιούνται οι παρακάτω ηλεκτροχημικές αντιδράσεις:

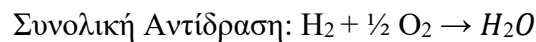
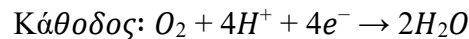
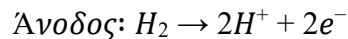


2.7.4 PAFC (Κυψέλη Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος / Phosphoric Acid Fuel Cell)

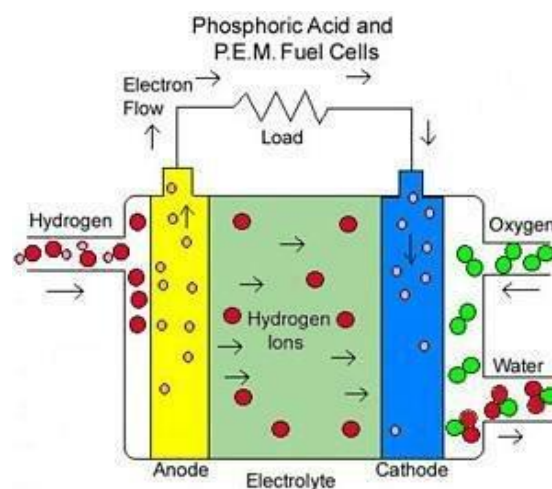
Οι PAFC θεωρούνται οι πλέον πιο τεχνολογικά εξελιγμένες κυψέλες [52]. Χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη υγρό φωσφορικό οξύ (H_3PO_4), περιορισμένο εντός μιας μήτρας από τεφλόν και καρβιδίο του πυριτίου. Τα PAFCs, ωστόσο, εμφανίζουν προβλήματα λόγω εξάτμισης του ηλεκτρολύτη (σημείο τήξης 42,3°C) ακόμα και σήμερα που έχουν αναπτυχθεί οι τρίτης γενιάς κυψέλες, των οποίων – μεταξύ άλλων – στόχος είναι ο περιορισμός των διαρροών ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης αποθηκεύεται – περιορίζεται στις λεγόμενες πλάκες δεξαμενής ηλεκτρολύτη, οι οποίες παράλληλα σχεδιάζονται ώστε και να αναπληρώνουν τυχόν απώλειές του. Μερικά υλικά που έχουν προταθεί για την κατασκευή των σύγχρονων PAFCs είναι το PVDF, PES, PBI κ.ο.κ. [54].

Έχουν βέλτιστη λειτουργία σε ατμοσφαιρική πίεση θερμοκρασίες μεταξύ 150°C και 210°C (κυψέλη καυσίμου μέσης θερμοκρασίας), διότι η ιοντική αγωγιμότητα του φωσφορικού οξέος σε

χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι πολύ μικρή. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος φτάνει τα 0.2–0.25 W/cm² και η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής τις 40.000 ώρες [49]. Το καύσιμο, εκτός από υδρογόνο, μπορεί να είναι φυσικό αέριο ή μεθανόλη σε συνδυασμό με αναμορφωτή καυσίμου. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κυψέλη περιγράφονται παρακάτω:



Στην **Εικόνα 13** αναπαρίσταται μία κυψέλη PAFC.



Εικόνα 13: Διάγραμμα ροών σε μία κυψέλη καυσίμου τηγμένου άνθρακα [205].

Οι κυψέλες αυτές είναι λιγότερο αποδοτικές σε σύγκριση με τις υπόλοιπες κυψέλες καυσίμου ίδιου βάρους και όγκου, ενώ παράλληλα έχουν και αυξημένο κόστος μιας και τα πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα περιέχουν καταλύτη από Pt. Ωστόσο, σε σύγκριση με τα PEMFCs που θα αναλυθούν παρακάτω, οι PAFCs είναι πιο ανθεκτικοί στη «δηλητηρίαση» από CO, η οποία οφείλεται σε προσμίξεις του καυσίμου κατά το στάδιο της αναμόρφωσης. Η ελαφρώς υψηλότερη αντοχή των PAFCs οφείλεται στην υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας τους. Έτσι μπορούν να λειτουργήσουν με αντιδρώντα όπου υπάρχουν προσμίξεις έως 2% CO και μερικών ppm θείου. Η υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας καθιστά τα PAFCs πιο χρονοβόρα για να θερμανθούν συγκριτικά με τα PEMFC [52]. Είναι αποδοτικότερες θερμικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας (37 έως 42%), σε σύγκριση με τις παραδοσιακές (33 έως 35%) στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ η απόδοση φτάνει ως και 85% όταν χρησιμοποιούνται για συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας [49]. Συνδυαστικά με τον απλό τρόπο κατασκευής, τη σταθερότητα και τη χαμηλή πτητικότητα, η τεχνολογία τους έχει αξιοποιηθεί και για την τροφοδοσία λεωφορείων και λοιπών μεγάλων οχημάτων πόλεως. Θεωρείται όμως απίθανο αυτές οι κυψέλες να χρησιμοποιηθούν ποτέ σε ιδιωτικά οχήματα

[52]. Η τεχνολογία των PAFCs αξιοποιείται επί του παρόντος και σε σταθερές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, ισχύος 0,2-20 MW σε σχολεία, νοσοκομεία και μονάδες παραγωγής θερμότητας.

2.7.5 PEMFC (Κυψέλη Καυσίμου με Μεμβράνη Ανταλλαγής Πρωτονίων / Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Οι κυψέλες PEMFC απαιτούν αποκλειστικά H_2 , O_2 και H_2O και ως ηλεκτρολύτης ένα στερεό όξινο πολυμερές σώμα αντί για υγρό [50], το οποίο με την πάροδο του χρόνου επιδρά διαβρωτικά στο όλο σύστημα. Αποκαλούνται επίσης κυψέλες καυσίμου με ηλεκτρολύτη πολυμερούς μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells). Λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 50–100°C (κυψέλες καυσίμου χαμηλής / μεσαίας θερμοκρασίας), απαιτώντας έτσι λιγότερο χρόνο προθέρμανσης αλλά παράλληλα περισσότερο χρόνο κατάλυσης αντίδρασης απουσία του καταλύτη. Η συσκευή μεταβαίνει γρήγορα στο σημείο κανονικής λειτουργίας, γεγονός που σημαίνει λιγότερες αλλοιώσεις και αυξημένη διάρκεια ζωής. Η τροφοδότηση πραγματοποιείται είτε από δεξαμενή αποθήκευσης είτε από αναμορφωτή καυσίμων, παρέχοντας καθαρό H_2 . Στην δεύτερη περίπτωση μπορεί να διοχετευτεί φυσικό αέριο ή βενζίνη. Η πυκνότητα ισχύος κυμαίνεται μεταξύ 0,35–0,6 W/cm² και η διάρκεια ζωής της συνήθως υπερβαίνει τις 40.000 ώρες [49].

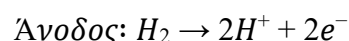
Ο τρόπος λειτουργίας τους παρομοιάζεται με αυτόν των PAFC, καθώς πραγματοποιούνται οι ίδιες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η ταχύτητα αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο των PEMFC όμως, είναι μικρότερη λόγω χαμηλότερης θερμοκρασίας λειτουργίας. Ο ηλεκτρολύτης είναι μια λεπτή, διαπερατή από πρωτόνια αλλά όχι ηλεκτρόνια, μεμβράνη πολυμερούς όπως Nafion (πολυπερφθοροσουλφονικό οξύ / PFTE)· ένα εξαιρετικά υδρόφιλο υπερφθοριωμένο υλικό [52, 54]. Τα ηλεκτρόδια συντίθενται από πορώδη άνθρακα που περιέχει (παρομοίως με PAFC) καταλύτη Pt, ένα αρκετά κοστοβόρο υλικό. Κάθε κυψέλη εκτός από τα παραπάνω συνίσταται από:

- **Διπολικές Πλάκες (Bipolar Plates):** Τα ηλεκτρόδια των γειτονικών κυψελών χωρίζονται μεταξύ τους από διπολικές πλάκες, των οποίων ο ρόλος είναι πολλαπλός. Αρχικά, επιτυγχάνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα ανάμεσα στις εγγύς κυψέλες. Επιπλέον, καθίσταται δυνατή η μεταφορά αντιδρώντων στις θέσεις κατάλυσης των ηλεκτροδίων και η απομάκρυνση των υποπροϊόντων της αντίδρασης. Τέλος, διατηρείται η θερμοκρασία εντός της βασικής κυψέλης σε καθορισμένο εύρος. Μπορούν να είναι είτε μεταλλικές είτε γραφιτικές. Συμβάλλουν στην πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, στην αποβολή περίσσειας νερού και στην ψύξη της δομής. Μεγάλο ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον επιδεικνύουν οι πλάκες με επίστρωση άνθρακα εξαιτίας του χαμηλού κόστους και της υψηλής απόδοσης. Από την άλλη, οι γραφιτικές πλάκες θεωρούνται ακριβές και η κατασκευή τους θεωρείται πιο περίπλοκη, διότι για την εξασφάλιση της μηχανικής τους αντοχής απαιτείται «συνένωση» με κάποιο πολυμερές (π.χ. πολυφαινυλένιο, βινυλεστέρες,

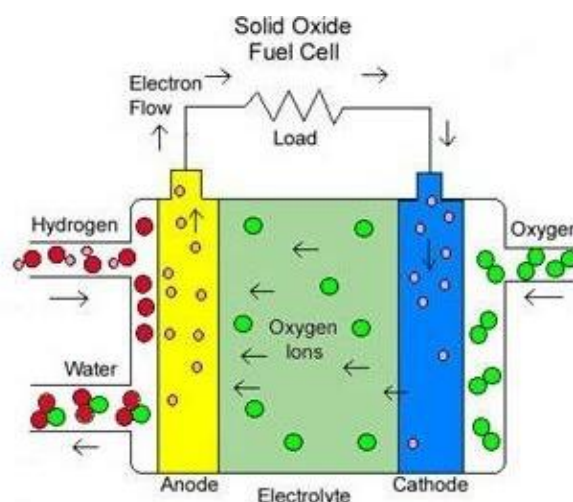
LCP). Παρότι κάθε πολυμερές διαθέτει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους, πρέπει να εκπληρώνουν ως κάποιο βαθμό κάποιες προϋποθέσεις όπως θερμική σταθερότητα, χημική σταθερότητα παρουσία καυσίμου και μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής [54, 55].

- **Μεμβράνες Ανταλλαγής Πρωτονίων (Proton Exchange Membranes):** Αναφέρονται και ως PEM. Υπάρχουν μεμβράνες που κατασκευάζονται είτε από οργανικές ουσίες, των οποίων τα υδρογόνα έχουν αντικατασταθεί από μόρια φθορίου (Nafion, Flemion) είτε από υδρογονάνθρακες (Udel, Victrex) είτε από υλικά ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες (Nafion-SiO₂, Nafion-Zirkoniumphosphate, PBI). Παίζουν καθοριστικό ρόλο στην βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και στη συνολική κατασκευή του συστήματος [54, 55].
- **Συγκρότημα Μεμβράνης-Ηλεκτροδίου (Membrane-Electrode Assembly):** Βρίσκεται εκατέρωθεν δύο πλακών ροής πεδίου, σχηματίζοντας μια κυψέλη καυσίμου. Οι πλάκες διαθέτουν αυλακώσεις για να διοχετεύουν το καύσιμο στα ηλεκτρόδια και να εξωθούν ηλεκτρόνια έξω από το συγκρότημα (MEA). Κάθε μεμονωμένο στοιχείο παράγει τάση περίπου 0,7V, επομένως για να δημιουργηθεί υψηλότερη τάση, συνδυάζεται ένα πλήθος μεμονωμένων στοιχείων για να σχηματίσουν μια δομή γνωστή ως στοίβα κυψελών καυσίμου (fuel cell stack) [52].
- **Στρώμα Διάχυσης Αερίων (Gas Diffusion Layer):** Σταθεροποιεί το MEA αποτρέποντας τις διαρροές και τη μηχανική πίεση λόγω απορρόφησης νερού, ενώ παρέχει και μια δίοδο διάχυσης αερίου από τα κανάλια ροής στο στρώμα καταλύτη. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η άνευ εμποδίων πρόσβαση του καυσίμου στις θέσεις αντίδρασης [52, 54].

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κυψέλη είναι οι εξής:



Στην **Εικόνα 14** αναπαρίσταται μία κυψέλη PEMFC.



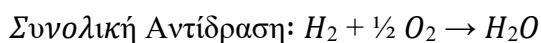
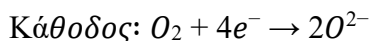
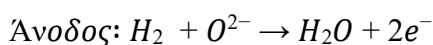
Εικόνα 14: Διάγραμμα ροών σε μία κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων [205].

Στην άνοδο το H_2 διασπάται στο ηλεκτρόδιο, σε H^+ και e^- . Τα πρωτόνια μέσω της μεμβράνης διασχίζουν την κάθοδο ενώ τα ηλεκτρόνια ρέουν προς αυτήν μέσω εξωτερικού αγωγίμου κυκλώματος. Στην κάθοδο το O_2 αντιδρά με τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια της ανόδου σχηματίζοντας H_2O .

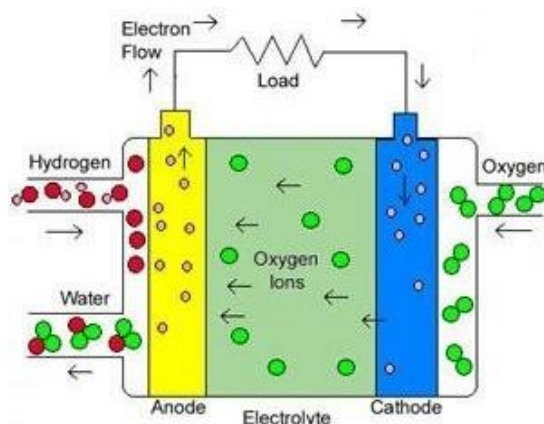
Έχουν αναπτυχθεί διατάξεις τροφοδοσίας φορητών υπολογιστών, γεννητριών κτλ. αλλά χρησιμοποιούνται κυρίως στις μεταφορές και σε ορισμένες σταθερές εφαρμογές. Είναι ιδιαίτερα κατάλληλα για χρήση σε επιβατικά οχήματα (Fuel Cell Vehicle / FCV) κυρίως λόγω του μικρού χρόνου εκκίνησης και της ευνοϊκής αναλογίας ισχύος/βάρους. Η σημαντικότερη τροχοπέδη στην ευρύτερη αξιοποίηση των PEMFC σε οχήματα, είναι η δυσκολία αποθήκευσης του καθαρού υδρογόνου. Τα περισσότερα FCVs που τροφοδοτούνται με καθαρό υδρογόνο πρέπει να το αποθηκεύσουν ως συμπιεσμένο αέριο σε δεξαμενές υψηλής πίεσης. Αντ' αυτού εμπορικά προτιμώνται υγρά καύσιμα υψηλότερης ενεργειακής πυκνότητας από το υδρογόνο όπως μεθανόλη, αιθανόλη, φυσικό αέριο και βενζίνη, με την προϋπόθεση ότι τα οχήματα διαθέτουν έναν αναμορφωτή καυσίμου για να τα αναμορφώσουν σε υδρογόνο. Συνεπώς, ακόμα και στις μέρες μας, τα FCVs καθαρού υδρογόνου υπολείπονται επαρκούς αυτονομίας. Παρόλα αυτά, το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνει ο αναμορφωτής είναι λιγότερο από αυτό που εκπέμπεται από τους σύγχρονους βενζινοκινητήρες [49]. Ανά τα έτη έχουν διερευνηθεί διεξοδικά τα PEMFC ως προς την ανοχή σε CO και την ανθεκτικότητά τους [67].

2.7.6 SOFC (Κυψέλη Καυσίμου Στερεού Οξειδίου / Solid Oxide Fuel Cell)

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) είναι ηλεκτροχημικές συσκευές, οι οποίες παράγουν καθαρή και αποδοτική ηλεκτρική ενέργεια με τη μετατροπή της χημικής ενέργειας διάφορων καυσίμων [193]. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι διοξείδιου του ζirkονίου (ZrO_2) σταθεροποιημένο σε οξείδιο του υτρίου (Y_2O_3), συνιστώντας ένα – αγωγίμο σε ανιόντα οξυγόνου – μη πορώδες κεραμικό υλικό. Τονίζεται πως ο ηλεκτρολύτης πρέπει να άγει μόνο τα ιόντα του οξυγόνου και όχι τα ηλεκτρόνια. Τα ανιόντα αυτά διέρχονται από το πλέγμα του κρυστάλλου. Η άνοδος είναι κεραμικό μίγμα νικελίου και ζirkονίου ($Ni-ZrO_2$) και η κάθοδος κάποιος περβοσκίτης όπως μαγγανίτης λανθανίου στρόντιου ($Sr-LaMnO_3$). Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος είναι $0,24 - 0,3 W/cm^2$ και η προβλεπόμενη διάρκεια λειτουργίας υπολογίζεται στις 40.000 ώρες [49, 54]. Μία από τις πιο σημαντικές απαιτήσεις για τη σταθερή λειτουργία των SOFC υπό αναγωγική ατμόσφαιρα, είναι η σταθερότητα του στερεού ηλεκτρολύτη [185]. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κυψέλη είναι οι εξής:



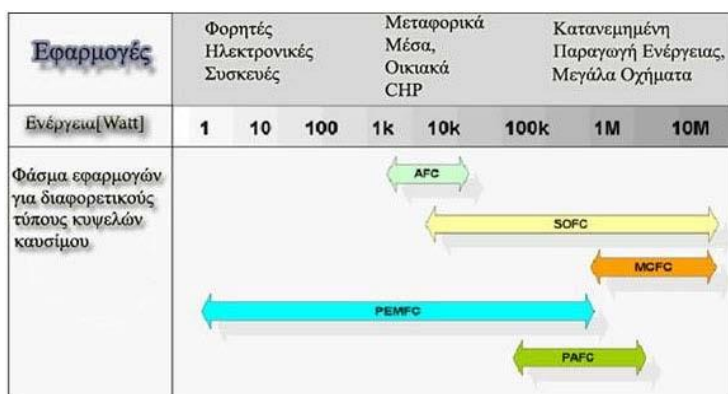
Στην **Εικόνα 15** αναπαρίσταται μία κυψέλη SOFC.



Εικόνα 15: Διάγραμμα ροών σε μία κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου [205].

Μπορεί να χρησιμοποιήσει σαν καύσιμο υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογονάνθρακες ενώ σαν οξειδωτικό μέσο αέρα ή οξυγόνο, χωρίς να απαιτείται η προσθήκη κάποιου ακριβού μεταλλικού καταλύτη (π.χ. Pt), λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους [50]. Η ενέργεια παράγεται από τη μαζική μετανάστευση ανιόντων οξυγόνου από την κάθοδο στην άνοδο. Με αυτόν τον τρόπο το αέριο καύσιμο, το οποίο συνήθως είναι μείγμα H_2 και CO , οξειδώνεται προς H_2O και ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά μετακινούνται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος πίσω στην κάθοδο όπου μειώνουν το εισερχόμενο οξυγόνο, ολοκληρώνοντας έτσι τον κύκλο [52]. Η επιλογή του Ni στην άνοδο γίνεται εξαιτίας της υψηλής σταθερότητας και αγωγιμότητας κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων, ενώ παρομοίως η χρήση του Ni ως καταλύτη αναμόρφωσης (συνδυαστικά με την υψηλή θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFC) επιτρέπει την αναμόρφωση “εντός” ανόδου [49].

Όπως προαναφέρθηκε, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας μειώνει το ρίσκο δηλητηρίασης, επομένως μπορούν να χρησιμοποιήσουν απευθείας πετρέλαιο ή φυσικό αέριο. Παρουσιάζουν μάλιστα την υψηλότερη ανοχή στη μόλυνση από θείο από όλες τις μέχρι τώρα τεχνολογίες. Η απόδοση τους μπορεί να φτάσει περίπου το 60% και αναμένεται να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας στη βιομηχανία και ενδεχομένως για παροχή βοηθητικής ισχύος σε οχήματα [52].



Εικόνα 16: Φάσμα λειτουργιών των τυπικών κυψελών καυσίμου.

Τα τελευταία χρόνια, οι έρευνες επικεντρώνονται στις SOFC μεσαίας θερμοκρασίας (IT-SOFC / Intermediate Temperature SOFC). Αυτές λειτουργούν μεταξύ $550^{\circ}C$ και $800^{\circ}C$,

προσφέροντας ευρύτερη γκάμα και μικρότερο κόστος υλικών κατασκευής. Ενώ οι υψηλής θερμοκρασίας SOFC είναι εξ ολοκλήρου κατασκευασμένες από κεραμικά υλικά, οι IT-SOFC συναποτελούνται από κεραμικά και μεταλλικά υλικά και χρησιμοποιούν συνδέσεις από ανοξείδωτο ατσάλι, οι οποίες είναι πολύ οικονομικότερες έναντι κραμάτων χρωμίου [49]. Στην **Εικόνα 14** απεικονίζεται το φάσμα λειτουργιών των τυπικών κυψελών καυσίμου. Στους **Πίνακες 1** και **2** αναφέρονται περιληπτικά ορισμένα χαρακτηριστικά των προαναφερθεισών κυψελών καυσίμου:

Πίνακας 1: Περιγραφή ημι-αντιδράσεων ανά τύπο κυψέλης καυσίμου.

ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΟΔΟΥ	ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΚΑΘΟΔΟΥ	ΜΕΤΑΦΕΡΟ ΜΕΝΟ ΙΟΝ
AFC	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	OH^-
DMFC	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	H^+
DEFC	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	$3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$	H^+
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	CO_3^{2-}
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	H^+
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	H^+
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$	O^{2-}

Πίνακας 2: Λοιπές πληροφορίες ανά τύπο κυψέλης καυσίμου.

ΚΥΨΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ
AFC	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	60-90°C	KOH/H ₂ O
DMFC	$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$	60-130°C	Nafion/CH ₃ OH
DEFC	$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	60-130°C	Nafion/CH ₃ CH ₂ OH
MCFC	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	600-700 °C	Τετρηγμένα Ανθρακικά
PAFC	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	150°C-210°C	H ₃ PO ₄
PEMFC	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	50-100°C	Nafion/H ₂ O
SOFC	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	800°C-1100°C	Yttria Stabilized Zirconia, LSGM, Gadolinia Doped Ceria, ATLS

2.8 DMFC vs PEMFC

Ως κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας αξίζει να συγκριθούν οι DMFC με τις PEMFC. Οι πρώτες έχουν ορισμένα λειτουργικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις PEMFC. Για παράδειγμα, οι DMFC δεν απαιτούν αναμορφωτή ή επεξεργαστή καυσίμου για τη μετατροπή ενός υγρού υδρογονάνθρακα (π.χ. βενζίνη) σε αναλώσιμη πηγή υδρογόνου. Αυτό μειώνει σημαντικά την

πολυπλοκότητα και το κόστος του συστήματος. Τα DMFC συστήματα, επίσης δεν απαιτούν μονάδες ύγρυνσης και διαχείρισης θερμότητας που χρησιμοποιούνται στις PEMFC, καθώς τα μείγματα μεθανόλης-νερού που κυκλοφορούν γύρω από τις DMFC εξυπηρετούν τις παραπάνω ανάγκες [78]. Κοινό στοιχείο αμφοτέρων είναι η PEM (μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων), η οποία χρησιμεύει ως ηλεκτρονικός μονωτής, αγωγός πρωτονίων και ουσιαστικά συνιστά την καρδιά του MEA (συγκρότημα ηλεκτροδίων μεμβράνης). Ως κύριοι καταλύτες τους σε άνοδο και κάθοδο χρησιμοποιούνται η πλατίνα και τα κράματα πλατίνας. Οι καταλύτες στηρίζονται σε ένα υπόστρωμα μεγάλης επιφάνειας, το οποίο μπορεί να επιτευχθεί σε ένα πορώδες υλικό. Συγχρόνως πρέπει να διαθέτει επαρκή ηλεκτρική αγωγιμότητα έτσι ώστε να μπορεί να λειτουργεί ως μονοπάτι για την ανεμπόδιστη ροή των ηλεκτρονίων [76]. Η λειτουργία τους συνδέεται μερικές φορές με προκλήσεις, όπως χαμηλή ανοχή σε παραπροϊόντα καυσίμου, όπως CO (η απορρόφησή του από τον Pt ευνοείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες), αργή κινητική αντίδρασης και υψηλό κόστος υλικού [77].

Τα τελευταία χρόνια γίνεται εκτενής έρευνα στο να ξεπεραστούν ορισμένα εμπόδια προτού η τεχνολογία των PEMFC γίνει πιο διαδεδομένη. Κινητικότητα παρατηρείται στην ανάπτυξη νέων καταλυτών Pt/Ru που είναι ανθεκτικότεροι στη “δηλητηρίαση” από μονοξείδιο του άνθρακα. Το κύριο ζήτημα φυσικά είναι το κόστος καθώς τα παραπάνω υλικά είναι ακριβά, αλλά η συνεχιζόμενη έρευνα και ανάπτυξη στην τεχνολογία των υλικών μειώνει ολοένα και περισσότερο το κόστος μαζικής παραγωγής νέας γενιάς κυψελών αυτού του τύπου [49].

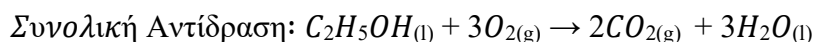
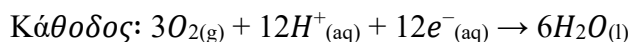
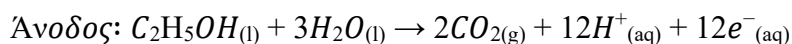
Από την άλλη, η επιστημονική κοινότητα καταβάλει μεγάλες προσπάθειες ώστε η απόδοση των DMFC να συμβαδίζει με αυτήν των PEMFC. Αυτές επικεντρώνονται στην ανάπτυξη νέας γενιάς υλικών, όπως ηλεκτροκαταλύτες ανόδου και καθόδου και αγωγίμα πολυμερή πρωτονίων. Οι περισσότερες προσπάθειες έχουν κατευθυνθεί προς την αύξηση της αποτελεσματικότητας των στοιχείων MEA, ενώ οι υπόλοιπες υποδομές στα DMFC συστήματα δεν ακολουθούν την ίδια πορεία ανάπτυξης. Οι νεότερης γενιάς DMFC χαμηλής θερμοκρασίας ($< 60^{\circ}\text{C}$) σε πίεση περιβάλλοντος, που διαθέτουν MEA τελευταίας τεχνολογίας, αναμένεται ακόμα και να ανταγωνιστεί τις πυκνότητες ισχύος δευτερογενών μπαταριών (π.χ. NiCd) [78].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Κυψέλες Καυσίμου Χαμηλής Θερμοκρασίας (PEM-DEFC vs AEM-DEFC)

3.1 Εισαγωγικά

Στην ενότητα αυτή θα ασχοληθούμε με τις κυψέλες καυσίμων χαμηλής θερμοκρασίας με τροφοδοσία αιθανόλης (DEFC). Τα τελευταία χρόνια οι κυψέλες καυσίμου άμεσης αιθανόλης (DEFCs) έχουν προσελκύσει αρκετά το ενδιαφέρον λόγω των εγγενών πλεονεκτημάτων της αιθανόλης [175]. Μερικά από αυτά είναι η παραγωγή της σε μεγάλες ποσότητες από βιομάζα και η χαμηλότερη τοξικότητά της, συγκριτικά με τη μεθανόλη [210]. Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα και ανάπτυξη (R&D) των DEFCs έχει σημειώσει άνοδο σε αρκετές χώρες, κυρίως σε τομείς που σχετίζονται με τον μηχανισμό και την ηλεκτροκατάλυση των DEFCs σε θερμοκρασίες λειτουργίας άνω των 145 °C [211]. Οι DEFCs διακρίνονται σε κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με άμεση παροχή αιθανόλης (PEM-DEFCs) και κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων με άμεση παροχή αιθανόλης (AEM-DEFCs). Αποτελούν μιας τελευταίας γενιάς τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον και προσελκύουν σημαντικό ενδιαφέρον ως μέσο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με άμεση ηλεκτροχημική μετατροπή αιθανόλης σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα, μέσω της παρακάτω αντίδρασης:



Τα PEM-DEFC (είτε με είτε χωρίς Pt) που χρησιμοποιούν όξινες μεμβράνες, όπως τύπου Nafion, παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή απόδοση, με μέγιστη πυκνότητα ισχύος τα 0,11W/cm² στους 145°C με 4mg καταλύτη Pt. Συγκριτικά, τα AEM-DEFC (είτε με είτε χωρίς Pt) που χρησιμοποιούν μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων χαμηλού κόστους, φτάνουν μέγιστη πυκνότητα ισχύος τα 0,185W/cm² στους 80°C με Au-τροποποιημένους καταλύτες Pd σε ικρίωματα νανοσωλήνων άνθρακα [82]. Ωστόσο, στις περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία των DEFC είναι χαμηλότερη από 100°C, η οξείδωση της αιθανόλης προς CO₂ δεν περατώνεται πλήρως αλλά παράγονται επίσης ποσότητες ακεταλδεϋδης (CH₃CHO) και οξικού οξέος (CH₃COOH), αναλόγως τις φυσικοχημικές ιδιότητες του καταλύτη, του εφαρμοζόμενου δυναμικού και της θερμοκρασίας λειτουργίας του συστήματος.

3.2 Το H₂ ως καύσιμο

Στα πλαίσια της παγκόσμιας ανάγκης για εύρεση νέων εναλλακτικών καυσίμων, τα τελευταία χρόνια υπήρξε σημαντική εξέλιξη στην τεχνολογία κυψελών καυσίμου υδρογόνου. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία πρώτων υλών, συμπεριλαμβανομένων των ορυκτών καυσίμων, αλλά

προφανώς είναι προτιμότερο το «πράσινο» υδρογόνο, το οποίο είναι προϊόν βιοκαυσίμων, όπως η βιομάζα. Το υδρογόνο θεωρείται το πιο αποτελεσματικό καύσιμο για κυψέλες καυσίμου. Είναι το πιο ενεργό καύσιμο για τις κυψέλες καυσίμου, καθώς ο ρυθμός οξειδωσής του είναι περίπου τετραπλάσιος από οποιεσδήποτε ενώσεις ενός άνθρακα, οι οποίες με τη σειρά τους οξειδώνονται ταχύτερα από τους υδρογονάνθρακες. Παρόλα αυτά προκύπτουν περιορισμοί αποθήκευσής του, αυξημένο κόστος παραγωγής (δεν υπάρχει ελεύθερο σε αέρια μορφή στη Γη) και έλλειψη υποδομών διανομής του. Για παράδειγμα, η εξαγωγή καθαρού υδρογόνου από φυσικό αέριο είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει πολλά στάδια και τα συστήματα που λειτουργούν με αναμορφωτή φυσικού αερίου απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες. Τέλος, έχει χαμηλή ενέργεια ανάφλεξης και κατά συνέπεια μπορεί να προκαλέσει εκρήξεις [30]. Όλα αυτά τα ζητήματα έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη εναλλακτικών τεχνολογιών για την παραγωγή υδρογόνου υψηλής καθαρότητας, όπως η έμμεση αποθήκευση υδρογόνου σε άλλα καύσιμα, ιδιαίτερα σε αλκοόλες (π.χ. μεθανόλη και αιθανόλη). Το παρόν κεφάλαιο θα επικεντρωθεί στην παραγωγή και αξιοποίηση αιθανόλης από κυψέλες άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης [30].

3.3 Βιοαιθανόλη

Η αιθανόλη είναι μια οργανική χημική ένωση με μοριακό τύπο C_2H_5OH και ανήκει στις αλκανόλες (μια ομάδα C_2H_5 - συνδεδεμένη με μια ομάδα OH -). Σε συνθήκες περιβάλλοντος έχει τη μορφή ενός άχρωμου, πτητικού, μη τοξικού και εύφλεκτου υγρού. Τις τελευταίες δεκαετίες, γίνεται προσπάθεια να αντικαταστήσει ως καύσιμο τη μεθανόλη. Οι κυψέλες καυσίμου μεθανόλης λειτουργούν και αποδίδουν σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να δρα διαβρωτικά αλλά και να θεωρείται τοξική [30].

Ως καύσιμο αναφέρεται και σαν “βιοαιθανόλη” και αποτελεί το πιο δημοφιλές εναλλακτικό καύσιμο που χρησιμοποιείται στον τομέα των μεταφορών, καθώς εκπέμπει λιγότερους αέριους ρύπους. Όντας άφθονο, φθινό, βιοαποδομήσιμο και με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα συνιστά μια εξαιρετική περίπτωση βιοκαυσίμου. Εκτός αυτού, η αιθανόλη δεν περιέχει θείο και επομένως ελαχιστοποιούνται οι βλάβες στη μεταλλική επιφάνεια των καταλυτών. Η απόδοση υδρογόνου βελτιστοποιείται με την αναμόρφωση ατμού αιθανόλης (Ethanol Steam Reformation / ESR), δεδομένου ότι λαμβάνεται υδρογόνο τόσο από την αιθανόλη όσο και από το νερό. Ο αναμορφωτής ατμού λειτουργεί σε θερμοκρασίες 350-500°C [30].

3.3.1 Παραγωγή βιοαιθανόλης

Η βιοαιθανόλη διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες που αποκαλούνται και «γενιές» ανάλογα με την πηγή του προϊόντος. Η πρώτης γενιάς προέρχεται από πρώτες ύλες, με βάση τη ζάχαρη όπως ζαχαροκάλαμο και ζαχαρότευτλα, ή άμυλα όπως καλαμπόκι και σιτάρι. Οι πρώτες ύλες τους θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν και ως τρόφιμα, επομένως η εναλλακτική χρήση τους ως καύσιμο μπορεί να θεωρηθεί αμφιλεγόμενη και για τον λόγο αυτό οι επιστήμονες αναζήτησαν νέες πηγές

βιοαιθανόλης. Έτσι η δεύτερης γενιάς βιοαιθανόλη βασίζεται σε λιγνοκυτταρινικές καλλιέργειες όπως ξύλο και άχυρο, ενώ η τρίτης γενιάς εξάγεται από βιομάζα αλγών. Χρησιμοποιείται είτε αναμεμειγμένη με βενζίνη (σε χαμηλά ή υψηλά ποσοστά) σε κινητήρες εσωτερικής καύσης είτε σε καθαρή μορφή ως καύσιμο σε DEFC [30].

Η διαδικασία παραγωγής βιοαιθανόλης εξαρτάται από την εκάστοτε καλλιέργεια, αλλά γενικά αποτελείται από τρία βασικά στάδια: 1) τη συλλογή της μάζας που περιέχει τα προς ζύμωση σάκχαρα, 2) τη ζύμωση των σακχάρων και 3) το διαχωρισμό και καθαρισμό της αιθανόλης. Αυτές οι τρεις διαδικασίες επιτυγχάνονται μέσω προεπεξεργασίας, υδρόλυσης και ζύμωσης. Η προεπεξεργασία είναι απαραίτητη, αφού η απόδοση εξαρτάται από το ίδιο το καύσιμο. Αποδίδονται έτσι μεγαλύτερες ποσότητες παραγόμενων σακχάρων και ενισχύεται το επόμενο στάδιο της υδρόλυσης. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι προεπεξεργασίας είναι η φυσική (συνήθως άλεση και κατάτμηση βιομάζας) και χημική (π.χ. οξονόλυση). Έπειτα ακολουθεί η διαδικασία της υδρόλυσης, όπου οι πρώτες ύλες μετατρέπονται σε ζυμώσιμα σάκχαρα. Υπάρχουν δύο τρόποι διεξαγωγής της υδρόλυσης, η όξινη και η ενζυματική. Στην ενζυματική υδρόλυση, τα ένζυμα είναι υπεύθυνα για τη μετατροπή των πρώτων υλών σε ζυμώσιμα σάκχαρα. Η όξινη υδρόλυση – που είναι η πιο γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη – διαχωρίζεται περαιτέρω με αραιώσεως και συμπυκνώνεται, ενώ η δεύτερη είναι η ενζυματική υδρόλυση. Η όξινη υδρόλυση χωρίζεται σε δύο υποκατηγορίες, την αραιωμένου και συμπυκνωμένου οξέος. Η όξινη αραιή υδρόλυση (χαμηλή συγκέντρωση οξέος) είναι η πιο κοινή και λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η όξινη συμπυκνωμένη (υψηλή συγκέντρωση οξέος) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Βασικό μειονέκτημα της αραιής υδρόλυσης είναι η παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας αναστολέων σε σύγκριση με τη συμπυκνωμένη υδρόλυση. Γενικά, η συμπυκνωμένη υδρόλυση ολοκληρώνεται σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα και η ανάκτηση σακχάρου μπορεί να φτάσει έως και 90% [30].

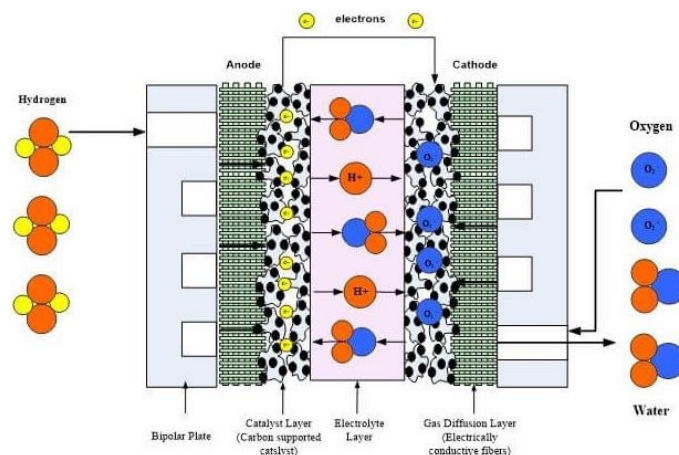
Η ενεργειακή απόδοση που μπορεί να αποδώσει η αιθανόλη εξαρτάται από τη φύση της βιομάζας, τις συνθήκες διεργασίας κ.ο.κ. Για παράδειγμα η χρήση ζαχαροκάλαμου είναι πιο αποτελεσματική σε σύγκριση με τα ζαχαρότευτλα καθώς οι εκπομπές του θερμοκηπίου από τα δεύτερα είναι κατά 40% αυξημένες και οι δαπάνες καλλιέργειας και συντήρησης του ζαχαροκάλαμου κατά 75% μειωμένες σε σύγκριση με αυτές των ζαχαρότευτλων [30].

3.4 Κυψέλες Καυσίμου Χαμηλής Θερμοκρασίας

Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας απαιτούν καθαρό υδρογόνο, καθώς στην περίπτωση ύπαρξης ξένων προσμίξεων/ακαθαρσιών (π.χ. CO) παρατηρείται μείωση απόδοσης των καταλυτών/ηλεκτροδίων [94]. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, περιλαμβάνουν κυψέλες καυσίμου AFC, PEMFC και DMFC [49].

Στην περίπτωση της κυψέλης καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερούς χαμηλής θερμοκρασίας

(PEFC) που λειτουργεί με υδρογόνο όπως φαίνεται στην **Εικόνα 17**, τα ηλεκτρόνια αποδεδμεύονται από το εισερχόμενο υδρογόνο στην άνοδο της κυψέλης, σχηματίζοντας ιόντα που διέρχονται από έναν αγωγίμο ηλεκτρολύτη για να συνδυαστούν με το οξυγόνο στην κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Οι ακριβείς αντιδράσεις που συμβαίνουν εξαρτώνται από τον τύπο της κυψέλης καυσίμου (καθώς υπάρχουν αρκετές τεχνολογίες), αλλά για τις κυψέλες με καύσιμο υδρογόνο, η συνολική αντίδραση έχει την ίδια μορφή με αυτή της καύσης:



Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας μιας PEFC κυψέλης καυσίμου [24].

3.5 Μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων

Οι μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων έχουν πολλές εφαρμογές και χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς. Διακρίνονται για την ικανότητά τους να αφαιρούν επιλεκτικά ιόντα από υδατικά διαλύματα. Αυτή η ιδιότητα τις καθιστά κατάλληλες για τις εξής εφαρμογές:

- Ηλεκτροδιάλυση
- Κυψέλες Καυσίμου
- Καθαρισμός νερού
- Παραγωγή χλωρίου-αλκαλίου
- Αφαλάτωση

Στον τομέα των κυψελών καυσίμου, χρησιμοποιούνται ως διαχωριστές για να μην αναμιγνύεται το υδρογόνο με το οξυγόνο, ενώ παράλληλα να επιτρέπεται η μεταφορά ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων [90].

3.5.1 Μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)

Συνιστούν τις πιο δημοφιλείς μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων στο βιομηχανικό τομέα και επιτρέπει αποκλειστικά τη διέλευση θετικά φορτισμένων ατόμων. Η αποτελεσματικότητά τους τις καθιστά πολύτιμο εργαλείο σε διαδικασίες παραγωγής, αλλά περιορίζονται από τους απαιτούμενους καταλύτες και τα επιπλατινοποιημένα συστατικά τιτανίου. Συνεπώς κοστίζουν πολύ ακριβά λόγω

της απαίτησής τους για καταλύτες πολύτιμων μετάλλων, απαίτηση που δεν τις καθιστά ιδιαίτερα φιλικές προς το περιβάλλον. Οι κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) αναφέρονται επίσης ως κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ηλεκτρολυτών πολυμερούς και λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες $\sim 80^{\circ}\text{C}$ [90].

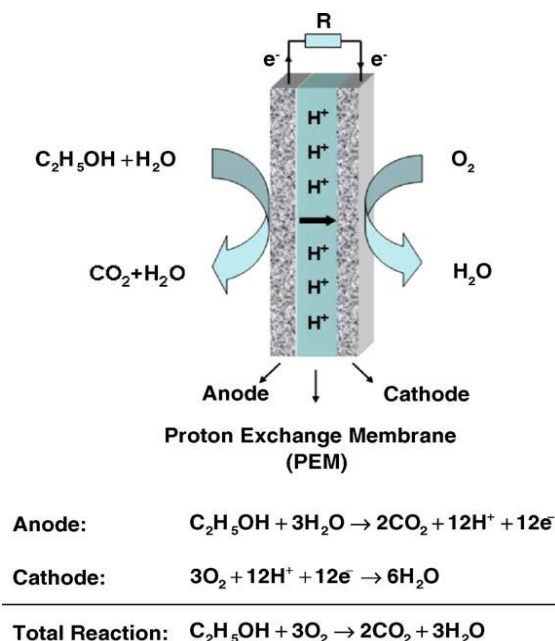
3.5.2 Μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων (AEM)

Παρέχουν μια πιθανή οδό προς κυψέλες καυσίμου (με απουσία ή παρουσία ελάχιστης Pt), με δυνατότητα εύκολης οξείδωσης πολύπλοκων καυσίμων πέρα από το υδρογόνο και τη μεθανόλη. Οι AEM και τα σχετικά σταθερά κατιονικά πολυμερή έχουν εφαρμογές στην αποθήκευση ενέργειας και σε άλλες ηλεκτροχημικές τεχνολογίες, όπως ηλεκτρολύτες νερού και μπαταρίες οξειδοαναγωγικής ροής. Εδώ και αρκετά χρόνια η χρήση μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων είναι κοινή σε εφαρμογές επεξεργασίας νερού αλλά την τελευταία δεκαετία αξιοποιούνται και στην ανάπτυξη εξαιρετικά λεπτών υλικών με ισχυρές μηχανικές ιδιότητες [93].

3.6 Δομή και Λειτουργία των DEFC

Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης αιθανόλης (DEFCs) ανήκουν στην κατηγορία των κυψελών καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs), όπου η αιθανόλη χρησιμοποιείται άμεσα ως καύσιμο [86]. Είναι ευρέως γνωστό ότι η κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), ή αλλιώς κυψέλη καυσίμου στερεού πολυμερούς ηλεκτρολύτη (SPFC), διαθέτει το πλεονέκτημα της γρήγορης εκκίνησης το οποίο οφείλεται στη χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, στη συμπαγή λειτουργία, στην έλλειψη προβλημάτων διάβρωσης και στην ευελιξία που διαθέτουν σε κάθε περίπτωση. Σε αυτό το σύστημα λειτουργίας, επιλέγεται συχνότερα ως καύσιμο το υδρογόνο καθώς θεωρείται καταλληλότερο λόγω της υψηλής δραστηριότητάς του στην ηλεκτροχημική αντίδραση της ανόδου και της περιβαλλοντικής του ωφέλειας αφού το νερό είναι το μόνο προϊόν της οξείδωσής του. Καθώς το H_2 δεν είναι ένα φυσικά υπάρχον αέριο καύσιμο, το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου που χρησιμοποιείται για τη λειτουργία των PEMFC προέρχεται από τη διαδικασία εξωτερικής αναμόρφωσης, οδηγώντας σε ένα πιο ογκώδες και βαρύτερο σύστημα και αυξάνοντας ταυτόχρονα την πολυπλοκότητα και το κόστος του. Θέματα όπως η μεγάλη απαίτηση καυσίμου ωθούν τους επιστήμονες και τους ερευνητές να χρησιμοποιούν απευθείας τα υγρά καύσιμα για την τροφοδοσία κυψελών καυσίμου, αποφεύγοντας με αυτόν τον τρόπο τις δυσχέρειες και τους κινδύνους που θα ήταν πιθανό να προκύψουν από την αποθήκευση, τη μεταφορά και τη διανομή αερίων αντιδραστηρίων όπως το υδρογόνο. Ανάμεσα στα καύσιμα που έχουν μελετηθεί, ένα από τα κάποτε συνηθέστερα ήταν η μεθανόλη καθώς συγκριτικά με άλλες μορφές καυσίμου διέθετε υψηλότερη ηλεκτροχημική δραστηριότητα και έχει σημειώσει εξέλιξη στα διάφορα σχετικά ζητήματα, συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτροκαταλυτών, της διάταξης ηλεκτροδίων μεμβράνης και της στοίβας (stack) κυψελών καυσίμου PEMFC που τροφοδοτείται απευθείας με μεθανόλη [86].

Τα υδατικά διαλύματα αιθανόλης τροφοδοτούνται στην άνοδο, όπου με τη βοήθεια των ηλεκτροκαταλυτών, η αιθανόλη οξειδώνεται για να παράγει διοξείδιο του άνθρακα απελευθερώνοντας ταυτόχρονα πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Έπειτα, τα πρωτόνια μεταφέρονται στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος και στην πορεία φτάνουν στην κάθοδο. Εκεί, το οξειδωτικό μέσο (ατμοσφαιρικός αέρας ή καθαρό οξυγόνο) αντιδρά με τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται από την άνοδο για να παραχθεί νερό. Η δομή που περιγράφεται παραπάνω, παρουσιάζεται στην **Εικόνα 18** [86].



Εικόνα 18: Η αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου άμεσης αιθανόλης (DEFC) [86].

3.6.1 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με άμεση παροχή αιθανόλης (PEM-DEFCs)

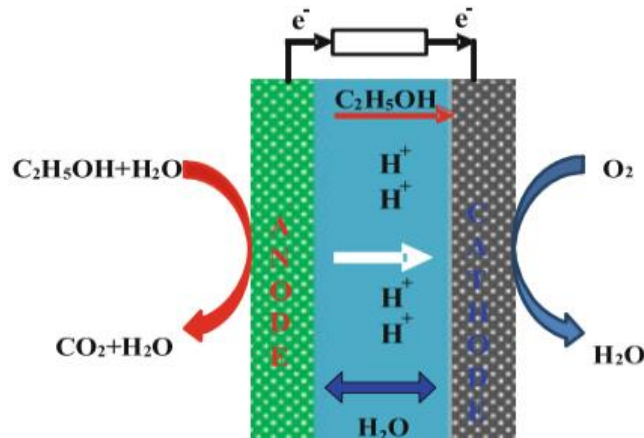
Οι κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων με άμεση παροχή αιθανόλης (PEM-DEFC) είναι από τις επικρατέστερες πηγές ενέργειας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά σε μεγάλο βαθμό κυρίως σε εφαρμογές μικρής κλίμακας. Τα τελευταία 10 χρόνια οι PEMFCs έχουν μελετηθεί αρκετά καθώς διαθέτουν πολλά πλεονεκτήματα. Παρόλα αυτά ακόμα δεν έχουν ξεπεραστεί κάποιες προκλήσεις όπως οι υψηλές υπερδυναμικές τιμές ενεργοποίησης ανόδου, η διασταύρωση καυσίμου από την άνοδο στην κάθοδο μέσω της μεμβράνης του ηλεκτρολύτη και η μικτή υπέρταση στην κάθοδο του στοιχείου. Ωστόσο, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες και πειράματα σε αυτόν τον τομέα [85]. Παρόλα αυτά, το υψηλό κόστος και η κακή αντοχή του εμπορικού μονομεταλλικού καταλύτη Pt/C περιορίζουν σε μεγάλο βαθμό την εμπορευματοποίησή τους [178].

Μια τυπική διάταξη κυψέλης καυσίμου PEM διαθέτει μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων με δύο ηλεκτρόδια τοποθετημένα αντιδιαμετρικά. Δύο αγώγιμοι και πορώδεις συλλέκτες ρεύματος εναποτίθενται στα ηλεκτρόδια σε επαφή με τους δίσκους ηλεκτρικής διασύνδεσης των μεμονωμένων κυψελών καυσίμου, οι οποίοι καθορίζουν την τελική μορφή των καναλιών ροής των αντιδρώντων και των προϊόντων. Η σύσταση της PEM περιλαμβάνει PTFE συνδεδεμένο με ομάδες

σουλφονικών οξέων. Αυτά τα υλικά είναι ηλεκτρικοί μονωτές, όπου η ιοντική μεταφορά εξαρτάται από το δεσμευμένο και ελεύθερο νερό που υφίσταται στην πολυμερική δομή [95, 96]. Η αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου PEM με άμεση παροχή αιθανόλης, μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

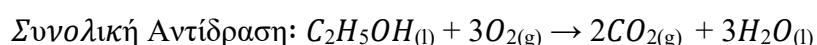
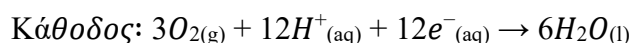
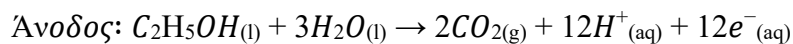
- Το καύσιμο (EtOH) μαζί με το νερό τροφοδοτείται από την άνοδο, όπου υφίσταται ηλεκτροοξείδωση.
- Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στη συνέχεια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου χρησιμοποιούνται στη διαδικασία ORR.
- Σε όξινο περιβάλλον, το νερό και η EtOH καταναλώνεται στην άνοδο και γίνεται μεταφορά των πρωτονίων από το ηλεκτροκαταλυτικό στρώμα της ανόδου κατά μήκος του ηλεκτρολύτη. Στη συνέχεια καταναλώνονται στην κάθοδο και σχηματίζεται νερό.
- Σε αλκαλικό περιβάλλον, πραγματοποιείται το αντίστροφο, δηλαδή το νερό καταναλώνεται στην κάθοδο και σχηματίζονται ιόντα υδροξυλίου. Αυτά τα ιόντα μεταφέρονται μέσω της κυψέλης στην άνοδο, όπου καταναλώνονται μαζί με το καύσιμο για να σχηματιστεί σε μεγαλύτερο βαθμό ακεταλδεΰδη και οξικό οξύ, αλλά και CO₂ [88].

Στην **Εικόνα 19** και στην **Εικόνα 20**, παρουσιάζεται σχηματικά η δομή και οι αρχές λειτουργίας μιας PEM-DEFC με χρήση μείγματος EtOH-νερού στην άνοδο και με οξυγόνο στην κάθοδο [88].



Εικόνα 19: Αρχή λειτουργίας μιας PEM-DEFC με χρήση μείγματος EtOH με νερό [88].

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής [88]:



3.6.2 Καταλύτες για PEM-DEFCs

Σε θερμοκρασίες δωματίου και γενικότερα σε μη ακραίες θερμοκρασίες, η καθαρή Pt δεν είναι πολύ καλός καταλύτης ανόδου για ηλεκτροοξείδωση αιθανόλης ή μεθανόλης, καθώς δηλητηριάζεται από έντονα προσροφημένα ενδιάμεσα [85]. Το προσροφημένο CO υπάρχει πάντα

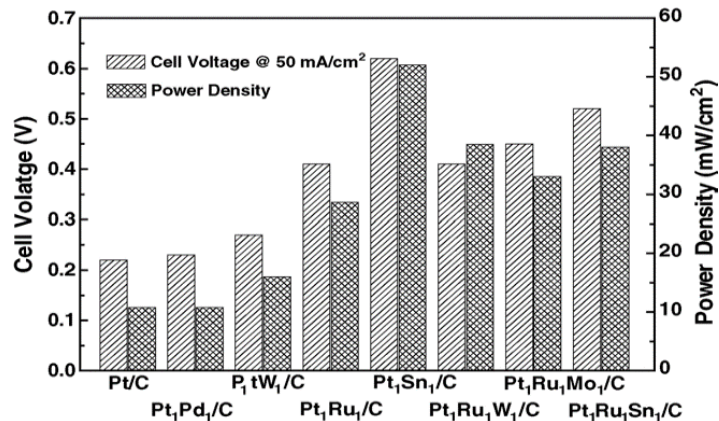
στην ανοδική αντίδραση, οδηγώντας σε δηλητηρίαση στην άνοδο, με αποτέλεσμα να προκύπτουν σημαντικές ανοδικές υπερτάσεις σε σύγκριση με τις θεωρητικές πιθανές. Σε μια μελέτη οξείδωσης αιθανόλης σε ηλεκτρόδιο πλατίνας σε διάλυμα υπερχλωρικού οξέος μέσω *in situ* φασματοσκοπίας απορρόφησης ανάκλασης IR σε σταθερά δυναμικά, ανιχνεύθηκε μόνο γραμμικά προσροφημένο CO ως επιφανειακό είδος [85, 87]. Σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, CO παρατηρήθηκε ακόμη και σε υψηλά ανοδικά δυναμικά όπου λαμβάνει χώρα οξείδωση της αιθανόλης. Στην ίδια μελέτη, η ακεταλδεΐδη, το διοξείδιο του άνθρακα και το οξικό οξύ παρατηρήθηκαν ως προϊόντα χύδην. Η κατασκευή κραμάτων πλατίνας με ένα δεύτερο ή τρίτο μέταλλο, μεταξύ των οποίων και το Ru, αποτελεί τρόπο για την αντιμετώπιση της δηλητηρίασης λόγω των ενδιάμεσων αντιδράσεων ηλεκτροοξείδωσης, ειδικά από προσροφημένο CO. Βασισμένο στο δι-λειτουργικό μηχανισμό για ηλεκτροοξείδωση το Ru ενεργοποιεί μόρια νερού και παρέχει τρόπους για προσρόφηση –OH σε δυναμικά χαμηλότερα από Pt. Μεγάλες ποσότητες –OH είναι απαραίτητες για την πλήρη οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων – που προκύπτουν από δηλητηρίαση – σε CO₂ [85].

Η χρήση κασσίτερου (Sn), μπορεί να ενισχύσει την ηλεκτροκαταλυτική δράση του Pt για την οξείδωση της αιθανόλης. Η φύση και η δομή των καταλυτών ανόδου κατέχουν βασικό ρόλο στην προσρόφηση και ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης και άλλων αλκοολών ενώ η αύξηση του εύρους θερμοκρασίας λειτουργίας των PEMFC που τροφοδοτούνται απευθείας με υγρή αιθανόλη μπορεί να προκαλέσει αύξηση στον ρυθμό της αντίδρασης ηλεκτροοξείδωσης, και έτσι να ακολουθήσει μείωση υπερδυναμικού ανόδου [85]. Οι καταλύτες Pt-Ru δείχνουν σχεδόν συγκρίσιμη δραστηριότητα για ηλεκτροοξείδωση αιθανόλης και μεθανόλης στους 170°C [45, 85].

Ο αριθμός των απελευθερωμένων ηλεκτρονίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, την διαδικασία που έχει παρασκευαστεί ο καταλύτης και τη θερμοκρασία λειτουργίας του στοιχείου. Τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στην πλευρά της καθόδου της κυψέλης με διάφορους τρόπους, όπως μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος ή μέσω PEM στην περίπτωση των πρωτονίων. Τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια καταναλώνονται στην κάθοδο, καθώς αντιδρούν με το οξυγόνο για την παραγωγή νερού. Εκτός από τα πρωτόνια που μεταφέρονται μέσω PEM, αιθανόλη και νερό διασταυρώνονται επίσης στην κάθοδο. Η ύπαρξη αιθανόλης στον καταλύτη καθόδου παρεμποδίζει τη μείωση του οξυγόνου με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια μικτή υπέρταση [85].

Στην περίπτωση της πλατίνας χρησιμοποιούνται επιπλέον πρόσθετα. Η **Εικόνα 20** παρουσιάζει την επίδραση διαφορετικών προσθέτων στη δραστηριότητα του Pt στην ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης σε μια DEFC. Φαίνεται ότι όλα τα πρόσθετα μπορούν να προάγουν περισσότερο ή λιγότερο την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα της πλατίνας προς την οξείδωση της αιθανόλης. Η επίδραση φαίνεται ότι είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του Pt-Sn. Συγκριτικά για τα Pt₁Sn₁/C και Pt/C σε πυκνότητα ρεύματος 50mA/cm², η τάση του στοιχείου και η πυκνότητα ισχύος αυξάνονται κατά περίπου τρεις και

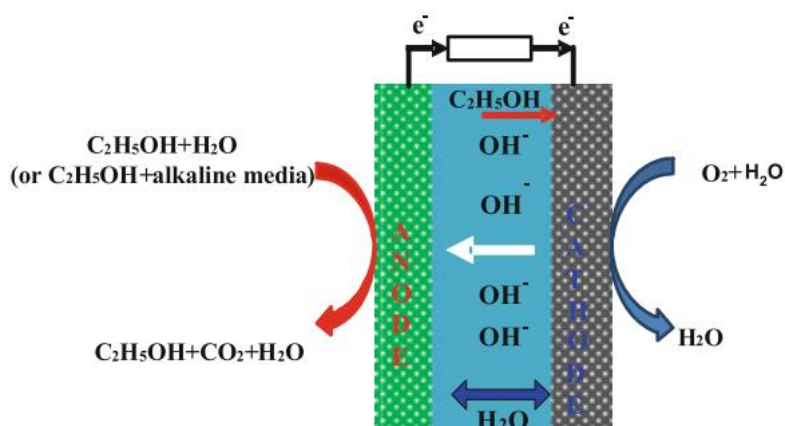
πέντε φορές αντίστοιχα. Επίσης, όπως φαίνεται παρακάτω, παρατηρείται ότι με προσθήκη ενός τρίτου στοιχείου, όπως το W, το Mo ή το Sn, μπορεί να βελτιωθεί η απόδοση του PtRu [86].



Εικόνα 20: Η επίδραση διαφορετικών προσθέτων στη δραστηριότητα της Pt ως προς την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης σε μεμονωμένα PEMFC με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης υπό τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας ($T_{\text{cell}} = 90^{\circ}\text{C}$, Άνοδος: PtM/C, 1,3mg Pt/cm², Αιθανόλη = 1,0 mol/L, Ταχύτητα ροής = 1,0mL/min, Κάθοδος: Pt/C (20%, Johnson Matthey Corp.), 1,0 mg/cm², $P_{\text{O}_2} = 2,0 \text{ atm}$, Ηλεκτρολύτης: Μembrάνη Nafion1-115 [86].

3.6.3 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων με άμεση παροχή αιθανόλης (AEM-DEFCs)

Τα αλκαλικά AEM μεταφέρουν OH^- και έχοντας υψηλό pH που ισοδυναμεί με τις PEMs, χρησιμοποιούνται στα PEMFC όξινου τύπου. Οι DEFC που λειτουργούν σε αλκαλικό μέσο (AEM) παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με εκείνα που λειτουργούν σε όξινο (PEM), όπως ότι το ORR είναι ταχύτερο υπό αλκαλικές συνθήκες από ότι σε όξινες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν με επιτυχία καταλύτες λιγότερο πολύτιμων μετάλλων, μπορεί να χρησιμοποιηθούν πιο φθηνά υλικά για τα εξαρτήματα της κυψέλης εξαιτίας του λιγότερο διαβρωτικού περιβάλλοντος και τέλος, η EtOH είναι λιγότερο ισχυρή σε DEFC που βασίζονται σε AEM, επειδή η μίξη (crossover) πραγματοποιείται με τον αντίθετο τρόπο από τη μεταφορά OH^- [88]. Οι ομάδες τεταρτοταγούς αμμωνίου χρησιμοποιούνται ως ομάδες ανταλλαγής ανιόντων σε αυτά τα υλικά. Η έντονη αλκαλικότητά τους και χαμηλή σταθερότητα, έχει ως αποτέλεσμα μικρό αριθμό μεμβρανών να έχουν αξιολογηθεί για χρήση ως AEM σε αλκαλικούς SPFC. Στην **Εικόνα 21**, αναπαρίσταται σχηματικά η δομή και οι αρχές λειτουργίας μιας AEM-DEFC με χρήση μείγματος EtOH με νερό στην άνοδο και με οξυγόνο στην κάθοδο [88].

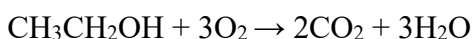


Εικόνα 21: Αρχή λειτουργίας μιας AEM-DEFC με χρήση μείγματος EtOH με νερό [88].

Η αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου με AEM με άμεση παροχή αιθανόλης, μπορεί να περιγραφεί ως εξής [91]:

- Τροφοδοτείται καύσιμο (EtOH) μαζί με νερό.
- Η λειτουργία της μεμβράνης είναι να μεταφέρει ιόντα υδροξυλίου από την κάθοδο στην άνοδο και να λειτουργεί ως διαχωριστής μεταξύ των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου.
- Τα CL αποτελούνται συνήθως από καταλύτες αναμειγμένους με ιονομερές για να παρέχουν όρια τριπλής φάσης για το EOR και το ORR. Τα DL αποτελούνται από ένα στρώμα υποστήριξης (BL) κατασκευασμένο από ύφασμα ή χαρτί άνθρακα και ένα στρώμα μικροπορώδους (MPL) που αποτελείται από ένα υδρόφοβο πολυμερές και σκόνη άνθρακα. Η λειτουργία κάθε DL (στρώμα διάχυσης ανόδου) είναι να παρέχει υποστήριξη για το αντίστοιχο CL (στρώμα καταλύτη ανόδου).
- Να κατανέμει ομοιόμορφα τα αντιδρώντα πάνω στο CL και να μεταφέρει ηλεκτρισμό στον συλλέκτη ρεύματος. Στην άνοδο, το διάλυμα αιθανόλης που ρέει στο πεδίο ροής της ανόδου μεταφέρεται μέσω της ανόδου DL στην άνοδο CL, όπου η αιθανόλη οξειδώνεται για να δημιουργήσει ηλεκτρόνια, νερό και CO₂.
- Το νερό σε διάλυμα αιθανόλης, μαζί με αυτό που παράγεται από το EOR, διαχέεται μέσω της μεμβράνης στην κάθοδο CL, ενώ τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο.
- Στην κάθοδο, το οξυγόνο που παρέχεται από το πεδίο ροής της καθόδου μεταφέρεται μέσω της καθόδου DL στην κάθοδο CL, όπου το οξυγόνο αντιδρά με το νερό από την άνοδο για να παράγει ιόντα υδροξειδίου.
- Έπειτα, τα παραγόμενα ιόντα υδροξειδίου καταλήγουν στην άνοδο για το EOR.

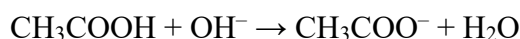
Αξιοσημείωτο είναι ότι με τους υπερσύγχρονους καταλύτες ανόδου, η πλήρης οξείδωση της αιθανόλης δεν επιτυγχάνεται. Το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι το οξικό οξύ και όχι το CO₂. Ιδανικά, η εξίσωση της συνολικής αντίδρασης οξείδωσης EtOH είναι η εξής:



Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι με τους υπερσύγχρονους καταλύτες ανόδου, η πλήρης οξείδωση της αιθανόλης που εκφράζεται παραπάνω, δεν επιτυγχάνεται. Το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι οξικό οξύ και όχι CO₂:

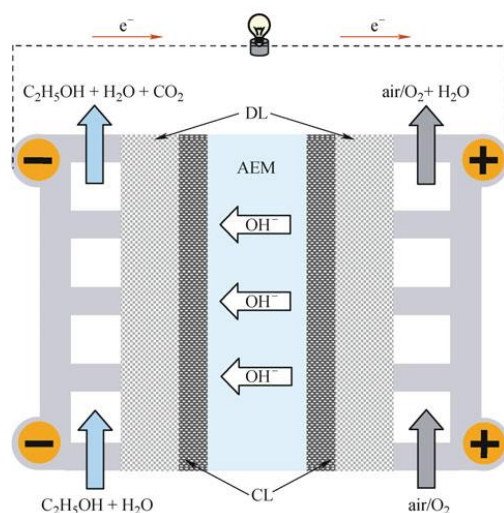


Το παραγόμενο οξικό οξύ αντιδρά με ιόντα υδροξυλίου για να σχηματίσει οξικά ιόντα



Επομένως, στην πραγματικότητα η αντίδραση που λαμβάνει χώρα περιγράφεται καλύτερα ως εξής:





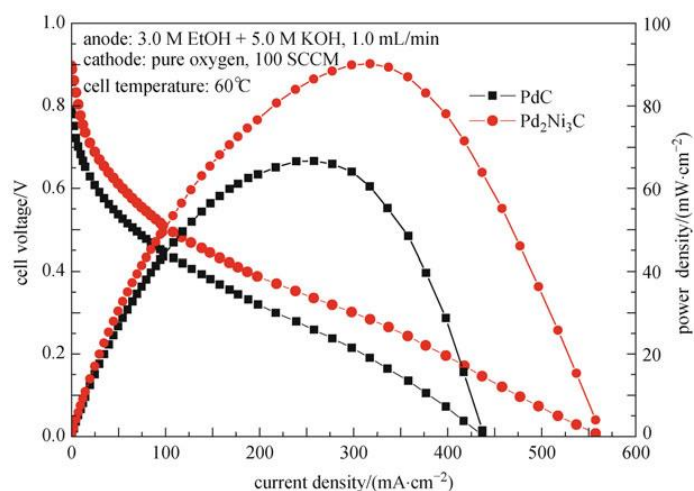
Εικόνα 22: Σχηματική αναπαράσταση μιας κυψέλης καυσίμου AEM-DEFC [91].

Όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 22**, σε μια τυπική διάταξη AEM-DEFC τροφοδοσίας υγρού που αποτελείται από μια διπολική πλάκα ανόδου και καθόδου που ενδιάμεσα «πακετάρουν» το MEA. Το MEA θεωρείται μια ολοκληρωμένη πολυστρωματική δομή και αποτελείται διαδοχικά από ένα DL, ένα CL, ένα AEM, μια κάθοδο CL και μια κάθοδο DL.

3.6.4 Καταλύτες για AEM-DEFCs

Η πλήρης οξείδωση της EtOH σε CO₂ αποτελεί το μείζον ζήτημα των AEM-DEFCs. Πλέον, οι καταλύτες με βάση το Pd παρουσιάζουν βελτιωμένη απόδοση όσον αφορά το EOR σε αλκαλικά μέσα. Παρόλα αυτά παραμένει ατελής και η οξείδωση πραγματοποιείται επιλεκτικά. Η δραστηριότητα και η ανθεκτικότητα του καταλύτη Pd για το EOR σε αλκαλικά μέσα χρειάζεται περαιτέρω βελτίωση και ο σχεδιασμός πολυμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών είναι πολύ σημαντικός και αναγκαίος. Ένα από τα πιο σοβαρά ζητήματα που αφορούν το υλικό του καταλύτη καθόδου είναι ο τρόπος ενίσχυσης της καταλυτικής δραστηριότητας των καταλυτών χωρίς Pt, ώστε η δράση τους να είναι συγκρίσιμη με Pt. Μια τέτοια περίπτωση είναι οι καταλύτες καθόδου με βάση Ag για το ORR σε αλκαλικά μέσα, οι οποίοι έχουν μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων από τους καταλύτες με βάση Pt. Επομένως, μια προσδοκία για το ηλεκτρόδιο καθόδου είναι η ανάπτυξη νέων μεθόδων σύνθεσης που μπορούν να οδηγήσουν σε καταλύτες υψηλής ηλεκτροχημικής επιφάνειας με βάση το Ag. Η ιοντική αγωγιμότητα και η θερμική και χημική σταθερότητα των ιονομερών που υπάρχουν στα στρώματα του καταλύτη είναι αρκετά χαμηλές. Για τον λόγο αυτό απαιτείται βελτίωση στην ενίσχυση της ιοντικής αγωγιμότητας και σταθερότητας των ιονομερών [88].

Στην **Εικόνα 23** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απόδοσης μιας κυψέλης AEM-DEFC με χρήση διαφορετικών καταλυτών ανόδου. Παρατηρείται ότι ο καταλύτης ανόδου PdNi/C προκάλεσε το OCV (τάση ανοιχτού κυκλώματος / open circuit voltage) να φτάσει έως και 0,89V και την πυκνότητα μέγιστης ισχύος σε υψηλή έως 90mW/cm² στους 60°C. Στην περίπτωση του Pd/C, το OCV ήταν 0,79V και η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν 67mW/cm² στην ίδια θερμοκρασία [91].



Εικόνα 23: Απόδοση μιας κυψέλης AEM DEFC με διαφορετικούς καταλύτες ανόδου [91].

3.7 PEM-DEFC vs AEM-DEFC

Τα τελευταία 10 χρόνια, έχει πραγματοποιηθεί έρευνα όσον αφορά την απόδοση των κυψελών καυσίμου άμεσης μεμβράνης αιθανόλης (PEM-DEFCs) και των κυψελών καυσίμου άμεσης μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων (AEM-DEFCs). Οι PEM-DEFC, είτε περιέχουν είτε όχι Pt, χρησιμοποιούν μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων οξέων (συνήθως τύπου Nafion) και παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή απόδοση. Οι AEM-DEFC, με παρουσία Pt ή χωρίς, χρησιμοποιούν μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων χαμηλού κόστους έχουν πρόσφατα παρουσιάσει καλύτερες τιμές απόδοσης. Η απαιτούμενη ταχύτερη κινητική της οξείδωσης της αιθανόλης και πιο συγκεκριμένα η αντίδραση μείωσης του οξυγόνου ικανοποιείται από τη μια από τα AEM-DEFCs και από την άλλη από τα PEM-DEFCs όταν λειτουργούν σε ενδιάμεσες τιμές θερμοκρασίας, δηλαδή υψηλότερες από 150 °C). Η χρήση πιο φθηνών μεταλλικών καταλυτών, όπως είναι το ασήμι, το νικέλιο και το παλλάδιο) επιτυγχάνεται κυρίως για τις AEM-DEFC και τα τελευταία χρόνια και για τις PEM-DEFC. Ωστόσο, η μέγιστη τιμή πυκνότητας ισχύος, έχει σημειωθεί για κυψέλη καυσίμου άμεσης αιθανόλης με αλκαλικό οξύ (AA-DEFC), η οποία ενδέχεται να έχει αρκετές προοπτικές [88].

3.7.1 Προκλήσεις και ζητήματα των τελευταίων ετών για τις PEM-DEFC / AEM-DEFC

Η διαχείριση της μεταφοράς του νερού είναι ένα βασικό ζήτημα τόσο για τις PEM όσο και για τις AEM-DEFC. Η κατάλληλη διαχείριση της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι απαραίτητη ώστε να αποφευχθεί είτε η υπερχειλίση (διασταύρωση υψηλής στάθμης νερού) είτε υψηλή απώλεια ενεργοποίησης καθόδου (πολύ χαμηλή διασταύρωση νερού). Ένα ακόμα σημαντικό ζήτημα για τις PEM και για τις AEM-DEFCs είναι η διαχείριση της μεταφοράς EtOH. Στην περίπτωση των AEM-DEFCs, επειδή ο καταλύτης της καθόδου δεν περιέχει Pt είναι ανεκτικός στην οξείδωση EtOH, οπότε και το πρόβλημα μικτού δυναμικού λόγω της διασταύρωσης καυσίμου δεν είναι αρκετά σοβαρό. Αντιθέτως, στα PEM-DEFCs το πρόβλημα είναι μεγαλύτερο. Επίσης, στα AEM-DEFCs η επίδραση της διασταύρωσης EtOH καταστέλλεται, καθώς η διασταύρωση πραγματοποιείται με τον

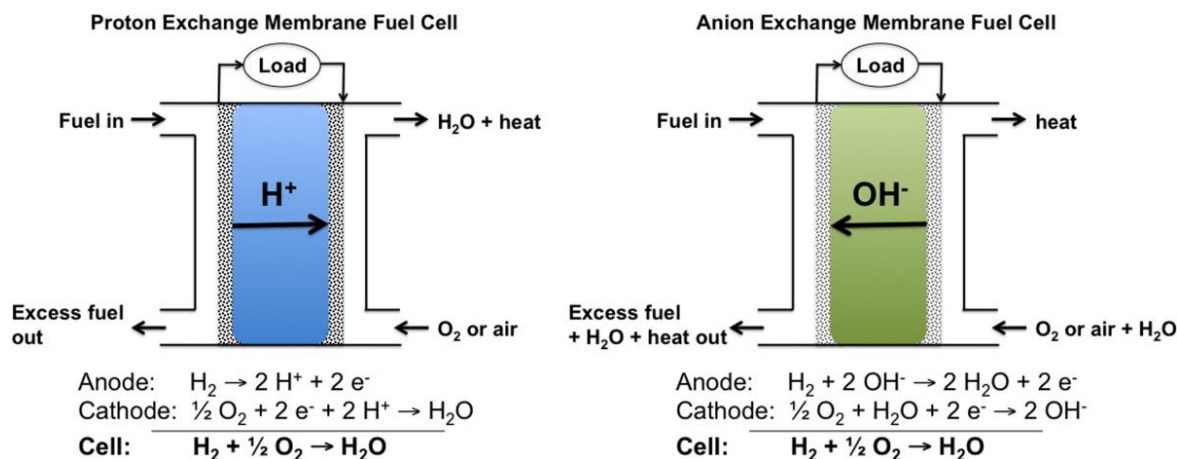
αντίθετο τρόπο από τη μεταφορά OH^- . Η διασταύρωση EtOH , έχει αρνητική επίδραση στην ενεργειακή πυκνότητα, δηλαδή στην απόδοση καυσίμου εξαιτίας του σχηματισμού του μικτού δυναμικού που προκαλείται κατά την οξείδωση στην κάθοδο [88, 92].

Οι κυψέλες καυσίμου AEM που λειτουργούν με χρήση άμεσα οξειδωμένων καυσίμων σημειώνουν χαμηλότερη απόδοση, καθώς το CO_2 που παράγεται αντιδρά με το υδροξείδιο στην άνοδο, επιβραδύνει την αγωγιμότητα των ανιόντων και μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα επιζήμιες διαβαθμίσεις του pH στην κυψέλη. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το ζήτημα, καύσιμα όπως η μεθανόλη συχνά συντροφοδοτούνται με υδατικό υδροξείδιο ηλεκτρολύτη, ο οποίος αυξάνει την απόδοση κατά δύο έως τρεις τάξεις μεγέθους, καθώς ξεπλένει εξ ολοκλήρου το ανθρακικό/διττανθρακικό από το ηλεκτρόδιο. Στις περιπτώσεις όπου πραγματοποιείται αυτή η από κοινού τροφοδοσία του καυσίμου με υδροξείδιο νατρίου ή καλίου, η AEM λειτουργεί περισσότερο ως διαχωριστής κυψελών όπου ο ηλεκτρολύτης υδροξειδίου κατέχει σημαντική θέση για τις ιδιότητες του ηλεκτροδίου και της μεμβράνης ιοντοαγωγών [93].

Η αποκόλληση μεμβράνης είναι ένα ακόμα πρόβλημα που μπορεί να εμφανιστεί στις PEM-DEFC κατά την τροφοδοσία με αιθανόλη. Αυτό μπορεί να προκληθεί είτε από μηχανική είτε από χημική βλάβη. Η μηχανική βλάβη εξαρτάται συνήθως από τη σχετική υγρασία και τη θερμοκρασία λειτουργίας [97]. Η μεμβράνη πρέπει να συμπίεζεται σε ένα συγκεκριμένο εύρος 75 - 300psi, το οποίο είναι το βέλτιστο προκειμένου να παρέχει μια συμπαγή δομή για να μην προκληθούν προβλήματα διαρροής και για να ενισχυθεί η διαπερατότητα μέσω της μεμβράνης [98]. Η αύξηση της θερμοκρασίας είναι πιθανό να οδηγήσει σε μείωση του συντελεστή ελαστικότητας, το οποίο σε αυτές τις τιμές πίεσης μπορεί να προκαλέσει μηχανική αστοχία. Η σχετική υγρασία μπορεί επίσης να επηρεάσει τη MEA, ωστόσο η επίδραση στην αστοχία είναι τρεις φορές μικρότερη από αυτή της θερμοκρασίας [99].

3.7.2 Διαφορές μεταξύ PEM-DEFC / AEM-DEFC

Οι όξινες και οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου είναι δομημένες με κοινό τρόπο αλλά έχουν διαφορετική μεμβράνη ανταλλαγής. Οι διαφορές τους όμως δεν περιορίζονται μόνο σε αυτό. Αρχικά, σε κάθε περίπτωση ανταλλάσσεται κάτι διαφορετικό, καθώς στην μια περίπτωση (αυτή των PEM-DEFC) ανταλλάσσονται πρωτόνια, ενώ στην άλλη (των AEM-DEFC) ανταλλάσσονται ανιόντα. Επίσης οι ανταλλαγές αυτές γίνονται σε διαφορετικές κατευθύνσεις. Τα ιόντα στις PEM-DEFC μετακινούνται από την άνοδο στην κάθοδο. Αντιθέτως, η μετακίνηση των ανιόντων πραγματοποιείται από και προς την αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή από την κάθοδο στην άνοδο. Μια ακόμα διαφορά έγκειται στην ποσότητα της παραγωγής νερού. Η ποσότητα νερού που παράγεται στα AEM-DEFC είναι διπλάσια της ποσότητας που παράγεται στα PEM-DEFC [30]. Στην **Εικόνα 24** αναπαρίστανται σχηματικά μια κυψέλη PEM και μια AEM αντίστοιχα. Στις συγκεκριμένες περιπτώσεις, η τροφοδοσία γίνεται με υδρογόνο. Όπως προαναφέρθηκε είναι εμφανές ότι λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο αλλά φαίνονται και τα σημεία στα οποία διαφέρουν [30, 93].



Εικόνα 24: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου PEM (αριστερά) και κυψέλης καυσίμου AEM (δεξιά) [30, 93].

3.8 Συμπεράσματα σχετικά με τις PEM-DEFC / AEM-DEFC

Η εξέλιξη των PEM-DEFC αρχικά και αργότερα των AEM-DEFC ανοίγει νέους δρόμους για τη χρήση του EtOH σε μια κυψέλη καυσίμου, που λειτουργεί είτε σε όξινο είτε σε αλκαλικό περιβάλλον. Οι PEM-DEFC είναι εφικτό να έχουν πυκνότητα ισχύος έως και $70\text{--}100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ σε θερμοκρασία 90°C , με καταλυτική δομή ανόδου με στρώματα PtSn/PtRu. Ο επιθυμητός ηλεκτροκαταλύτης για τις PEM-DEFC, έχει την δυνατότητα να συμβάλλει στη διάσπαση του δεσμού C-C προς πλήρη οξείδωση σε CO_2 , οδηγώντας έτσι στη βέλτιστη αξιοποίηση του καυσίμου και στην απόδοση των κυψελών αλλά και αξιοποίηση και στην αφαίρεση των προσροφημένων ενδιάμεσων που προκύπτουν. Το Pt είναι το πιο ενεργό υλικό για το EOR, αλλά μπορεί να προκληθεί δηλητηρίαση όταν χρησιμοποιείται μόνο του ως καταλύτης ανόδου. Για τον λόγο αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιπλέον στοιχεία, όπως Ru, Sn, Ce, Ti, και Ni [88].

Μια σημαντική διαφορά που δίνει προβάδισμα στη χρήση μιας μεμβράνης AEM-PEFC, αντί για υγρό ηλεκτρολύτη, είναι η αποφυγή των αρνητικών επιπτώσεων του CO_2 . Ο σχηματισμός ανθρακικών αλάτων εξαλείφεται και δεν χρειάζεται διαρκής ανανέωση του ηλεκτρολύτη. Στις AEM-PEFC, το αγωγίμο είδος βρίσκεται σε ένα σταθερό στερεό πολυμερές. Συνεπώς, θα υπάρχουν μερικά ανθρακικά λόγω της αντίδρασης του OH^- με το CO_2 , αλλά επειδή δεν υπάρχουν κατιόντα, δεν θα σχηματιστούν οι στερεοί κρύσταλλοι ανθρακικού μετάλλου για να μπλοκάρουν τα ηλεκτρόδια, ούτε θα υπάρχει υγρό καυστικό. Έτσι, η διάβρωση του ηλεκτροδίου θα ελαχιστοποιηθεί. Η απαιτούμενη ταχύτερη κινητική της οξείδωσης της EtOH και ειδικά για το ORR φαίνεται να ικανοποιείται από τη μια πλευρά τόσο από τις AEM-DEFC όσο και από τις PEM-DEFC μόνο εάν λειτουργούν σε ενδιάμεσες τιμές θερμοκρασίας. Με μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας λειτουργίας προκαλείται η ηλεκτροοξείδωση EtOH, αυξάνεται ο ρυθμός διασταύρωσης (crossover), επομένως μειώνεται η απόδοση του καυσίμου και η ενεργειακή πυκνότητα του συστήματος κυψελών καυσίμου [88].

Οι συμβατικές DEFC που χρησιμοποιούν PEM οξέων (συνήθως τύπου Nafion) και

καταλύτες με βάση την πλατίνα παρουσιάζουν χαμηλή απόδοση (όπως ήδη αναφέρθηκε σημειώνουν κορυφαία πυκνότητα ισχύος αιχμής είναι $79,5\text{mW/cm}^2$ στους 90°C). Οι DEFC με AEM που χρησιμοποιούν καταλύτες χαμηλού κόστους και χωρίς να περιλαμβάνουν πλατίνα έχει αποδειχθεί ότι έχουν καλύτερη απόδοση (σημειώνουν η κορυφαία πυκνότητα ισχύος αιχμής τελευταίας τεχνολογίας στα 160mW/cm^2 στους 80°C) [93].

Η χρήση πολυμερικών ηλεκτρολυτών που βασίζονται στην πολυβενζιμενταζόλη (PBI) και μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 160°C , μπορεί να συμβάλει στην αποφυγή της δηλητηρίασης που οφείλεται στην παρουσία του CO και ουσιαστικά να αντιπαρέλθουν τη δηλητηρίαση που οφείλεται στην παρουσία του CO [101].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης:

Πρόοδος, προκλήσεις και προοπτικές

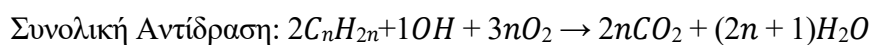
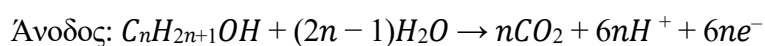
4.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (DAFC) παράγουν ηλεκτρική ενέργεια μέσω της άμεσης οξείδωσης ενός υγρού καυσίμου αλκοόλης, συνδυαστικά με τη μείωση του οξυγόνου στον αέρα [102]. Έχουν προκύψει δύο επικρατέστερες τεχνολογίες που βασίζονται σε μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEMs) και μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων (AEMs) αντίστοιχα: η πρώτη λειτουργεί σε όξινο περιβάλλον και άγει πρωτόνια, η δεύτερη λειτουργεί σε αλκαλικούς ηλεκτρολύτες και άγει ιόντα υδροξυλίου [104]. Η μεθανόλη, η αιθανόλη, η αιθυλενογλυκόλη και η n-προπανόλη, συγκαταλέγονται στα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις DAFC. Την υψηλότερη ηλεκτροχημική κινητική εξ αυτών κατέχει η μεθανόλη [102]. Έχουν ερευνηθεί περισσότερο DAFC που χρησιμοποιούν μεθανόλη (άμεσες κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (DMFC)) και αιθανόλη (άμεση κυψέλες καυσίμου αιθανόλης (DEFCs)) [104]. Οι DAFC έχουν προσελκύσει αρκετά το ενδιαφέρον, καθώς χαρακτηρίζονται από απλότητα, εύκολο χειρισμό και υψηλή πυκνότητα ισχύος των υγρών αλκοολούχων καυσίμων [103]. Στην περίπτωση των αλκαλικών συστημάτων, το OH^- συμμετέχει στοιχειομετρικά στις αντιδράσεις και τα προϊόντα οξείδωσης αλκοόλης είναι ανιόντα. Κατά την οξείδωση των αλκοολών, τα αλκαλικά συστήματα παρέχουν μείγματα προϊόντων με τη μορφή διαλυμένων κατιόντων (π.χ. ανθρακικά για την οξείδωση μεθανόλης και οξικά για την οξείδωση με αιθανόλη) [104].

4.2 Κυψέλες Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης (DAFC)

Οι κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (DAFC) παράγουν ηλεκτρική ενέργεια μέσω της άμεσης οξείδωσης ενός υγρού καυσίμου αλκοόλης παράλληλα με τη μείωση του οξυγόνου (στον αέρα), όπως αναφέρθηκε και παραπάνω [102]. Η εύκολη αποθήκευση και ο εύκολος χειρισμός των αλκοολών, η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και η ευρεία διαθεσιμότητα τους είναι χαρακτηριστικά που τις καθιστούν ελκυστικά υγρά καύσιμα ως εναλλακτική πηγή ενέργειας για μεταφορά, φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και σταθερές εφαρμογές. Μία από τις πρώτες έρευνες για την αλκοόλη στις κυψέλες καυσίμου διεξήχθη από τον Palve το 1954, κατά την οποία αποδείχθηκε ότι η μεθανόλη δρούσε ως καύσιμο στους υδατικούς ηλεκτρολύτες [214]. Οι κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης εφευρέθηκαν για να αντιμετωπιστεί το κύριο πρόβλημα του υδρογόνου, το οποίο είναι η αποθήκευση και η μεταφορά του. Οι DAFC έχουν υψηλότερη ογκομετρική πυκνότητα ενέργειας και απλή λειτουργία, συγκριτικά με τις συμβατικές κυψέλες καυσίμου. Επίσης, τα υγρά καύσιμα είναι προτιμότερα από τα αέρια λόγω μεγαλύτερης ασφάλειας σε τομείς όπως η ευφλεκτότητα του καυσίμου. Τα καύσιμα που έχουν μελετηθεί

για χρήση είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη, η αιθυλενογλυκόλη και η γλυκερόλη. Η μεθανόλη έχει κερδίσει το μεγαλύτερο μέρος του ενδιαφέροντος και της προόδου, καθώς είναι υγρό καύσιμο, δεν είναι ακριβό και λόγω της εύκολης αποθήκευσης και μεταφοράς τους. Έχει υψηλή ογκομετρική ενέργεια ($15,9\text{MJ}\cdot\text{L}^{-1}$) σε συνθήκες STP. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ακόμα κάποια ζητήματα που απαιτούν περαιτέρω έρευνα όσον αφορά τη μεθανόλη. Μερικά από αυτά είναι η χαμηλή δραστηριότητα, η δηλητηρίαση της ανόδου στην παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, καθώς και η απώλεια αποπόλωσης (depolarization) στην κάθοδο λόγω διασταύρωσης της μεθανόλης μέσω της μεμβράνης Nafion. Αυτά τα θέματα σε συνδυασμό με την τοξικότητα στα προϊόντα της μεθανόλης, όπως το μυρμηκικό οξύ και η φορμαλδεΐδη, αλλά και το γεγονός ότι δεν είναι ανανεώσιμο καύσιμο ώθησαν την επιστημονική κοινότητα σε αναζήτηση νέων καυσίμων. Ένα από αυτά που φαίνεται να έχει αρκετές προοπτικές είναι η αιθανόλη καθώς μπορεί να παραχθεί εύκολα μέσω ζύμωσης ζάχαρης σε μεγάλες ποσότητες και με χαμηλό κόστος, υπάρχει επίσης ήδη υπάρχον δίκτυο μεταφορών αφού χρησιμοποιείται ως μικτό καύσιμο στα οχήματα. Αν και παράγει κάποιες τοξικές εκπομπές, όπως οξικό οξύ και ακεταλδεΐδη λόγω της ατελούς αντίδρασης ηλεκτροοξειδωσης, είναι λιγότερο τοξικές από αυτές της μεθανόλης. Έχουν γίνει επίσης μελέτες για τα άλλα καύσιμα, όπως την αιθυλενογλυκόλη και τη γλυκερόλη, αλλά δεν έχουν ερευνηθεί ακόμα αρκετά. Όσον αφορά τις κυψέλες καυσίμου, οι PEMFC έχουν δείξει τη μεγαλύτερη ερευνητική δραστηριότητα και πρόοδο όλα αυτά τα χρόνια λόγω της ποικιλίας των εφαρμογών, σε φορητές συσκευές, οχήματα, αλλά και σε σταθερές πηγές ενέργειας. Αυτές οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν με μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων, η πιο κοινή είναι η μεμβράνη Nafion, παρέχοντας επαρκή χημική σταθερότητα. Για την λειτουργία των PEMFC απαιτείται ένας αναμορφωτής, εσωτερικός ή εξωτερικός, για να λειτουργήσουν αφού χρησιμοποιείται μόνο υδρογόνο [30]. Οι αντιδράσεις μιας DA PEMFC είναι οι εξής:



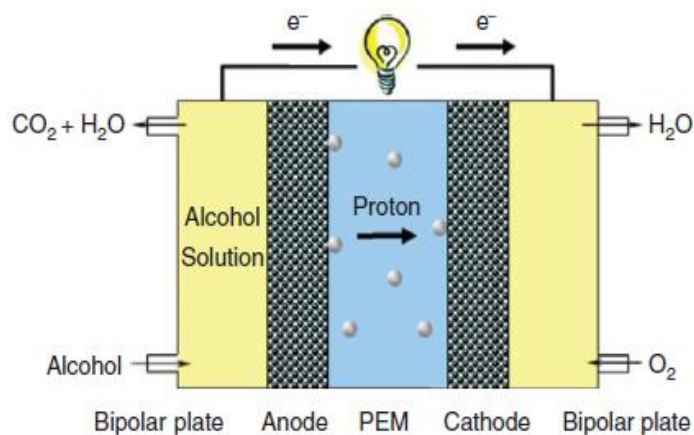
Μερικά χαρακτηριστικά που φαίνεται να χρειάζονται περαιτέρω έρευνα είναι η χρήση ακριβών υλικών όπως τα ηλεκτρόδια πλατίνας, η λειτουργία χαμηλής θερμοκρασίας που επιβραδύνει την κινητική και ως αποτέλεσμα οι ηλεκτροκαταλύτες που μπορούν να επιταχύνουν τους ρυθμούς των αντιδράσεων. Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC) μελετήθηκαν επίσης για τροφοδοσία με αλκοόλη. Αναπτύχθηκαν από το 1960 έως το 1980, αλλά δεν προτιμήθηκαν λόγω της γρήγορης προόδου του PEMFC. Ωστόσο οι AAFC έχουν κάποια πλεονεκτήματα που θα μπορούσαν να τους δώσουν μεγάλη ώθηση για να λειτουργήσουν. Αυτά είναι ο χαμηλότερος βαθμός διάβρωσης σε αλκαλικό περιβάλλον, η αυξημένη ταχύτητα της κινητικής και οι ταχύτερες αντιδράσεις αναγωγής οξυγόνου που τους επιτρέπει να χρησιμοποιούν λιγότερο ακριβά υλικά όπως καταλύτες μη ευγενών μετάλλων που θα μπορούσαν να είναι καταλύτες αργύρου και οξειδία περοβσκίτη και ηλεκτροκαταλύτες χαμηλού κόστους. Το βασικό

χαρακτηριστικό αυτών των καταλυτών είναι η ανοχή στη διασταύρωση μεθανόλης και επίσης, είναι πιο ενεργοί στην αντίδραση του οξυγόνου στο υδροξείδιο. Στην πραγματικότητα, το AEMFC σε τροφοδοσία αιθανόλης μπορεί να επιτύχει τις ίδιες επιδόσεις με αυτές του Direct Methanol PEMFC, με χαμηλότερο κόστος και πιο απλή δομή [30].

Οι SOFC είναι μια άλλη δημοφιλής κυψέλη καυσίμου που ερευνάται για άμεση χρήση τροφοδοσίας. Η λειτουργία τους είναι σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 600°C, γεγονός που τις καθιστά ικανές να φτάσουν σε απόδοση έως και 80% όταν χρησιμοποιούνται για συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Αυτή είναι η κύρια εφαρμογή των SOFC, καθώς χρησιμοποιούνται συνήθως για σταθερές εφαρμογές όπως οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής. Υπάρχουν SOFC που λειτουργούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 600°C, όπου μπορούν να χρησιμοποιήσουν λιγότερο ακριβές μεταλλικές διασυνδέσεις και στεγανοποίηση. Οι SOFC μπορούν να λειτουργήσουν με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης στην άνοδο χωρίς καμία μέθοδο προ-αναμόρφωσης, αλλά με αυτόν τον τρόπο υπάρχει επίσης απόθεση οπτανθρακοποίησης (coking) στην άνοδο. Ένα άλλο πρόβλημα με αυτόν τον τύπο κυψελών καυσίμου είναι η απόδοση των αλκοολών σε σύγκριση με το υδρογόνο. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχει μικρότερη απόδοση λόγω της επιπλοκής των αντιδράσεων που μπορεί να έχει αρνητική επίδραση στο καύσιμο [30].

4.2.1 Αρχή Λειτουργίας Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης (DAFC)

Μια τυπική DAFC, όπως απεικονίζεται στην **Εικόνα 25**, αποτελείται από μια PEM, δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) και δύο διπολικές πλάκες.



Εικόνα 25: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης. (DAFC).

Η μεμβράνη (PEM) της, που είναι πάχους 50 – 200mm, λειτουργεί ως αγωγός πρωτονίων και διαχωριστής μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από ένα στρώμα καταλύτη, πάχους 5 – 30mm, και ένα στρώμα διάχυσης (από χαρτί άνθρακα ή ύφασμα άνθρακα), πάχους 200 – 300 mm. Το στρώμα καταλύτη (το οποίο έχει κατασκευαστεί με καταλύτη με βάση την πλατίνα), και ο πολυμερής ηλεκτρολύτης παρέχουν τις ενεργές θέσεις για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Το στρώμα διάχυσης συνδέεται με το στρώμα του καταλύτη, που παρέχει βοήθεια στη διανομή των

αντιδρώντων στο στρώμα του καταλύτη και στη συλλογή ηλεκτρικού ρεύματος από το στρώμα του καταλύτη. Το σύμπλεγμα μεμβράνης και ηλεκτροδίου (MEA) κατασκευάζεται με θερμή πίεση των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου με μια PEM ανάμεσά τους. Η MEA συσφίγγεται από δύο διπολικές πλάκες για τη συλλογή ρεύματος εξόδου. Στις διπολικές πλάκες, ένα πεδίο ροής είναι χαραγμένο με μηχανή για την παροχή και τη διανομή των αντιδρώντων στη MEA. Τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, δηλαδή το CO₂ και το H₂O, μεταφέρονται και εξαερίζονται έξω από την κυψέλη μέσω του πεδίου ροής. Στις DAFC στην πλευρά της ανόδου παρέχεται το διάλυμα αλκοόλης και το οξυγόνο τροφοδοτείται από την κάθοδο [102]. Η αναστρέψιμη τάση κυψέλης (E_r^o) μιας DAFC, μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$E_r^o = \frac{-\Delta G^o}{zF}$$

Όπου,

ΔG^o : Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs της συνολικής αντίδρασης

z: Αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στη συνολική αντίδραση

F: Σταθερά Faraday

4.2.2 DAFC και Βιωσιμότητα

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει ολοένα και μεγαλύτερη απαίτηση για παραγωγή ενέργειας. Η παραγωγή της από ορυκτά καύσιμα αλλά και η χρήση μηχανών εσωτερικής καύσης, όπως κινητήρες προκαλούν αρκετά ζητήματα που αφορούν τον πλανήτη μας. Αυτή η κατάσταση οδηγεί σε ανάγκη για αναζήτηση νέων πηγών παραγωγής ενέργειας. Μια εναλλακτική που έχει απήχηση είναι η χρήση βιοκαυσίμων και κατ' επέκταση η ανάπτυξη κυψελών καυσίμου [30]. Οι κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (DAFC) φαίνεται να είναι οι αρκετά υποσχόμενες ως πηγή ενέργειας για φορητές συσκευές, για παράδειγμα κινητά τηλέφωνα και φορητούς υπολογιστές αλλά και για εφαρμογές μεταφοράς, για παράδειγμα αυτοκίνητα και λεωφορεία [108]. Εμπόδια όπως η έλλειψη συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας τα οποία είναι αποδοτικά καθώς και το υψηλό κόστος παραγωγής τους περιορίζουν την ευρεία χρήση του ως καύσιμο. Η αποθήκευση υδρογόνου θα πρέπει να μην περιλαμβάνει αρκετούς χημικούς μετασχηματισμούς για να ελαχιστοποιηθούν οι εγγενείς απώλειες ενέργειας που σχετίζονται με τις χημικές αντιδράσεις πολλαπλών σταδίων. Ενώ το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία πρώτων υλών, όπως είναι τα ορυκτά καύσιμα (φυσικό αέριο, πετρέλαιο και άνθρακας), προτιμάται το «πράσινο» υδρογόνο, το οποίο είναι προϊόν βιοκαυσίμων. [30].

Η μεθανόλη και η αιθανόλη είναι οι δύο κύριες αλκοόλες που παράγονται από βιομάζα και χρησιμοποιούνται σε κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (DAFC). Η μεθανόλη έχει προκαλέσει αρκετό ενδιαφέρον λόγω της υγρής της μορφής, γεγονός που διευκολύνει την αποθήκευση και τη μεταφορά [30, 103, 105]. Επίσης, η αναλογία H/C είναι υψηλή (4:1). Η έλλειψη δεσμών C-C οδηγούν σε χαμηλή θερμοκρασία αναμόρφωσης (200-300°C) και χαμηλό κίνδυνο οπτανθρακοποίησης

(coking) [106]. Τέλος, παρόλο που η μεθανόλη είναι τοξική, βιοαποικοδομείται. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τη μεθανόλη μέσω διαφόρων διεργασιών, με πιο αποτελεσματική την αναμόρφωση με ατμό λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης και απόδοσης υδρογόνου σε σύγκριση με τη μερική οξείδωση, τη συνδυασμένη αναμόρφωση ή/και την αποσύνθεση μεθανόλης [107].

Οι κυψέλες καυσίμου με τροφοδοσία αιθανόλης, λόγω των χαμηλών εκπομπών, θεωρούνται πολλά υποσχόμενες ως εναλλακτική λύση καθαρότερης ενέργειας. Επιπλέον, δεν χρειάζονται φόρτιση, σε αντίθεση με τις μπαταρίες των ηλεκτρικών οχημάτων [109]. Σε πρόσφατες μελέτες έχουν αναπτυχθεί νέοι καταλύτες για αύξηση της διάρκειας των κυψελών καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης και αύξηση της πυκνότητας ισχύος τους [110].

Η Nissan χρησιμοποίησε καύσιμο αλκοόλης για να τροφοδοτήσει το πρώτο αυτοκίνητο με βιοκαύσιμα, με εφαρμογή αυτών των τεχνολογιών για πρώτη φορά. Το 2016, η Nissan παρουσίασε το πρώτο της όχημα κυψελών καυσίμου, η λειτουργία του οποίου πραγματοποιείται με μείγμα βιοκαυσίμου αιθανόλης σε συνδυασμό με μείγμα νερού, με απόδοση περίπου 55%, με αποτέλεσμα ένα φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο με βραχυπρόθεσμη πλήρωση δεξαμενής. Η λειτουργία του οχήματος επιτυγχάνεται με μια στοίβα SOFC με εξωτερική αναμόρφωση, η οποία μετατρέπει τη βιοαιθανόλη σε υδρογόνο στον αναμορφωτή και στη συνέχεια ρέει στην κυψέλη καυσίμου, όπου παράγεται ηλεκτρική ενέργεια με αποτέλεσμα τη δυνατότητα φόρτισης της μπαταρίας [111, 112].

4.3 Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης

Οι Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (AFC) αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν τις δεκαετίες 1960-1980 [117]. Ήταν από τις πρώτες σύγχρονες κυψέλες καυσίμου που αναπτύχθηκαν. Η εφαρμογή τους εκείνη την εποχή ήταν η παροχή ενσωματωμένης ηλεκτρικής ενέργειας για το διαστημικό όχημα του Apollo [118]. Αργότερα έχασαν σε ένα μεγάλο βαθμό τη δημοτικότητά λόγω νέων αναδυόμενων τεχνολογιών κυψελών καυσίμου, όπως η κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) χάρη στην ευελιξία της χρήσης στερεού ηλεκτρολύτη και στην αποφυγή διαρροής ηλεκτρολυτών. Παρόλα αυτά, η σύγκριση μεταξύ AFC και PEMFC δείχνει ότι οι AFC μπορούν θεωρητικά να ξεπεράσουν τις PEMFC και μερικά από τα πρώτα συστήματα AFC υπό πίεση σημείωσαν υψηλές πυκνότητες συγκριτικά με αυτές που έχουν επιτευχθεί με την τρέχουσα τεχνολογία PEM. Οι AFC που λειτουργούν με αέρα περιβάλλοντος παράγουν πυκνότητες ρεύματος συγκρίσιμες με τις PEMFC που λειτουργούν επίσης με αέρα περιβάλλοντος. Η ανάλυση κόστους για τα συστήματα AFC σε εφαρμογές χαμηλής ισχύος τα καθιστά ανταγωνιστικά με το κόστος οποιουδήποτε ισοδύναμου συστήματος που κατασκευάζεται με τεχνολογία PEMFC. Επιπλέον, διαθέτουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των PEMFC, για παράδειγμα στην κινητική της καθόδου αλλά και στην ωμική πώλωση. Η λιγότερο διαβρωτική φύση ενός αλκαλικού περιβάλλοντος εξασφαλίζει πιθανή μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Η κινητική της αντίδρασης ORR είναι πιο εύκολη σε αλκαλικό μέσο από ό,τι σε κάποιο όξινο μέσο όπως το H_2SO_4 που χρησιμοποιεί καταλύτες Pt και το HClO_4 με χρήση καταλυτών Ag.

Η ταχύτερη κινητική της αντίδρασης αναγωγής οξυγόνου σε μια αλκαλική κυψέλη καυσίμου δίνει τη δυνατότητα χρήσης ηλεκτροκαταλυτών από μη-ευγενή, χαμηλού κόστους μέταλλα, καθιστώντας τις AFC μια δυνητικά χαμηλού κόστους τεχνολογία σε αντίθεση με τις PEMFC, που χρησιμοποιούν καταλύτες πλατίνας. Επομένως έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τις AFC τα τελευταία χρόνια [117].

Ένα από τα προβλήματα των AFC ήταν η προοδευτική ενανθράκωση του αλκαλικού ηλεκτρολύτη λόγω του CO₂ από τον αέρα ή του προϊόντος οξείδωσης του καυσίμου, που αντιμετωπίζεται κυρίως με την εφαρμογή μεμβρανών ανταλλαγής αλκαλικών ανιόντων (AEMFCs). Ένα μεγάλο μέρος της έρευνας σχετικά με τις AFC σχετίζεται με την ανάπτυξη αλκαλικών μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων [117]. Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν AEMFC έχουν πολλά σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικά AFC, όπως:

- Δεν παρατηρείται διαρροή ηλεκτρολυτών.
- Δεν υπάρχει καταβυθισμένο ανθρακικό λόγω της απουσίας κινητού κατιόντος.
- Είναι μειωμένη η διασταύρωση αλκοόλης.
- Η διάβρωση είναι δυνητικά μειωμένη.
- Θεωρείται απλοποιημένη η διαχείριση του νερού, εξαιτίας της παραγωγής του νερού στην άνοδο και της κατανάλωσής του στην κάθοδο.

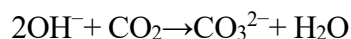
Οι Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης (DAFCs) έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον για την εφαρμογή τους σε εναλλακτικές πηγές ενέργειας για αυτοκίνητα και φορητών ηλεκτρονικών ειδών. Τα υγρά καύσιμα, όπως οι αλκοόλες χαμηλού μοριακού βάρους, έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με το καθαρό υδρογόνο, λόγω της ευκολότερης αποθήκευσης και μεταφοράς τους. Επιπρόσθετα, έχουν σχετικά υψηλή πυκνότητα ενέργειας μάζας, συγκρίσιμη με εκείνη της βενζίνης [117].

4.3.1 Βασικές Αρχές και Υλικά των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης

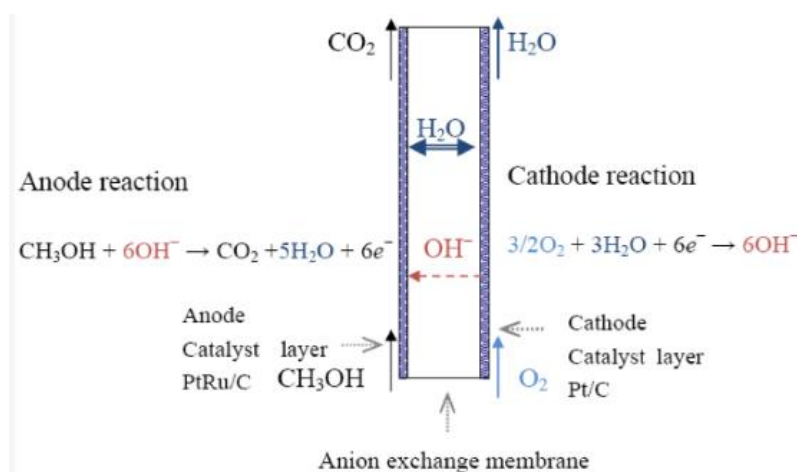
Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (DAFCs) έχουν προσελκύσει αυξανόμενο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω της ευνοϊκής κινητικής τους αντίδρασης στα αλκαλικά μέσα, των υψηλών ενεργειακών πυκνοτήτων που επιτυγχάνονται και του εύκολου χειρισμού των υγρών καυσίμων. Παρά τις υψηλές ενεργειακές πυκνότητες που έχουν σημειωθεί κατά την οξείδωση των αλκοολών από πολυάνθρακες είναι δύσκολο να οξειδωθούν [113].

Στις κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (DAFCs), η αλκοόλη οξειδώνεται απευθείας στην άνοδο σε ένα όξινο μέσο χρησιμοποιώντας μια μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Οι κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης είναι τα πιο προηγμένα και μελετημένα συστήματα καθώς η μεθανόλη, με μόνο έναν άνθρακα στο μόριο της και χωρίς δεσμούς C-C, είναι η απλούστερη αλκοόλη. Η ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης είναι πιο απλή από ότι σε άλλες αλκοόλες.

Παρόλα αυτά υπάρχουν δύο σημαντικά εμπόδια τα οποία έχουν περιορίσει την ταχύτερη ανάπτυξη και τις εφαρμογές των DAFC, ακόμη και για συστήματα μεθανόλης, τα οποία είναι η διασταύρωση αλκοόλης από την άνοδο στην κάθοδο αλλά και η σχετικά χαμηλή δραστηριότητα και ο πολύπλοκος μηχανισμός αντίδρασης πληθώρας αλκοολών [113]. Είναι γνωστό ότι για πολλές αντιδράσεις, οι ηλεκτροκαταλύτες αποδίδουν καλύτερα στους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες. Ένα ζήτημα που μπορεί να προκύψει στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου είναι η ενανθράκωση του διαλύματος λόγω της παραγωγής CO₂ από την οξείδωση του καυσίμου και από τον αέρα, σύμφωνα με την αντίδραση:



Συγκριτικά με τη χρήση υδρογόνου στις κυψέλες καυσίμου, τα υγρά καύσιμα αλκοόλης αποθηκεύονται και μεταφέρονται πιο εύκολα. Η άμεση οξείδωση της αλκοόλης θα εξαλείψει επίσης έναν βαρύ αναμορφωτή που απαιτείται για την παραγωγή υδρογόνου από υγρά ή αέρια ανθρακούχα καύσιμα. Η **Εικόνα 26** απεικονίζει μια σχηματική αρχή μιας αλκαλικής κυψέλης με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης με μίγμα μεθανόλης, νερού και υδροξειδίου του νατρίου που κυκλοφορεί στην άνοδο και οξυγόνου στην κάθοδο [113].



Εικόνα 26: Σχηματική αρχή μιας κυψέλης καυσίμου αλκαλικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης [113].

Στην άνοδο, η μεθανόλη οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα και παράγονται ηλεκτρόνια, ενώ στην κάθοδο, το οξυγόνο δέχεται ηλεκτρόνια και ανάγεται για να παράγει ιόντα υδροξειδίου, τα οποία μεταφέρονται στην άνοδο με τη βοήθεια του ηλεκτρολύτη. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αντιδράσεις και τα θερμοδυναμικά δυναμικά σε κάθε ηλεκτρόδιο:

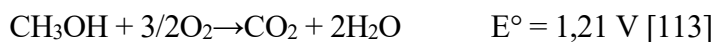
Οξείδωση ανόδου:



Αναγωγή καθόδου:

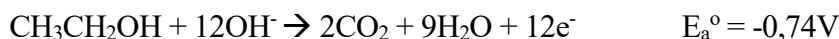


Συνολική αντίδραση:



4.3.2 Δομή και Λειτουργία των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης

Στην **Εικόνα 27** φαίνεται μια τυπική δομή αλκαλικής DEFC, στην οποία η ΜΕΑ αποτελείται από μια άνοδο και μια κάθοδο που χωρίζονται από μια μεμβράνη ανταλλαγής υδροξειδίου (HEM). Στην άνοδο, το διάλυμα καυσίμου που περιέχει αιθανόλη και αλκάλιο ρέει στην άνοδο και μεταφέρεται μέσω του στρώματος διάχυσης ανόδου (DL) στο στρώμα καταλύτη ανόδου (CL), όπου θεωρητικά η αιθανόλη θα οξειδωθεί για να παράγει ηλεκτρόνια, νερό και CO_2 . Αυτό περιγράφεται στην παρακάτω αντίδραση:



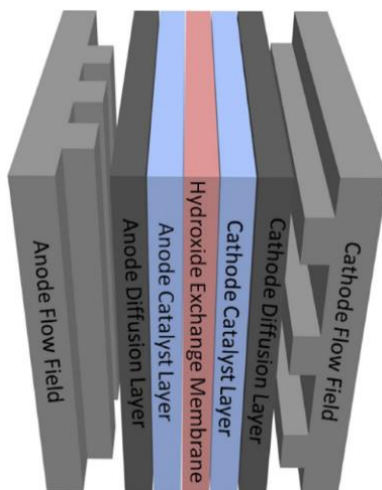
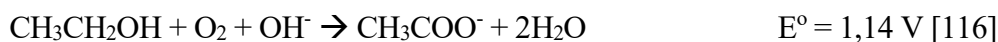
Αν και η αιθανόλη μπορεί να οξειδωθεί πλήρως σε διοξείδιο του άνθρακα σε ορισμένους ηλεκτροκαταλύτες σε αλκαλικά μέσα, το κύριο προϊόν της αντίδρασης οξείδωσης αιθανόλης (EOR) σε ηλεκτροκαταλύτες με βάση το Pd είναι οξικό άλας, συνεπώς η αντίδραση διαμορφώνεται ως εξής:



Το νερό στην άνοδο μεταφέρεται μέσω της μεμβράνης και οδηγείται στην κάθοδο, ενώ τα παραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου το οξυγόνο μεταφέρεται μέσω της καθόδου DL στην κάθοδο CL και στη συνέχεια δημιουργείται αντίδραση με τα ηλεκτρόνια και το νερό για να παραχθούν ιόντα υδροξειδίου:



Τα ιόντα υδροξειδίου στην κάθοδο μεταφέρονται μέσω της HEM στην άνοδο. Οι παραπάνω αντιδράσεις οδηγούν στην εξής αντίδραση:

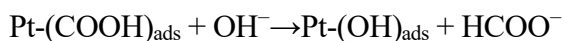
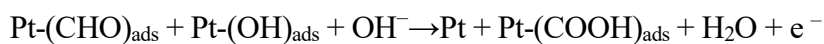
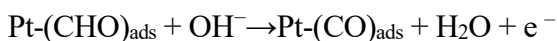
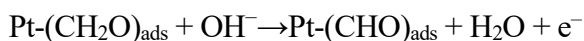
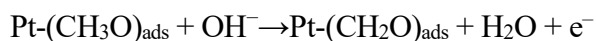
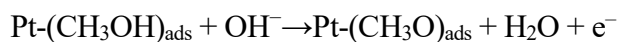
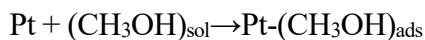
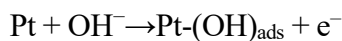


Εικόνα 27: Τυπική αλκαλική κυψέλη καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης (DEFC) [116].

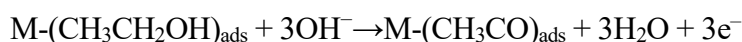
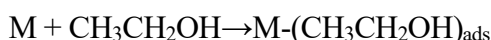
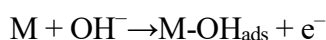
4.3.3 Οξείδωση αλκοόλης

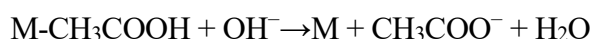
Ο μηχανισμός ηλεκτροχημικής οξείδωσης της μεθανόλης σε αλκαλικά συστήματα με χρήση πλατίνας περιλαμβάνει το σχηματισμό προσροφημένων μεθανολικών ειδών και OH στην επιφάνεια της Pt. Η οξείδωση λαμβάνει χώρα μέσω μιας σειράς αντιδράσεων που περιλαμβάνουν διαδοχική μεταφορά

ηλεκτρονίων, δηλαδή μερική οξείδωση, για να σχηματιστούν προσροφημένα είδη. Αυτά αντιδρούν με το προσροφημένο OH για να σχηματίσουν δυνητικά διοξειδίο του άνθρακα. Ο μηχανισμός αντίδρασης μπορεί να γραφτεί ως εξής [135]:

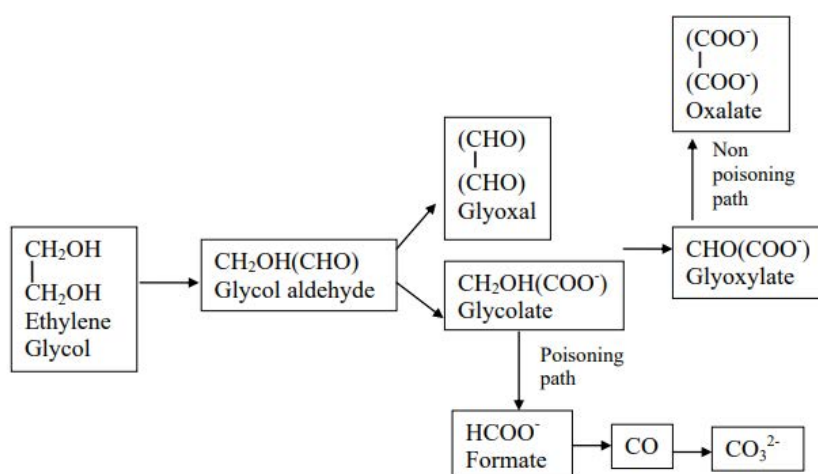


Το βήμα καθορισμού του ρυθμού είναι πιθανότατα η αντίδραση με την οξείδωση του ενεργού ενδιάμεσου-CHO. Για άλλες αλκοόλες, η υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και η χαμηλότερη τοξικότητα των πολυαλκοολών προσελκύουν μεγάλο ενδιαφέρον για την εφαρμογή αυτών των αλκοολών σε κυψέλες καυσίμου, αλλά η ηλεκτροχημική οξείδωση είναι πιο δύσκολη και ο μηχανισμός αντίδρασης είναι πιο περίπλοκος, καθώς περιλαμβάνει σπάσιμο των C-C δεσμών. Η αντίδραση σε χαμηλή θερμοκρασία συνεπάγεται χαμηλή απόδοση Faradic. Ο μηχανισμός και η κινητική της οξείδωσης διαφορετικών αλκοολών με χρήση καταλυτών μετάλλων με ή χωρίς Pt, έχουν διερευνηθεί. Οι Tremiliosi-Filho et al. [136] και οι de Lima και Varela [137] ερεύνησαν την οξείδωση της αιθανόλης σε πολυκρυσταλλικά ηλεκτρόδια χρυσού. Οι Liang et al. [138] και Nguyen et al. [139] έχουν μελετήσει την οξείδωση της αιθανόλης σε καταλύτες παλλαδίου. Για την οξείδωση της αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα, εντοπίστηκε ο σχηματισμός ακεταλδεΐδης ή οξικού οξέος. Αν θεωρήσουμε όπου M = Au ή M = Pd, τα βήματα που ακολουθούν με τη σειρά είναι τα εξής:





Το στάδιο προσδιορισμού του ρυθμού είναι αυτό που καθορίζεται από την τέταρτη αντίδραση, στο οποίο το προσροφημένο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ απομακρύνεται από προσροφημένα ιόντα υδροξυλίου για να σχηματίσει οξικό. Οι Fang et al. μελέτησαν τον μηχανισμό ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης σε ηλεκτρόδιο παλλαδίου σε αλκαλικό διάλυμα με διάφορες συγκεντρώσεις NaOH , εύρους 0,01 - 5M [140]. Η κυκλική βολταμετρία και η *in situ* φασματοηλεκτροχημεία μετασχηματισμού Fourier υπερύθρων (FTIR) χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση προϊόντων οξείδωσης σε διαφορετικές τιμές pH. Βρέθηκε ότι η δραστηριότητα οξείδωσης της αιθανόλης στο Pd επηρεάστηκε σε μεγάλο βαθμό από το pH. Η υψηλότερη δραστηριότητα ελήφθη σε 1M NaOH . Αυτό υποστηρίχθηκε από την προηγούμενη μελέτη τους [141], η οποία αποδόθηκε σε είδη OH_{ads} στο Pd. Οι υπολογισμοί της λειτουργικής θεωρίας πυκνότητας (DFT) αποδεικνύουν ότι σε όξινα περιβάλλοντα η συνεχιζόμενη αφυδρογόνωση της αιθανόλης είναι δύσκολη λόγω της έλλειψης ειδών OH που θα μπορούσαν να συμβάλλουν στην άμεση απομάκρυνση του υδρογόνου. Αντιθέτως, σε αλκαλικά μέσα, η αιθανόλη και το επαρκές OH μπορούν να προσροφηθούν σε Pd οδηγώντας σε συνεχή οξείδωση. Το κύριο προϊόν οξείδωσης ήταν το οξικό νάτριο με συγκεντρώσεις NaOH πιο υψηλές από 0,5M. Δεν ανιχνεύθηκε σχηματισμός CO με το FTIR υποδηλώνοντας χαμηλή επίδραση δηλητηρίασης με οξείδωση αιθανόλης στο Pd σε αλκαλικά μέσα. Ο μηχανισμός για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθυλενογλυκόλης σε αλκαλικά μέσα προτάθηκε από τους Matsuoka et al. [142], οι οποίοι δήλωσαν ότι η αιθυλενογλυκόλη μπορεί να οξειδωθεί σε οξαλικό (COO^- - COO^-) μέσω μιας διαδρομής χωρίς δηλητηρίαση και να σχηματιστεί μέσω μιας διαδρομής δηλητηρίασης. Αυτό παρουσιάζεται πιο αναλυτικά στην **Εικόνα 28**. Περαιτέρω οξείδωση του μυρμηκικού θα παράγει είδη δηλητηρίασης CO , ενώ το οξαλικό είναι πολύ σταθερό σε αλκαλικά μέσα και δεν μπορεί να οξειδωθεί περαιτέρω. Τα παραπάνω εμποδίζουν την παραγωγή ειδών δηλητηρίασης CO . Σε αυτή την περίπτωση, η δηλητηρίαση στην πλατίνα έχει χαμηλότερη επίδραση συγκριτικά με τη μεθανόλη [135].



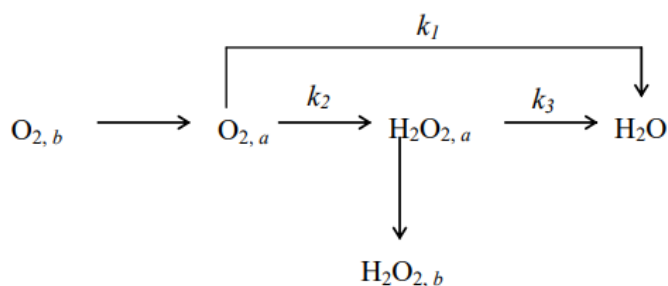
Εικόνα 28: Μηχανισμοί αντίδρασης ηλεκτροχημικής οξείδωσης αιθυλενογλυκόλης σε αλκαλικά μέσα.

Η γλυκερίνη έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον για τη χρήση της ως καύσιμο για τις DAFCs τα τελευταία χρόνια. Η παραγωγή της πραγματοποιείται σε μεγάλες ποσότητες ως υποπροϊόν της παραγωγής

βιοντίζελ. Οι DAFC παρέχουν τη δυνατότητα παραγωγής ενέργειας από απόβλητα. Σε έρευνα σχετική με τον μηχανισμό ηλεκτροχημικής οξείδωσης της γλυκερίνης σε αλκαλικό διάλυμα που πραγματοποιήθηκε από τους Roquet et al. και Schell et al. [144] βρέθηκε ότι η γλυκεραλδεΐδη ήταν το κύριο προϊόν της αντίδρασης. Ακόμα ανιχνεύθηκαν μυρμηκικό, υδροξυαιθανικό ($C_2H_4O_3$), ταρτρονικό ($C_3H_4O_5$) και γλυκερικό ($C_3H_6O_4$) οξύ [143].

4.3.4 Αναγωγή οξυγόνου

Η αντίδραση μείωσης του οξυγόνου (ORR) έχει μελετηθεί εκτενώς. Έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες στις επιδράσεις διαφορετικών pH, ηλεκτρολυτών, θερμοκρασίας και προ-κλιματισμού των ηλεκτροδίων στην ORR. Ο πιο αποδεκτός μηχανισμός της ORR προτάθηκε αρχικά από τους Damjanovic et al. [145], οι οποίοι πρότειναν ότι η ORR προχωράει κατά μήκος δύο παράλληλων διαδρομών αντίδρασης με συγκρίσιμους ρυθμούς. Αυτοί είναι η άμεση μείωση μεταφοράς τεσσάρων ηλεκτρονίων από οξυγόνο στο νερό και ο σχηματισμός υπεροξειδίου του υδρογόνου ως ενδιάμεσο σε μια αντίδραση μεταφοράς δύο ηλεκτρονίων. Το σχήμα της αντίδρασης παρουσιάζεται παρακάτω [135]:

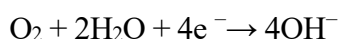


Όπου,

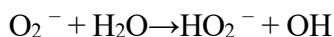
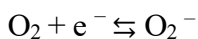
A: Προσροφημένη κατάσταση

B: Διάλυμα

Η αντίδραση που πραγματοποιείται στα αλκαλικά μέσα είναι η εξής:



και η προτεινόμενη διαδρομή που περιλαμβάνει υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι η εξής:



Σε περιοχή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος, η κλίση Tafel βρέθηκε ίση με -60 mV/dec και η σειρά αντίδρασης ως προς το pH σε αλκαλικά διαλύματα 0.5. Η σειρά κλασματικής αντίδρασης ερμηνεύτηκε με όρους του πρώτου ηλεκτροχημικού σταδίου ως προσδιορισμού της ταχύτητας υπό μια ισόθερμη Temkin, δηλαδή την προσρόφηση των ενδιάμεσων της αντίδρασης O_{ads} , OH_{ads} and $\text{HO}_{2\text{ads}}$ [147]. Ο ρυθμός υπό τις συνθήκες προσρόφησης Temkin εκφράζεται ως εξής:

$$j = k[\text{O}_2][\text{H}^+]^{1/2} \exp\left(-\frac{\eta F}{RT}\right) = 3.74k[\text{O}_2][\text{OH}^-]^{-1/2} \exp\left(-\frac{\eta F}{RT}\right)$$

Όπου,
k: Σταθερά του ρυθμού
η: Υπέρταση

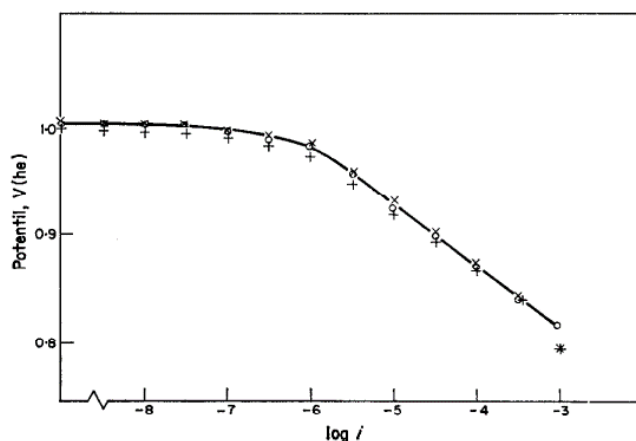
Σε περιοχή υψηλής πυκνότητας ρεύματος, η κλίση Tafel είναι ίση με -120 mV/dec και η σειρά αντίδρασης ως προς το pH σε αλκαλικά διαλύματα 0. Η προσρόφηση των ενδιάμεσων ειδών μετατρέπεται σε ισόθερμο Langmuir και οι συνθήκες Temkin δεν ισχύουν πλέον. Η έκφραση του ρυθμού υπό συνθήκες Langmuir είναι:

$$j = k[\text{O}_2]\exp\left(-\beta \frac{\eta F}{RT}\right)$$

Όπου,

β: Παράγοντας συμμετρίας

Η αντίδραση ως προς το O_2 σε διαλύματα είναι πρώτης τάξης. Βρέθηκε ότι η ποσότητα του H_2O_2 που σχηματίζεται είναι μεγαλύτερη στα αλκαλικά παρά στα όξινα μέσα [148]. Επίσης, σε πειράματα που έγιναν σε θερμικά και χημικά επεξεργασμένα, τα πειραματικά σημεία σχεδόν αλληλεπικαλύπτονται. Παρατηρήθηκαν και στις δύο περιπτώσεις οι ίδιες χαμηλές τιμές συντελεστή τραχύτητας. Επομένως, οι προεπεξεργασίες ηλεκτροδίων αυτών των περιπτώσεων δεν επηρεάζουν ούτε τη δραστηριότητα του ηλεκτροδίου, ούτε τον μηχανισμό της αντίδρασης O_2 . Σε πειράματα με ανοπτημένα και μηχανικά τεντωμένα ηλεκτρόδια που πραγματοποιήθηκαν σε αλκαλικά διαλύματα, δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στις σχέσεις ρεύματος/δυναμικού. Η συμπεριφορά τους είναι ίδια με αυτή των θερμικά επεξεργασμένων συρματινών ηλεκτροδίων (**Εικόνα 29**) [147].



Εικόνα 29: Επίδραση ποικιλίας προκατεργασιών στη συμπεριφορά του ηλεκτροδίου σε 0,1N NaOH. Τα σημεία «O» αντιστοιχούν σε μετρήσεις θερμικά επεξεργασμένου ηλεκτροδίου. Τα σημεία «X» αντιστοιχούν σε μετρήσεις όπου το ηλεκτρόδιο περιτυλίχθηκε με λεπτό στρώμα Pt ψυχρής έλασης. Τα σημεία «+» αντιστοιχούν σε μετρήσεις, όπου το ηλεκτρόδιο περιτυλίχθηκε με λεπτό στρώμα Pt ψυχρής έλασης και ακολούθησε ανόπτηση (annealing) στους 900°C για 2 ώρες.

4.3.5 Πλεονεκτήματα των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (AD AFC) ανήκουν στην κατηγορία μιας φιλικής προς το περιβάλλον ηλεκτροχημικής πηγής ενέργειας που μπορεί να οδηγήσει σε

μεγάλο αριθμό καταναλωτικών και φορητών ηλεκτρονικών ειδών. Η έρευνα σε ADAFC έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων τους σε σχέση με τις συμβατικές κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC). Στα πλεονεκτήματα συγκαταλέγονται η χρήση μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων (AEM), ο εύκολος χειρισμός των καυσίμων υγρής αλκοόλης σε σύγκριση με το υδρογόνο, οι υψηλότερες ογκομετρικές ενεργειακές πυκνότητες των αλκοολών σε σύγκριση με το υδρογόνο, η ενισχυμένη κινητική αντίδρασης των αλκοολών και η αντίδραση μείωσης οξυγόνου σε αλκαλικά μέσα. Η βελτίωση της απόδοσης των νανοδομημένων ηλεκτροκαταλυτών και των AEM μπορούν να επιφέρουν περαιτέρω εξελίξεις στον τομέα αυτό [114].

Οι κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (DAFC) είναι κυψέλες καυσίμου με βάση το οξύ, ενώ οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (ADAFC) λειτουργούν σε αλκαλικά μέσα. Και στις δύο περιπτώσεις οξειδώνονται άμεσα οι αλκοόλες και παράγεται ηλεκτρισμός κατά τη διαδικασία. Τόσο τα DAFC όσο και τα ADAFC διαθέτουν αρκετά πλεονεκτήματα συγκριτικά με τεχνολογίες που τροφοδοτούνται με υδρογόνο, τις κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs) και τις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFCs). Μία από τις κύριες προκλήσεις του υδρογόνου είναι ότι δεν είναι πρωτεύον καύσιμο. Μπορεί να προέρθει από πολλές άλλες πηγές, όπως διεργασίες άνθρακα σε αέριο, ηλεκτροχημική διάσπαση ή ηλεκτρόλυση νερού και αναμόρφωση φυσικού αερίου. Επίσης, η παραγωγή και αποθήκευση υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα έχει αρκετές δυσκολίες. Οι προκλήσεις που σχετίζονται με τη χρήση του υδρογόνου κατέστησαν αναγκαία την αναζήτηση πιθανών εναλλακτικών λύσεων υγρών καυσίμων. Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου φαίνονται ως μια επιλογή πολλά υποσχόμενη, ωστόσο το κύριο τεχνικό πρόβλημα της ενανθράκωσης του ηλεκτρολύτη λόγω της μόλυνσης από CO₂ από τον αέρα δεν έχει επιλυθεί. Στην άνοδο, η συγκέντρωση του CO₂ είναι 20–30% με αναμορφωμένο υδρογόνο. Επίσης, CO₂ μπορεί να παραχθεί και σε τάση ανοιχτού κυκλώματος ή σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Αυτό οφείλεται στον αργό ρυθμό διάβρωσης του υποστηρικτικού υλικού του άνθρακα για τους καταλύτες Pt [114]. Τα αλκαλικά περιβάλλοντα παρέχουν χαρακτηριστικά τα οποία συμβάλουν στην αποτελεσματική λειτουργία κυψελών καυσίμου με βάση αλκαλικές ουσίες (καύσιμα υδρογόνου ή αλκοόλης) σε σχέση με την κινητική της καθόδου και της ανόδου. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι τα εξής: η γρήγορη κινητική του ORR και οι αντιδράσεις οξείδωσης αλκοόλης (AOR) επιτρέπουν την χρήση ηλεκτροκαταλυτών χαμηλού κόστους μη ευγενών μετάλλων, η ευκολία AOR σε χαμηλό ανοδικό υπέρταση, η μειωμένη διασταύρωση αλκοόλης, η βελτιωμένη διαχείριση του νερού, καθώς η ηλεκτροωσμωτική αντίσταση θα απομακρύνει το νερό που σχηματίζεται στην άνοδο μέσω της πλευράς της καθόδου, με αυτό τον τρόπο μειώνεται η πιθανότητα υπερχειλίσσης του νερού, ο μειωμένος κίνδυνος διάβρωσης των υλικών των ηλεκτροδίων, επομένως και η αυξημένη διάρκεια τους και ο μειωμένος κίνδυνος απορρόφησης των ιόντων στη MEA, το οποίο είναι πιθανό να παρεμποδίσει την ηλεκτροκαταλυτική διαδικασία. Επίσης, στα αλκαλικά μέσα η επίδραση δηλητηρίασης του Pt από το CO είναι πολύ ασθενής, σε αντίθεση με τα όξινα περιβάλλοντα όπου αυτό συμβαίνει σε μεγαλύτερη

κλιμακα. Επομένως είναι εφικτό να χρησιμοποιούνται ηλεκτροκαταλύτες χαμηλού κόστους [114]. Οι ηλεκτροκαταλύτες μη ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται σε αλκαλικές κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης μπορεί να είναι το νικέλιο και το ασήμι στην άνοδο και Ni/Co, Ag και Mn στην κάθοδο. Επιπλέον, ο υγρός ηλεκτρολύτης KOH που χρησιμοποιείται στις DAAFC είναι πολύ φθηνότερος από τους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται σε άλλες κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας όπως ο ηλεκτρολύτης στερεού πολυμερούς (Nafion) που χρησιμοποιείται σε κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ηλεκτρολύτη πολυμερούς (PEMFC). Αυτά τα στοιχεία σε συνδυασμό με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω οδηγούν σε ένα ευνοϊκό κόστος και σε απλότητα λειτουργίας, επομένως και μια πιο πλεονεκτική θέση σε σύγκριση με άλλες κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας [115].

4.4 Καταλύτες Ανόδου για Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης

4.4.1 Καταλύτες για οξείδωση μεθανόλης σε αλκαλικά μέσα

Η χρήση αλκαλικών ηλεκτρολυτών οδηγεί σε καλύτερα χαρακτηριστικά πόλωσης της οξείδωσης της μεθανόλης σε λευκόχρυσο σε σύγκριση με τα όξινα μέσα και να δίνει τη δυνατότητα χρήσης μη ευγενών, λιγότερο δαπανηρών μεταλλικών καταλυτών για τη διαδικασία [117].

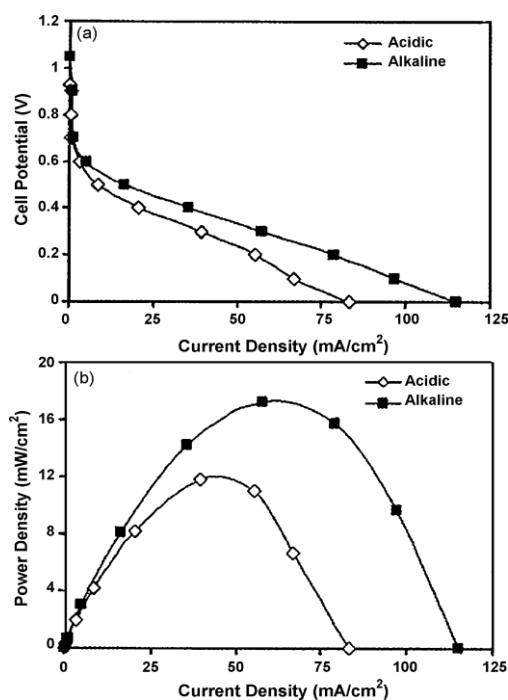
4.4.1.1 Καταλύτες Pt και καταλύτες με βάση Pt

Η πλατίνα έχει την υψηλότερη καταλυτική δράση για την αντίδραση οξείδωσης μεθανόλης (MOR) από οποιοδήποτε άλλο καθαρό μέταλλο τόσο σε όξινα όσο και σε αλκαλικά μέσα. Η ενισχυμένη δραστηριότητα στα αλκαλικά μέσα προκύπτει από δύο παραμέτρους. Αρχικά την έλλειψη ειδικά προσροφητικών ιόντων σε αλκαλικά διαλύματα και επιπλέον την υψηλότερη κάλυψη του προσροφημένου OH σε χαμηλό δυναμικό, που απαιτείται για την οξείδωση μεθανόλης [119].

Η πλατίνα, που χρησιμοποιείται κυρίως ως ηλεκτροκαταλύτης, έχει χαμηλή δραστηριότητα για την οξείδωση μεθανόλης σε όξινο διάλυμα εξαιτίας της αδυναμίας προσρόφησης των κατάλληλων ειδών που περιέχουν οξυγόνο στην πιθανή περιοχή προσρόφησης μεθανόλης. Ωστόσο, η απόδοσή του βελτιώνεται με καλά ισορροπημένη ταυτόχρονη προσρόφηση μεθανόλης και OH⁻ σε χαμηλά δυναμικά σε αλκαλικά διαλύματα. Συνεπώς, η κινητική και μηχανιστική μελέτη της οξείδωσης μεθανόλης σε αλκαλικό διάλυμα σε διαφορετικούς καταλύτες με βάση την Pt μπορεί να παρέχει σημαντικά και χρήσιμα δεδομένα για την ανάπτυξη νέων και ισχυρών καταλυτών [120]. Το στάδιο περιορισμού του ρυθμού κατά τη διάρκεια της MOR σε Pt σε αλκαλικά μέσα είναι ένα βήμα που περιλαμβάνει αντίδραση προσροφημένων ενδιάμεσων MOR (όπως CO ή CHO) και προσροφημένου OH [121]. Σε αλκαλικό μέσο, η παρουσία ατόμων χρυσού και ρουθηνίου συχνά αυξάνει την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα της Pt για την οξείδωση μεθανόλης [122].

Έχουν πραγματοποιηθεί περισσότερες έρευνες σχετικά με την οξείδωση μεθανόλης στον καταλύτη Pt Ru σε όξινα μέσα από ότι αντίστοιχες σε αλκαλικά μέσα [117]. Ένας όξινος ηλεκτρολύτης γενικά προτιμάται για πρακτική εφαρμογή, αν και η αντίδραση προχωρά πιο γρήγορα σε αλκαλικά από

ό,τι σε όξινα μέσα. Το μειονέκτημα του αλκαλικού διαλύματος είναι η προοδευτική ενανθράκωσή του με CO₂, η οποία ήταν η αιτία της έλλειψης ενδιαφέροντος για τη διερεύνηση της οξείδωσης μεθανόλης σε αλκαλικά μέσα [120]. Ωστόσο, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Jayashree et al. η απόδοση των κυψελών καυσίμου άμεσης μεθανόλης βασισμένων σε στρωτή ροή αέρα (LFFC) που λειτουργούν σε αλκαλικά μέσα ήταν υψηλότερη από εκείνη των LFFC σε όξινα μέσα. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου με τη χρήση Pt-Ru (1:1) ως καταλύτη ανόδου.



Εικόνα 30: Καμπύλες πόλωσης και πυκνότητας ισχύος για έναν αεραγωγό άμεσης μεθανόλης LFFC που λειτουργεί είτε σε αλκαλικά είτε σε όξινα μέσα σε θερμοκρασία δωματίου [123].

Στην **Εικόνα 30** φαίνονται οι καμπύλες πόλωσης και πυκνότητας ισχύος για τους LFFC που λειτουργούν σε όξινα και αλκαλικά μέσα υπό ίδιες συνθήκες λειτουργίας [123]. Ένας μεγάλος αριθμός και άλλων κραματοποιημένων μετάλλων, ατόμων μετάλλων και οξειδίων μετάλλων έχουν διερευνηθεί ως ενισχυτές MOR σε Pt σε αλκαλικά μέσα. Η ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση μεθανόλης σε ηλεκτρόδια κράματος Pt-Pd σε όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά διαλύματα διερευνήθηκε από τους Kadirgan et al. Παρατηρήθηκε εμπλουτισμός της επιφάνειας σε πλατίνα λόγω της συχνής διάλυσης παλλαδίου σε όλα τα μέσα ηλεκτρολύτη και αύξηση της τραχύτητας με την αύξηση της περιεκτικότητας σε παλλάδιο. Σε αλκαλικό διάλυμα, οι πυκνότητες του ρεύματος ανταλλαγής για τη MOR εμφάνισαν μια αξιοσημείωτη μέγιστη τιμή για σύνθεση επιφάνειας περίπου 15% σε παλλάδιο. Αυτό το αποτέλεσμα είναι μείζονος σημασίας, για τον λόγο ότι οι πυκνότητες του ρεύματος ανταλλαγής είναι έως και 10 φορές μεγαλύτερες από την πλατίνα. Αντίθετα, σε όξινα και ουδέτερα περιβάλλοντα, δεν παρατηρείται τέτοιο μέγιστο και οι πυκνότητες του ρεύματος ανταλλαγής μειώνονται μονοτονικά από καθαρό λευκόχρυσο σε καθαρό παλλάδιο. Αυτή η ενισχυμένη ηλεκτροδραστικότητα MOR σε αλκαλικά μέσα στον καταλύτη Pt-Pd εξηγήθηκε με βάση τη μείωση της δηλητηρίασης από ηλεκτρόδια [117, 124].

Ο χρυσός προσροφεί είδη που περιέχουν οξυγόνο σε αλκαλικό διάλυμα με πιο αρνητικό δυναμικό από ότι σε όξινο διάλυμα, συνεπώς με βάση τη διλειτουργική θεωρία της ηλεκτροκατάλυσης, η παρουσία ατόμων χρυσού πρόκειται να ενισχύσει την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα του ηλεκτροδίου πλατίνας για την οξείδωση μεθανόλης σε αλκαλικά διαλύματα [122].

Τις τελευταίες δεκαετίες, ο χρυσός σε νανομεγέθη έχει αποδειχθεί ότι έχει πολύ καλή καταλυτική δράση για την οξείδωση του CO, επομένως είναι πιθανό να συμβάλει στη μείωση της δηλητηριαστικής επίδρασης των CO_{ads} στην επιφάνεια του καταλύτη με βάση το Pt. Έτσι, η συν-καταλυτική επίδραση του χρυσού για την ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης σε καταλύτες με βάση το Pt έχει προσελκύσει αρκετά το ενδιαφέρον [127, 129]. α ευγενή (Au) και τα μη ευγενή (Cd, Pb, Bi, Tl) άτομα μετάλλου έχουν διερευνηθεί ως ενισχυτές MOR σε Pt σε αλκαλικά μέσα. Όταν αυτά τα μέταλλα υπάρχουν σε αλκαλικά διαλύματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η οξείδωση μεθανόλης στα ηλεκτρόδια Pt ενισχύεται σε χαμηλό δυναμικό για την άνοδο κυψελών καυσίμου. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτών των ειδών, η οξείδωση της μεθανόλης καταστέλλεται λόγω της υπερβολικής κάλυψης από ξένα άτομα μετάλλων. Το ad-ηλεκτρόδιο Au-Pt εμφάνισε τα ίδια ηλεκτροκαταλυτικά χαρακτηριστικά για την οξείδωση μεθανόλης με το ηλεκτρόδιο κράματος Au-Pt. Αυτό το γεγονός είναι η απόδειξη ότι η σύνθεση της επιφάνειας επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την οξείδωση της μεθανόλης [122].

4.4.1.2 Καταλύτες χωρίς Pt

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση μη ευγενών μετάλλων ως ηλεκτροκαταλύτες έχει προσελκύσει αρκετά το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών επειδή μπορεί να μειώσει την προσρόφιση ενδιάμεσων ενώσεων CO που μπορεί να περιορίσουν τους ηλεκτροκαταλύτες και την ενισχυμένη κινητική σε χαμηλή ανοδική υπέρταση για οξείδωση μεθανόλης. Τα μη ευγενή μέταλλα είναι φθηνά και μια πολύ καλή επιλογή για την αντικατάσταση των καταλυτών με βάση το Pt [130].

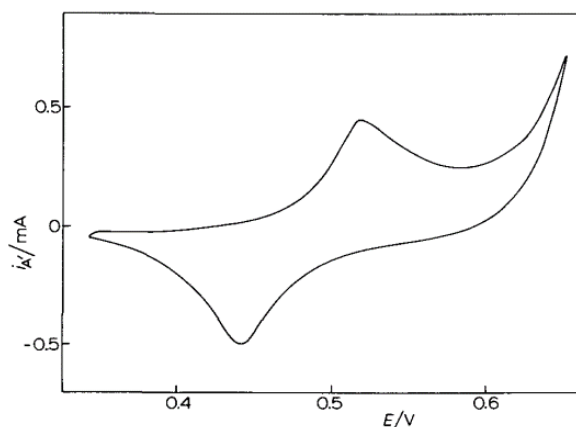
Σε αυτή την κατηγορία συγκαταλέγονται οι καταλύτες με βάση το νικέλιο. Το νικέλιο είναι ένα από τα πιο διερευνημένα μεταξύ των μη ευγενών μετάλλων σε αλκαλικά μέσα ως εναλλακτική λύση στους καταλύτες ανόδου Pt για οξείδωση μεθανόλης. Το νικέλιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης λόγω των ιδιοτήτων της επιφανειακής οξείδωσης. Η επιφάνεια του νικελίου σε επαφή με ένα υδατικό αλκαλικό διάλυμα καλύπτεται με ένα στρώμα υδροξειδίου του νικελίου. Έτσι, ο μετασχηματισμός στην επιφάνεια συνήθως εκφράζεται ως:



Στην **Εικόνα 31** φαίνεται ένα κυκλικό βολταμμογράφημα που εκτελείται σε μια άνοδο νικελίου σε 1M υδροξείδιο του καλίου, που προέκυψε από τη μελέτη των M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, J. Στα θετικά δυναμικά παρατηρείται μια κορυφή και στα αρνητικά μια παρόμοια αντίστροφη κορυφή. Τα δυναμικά κορυφής και το φορτίο κάτω από την ανοδική κορυφή βρέθηκαν και τα δύο ότι είναι ανεξάρτητα από τον δυναμικό ρυθμό σάρωσης στις συγκεντρώσεις υδροξειδίου που μελετήθηκαν,

υποδεικνύοντας ότι η διαδικασία που παρατηρήθηκε είναι μια ταχεία μετατροπή ενός επιφανειακού στρώματος και όχι ένα στάδιο διάχυσης ή κινητικά ελεγχόμενης αντίδρασης.

OXIDATION OF ORGANICS AT NICKEL IN ALKALINE SOLUTION



Εικόνα 31: Κυκλική βολταμογραφία διαλύματος. 0,87M KOH σε άνοδο Ni. Ρυθμός σάρωσης 0,1 V/s [131].

Για μεγαλύτερου μήκους μεμβράνες $\text{Ni}(\text{OH})_2$, οι κυκλικές βολταμετρικές και ποτενσιοστατικές μετρήσεις έχουν οδηγήσει στο ότι η διάχυση των ηλεκτρενεργών ειδών στη στερεά φάση καθορίζεται σε ρυθμό. Ωστόσο, αυτό δεν συμβαίνει στα ηλεκτρόδια νικελίου υψηλής στίλβωσης που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία αυτό λειτουργούν αν και μπορεί να σημειωθεί ότι η θέση των κορυφών στην **Εικόνα 31** δείχνει την ίδια υστέρηση στη διαδικασία φόρτισης και εκφόρτισης που παρατηρείται για παχιά στρώματα $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [131]. Επιπλέον, για την οξείδωση της μεθανόλης σε αλκαλικά μέσα έχουν δοκιμαστεί και διαφορετικά ηλεκτρόδια με βάση το νικέλιο, όπως ηλεκτρόδια τροποποιημένου άνθρακα από κράμα νικελίου και σύμπλοκα νικελίου. Η δραστηριότητα MOR του Ni μπορεί να ενισχυθεί με κράμα από Ru και Cu. Οι Kasakov et al. [132] παρατήρησαν ότι η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα των κραμάτων Ni-Ru για την οξείδωση της μεθανόλης σε αλκαλικά διαλύματα είναι υψηλότερη από εκείνη του Ni και του Ru και αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε Ru να αυξάνεται στο 80%. Οι Gobal et al. [134] ερεύνησαν τη διεργασία οξειδοαναγωγής και τις ηλεκτροκαταλυτικές δραστηριότητες προς τη MOR σε αλκαλικά μέσα νικελίου και υαλώδους ηλεκτροδίων άνθρακα τροποποιημένα με κράμα νικελίου-χαλκού. Η προσθήκη χαλκού στην ηλεκτροαπόθεση νικελίου είναι μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος καταστολής του σχηματισμού ειδών $-\text{NiOOH}$, λιγότερο αποτελεσματική για τα είδη MOR από τα είδη $-\text{NiOOH}$, κατά τη διάρκεια παρατεταμένων διεργασιών κύκλου σε αλκαλικό μέσο. Η ηλεκτροοξείδωση μεθανόλης στο τροποποιημένο ηλεκτρόδιο με κράμα Ni-Cu βρέθηκε αρκετά πιο αυξημένη από αυτή του καθαρού Ni [117].

Το ενδιαφέρον της έρευνας έχουν προσελκύσει τα μακροκυκλικά σύμπλοκα νικελίου. Αυτό συμβαίνει επειδή στα βασικά μέσα τα κέντρα οξειδοαναγωγής του νικελίου παρουσιάζουν υψηλή δραστηριότητα προς την οξείδωση ορισμένων μικρών οργανικών ενώσεων. Έτσι, συστήματα

ηλεκτροδίων τροποποιημένων με σύμπλοκο Ni έχουν δοκιμαστεί για τη MOR σε αλκαλικά διαλύματα. Όλα αυτά τα συστήματα έδειξαν δραστικότητα MOR σε διάλυμα NaOH υψηλότερη ή συγκρίσιμη με αυτή του Ni. Πλεονέκτημα τους επίσης είναι η αυξημένη χημική σταθερότητα του προσαρτημένου κέντρου οξειδοαναγωγής σε σύγκριση με τις ηλεκτροστατικά ενσωματωμένες θέσεις. Τέλος, η φυσική σταθερότητα των πολυμερικών μεμβρανών θεωρείται επαρκής, λόγω της αδιαλυτότητας των πολυμερών στους υδατικούς ηλεκτρολύτες [117].

Το παλλάδιο και ο χρυσός είναι δραστικά για την οξείδωση της μεθανόλης σε αλκαλικά μέσα, αλλά η δραστικότητά τους είναι χαμηλότερη από αυτή της πλατίνας. Η δραστικότητα MOR του Pd μπορεί να ενισχυθεί με την παρουσία ενός δεύτερου μετάλλου, όπως στους δυαδικούς καταλύτες Pd-Au και Pd-Ni [117].

4.4.2 Καταλύτες οξείδωσης αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα

Το παλλάδιο είναι ο πιο δραστικός καταλύτης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την οξείδωση της αιθανόλης σε αλκαλικά μέσα, συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα. Σε αλκαλικά μέσα η δραστικότητα EOR του Pd είναι σημαντικά πιο υψηλή από ότι εκείνη της Pt. Το ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει οι συστοιχίες νανοσυρμάτων λόγω των βελτιωμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Η δραστικότητα των συστοιχιών νανοσυρμάτων Pd για την οξείδωση της αιθανόλης έχει βρεθεί ότι είναι υψηλότερη από αυτή του φιλμ Pd και από εκείνη ενός εμπορικού Pt-Ru/C. Αυτή η δομή διάταξης έχει υψηλή ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια και επιτρέπει στην υγρή αλκοόλη να διαχέεται εύκολα στο στρώμα του καταλύτη, με αποτέλεσμα τη μείωση του υγρού στεγανοποιητικού αποτελέσματος [117].

4.5 Καταλύτες Καθόδου για Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκοόλης

4.5.1 Καταλύτες για Αντίδραση Μείωσης οξυγόνου σε αλκαλικά μέσα

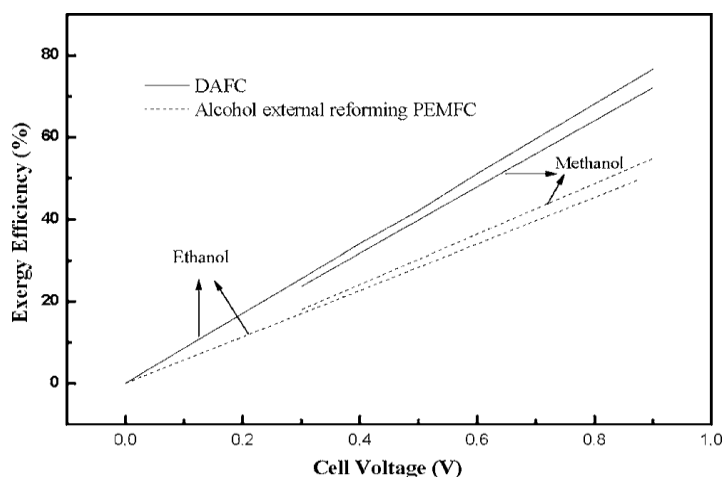
Γενικά, η κινητική της αντίδρασης μείωσης του οξυγόνου (ORR) πραγματοποιείται με μεγαλύτερη ευκολία σε αλκαλικά μέσα από ότι σε όξινα. Η ORR είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει τέσσερα συζευγμένα στάδια μεταφοράς πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Αρκετά από τα στοιχειώδη στάδια περιλαμβάνουν ενδιάμεσα αντίδρασης που οδηγούν σε μια ευρεία επιλογή τρόπων αντίδρασης. Σύμφωνα με τους Spendelow και Wieckowski, τα διάφορα μονοπάτια του ORR μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες. Δύο από αυτά οδηγούν σε OH^- ως τελικό προϊόν (πλήρης αναγωγή, με μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων) και ένα οδηγεί σε υπεροξείδιο (μερική αναγωγή, με μεταφορά δύο ηλεκτρονίων). Τα μονοπάτια των τεσσάρων ηλεκτρονίων περιγράφονται συχνά ως η άμεση οδός και η οδός σειράς, με τη διαφορά ότι η πρώτη προχωρά απευθείας στο OH^- , ενώ η δεύτερη παράγει υπεροξείδιο του υδρογόνου (που υπάρχει ως HO_2^- σε αλκαλικά μέσα) ως ενδιάμεσο που στην πορεία μειώνεται περαιτέρω σε OH^- . Η χαμηλή δραστικότητα των καταλυτών σε όξινα μέσα επιδεινώνεται από την παρουσία προσροφημένων ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, τα οποία δρουν για να μπλοκάρουν τις ενεργές θέσεις και μειώνουν την ενέργεια προσρόφησης για τα ενδιάμεσα,

επιβραδύνοντας έτσι τον ρυθμό αντίδρασης. Εφόσον η προσρόφηση των ιόντων αναστέλλει πολλές ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες, η μειωμένη έκταση της προσρόφησης ανιόντων σε αλκαλικά μέσα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι περισσότερες ηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες συνήθως είναι πιο εύκολες σε αλκαλικά διαλύματα παρά σε όξινα διαλύματα [117].

Λόγω της εγγενώς ταχύτερης κινητικής της ORR στα αλκαλικά μέσα, έχει μελετηθεί μια ποικιλία καταλυτών, συμπεριλαμβανομένων ευγενών μετάλλων, μη ευγενών μετάλλων, περοβσκίτων κ.λπ. Στα αλκαλικά μέσα το στήριγμα άνθρακα παίζει ρόλο στην κινητική καθώς και ο καταλύτης που στηρίζεται στην επιφάνειά του, επομένως η απόδοση του καταλύτη/συστήματος υποστήριξης πρέπει να λαμβάνεται υπόψη καθώς ο άνθρακας συμμετέχει στην αντίδραση με μια διαδικασία 2 ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτροκαταλυτικά πλεονεκτήματα της χρήσης αλκαλικών μέσων είναι σημαντικά, αλλά η βελτιωμένη σταθερότητα υλικού που παρέχεται από τη χρήση αλκαλικών ηλεκτρολυτών είναι ακόμη πιο σημαντική. Πολύ λίγα υλικά ηλεκτροδίων είναι σταθερά κάτω από έντονα όξινες συνθήκες, ειδικά κάτω από τις έντονα οξειδωτικές συνθήκες που συναντώνται στις καθόδους οξυγόνου, εν αντιθέσει με τα αλκαλικά περιβάλλοντα όπου μεγαλύτερο φάσμα υλικών είναι σταθερό σε αλκαλικά περιβάλλοντα, συμπεριλαμβανομένων φθηνότερων υλικών όπως είναι το Ni και το Ag. Οι Matsuo et al. παρατήρησαν ότι σε αλκαλικές κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης που χρησιμοποιούν ασήμι ως καταλύτη καθόδου έδειξαν καλές επιδόσεις, συγκρίσιμες με αυτές που χρησιμοποιούν καταλύτη πλατίνας με αιθυλενογλυκόλη 3–5M [150].

4.6 (Μελλοντικές) Προκλήσεις και Προοπτικές των DAFC

Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (DAFC) προσελκύουν το ενδιαφέρον και επιστούν την προσοχή τα τελευταία χρόνια. Αυτό συμβαίνει λόγω της απλότητάς τους, του εύκολου χειρισμού και της υψηλής πυκνότητας ισχύος των υγρών αλκοολούχων καυσίμων [103]. Τόσο οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC) όσο και οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης (DEFC) αποτελούν σημαντικούς ανταγωνιστές έναντι των προηγμένων μπαταριών για την τροφοδοσία ηλεκτρονικών συσκευών λόγω της υψηλής ειδικής ενέργειάς τους [84]. Μερικά από τα πλεονεκτήματα που τις κάνουν όλο και περισσότερο ελκυστικές για το μέλλον είναι ο εύκολος χειρισμός των καυσίμων, η συμβατότητα διανομής καυσίμου με την ήδη υπάρχουσα υποδομή, το απλούστερο και ελαφρύτερο σύστημα λειτουργίας τους, η υψηλή πυκνότητα ισχύος [103] και η αποφυγή του προβλήματος της αποθήκευσης υδρογόνου λόγω της αξιοποίησης των υγρών καυσίμων [89]. Επιπλέον, οι DAFC εμφανίζουν υψηλότερη ενεργειακή απόδοση σε σύγκριση με τα εξωτερικά αναμορφωτικά PEMFC αλκοόλης, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 32**. Η χαμηλότερη απόδοση εξέργειας στην περίπτωση των PEMFC οφείλεται στην απώλεια εξέργειας από τη διαδικασία αναμόρφωσης του καυσίμου [103].



Εικόνα 32: Σύγκριση ενεργειακής απόδοσης μεταξύ DAFC και αλκοόλης εξωτερικής αναμόρφωσης PEMFC [103].

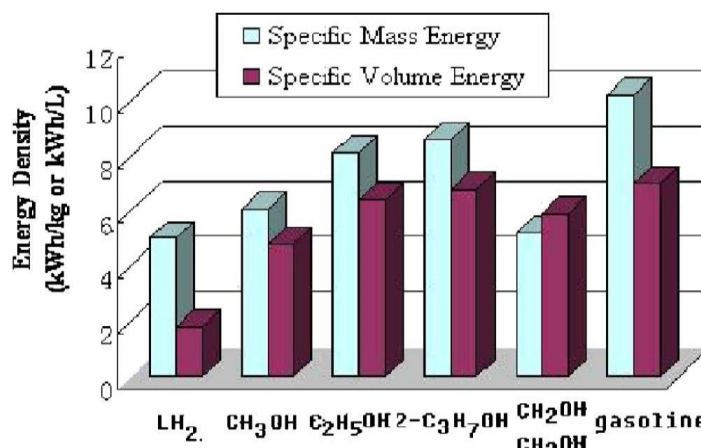
Παρά το γεγονός της εξέλιξης τους, έχουν προκύψει αρκετά προβλήματα που σχετίζονται με την βελτιστοποίηση της απόδοσής τους. Ωστόσο, πραγματοποιούνται έρευνες για την επίλυση αυτών των ζητημάτων. Αυτά τα προβλήματα αφορούν την κινητική ηλεκτροοξείδωσης χαμηλής αλκοόλης, τη διασταύρωση αλκοόλης και την αποκόλληση ηλεκτροδίων. Επίσης, η επιλογή καυσίμου έχει θεωρηθεί αμφισβητούμενο ζήτημα. Όλα αυτά μπορούν να οδηγήσουν στη σύντομη διάρκεια ζωής και τη χαμηλή απόδοση της κυψέλης [103]. Πιο αναλυτικά, την υποτονική κινητική οξείδωσης αλκοόλης οδηγεί στη χαμηλότερη απόδοση της κυψέλης σε σύγκριση με τις κυψέλες καυσίμου που τροφοδοτούν H_2 . Ο σχηματισμός μικτού δυναμικού στην κάθοδο και της χαμηλότερης χρήσης καυσίμου και συνεπώς της μειωμένης απόδοσης της κυψέλης, προέρχονται από τη διείδυση αλκοόλης από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, η διασταύρωση αλκοόλης (crossover), δυσχεραίνει τη διαχείριση καυσίμου, νερού και θερμότητας. Τέλος, η αποκόλληση του στρώματος καταλύτη από τον ηλεκτρολύτη λόγω της συμπεριφοράς διόγκωσης του ηλεκτρολύτη παρουσία υδατικών διαλυμάτων αλκοόλης, έχει ως συνέπεια τη μειωμένη απόδοση των κυψελών και την μικρή διάρκεια ζωής τους [103]. Όσον αφορά την αργή κινητική οξείδωσης αλκοόλης, είναι απαραίτητη η ανάπτυξη πιο ενεργών ηλεκτροκαταλυτών. Εργασίες ανασκόπησης που ασχολούνται με τον ηλεκτροκαταλύτη ανόδου για κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης και τον μηχανισμό οξείδωσης αλκοόλης έχουν ήδη δημοσιευτεί [103].

4.6.1 Επιλογή Καυσίμου

Η έρευνα και η ανάπτυξη κυψελών καυσίμου περιλαμβάνει όχι μόνο τη διερεύνηση της «κυψέλης», αλλά και την κατάλληλη επιλογή του «καυσίμου». Η επιλογή καυσίμου θα πρέπει να βασίζεται στην ηλεκτροχημική δραστηριότητα, την διαθεσιμότητα, την παραγωγή, την αποθήκευση, τη μεταφορά και την διανομή του καυσίμου, την ασφάλεια της λαβής και την επίδρασή της στο περιβάλλον, την ευκολία ανεφοδιασμού και την καταλληλότητα υπό οποιεσδήποτε συνθήκες εργασίας. Επιπλέον, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη το γεγονός ότι ορισμένες από τις εκπομπές των ενδιάμεσων προϊόντων θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως δηλητήρια, καθώς και προβλήματα διαρροής που θα μπορούσαν να

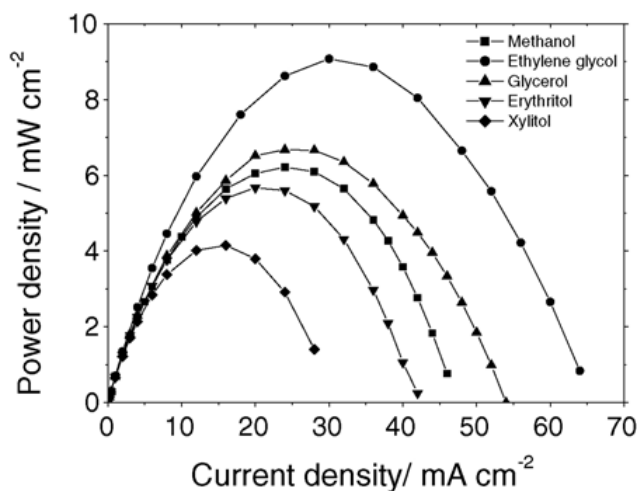
προκύψουν [103]. Τα υγρά βιοκαύσιμα όπως η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ μπορούν να προσφέρουν μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση καυσίμου ειδικά τα τελευταία χρόνια όπου υπάρχει το ζήτημα της αύξησης των τιμών του πετρελαίου, η γεωγραφική μειωμένη διαθεσιμότητα του και οι αυστηρότερη νομοθεσία σχετικά με τις εκπομπές καυσαερίων. Η χρήση βιοκαυσίμων μειώνει την εξωτερική ενεργειακή εξάρτηση, αυξάνει την Έρευνα και την Ανάπτυξη, μειώνει τον αντίκτυπο της παραγωγής και του μετασχηματισμού ηλεκτρικής ενέργειας, αυξάνει το επίπεδο των υπηρεσιών για τον αγροτικό πληθυσμό, τη δημιουργία θέσεων απασχόλησης κ.λπ. [216].

Η μεθανόλη είναι ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο για τα συστήματα PEMFC, καθώς είναι η απλούστερη αλκοόλη χωρίς δεσμό C-C με χαρακτηριστικά υψηλής ηλεκτροχημικής αντιδραστικότητας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η μεθανόλη παράγεται κυρίως από ζωοτροφές φυσιικού αερίου και κατά συνέπεια η χρήση της οδηγεί σε υψηλές εκπομπές αερίων θερμοκηπίου. Ωστόσο, μπορεί επίσης να παραχθεί ανανεώσιμα από εγχώρια βιομάζα και σε αυτή την περίπτωση θα είχε μηδενικές εκπομπές αερίων θερμοκηπίου. Ωστόσο, από άποψη ασφάλειας, η μεθανόλη είναι τοξική, ειδικά για το οπτικό νεύρο. Επίσης, υπάρχουν προβλήματα υποτονικής κινητικής ανόδου και διασταύρωσης μεθανόλης, τα οποία εξακολουθούν να αποτελούν τα κύρια εμπόδια για την άμεση ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου μεθανόλης [103]. Η αιθανόλη είναι η απλούστερη αλυσιδωτή αλκοόλη και προσελκύει περισσότερο το ενδιαφέρον ως καύσιμο λόγω των ιδιοτήτων της: μπορεί να παραχθεί μαζικά από ανανεώσιμες πηγές με ζύμωση ζάχαρης που περιέχει πρώτες ύλες. Λόγω της φυσικής διαθεσιμότητας της αιθανόλης, πιστεύεται ότι θα έχει θετικό αντίκτυπο τόσο στο περιβάλλον όσο και στην οικονομία. Συγκριτικά με τις άλλες αλκοόλες, η αιθανόλη και τα ενδιάμεσα προϊόντα της είναι λιγότερο τοξικά. Επίσης, η ενεργειακή πυκνότητα της αιθανόλης είναι υψηλότερη σε σύγκριση με εκείνη άλλων αλκοολών όπως φαίνεται στην **Εικόνα 33**. Επιπλέον, με χρήση αιθανόλης ως καύσιμο επιτυγχάνεται ένας κλειστός κύκλος μετασχηματισμού του άνθρακα που οδηγεί σε μηδενική συμβολή του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Για τη διανομή καυσίμου, σε ορισμένες χώρες, η υποδομή υπάρχει ήδη και διανέμεται σιδηροδρομικά, με φορτηγίδες και φορτηγά ως ενισχυτής οκτανίων ή οξυγονούχο αναμεμειγμένο με βενζίνη. Ως καύσιμο για το σύστημα PEMFC, η οξείδωση της αιθανόλης είναι θερμοδυναμικά δυσμενής. Αυτό συμβαίνει λόγω του περιορισμού χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας που προκύπτει από το εύρος θερμοκρασίας αποτελεσματικής λειτουργίας ($< 100^{\circ}\text{C}$) του πιο συχνά χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη, της σειράς Nafion μεμβράνης. Ταυτόχρονα, η αιθανόλη δεν μπορεί να οξειδωθεί πλήρως με βάση την παρούσα κατάσταση της ανάπτυξης του ηλεκτροκαταλύτη, οδηγώντας κατά συνέπεια σε χαμηλότερο συντελεστή χρήσης καυσίμου και απόδοση κυψελών καυσίμου. Η αιθανόλη μπορεί επίσης έχει τη δυνατότητα να διαπερνάει από την άνοδο στην κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη, επομένως δεν διαφέρει σε αυτό το σημείο από τη μεθανόλη. Τέλος, ο ηλεκτρολύτης παρουσιάζει υψηλότερο βαθμό διόγκωσης παρουσία υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης σε σχέση με υδατικά διαλύματα μεθανόλης. Αυτό μπορεί να επηρεάσει την απόδοση και τη σταθερότητα της PEMFC [103].



Εικόνα 33: Ειδική πυκνότητα ενέργειας μάζας και όγκου καυσίμων [103].

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να τροφοδοτηθούν και με άλλες αλκοόλες όπως είναι η 1-προπανόλη, η 2-προπανόλη και η γλυκόζη. Η 2-προπανόλη λαμβάνεται εύκολα, μπορεί να έχει καλύτερη απόδοση σε σύγκριση με τη μεθανόλη, ειδικά στο εύρος χαμηλής πυκνότητας ρεύματος, λόγω της ταχύτερης κινητικής αντίδρασης της οξειδωσης της και του χαμηλότερου ρυθμού διασταύρωσης. Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, αποδείχθηκε ότι η δηλητηρίαση στην κάθοδο από 2-προπανόλη είναι λιγότερο σοβαρή από ό,τι από μεθανόλη [103]. Η γλυκόζη είναι ένα αρκετά σημαντικό χημικό προϊόν που χρησιμοποιούν οι αυτοκινητοβιομηχανίες και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στα αυτοκίνητα αφού η αντίστοιχη υποδομή τροφοδοσίας της ήδη υπήρχε [103]. Οι Peled et al. [149] χρησιμοποίησαν μια νανοπορώδη μεμβράνη πρωτοναγωγών ως ηλεκτρολύτη και αξιολόγησαν την άμεση απόδοση της κυψέλης καυσίμου γλυκόζης. Βρέθηκε ότι στους 130°C, η γλυκόλη παρουσίασε συγκρίσιμη απόδοση με τη μεθανόλη. Τέλος, σε πειράματα που πραγματοποίησαν οι Matsuoka et al. σε αλκαλικές κυψέλες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης χρησιμοποιώντας μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων στους 323K και έδειξαν υψηλή τάση ανοιχτού κυκλώματος περίπου 800mV, η αιθυλενογλυκόλη έδειξε την υψηλότερη πυκνότητα ισχύος (9,8mW/cm²) μεταξύ άλλων αλκοολών που εξετάστηκαν, μεταξύ των οποίων ήταν και η μεθανόλη και η γλυκερόλη (**Εικόνα 34**) [150].



Εικόνα 34: Καμπύλες πυκνότητας ισχύος. Άνοδος: Pt–Ru/C, κάθοδος: Pt/C, θερμοκρασία: 323K για μεθανόλη, αιθυλενογλυκόλη, γλυκερόλη, ερυθριτόλη, ξυλιτόλη [150].

4.6.2 Προκλήσεις και Προοπτικές των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αιθανόλης

Όπως ήδη προαναφέρθηκε, η αιθανόλη είναι λιγότερο τοξική από τη μεθανόλη και μπορεί να παραχθεί μαζικά από γεωργικά προϊόντα ή βιομάζα. Επίσης, διαθέτει υψηλή ειδική ενέργεια ($8,0\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$). Ως εκ τούτου, η αιθανόλη είναι ένα ιδανικό καύσιμο για κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης. Τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την ανάπτυξη κυψελών καυσίμου άμεσης αιθανόλης (DEFCs), συμπεριλαμβανομένων τόσο των DEFC που βασίζονται σε όξινες όσο και σε αλκαλικές μεμβράνες. Ωστόσο, οι συμβατικές όξινες DEFC που χρησιμοποιούν καταλύτες με βάση την Pt και μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) έχουν σημειώσει κακή απόδοση λόγω της δυσκολίας της αιθανόλης να οξειδωθεί σε ένα όξινο μέσο. Ωστόσο, τα αλκαλικά DEFC που έχουν την ταχύτερη ηλεκτροκινητική τόσο της αντίδρασης οξείδωσης αιθανόλης (EOR) όσο και της αντίδρασης αναγωγής οξυγόνου (ORR) μπορούν να αποδώσουν πολύ καλύτερα από τα όξινα DEFC ακόμη και με χαμηλού κόστους μέταλλα (απουσία Pt). Λόγω των προαναφερθέντων πολλά υποσχόμενων χαρακτηριστικών, τα αλκαλικά DEFC έχουν προσελκύσει ολοένα και περισσότερο την προσοχή. Αν και ελκυστικές, πολλές προκλήσεις τόσο στη σύνθεση υλικών όσο και στον σχεδιασμό του συστήματος πρέπει να ξεπεραστούν πριν από την εκτεταμένη εμπορευματοποίηση των DEFC. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα δεδομένα, υπάρχει η ανάγκη να βελτιωθούν τα υλικά και να σχεδιαστούν τα νέα συστήματα, επιτυγχάνοντας υψηλή απόδοση και ανθεκτικότητα κυψέλης [151].

4.6.2.1 Έρευνα και Ανάπτυξη των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αιθανόλης

Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης (DEFC) έχουν λάβει αρκετή προσοχή τα τελευταία χρόνια. Οι ερευνητικές δραστηριότητες για τις DEFC αρχικά επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών ανόδου για την άμεση ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης. Πρόσφατα, αποδείχθηκε ότι οι DEFC που βασίζονται σε καθόδους Ru/C παρουσιάζουν ενδιαφέρουσα συμπεριφορά πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με την τάση κυψέλης. Πιο συγκεκριμένα, σε σύγκριση με τις καθόδους Pt-alone, η εκλεκτικότητα προς την ORR σε όξινο μέσο παρουσία αιθανόλης βελτιώθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε αυτό το υλικό καθόδου. Προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι καταλυτικές ιδιότητες των ηλεκτροκαταλυτών επιλεκτικής καθόδου και η ανοχή τους στην αιθανόλη ή/και στα ενδιάμεσα είδη αντίδρασης αυξάνουν την απόδοση των DEFC και επομένως την ικανότητά τους να παρέχουν υψηλότερες πυκνότητες ισχύος [217].

4.6.2.2 Χαρακτηριστικά Αιθανόλης

Η αιθανόλη (αιθυλική αλκοόλη, βιοαιθανόλη) είναι ένα υγρό βιοκαύσιμο που χρησιμοποιείται περισσότερο είτε ως καύσιμο είτε ως ενισχυτικό βενζίνης. Τα πλεονεκτήματα της όταν χρησιμοποιείται ως οξυγονούχο είναι τα εξής: η υψηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, επομένως και η μικρότερη ποσότητα του πρόσθετου που απαιτείται, το αυξημένο ποσοστό οξυγόνου, συνεπώς και η καλύτερη

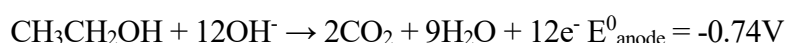
οξείδωση των υδρογονανθράκων της βενζίνης με επακόλουθη μείωση των εκπομπών CO και των αρωματικών ενώσεων. Σε σύγκριση με άλλα καύσιμα η αιθανόλη δεν είναι τοξική και δεν μολύνει τους υδάτινους πόρους. Ωστόσο, το κόστος παραγωγής αιθανόλης είναι υψηλό. Κάποιες χώρες έχουν εφαρμόσει προγράμματα για την προσθήκη αιθανόλης στη βενζίνη. Η προσπάθεια για τη μείωση των εισαγωγών πετρελαίου, την ενίσχυση της αγροτικής οικονομίας και τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα, οδήγησε σε αύξηση της παραγωγής αιθανόλης [215].

4.6.2.3 Παραγωγή Αιθανόλης

Η αιθανόλη μπορεί να ληφθεί από ενεργειακές καλλιέργειες και λιγνοκυτταρινική βιομάζα. Η πρώτη ύλη καθορίζει την πολυπλοκότητα της διαδικασίας παραγωγής. Η διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει την απλή μετατροπή των σακχάρων με ζύμωση και την μετατροπή πολλαπλών σταδίων της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας σε αιθανόλη. Η μεγάλη ποικιλία των τεχνολογικών εναλλακτικών επιλογών απαιτεί την ανάλυση της διαδικασίας μαζί με το σχεδιασμό και την ανάπτυξη κάθε μίας από τις εμπλεκόμενες λειτουργίες. Μεταξύ των νέων τάσεων έρευνας σε αυτόν τον τομέα, η ενοποίηση διεργασιών αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη μείωση του κόστους στη βιομηχανία αιθανόλης και την αύξηση της ανταγωνιστικότητας της βιοαιθανόλης που σχετίζεται με τη βενζίνη. Ως πρώτες ύλες για την παραγωγή αιθανόλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν υλικά όπως τα σάκχαρα, το άμυλο, το καλαμπόκι, το σιτάρι και άλλα αμυλώδη υλικά [215].

4.6.2.4 Ηλεκτροξείδωση Αιθανόλης

Για να μεγιστοποιηθεί η απόδοση μετατροπής ενέργειας, αναμένεται ότι η αιθανόλη οξειδώνεται πλήρως σε CO₂, δηλαδή:

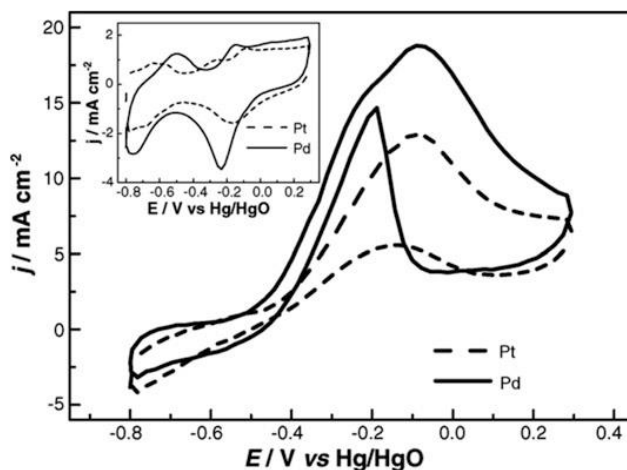
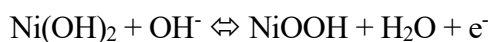


Ωστόσο, λόγω του γεγονότος ότι η άμεση οξείδωση 12 ηλεκτρονίων της αιθανόλης απαιτεί τη διάσπαση του δεσμού C-C, η μελέτη μηχανισμού της EOR σε αλκαλικά μέσα δείχνει ότι η πλήρης οξείδωση της αιθανόλης στις τελευταίες τεχνολογίες καταλυτών δεν έχει επιτευχθεί. Το κύριο προϊόν της οξείδωσης της αιθανόλης είναι το οξικό οξύ και όχι το CO₂, δηλαδή:



Μια ποικιλία υλικών έχει διερευνηθεί για την EOR σε αλκαλικά μέσα, όπως Pt, Pd, Ni, Au, Ag, Ru, Sn, Rh, Ir και Ce. Το Pt είναι το πιο γνωστό υλικό για τη διασπαστική προσρόφηση μικρών οργανικών μορίων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, το Pd έχει καλύτερη ανοχή στα ενδιάμεσα που περιέχουν CO από το Pt στα αλκαλικά μέσα, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 35**, με αποτέλεσμα υψηλότερη ηλεκτροκινητική για την EOR. Για την περαιτέρω προώθηση της καταλυτικής δραστηριότητας του Pd, αναπτύχθηκαν ορισμένα διμεταλλικά κράματα. Μεταξύ των διμεταλλικών κραμάτων με βάση το Pd, ο

καταλύτης PdNi εμφανίζει την υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα προς την EOR σε αλκαλικά μέσα, επειδή το κύριο συστατικό των Ni, Ni(OH)₂ και NiOOH, μπορεί να ευθύνεται κυρίως για τη μεγάλη προώθηση της EOR στο Pd σε αλκαλικά μέσα μέσω της αναστρέψιμης οξειδοαναγωγής:



Εικόνα 35: Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας για οξείδωση αιθανόλης σε ηλεκτρόδια Pt/C και Pd/C σε διάλυμα KOH 1,0M που περιέχει 1,0M αιθανόλη με ρυθμό σάρωσης 50mV s⁻¹, Pt ή Pd: 0,3mg*cm⁻²[151].

Θεωρητικά, η μέγιστη ενεργειακή απόδοση είναι η θερμοδυναμική απόδοση, η_t , στην οποία η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, ΔG_f , μετατρέπεται πλήρως σε ηλεκτρική ενέργεια. Το παραπάνω εκφράζεται ως εξής:

$$\eta_t = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f} \times 100\%$$

Όπου:

ΔH_f : Μεταβολή της ενθαλπίας της ηλεκτροχημικής αντίδρασης (υπό τυπικές συνθήκες με χρήση οξυγόνου για οξειδωτικό)

$$\Delta G_f = -1325 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = -1367 \text{ kJ/mol}$$

Μέγιστη ενεργειακή απόδοση: $\eta_t = 97\%$.

Στην πραγματικότητα, υπάρχουν διάφορες μη αναστρέψιμες απώλειες ενέργειας, καθιστώντας την πραγματική ενεργειακή απόδοση χαμηλότερη από τη θεωρητική. Από αυτή την άποψη, η απόδοση τάσης η_E , που προκαλείται από την υπέρταση του ηλεκτροδίου και η απόδοση Faradaic η_F , που προκαλείται από την ατελή οξείδωση της αιθανόλης, είναι οι πιο μη αναστρέψιμες ενεργειακές αποδόσεις:

$$\eta_E = \frac{E_{\text{cell}}}{E_o}$$

$$\eta_F = \frac{n_{\text{exp}}}{n_t}$$

Όπου:

E_{cell} : Η πραγματική τάση κυψέλης και η αναστρέψιμη τάση κυψέλης

$$E_o = 0,4 - (-0,77) = 1,17$$

Για την τυπική τάση λειτουργίας (0,5V) με τους υπερσύγχρονους καταλύτες, η απόδοση τάσης:

$$\eta_E = 0,5/1,17 = 43\%.$$

n_{exp} : ο πραγματικός αριθμός των ηλεκτρονίων που λαμβάνονται από τη συνολική αντίδραση

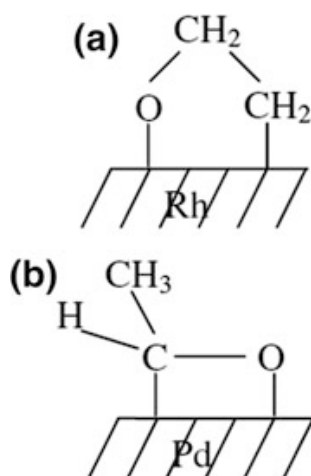
n_t : ο θεωρητικός αριθμός των ηλεκτρονίων για την οξείδωση της αιθανόλης προς CO₂.

Το κύριο προϊόν της οξείδωσης της αιθανόλης είναι το οξικό οξύ και η απόδοση ρεύματος CO₂ (CCE) έχει ένα εύρος τιμών μεταξύ 6 και 30,6% που εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας. Συνεπώς το η_F είναι μεταξύ 37-54%. Η συνολική απόδοση μετατροπής ενέργειας είναι:

$$\eta_{FC} = \eta_t \eta_E \eta_F$$

Αυτή η εξίσωση δείχνει ότι με τους καταλύτες αιχμής, η λειτουργία της AEM DEFC στα 0,5V έχει ως αποτέλεσμα η συνολική απόδοση μετατροπής ενέργειας να κυμαίνεται από 15 έως 23%, πολύ χαμηλότερη από την τιμή της PEM DMFC, που είναι περίπου 37%. Η κύρια απώλεια ενεργειακής απόδοσης οφείλεται στην ατελή οξείδωση της αιθανόλης. Εάν επιτυγχανόταν η απευθείας ηλεκτροοξείδωση 12 ηλεκτρονίων της αιθανόλης σε CO₂ και νερό, η αναστρέψιμη τάση κυψέλης θα ήταν $E_o = 0,4 - (-0,74) = 1,14$. Όταν η τάση λειτουργίας είναι 0,5V, η απόδοση τάσης $\eta_E = 0,5/1,14 = 44\%$, και η απόδοση Faradic $\eta_F = 1$. Επομένως, η ιδανική συνολική απόδοση μετατροπής ενέργειας μπορεί να είναι τόσο υψηλή όσο $\eta_F = 43\%$, που είναι περίπου δύο - φορές υψηλότερο από το σημερινό σύστημα [151].

Για να αυξηθεί η Faradaic απόδοση, συντέθηκαν οι υποστηριζόμενοι από άνθρακα καταλύτες PtRh για την ενίσχυση της EOR [152]. Χάρη στο σχηματισμό μιας οξαμεταλλακυκλικής διαμόρφωσης, φαίνεται ότι η διάσπαση του δεσμού C-C ήταν το προτιμώμενο κανάλι για τη διάσπαση της αιθανόλης στην επιφάνεια Rh (Εικόνα 36).



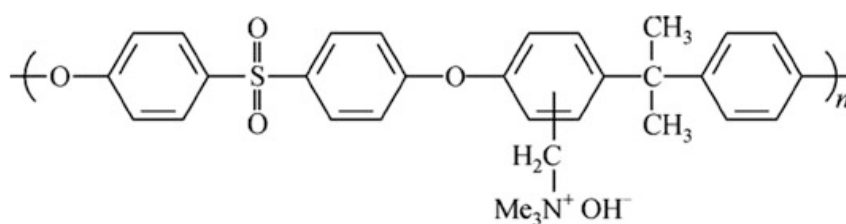
Εικόνα 36: Μια οξαμεταλλακυκλική διαμόρφωση που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της προσροφημένης αιθανόλης σε μια επιφάνεια Rh (111) (α) και της η²-ακεταλδεϋδης που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της προσροφημένης αιθανόλης σε μια επιφάνεια Pd (111) (β) [151, 152].

Ωστόσο, υπάρχει ακόμα μεγάλη απόκλιση από την επίτευξη της απευθείας ηλεκτροοξείδωση 12 ηλεκτρονίων της αιθανόλης. Επομένως, απαιτούνται περαιτέρω εργασίες για την ανάπτυξη των καταλυτών υψηλής δραστηριότητας για την οξείδωση της αιθανόλης σε CO₂ [151].

Σε μελέτη που έχει πραγματοποιηθεί για την ηλεκτροοξείδωση αιθανόλης ή μεθανόλης και του μείγματος τους σε αλκαλικό μέσο, παρατηρήθηκε αύξηση της πυκνότητας ρεύματος με την αύξηση του φορτίου του ηλεκτροκαταλύτη στην αρχή και έπειτα μείωση σε μικρό βαθμό με περαιτέρω αύξηση του φορτίου του ηλεκτροκαταλύτη [195].

4.6.2.5 Μεμβράνες Ανταλλαγής Ανιόντων

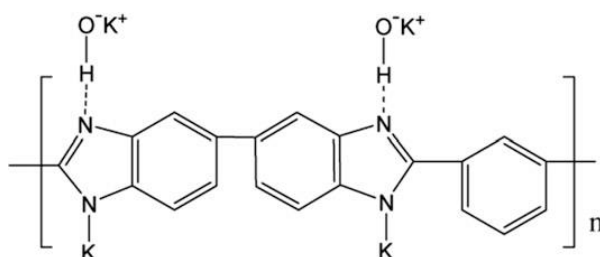
Ένα σημαντικό ζήτημα των AFC ήταν η προοδευτική ενανθράκωση του αλκαλικού ηλεκτρολύτη λόγω του CO₂ από τον αέρα ή του προϊόντος οξείδωσης του καυσίμου [117], το οποίο μπορεί να αντιμετωπιστεί κατά βάση με μεμβράνες ανταλλαγής αλκαλικών ανιόντων (AAEMs) [151]. Τα πλεονεκτήματα των αλκαλικών κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούν AAEM είναι αρκετά και μείζονος σημασίας. Αρχικά πολύ σημαντικό είναι ότι δεν υπάρχει κινητό κατιόν, επομένως δεν υπάρχει καταβυθισμένο ανθρακικό, επίσης περιορίζεται η διασταύρωση αλκοόλης, είναι απλούστερη η διαχείριση νερού αλλά και μειωμένη η διάβρωση που μπορεί να προκληθεί [117]. Με κριτήριο τον τρόπο αγωγιμότητας ιόντων εντός της δομής του πολυμερούς, η AEM μπορεί να διαχωριστεί σε δύο κατηγορίες, σε μεμβράνη πολύ-ηλεκτρολύτη και σε μεμβράνη πολυμερούς με προσμίξεις αλκαλίων [153]. Οι πολύ-ηλεκτρολύτες είναι πολυμερή που διαθέτουν μεγάλο αριθμό ιονιζόμενων ομάδων [154]. Η παρασκευή του πολύ-ηλεκτρολύτη γίνεται με εμβολιασμό των ιοντικών ομάδων λειτουργίας (συνήθως τεταρτοταγές αμμώνιο) στον σκελετό της αλυσίδας του πολυμερούς, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 37** [155]. Η σύνθετη μεμβράνη από πολύ-ηλεκτρολύτη που περιέχει νανοϊνες με σταυροειδείς δεσμούς μπορεί να παρασκευαστεί μέσω μιας διαδικασίας έκχυσης [156].



Εικόνα 37: Δομική μονάδα της μεμβράνης πολυσουλφόνης τεταρτοταγούς αμμωνίου [151].

Η γενική διαδικασία σύνθεσης για τον πολυηλεκτρολύτη περιλαμβάνει τρία βήματα με την παρακάτω σειρά: χλωρομεθυλίωση, τεταρτοταγοποίηση και αλκαλοποίηση. Τα βήματα αυτά παρουσιάζονται στην **Εικόνα 39**. Η χλωρομεθυλίωση είναι το πρώτο και σημαντικότερο βήμα. Η χλωρομεθυλίωση είναι δύσκολο να ελεγχθεί από τη χημική αντίδραση, και αυτό μπορεί να επηρεάσει τον αριθμό των ομάδων χλωρομεθυλίου που συνδέονται με την κύρια αλυσίδα και να προκαλέσει ζελατινοποίηση, και ως επακόλουθο να έχει την μείωση της αγωγιμότητας των ιόντων [151]. Για να αποφευχθούν τα προβλήματα που προκύπτουν από τη χημική αντίδραση, αναπτύχθηκε από τους Varcoe et al μια απλή τεχνική εμβολιασμού με ακτινοβολία για χλωρομεθυλίωση με υψηλή αγωγιμότητα ιόντων [157].

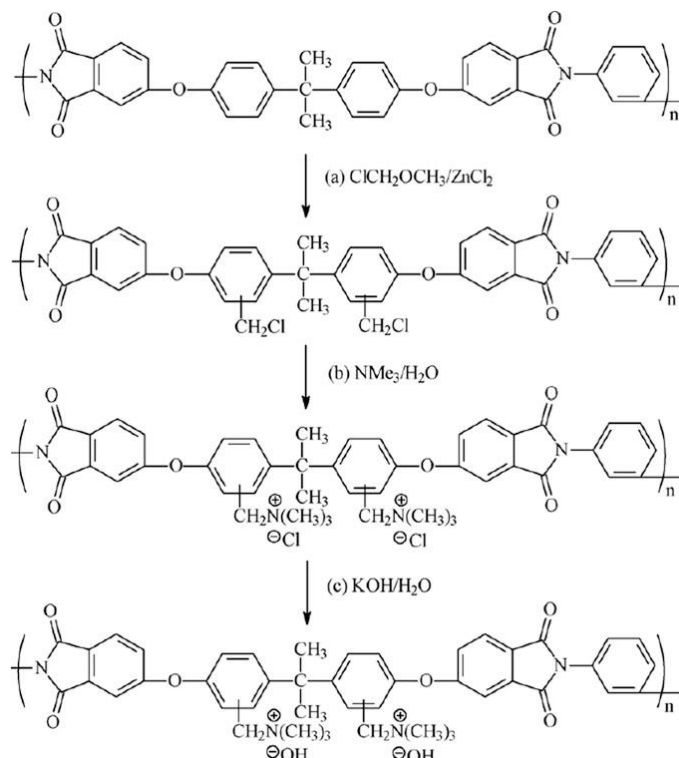
Η μεμβράνη πολυμερούς με προσμίξεις αλκαλίων αποτελείται από ηλεκτραρνητικά ετεροάτομα - συνήθως άζωτο - τα οποία αλληλεπιδρούν με τα κατιόντα των αλκαλίων μέσω ενός δεσμού δότη, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 38**. Η αρχή της ιοντικής αγωγιμότητας στην μεμβράνη πολυμερούς με προσμίξεις αλκαλίων βασίζεται στις ετεροατομικές αλληλεπιδράσεις και στην κινητικότητα των άμορφων πολυμερών αλυσίδων. Ένα τυπικό δείγμα αυτού του είδους μεμβράνης είναι η μεμβράνη πολυβενζιμιδαζόλης (PBI) με πρόσμιξη KOH. Η σταθερότητα των μεμβρανών πολυμερούς με πρόσμιξη αλκαλίου είναι υψηλότερη σε σύγκριση με αυτή των τεταρτοταγών μεμβρανών πολυηλεκτρολύτη. Οι Leykin et al. [158] έδειξαν ότι η διαπερατότητα αιθανόλης της μεμβράνης PBI με πρόσμιξη KOH στην αρχή ήταν αυξημένη αλλά στην πορεία σημείωσε μείωση με την αύξηση της συγκέντρωσης KOH [91].



Εικόνα 38: Δομή μιας μεμβράνης PBI με προσμίξεις αλκαλίων [151].

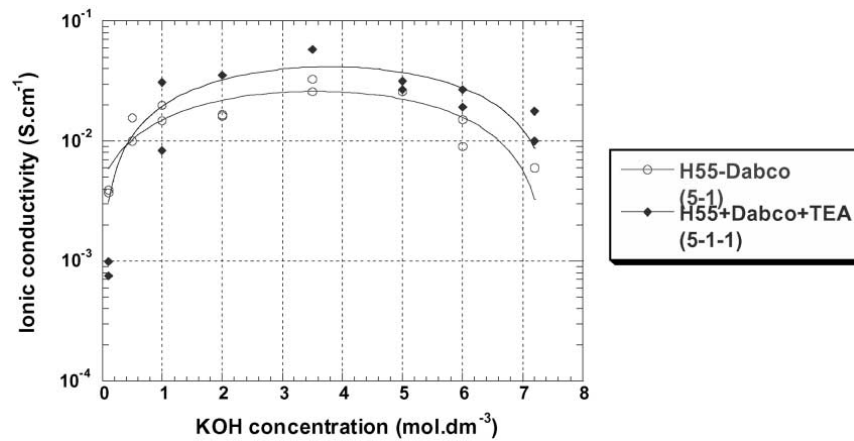
4.6.2.6 Αγωγιμότητα ιόντων

Η αγωγιμότητα ιόντων της AEM, είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος για την ανάπτυξη της AEM-DEFC υψηλής απόδοσης και επηρεάζει άμεσα την αντίσταση των κυψελών. Η αγωγιμότητα ιόντων των AEM είναι χαμηλότερη από αυτή των PEM [151].



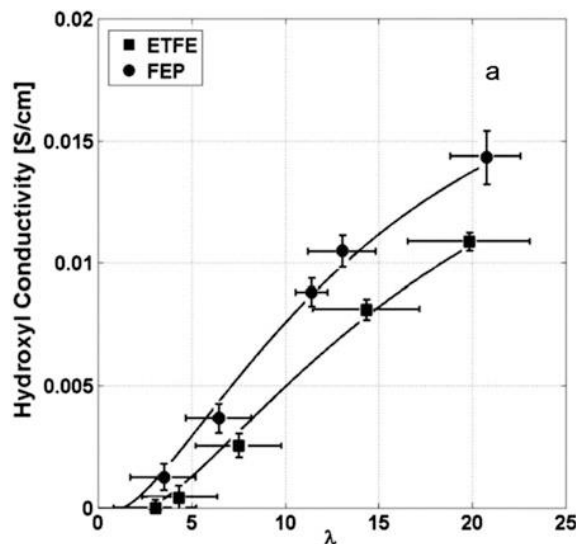
Εικόνα 39: Σχηματικό διάγραμμα σύνθεσης: (α) χλωρομεθυλίωσης (β) τεταρτοταγοποίησης και (c) αλκαλοποίησης [151].

Σε μελέτη που πραγματοποίησαν οι Agel et al. [153] η ιοντική αγωγιμότητα που επιτεύχθηκε στους 25°C σύμφωνα με την ποτενσιομετρική μέθοδο οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η αγωγιμότητα της μεμβράνης εξαρτιόταν από τη συγκέντρωση του διαλύματος KOH στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις. Αυτή η παραδοχή φαίνεται στην **Εικόνα 40**.



Εικόνα 40: Η ιοντική αγωγιμότητα δύο μεμβρανών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης KOH στους 25°C [153].

Επίσης, η αγωγιμότητα των ιόντων επηρεάζεται από την πρόσληψη νερού της AEM και τη θερμοκρασία. Η αγωγιμότητα ιόντων της AEM αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την πρόσληψη νερού. Αυτή η συσχέτιση φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικόνας 41** [151].



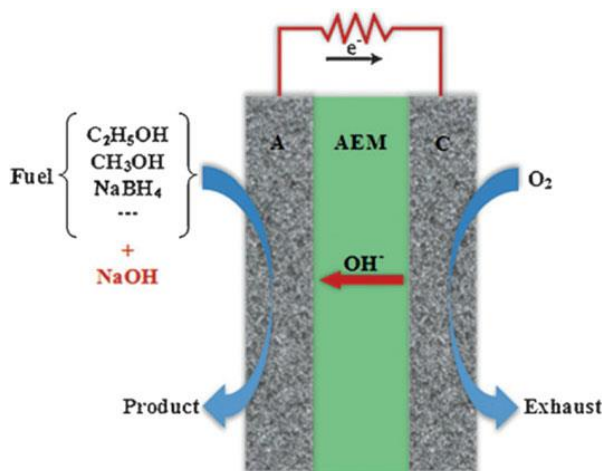
Εικόνα 41: Επίδραση της πρόσληψης νερού στην αγωγιμότητα ιόντων της μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων [151].

4.6.3 Σχεδιασμός Συστήματος & Απόδοση Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αιθανόλης

4.6.3.1 Κυψέλη καυσίμου άμεσης μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων (AEM DEFC)

Η δομή μιας AEM DEFC που αποτελείται από ένα ζεύγος ηλεκτροδίων, συμπεριλαμβανομένου του στρώματος διάχυσης και του στρώματος καταλύτη (CL) και μιας AEM που βρίσκεται ανάμεσα στα στρώματα του καταλύτη, παρουσιάζεται στην **Εικόνα 42**. Η λειτουργία της AEM είναι η μεταφορά ιόντων υδροξυλίου από την κάθοδο στην άνοδο και ο διαχωρισμός των

ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου. Η ιοντική αγωγιμότητα της και η καταλυτική δραστηριότητα του καταλύτη ανόδου είναι ακόμη χαμηλές. Για μια καλύτερη απόδοση προτείνεται η προσθήκη αλκαλίου στο διάλυμα καυσίμου [151].



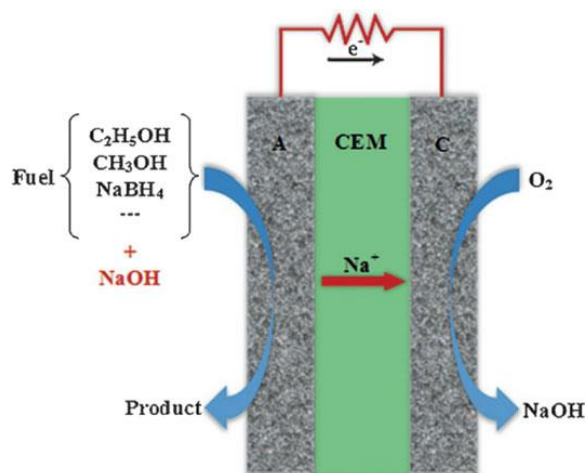
Εικόνα 42: Σχηματική απεικόνιση AEM DEFC [151].

Ερευνητικές εργασίες με προσθήκη αλκαλίων σε διαλύματα αιθανόλης έχουν πραγματοποιηθεί [161] και παρατηρήθηκε ότι με προσθήκη αλκαλίου στο διάλυμα, το σύστημα γίνεται πολύπλοκο. Όσον αφορά την επίδραση της συγκέντρωσης KOH στην απόδοση των κυψελών, τα πειραματικά αποτελέσματα [159] έδειξαν ότι η απόδοση τους αυξάνεται μονότονα με τη συγκέντρωση KOH στην περιοχή χαμηλής πυκνότητας ρεύματος. Ωστόσο, στις υψηλές πυκνότητες ρεύματος, υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση KOH. Όπως σε ένα όξινο DMFC, έχει αποδειχθεί ότι το φαινόμενο υπερχειλίσας καθόδου εμφανίζεται επίσης σε ένα AEM DEFC που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του. Για την καταστολή της υπερχειλίσας της καθόδου, διερευνήθηκαν οι επιπτώσεις ενός μικροπορώδους στρώματος καθόδου (MPL) που αποτελείται από ενέργεια άνθρακα ή νανοσωλήνες άνθρακα στη διαχείριση του νερού και στην απόδοση των κυττάρων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δυναμικά καθόδου μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά με την προσθήκη ενός υδρόφοβου MPL μεταξύ του στρώματος καταλύτη καθόδου και του στρώματος διάχυσης αερίου, καθώς είναι περιορισμένη η διασταύρωση νερού και επομένως περιορίζεται και η υπερχειλίση. Κατά την προετοιμασία ηλεκτροδίων για κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας που χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτες μεμβράνης, ένα πολυμερές συνδετικό υλικό (συνήθως Nafion σε οξύ DMFC) είναι απαραίτητο για τη σύνδεση διακριτών σωματιδίων καταλύτη για τον σχηματισμό ενός πορώδους στρώματος καταλύτη που διευκολύνει ταυτόχρονα τη μεταφορά ιόντων, ηλεκτρονίων και αντιδρώντων/προϊόντων. Ωστόσο, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι για την περίπτωση προσθήκης αλκαλίου σε διάλυμα καυσίμου, το συνδετικό PTFE αποδίδει καλύτερη απόδοση από το συνδετικό A3 (ένα αγωγίμο ανιόν ιοντομερές). Επίσης, προτάθηκε μια νέα προσέγγιση που χρησιμοποιεί μια θετικά φορτισμένη ανόργανη ένωση, στρωματοποιημένο διπλό υδροξείδιο (LDH),

ως αγωγό ανιόντων σε κυψέλες καυσίμου βασισμένες σε AEM για την περίπτωση προσθήκης KOH στο διάλυμα για τη βελτίωση των ορίων τριπλής φάσης των στρωμάτων καταλύτη. Για περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης της ανόδου, έχει προταθεί μια νέα δομή ηλεκτροδίου ανόδου που αποτελείται από ένα στρώμα αφρού νικελίου με λεπτές μεμβράνες καταλύτη επικαλυμμένες στον σκελετό του αφρού. Αυτός ο καινοτόμος σχεδιασμός του ηλεκτροδίου ανόδου δίνει τη δυνατότητα της ενσωμάτωσης των στρωμάτων καταλύτη και διάχυσης, επεκτείνοντας έτσι την ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια και διευκολύνοντας τη μεταφορά των ειδών [151].

4.6.3.2 Κυψέλη καυσίμου άμεσης μεμβράνης ανταλλαγής κατιόντων (CEM DEFC)

Μια αλκαλική κυψέλη καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης που σχετίζεται με μια μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων (CEM), προέκυψε από ένα σύστημα AEM DEFC με προσθήκη NaOH [162]. Η λειτουργία ενός συστήματος CEM DEFC φαίνεται στην **Εικόνα 43**. Σε αυτόν τον τύπο αλκαλικού DEFC, τα ιόντα Na^+ ως φορείς φορτίου στην άνοδο θα μετακινηθούν μέσω του CEM προς την κάθοδο για να κλείσουν το εσωτερικό κύκλωμα κατά τη διάρκεια της λειτουργίας, αντί για τα ιόντα OH^- . Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι οι CEM DEFC μπορούν να αποδώσουν όπως και οι AEM DEFC στους 60°C [151].

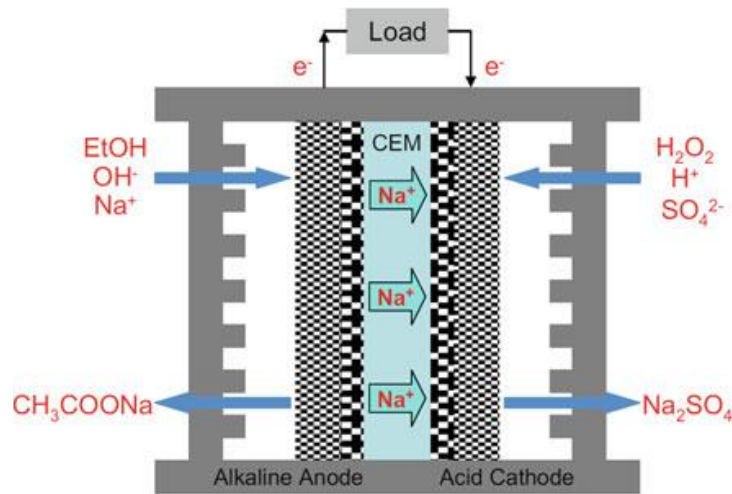


Εικόνα 43: Σχηματική απεικόνιση CEM DEFC [151].

4.6.3.3 Κυψέλη καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης με μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων αλκαλικού οξέος (alkaline-acid CEM DEFC)

Για περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης της κυψέλης, προτάθηκε μια νέα κυψέλη καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης που αποτελείται από μια αλκαλική άνοδο, μια CEM και μια όξινη κάθοδο με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου ως οξειδωτικό, που ονομάζεται CEM DEFC αλκαλικού οξέος [164]. Το περιβάλλον της δημιουργείται με την προσθήκη του αλκαλίου και του οξέος στην άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 44**. Όταν το οξειδωτικό αλλάζει από οξυγόνο σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, πέρα από το οξινισμένο υπεροξείδιο του υδρογόνου, η θεωρητική τάση των DEFC αυξάνεται τελικά σε $2,52\text{V}$. Η CEM του αλκαλικού οξέος DEFC μπορεί να σημειώσει πολύ

μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος (τιμές έως και $360 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ στους 60°C) [164], η οποία αντιπροσωπεύει την υψηλότερη απόδοση των DEFC που έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία [151].



Εικόνα 44: Σχηματική απεικόνιση αλκαλικού-όξινου CEM DEFC [151, 164].

4.6.4 Προκλήσεις και Προοπτικές των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Μεθανόλης

Η κυψέλη καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC) επιτρέπει την άμεση μετατροπή της χημικής ενέργειας από το υγρό καύσιμο μεθανόλης σε ηλεκτρική, με υποπροϊόντα το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα [196].

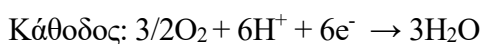
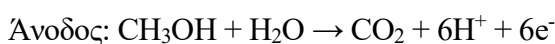
Η DMFC βρίσκεται προς το παρόν υπό ανάπτυξη για χρήση ως εναλλακτική πηγή ενέργειας. Μπορεί να εφαρμοστεί με διάφορους τρόπους, όπως για παράδειγμα από φορητή ενέργεια μέχρι και παραγωγή ενέργειας μεσαίας κλίμακας. Το ενεργειακό περιεχόμενο της μεθανόλης είναι υψηλό και για τον λόγο αυτό υπάρχουν προοπτικές για την ανάπτυξη συστημάτων τα οποία θα έχουν τη δυνατότητα για εκτεταμένη ηλεκτρική εκφόρτιση σε σύγκριση με τις υπάρχουσες ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας. Μέχρι σήμερα, το πλήρες δυναμικό της DMFC, που βασίζεται σε μεμβράνες αγωγίων πρωτονίων, δεν έχει αξιοποιηθεί λόγω της σχετικά χαμηλής πυκνότητας ισχύος της, σε σύγκριση με τις κυψέλες καυσίμου πολυμερών ηλεκτρολυτών με υδρογόνο. Ένας από τους λόγους της χαμηλής απόδοσης της DMFC είναι οι κινητικοί περιορισμοί στην αντίδραση οξείδωσης μεθανόλης. Έχει προταθεί ότι η βελτιωμένη κινητική οξείδωσης μεθανόλης μπορεί να διευκολυνθεί χρησιμοποιώντας βασικά μέσα [165].

4.6.4.1 Προοπτικές των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου Άμεσης Τροφοδοσίας Μεθανόλης

Η πυκνότητα ισχύος των DMFC είναι κατά μία τάξη μεγέθους κατώτερη από εκείνη των κυψελών καυσίμου με μεμβράνη πολυμερών ηλεκτρολυτών (PEMFCs) που τροφοδοτούνται με υδρογόνο, ωστόσο τα πλεονεκτήματα του υγρού καυσίμου μεθανόλης για την εύκολη αποθήκευση, παράδοση και ανεφοδιασμό του καθιστούν τις DMFC αρκετά ανταγωνιστικές σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας όσον αφορά τη βιώσιμη μετατροπή ενέργειας. Επιπλέον, οι κυψέλες καυσίμου που

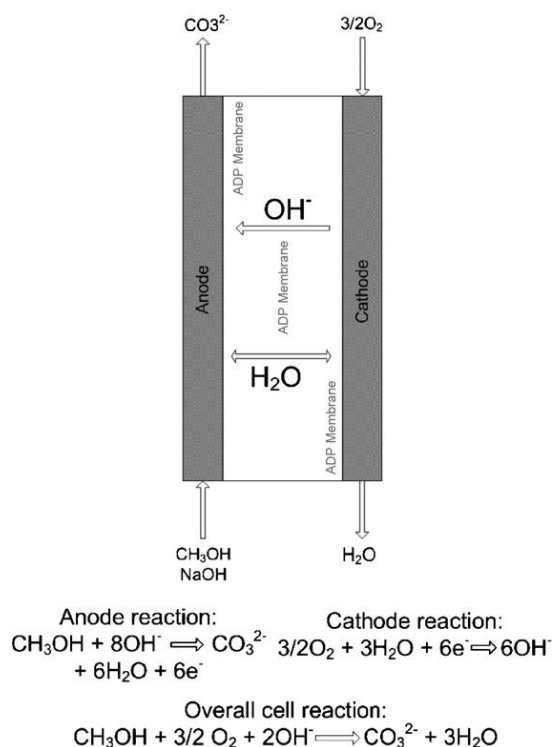
τροφοδοτούνται με διάλυμα μεθανόλης διαθέτουν επίσης απλά συστήματα επεξεργασίας καυσίμου και μέτρες συνθήκες λειτουργίας. Λόγω της υψηλής ειδικής ενέργειας (έως $6000 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ για καθαρή μεθανόλη) των DMFC, υπάρχουν εξαιρετικές δυνατότητες εμπορευματοποίησης σε ένα ευρύ φάσμα συστημάτων DMFC, όπως εφεδρική ισχύς για φορητούς υπολογιστές, ισχύς μη επανδρωμένων εναέριων οχημάτων και στατικών σταθμών παραγωγής ενέργειας και πολλές ακόμα εφαρμογές [206].

Η θεμελιώδης αρχή των DMFC βασίζεται στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις της μεθανόλης και του οξυγόνου στην άνοδο και στην κάθοδο, όπως φαίνεται παρακάτω [206]:



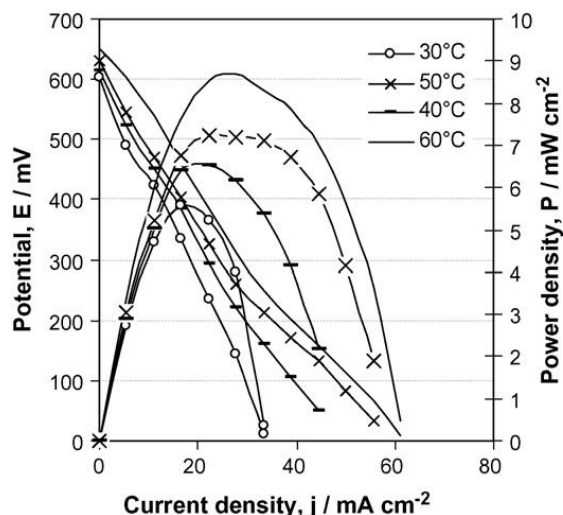
4.6.4.2 Προκλήσεις των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου Άμεσης Τροφοδοσίας Μεθανόλης

Μία από τις κύριες προκλήσεις με την ανάπτυξη των DMAFC είναι η διαθεσιμότητα κατάλληλων μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων που προσφέρουν κατάλληλη ιοντική αγωγιμότητα και που είναι σταθερές υπό συνθήκες λειτουργίας κυψελών καυσίμου. Έχουν γίνει έρευνες για την ανάπτυξη μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων για εφαρμογή σε κυψέλες καυσίμου και περιλαμβάνουν την κατασκευή μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων με ακτινοβολία [168]. Ένα μειονέκτημα της μεμβράνης ανιόντων είναι ότι η ιοντική αγωγιμότητα μπορεί να είναι πιο χαμηλή από αυτή των μεμβρανών αγωγιμότητας ιόντων H^+ . Αυτός ο παράγοντας επηρεάζει τη μεμβράνη, τη διεπαφή στρώματος μεμβράνης-καταλύτη και τα δεσμευμένα στρώματα ηλεκτροκαταλύτη. Στην τελευταία περίπτωση αυτό συμβαίνει εάν το υλικό ανταλλαγής ανιόντων χρησιμοποιείται ως ιοντομερές για τη βελτίωση της ιοντικής αγωγιμότητας στην άνοδο και στην κάθοδο. Έτσι θα υπάρξει ένας συμβιβασμός μεταξύ της ιοντικής αγωγιμότητας και της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας τόσο. Στην **Εικόνα 45** παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και διαδικασιών μεταφοράς μιας DMAFC. Η ιοντική αγωγιμότητα σε αυτό το σύστημα πραγματοποιείται με μεταφορά OH^- από την κάθοδο στην άνοδο. Υπάρχουν περιορισμένες αναφορές μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων σε κυψέλες καυσίμου. Η χρήση αλκαλικών μεμβρανών ανταλλαγής ιόντων έχει προηγουμένως αναφερθεί σε κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν την άμεση οξείδωση του βοριοϋδριδίου του νατρίου υπό αλκαλικές συνθήκες [169]. Η ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών Pt/Pd για στερεές αλκαλικές κυψέλες καυσίμου με χρήση μεθανόλης έχει διερευνηθεί. Παρήχθησαν πυκνότητες ισχύος έως $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ [170]. Μια νέα, τεταρτοταγής αμμωνία με ακτινοβολία εμβολιασμένη με αιθυλενοτετραφθοροαιθυλένιο (ETFE) αλκαλική μεμβράνη ανταλλαγής ανιόντων (AAEM) έχει αναπτυχθεί για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου [165].



Εικόνα 45: Διαδικασίες μεταφοράς και αντιδράσεις ηλεκτροδίων σε DAMFC [165].

Σε πειραματική διαδικασία οι Scott et al. [165], παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασία μεταξύ 30 και 60°C υπήρξε βελτίωση της απόδοσης των κυψελών όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Στην **Εικόνα 46** φαίνονται οι καμπύλες πόλωσης μιας κυψέλης και οι καμπύλες πυκνότητας ισχύος που λαμβάνονται για την DAMFC σε θερμοκρασίες 30 – 60°C.



Εικόνα 46: Καμπύλες πόλωσης μιας κυψέλης και οι καμπύλες πυκνότητας ισχύος για διάφορες θερμοκρασίες.

Τα δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος είναι περίπου 600 mV και η υψηλότερη θερμοκρασία έδωσε υψηλότερο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, περίπου 50 mV. Η βελτίωση της απόδοσης των κυψελών με την αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται στη βελτίωση της οξείδωσης της μεθανόλης σε υψηλότερη θερμοκρασία, όπως επιβεβαιώθηκε στη μελέτη της οξείδωσης μεθανόλης σε αλκαλικά μέσα [171]. Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης (στα 0,0 V) ήταν περίπου 60 mA*cm⁻². Η

απόδοση της κυψέλης είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή που επιτυγχάνεται με ισοδύναμες κυψέλες καυσίμου άμεσης μεθανόλης που χρησιμοποιούν μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων. Για παράδειγμα, σε προηγούμενη μελέτη με μεμβράνες Nafion σε κυψέλες με παρόμοια φορτία καταλύτη, η πυκνότητα ρεύματος που σημειώθηκε ήταν $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ σε τάση κυψέλης $0,4 \text{ V}$ [172], σε αντίθεση με τη συγκεκριμένη περίπτωση της DMAFC που ήταν περίπου $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Στις περισσότερες DMFC, η τάση ανοιχτού κυκλώματος (OCV) είναι σημαντικά χαμηλότερη από το αναστρέψιμο δυναμικό. Οι λόγοι στους οποίους αποδίδεται είναι κυρίως η μη αναστρέψιμη προσρόφηση των ενδιάμεσων προϊόντων που προέρχονται από μεθανόλη στην άνοδο και η διασταύρωση μεθανόλης από την άνοδο στην κάθοδο. Τα παραπάνω φαινόμενα έχουν ως αποτέλεσμα μικτό δυναμικό στην κάθοδο και σε μείωση του OCV σε τιμές χαμηλότερες από $0,9 \text{ V}$ (έναντι αναστρέψιμου δυναμικού $1,22 \text{ V}$) [196].

4.6.4.3 Απόδοση των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Μεθανόλης

Στις DMFC, όπως και σε όλες τις κυψέλες καυσίμου, η απόδοση τάσης προσδιορίζεται από την αναλογία μεταξύ της τάσης της τερματικής κυψέλης και του αναστρέψιμου δυναμικού για τη διαδικασία κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου στην ίδια θερμοκρασία και πίεση.

$$n_v = E_{\text{cell}}/E_{\text{rev}}$$

Όπου:

n_v : Απόδοση της τάσης

E_{cell} : Τάση του στοιχείου λειτουργίας

E_{rev} : Θεωρητική τάση κυψέλης

Το πρόβλημα της διασταύρωσης μεθανόλης στις περισσότερες DMFC, οδηγεί στη μετατροπή ενός μόνο μέρους της μεθανόλης που καταναλώνεται από την κυψέλη σε ηλεκτρικό ρεύμα. Επομένως, μια παράμετρος απόδοσης καυσίμου (n_f) μπορεί να οριστεί ως η αναλογία μεταξύ του ηλεκτρικού ρεύματος (I) που μετράται και αυτού που υπολογίζεται από το νόμο του Faraday με βάση την κατανάλωση μεθανόλης (I_{total}) [196]:

$$n_f = I/I_{\text{total}}$$

4.6.5 Ανάπτυξη και Σύγκριση των Αλκαλικών Κυψελών Καυσίμου με Άμεση Τροφοδοσία Αλκόολης (DAAFC)

Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης (DEFC), όπως αναφέρθηκε έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, καθώς τα οφέλη από τη χρήση αιθανόλης αντί μεθανόλης ως καυσίμου αναγνωρίστηκαν πλήρως. Οι κύριες ιδιότητες της αιθανόλης που χρησιμοποιείται ως καύσιμο οι οποίες είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος είναι η εξής: (α) η μη τοξικότητά της. (β) ο μεγαλύτερος αριθμός ηλεκτρονίων που παράγονται από την αντίδραση

οξείδωσης αιθανόλης σε σύγκριση με την αντίδραση οξείδωσης μεθανόλης και (γ) το γεγονός ότι η αιθανόλη μπορεί να ληφθεί από διεργασίες βιομάζας συνεπώς είναι ανανεώσιμο καύσιμο [217].

Η απόδοση ισχύος των DAAFC είναι ακόμα χαμηλότερη από αυτή των κυψελών καυσίμου απευθείας μεθανόλης που χρησιμοποιούν μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων, ωστόσο έχει βελτιωθεί αρκετά την τελευταία δεκαετία. Οι εξελίξεις στους καταλύτες και τις μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων παρέχουν μια σταθερή βάση για την περαιτέρω ανάπτυξη των DAAFC. Οι τεχνολογίες των DAAFC είναι πολλά υποσχόμενες ως μια πιο βιώσιμη επιλογή [218].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι κυψέλες καυσίμου (Fuel Cells / FCs), είναι ηλεκτροχημικές συσκευές, οι οποίες εντάσσονται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και αποτελούν σημαντικό βήμα μετάβασης σε καθαρότερα καύσιμα. Οι κυψέλες καυσίμου με βάση τη θερμοκρασία διακρίνονται σε κυψέλες χαμηλής, μέσης και υψηλής θερμοκρασίας. Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας περιλαμβάνουν τις AFC (Κυψέλες Καυσίμου Αλκαλικού Οξέος / Alkaline Fuel Cells), PEMFC (Κυψέλες Καυσίμου με Μembrάνη Ανταλλαγής Πρωτονίων / Proton Exchange Membrane Fuel Cells) και DMFC (Κυψέλες Καυσίμου με Άμεση Παροχή Μεθανόλης / Direct Methanol Fuel Cells), οι κυψέλες καυσίμου μέσης θερμοκρασίας περιλαμβάνουν τις κυψέλες καυσίμου PAFC (Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος / Phosphoric Acid Fuel Cells) και PEMFC και οι κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας περιλαμβάνουν κυψέλες καυσίμου SOFC (Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου / Solid Oxide Fuel Cells) και MCFC (Κυψέλες Καυσίμου Τηγμένου Άνθρακα / Molten Carbon Fuel Cells).

Οι κυψέλες καυσίμων χαμηλής θερμοκρασίας που χρησιμοποιούν ως καύσιμο αιθανόλη (DEFC), τα τελευταία χρόνια έχουν προσελκύσει αρκετά το ενδιαφέρον λόγω των πλεονεκτημάτων της αιθανόλης, της άμεσης διαθεσιμότητας και της χαμηλής τοξικότητάς της βιοαιθανόλης. Διακρίνονται σε κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων με άμεση παροχή αιθανόλης (PEM-DEFCs) και κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής ανιόντων με άμεση παροχή αιθανόλης (AEM-DEFCs). Αποτελούν μιας τελευταίας γενιάς τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον και προσελκύουν σημαντικό ενδιαφέρον ως μέσο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με άμεση ηλεκτροχημική μετατροπή αιθανόλης σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Οι PEM-DEFC που χρησιμοποιούν όξινες μεμβράνες, όπως τύπου Nafion, παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή απόδοση και μέγιστη πυκνότητα ισχύος τα $0,11\text{W}/\text{cm}^2$ στους 145°C με 4mg καταλύτη Pt, ενώ οι AEM-DEFC που χρησιμοποιούν μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων χαμηλού κόστους, φτάνουν μέγιστη πυκνότητα ισχύος τα $0,185\text{W}/\text{cm}^2$ στους 80°C .

Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (DAFC) παράγουν ηλεκτρική ενέργεια μέσω της άμεσης οξείδωσης ενός υγρού καυσίμου αλκοόλης, συνδυαστικά με τη μείωση του οξυγόνου στον αέρα. Οι δύο επικρατέστερες τεχνολογίες είναι οι κυψέλες που βασίζονται σε μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEMs) και αυτές που βασίζονται σε μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων (AEMs). Μια τυπική DAFC, αποτελείται από μια μεμβράνη (πχ. PEM, AEM) δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) και δύο διπολικές πλάκες. Η μεθανόλη, η αιθανόλη, η αιθυλενογλυκόλη και η n-προπανόλη, συγκαταλέγονται στα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στις DAFC. Έχουν πραγματοποιηθεί περισσότερες έρευνες για τις DAFC που χρησιμοποιούν μεθανόλη (άμεσες κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (DMFC)) και αιθανόλη (άμεση

κυψέλες καυσίμου αιθανόλης (DEFCs)), λόγω των πλεονεκτημάτων τους. Η αιθανόλη χαρακτηρίζεται από παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων από βιομάζα και χαμηλή τοξικότητά συγκριτικά με τη μεθανόλη αλλά αιθανόλη επιτυγχάνει σχεδόν τη μισή απόδοση σε σχέση με τη μεθανόλη, ωστόσο αναμένεται μελλοντικά περαιτέρω ανάπτυξη. Η μεθανόλη διαθέτει τα πλεονεκτήματα της απλής δομής, του χαμηλού κόστους του, της φιλικότητας προς το περιβάλλον και του υψηλού ρυθμού μετατροπής, ωστόσο, χαρακτηρίζεται από κάποια μειονεκτήματα, τα οποία είναι η τοξικότητα και το χαμηλό σημείο βρασμού, επίσης δεν είναι πρωτογενές καύσιμο.

Οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης εφιστούν την προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω της απλότητάς τους, του εύκολου χειρισμού και της υψηλής πυκνότητας ισχύος των υγρών αλκοολούχων καυσίμων και φαίνεται να είναι αρκετά υποσχόμενες ως πηγή ενέργειας για φορητές συσκευές, όπως τα κινητά τηλέφωνα και οι φορητοί υπολογιστές και για εφαρμογές μεταφοράς (αυτοκίνητα και λεωφορεία), αν και υπάρχουν ακόμα κάποια εμπόδια όπως η έλλειψη συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας τα οποία είναι αποδοτικά καθώς και το υψηλό κόστος παραγωγής τους, που περιορίζουν την ευρεία χρήση του ως καύσιμο. Μερικά από τα πλεονεκτήματά τους είναι ο εύκολος χειρισμός των καυσίμων, η συμβατότητα διανομής καυσίμου με την ήδη υπάρχουσα υποδομή, το απλούστερο και ελαφρύτερο σύστημα λειτουργίας τους, η υψηλή πυκνότητα ισχύος και η υψηλή ενεργειακή απόδοση. Τόσο οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC) όσο και οι κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης (DEFC) αποτελούν σημαντικούς ανταγωνιστές έναντι άλλων ηλεκτροχημικών συστημάτων για την τροφοδοσία ηλεκτρονικών συσκευών λόγω της υψηλής ειδικής ενέργειάς τους. Μερικά από τα πλεονεκτήματα που τις κάνουν όλο και περισσότερο ελκυστικές για το μέλλον είναι ο εύκολος χειρισμός των καυσίμων, η συμβατότητα διανομής καυσίμου με την ήδη υπάρχουσα υποδομή, το απλούστερο και ελαφρύτερο σύστημα λειτουργίας τους, η υψηλή πυκνότητα ισχύος και η αποφυγή του προβλήματος της αποθήκευσης υδρογόνου λόγω της αξιοποίησης των υγρών καυσίμων. Ωστόσο, έχουν προκύψει αρκετά προβλήματα τα οποία σχετίζονται με τη βελτιστοποίηση της απόδοσής τους, όπως ζητήματα που αφορούν την κινητική ηλεκτροοξειδωσης της αλκοόλης, η διασταύρωση αλκοόλης, η αποκόλληση ηλεκτροδίων και η επιλογή καυσίμου τα οποία μπορούν να οδηγήσουν στη σύντομη διάρκεια ζωής και τη χαμηλή απόδοση της κυψέλης. Παρόλα αυτά, πραγματοποιούνται έρευνες για την επίλυση αυτών των ζητημάτων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] C. Cajavilca, J. Varon, GL. Sternbach. Luigi Galvani and the foundations of electrophysiology. *Resuscitation*, 80 (2), 159–162, 2009.
- [2] VV. Ranade, SS. Joshi. *Catalysis and Catalytic Processes. Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, 1–14, 2016.
- [3] VS. Bagotsky. *Fundamentals of Electrochemistry*, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Moscow, Russia, 2006.
- [4] SW. Donne. *General Principles of Electrochemistry. Supercapacitors*, 1–68, 2013.
- [5] VS. Bagotsky. Fuel cells, batteries, and the development of electrochemistry. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15, 1559-1562, 2011.
- [6] C. Breitkopf, K. Swider-Lyons. (Eds.) *Springer Handbook of Electrochemical Energy*, 2017.
- [7] I. Pateli. Brief history of electrochemistry. Retrieved by: <https://etn-socrates.eu/brief-history-of-electrochemistry/#references>.
- [8] P. Lefrou, JC. Fabry. Poignet. *Electrochemistry, The basics with examples*, 2009, Springer, 2-6, 2009.
- [9] S. Galdabini, G. Giuliani, N. Robotti. Photoelectricity within classical physics: from the photocurrents of Edmond Becquerel to the first measure of the electron charge. *Dipartimento di Fisica dell'Universit'a di Genova*, 1995.
- [10] DL. Barkan. K. Walther. *Nernst and the transition to modern physical chemistry*, 1992.
- [11] A. Petit. Associating Physics and Chemistry to Dissociate Molecules: The History of the Clausius-Williamson Hypothesis. *Historical Studies in the Natural Sciences*, 46, 360-391, 2016.
- [12] M. Cheney. *Tesla: Man Out of Time*, 2001.
- [13] A. Karantonis. Βασικές αρχές ηλεκτροχημείας. Retrieved by: <https://docplayer.gr/33196988-Antonis-karantonis-dr-himikos-lektoras-emp-vasikes-arhes-ilektrohimeias.html>.
- [14] E. Noam, G. Eliezer. *Physical Electrochemistry*. Tel Aviv University Press. Wiley, 2019.
- [15] RH. Brown, RB. Mears. The Electrochemistry of Corrosion. *Transactions of The Electrochemical Society*, 74(1), 495, 1983.
- [16] M. Paunoniv, M. Schlesinger. *Fundamentals of electrochemical deposition*. Second edition. Wiley, 2006.
- [17] JA. McGeough, MC. Leu, KP. Rajurkar, AKM. De Silva, Q. Liu. Electroforming Process and Application to Micro/Macro Manufacturing. *CIRP Annals*, 50, 2, 499-514, 2001.
- [18] W, Safranek. A survey for electroforming for fabricating structures. 1964, Retrieved by: https://www.google.gr/books/edition/A_Survey_of_Electroforming_for_Fabricati/wMkyd4lOdsoC?hl=el&gbpv=0.
- [19] AP. Malshe, K. Virwani, KP. Rajurkar, D. Deshpande. Investigation of Nanoscale Electro Machining (nano-EM) in Dielectric Oil. *CIRP Annals*, 54(1), 175–178, 2005.
- [20] W. Han, F. Fang. Fundamental aspects and recent developments in electropolishing. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2019.
- [21] R. Saharan. Electro organic synthesis as green and sustainable approach for synthesis of chloro substituted benzyl alcohols. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99, 3, 100365, 2022.
- [22] AS. Bairagi. Electro-organic conversions: A review on electrocatalysis of Heck reactions. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, Volume 5, 100313, 2022.
- [23] Γ. Θεοδωρίδης, Σ. Γηρούση, Γ. Ζαχαριάδης, Α. Ζώτου, Β. Σαμανίδου. (2015). Βιοαναλυτική χημεία. Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις. Retrieved by: <https://hdl.handle.net/11419/3673>.
- [24] A One-Dimensional Heat, Mass and Charge Transfer Model for a Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack. Retrieved by: <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/heat-mass-charger-transfer-model-pem-fuel-cell>.
- [25] Σ. Ρουμελιώτης. Κυψέλες καυσίμου: Σύγχρονες τάσεις και προοπτικές. Διπλωματική εργασία. Θεσσαλονίκη, Αύγουστος 2020.

- [26] AP. O'Mullane. *Electrochemistry. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 2013.
- [27] Σ. Σωτηρόπουλος. *Βασικές έννοιες και αρχές ηλεκτροχημείας*. ΑΠΘ, 2020.
- [28] E. Santos, W. Schmickler. *Catalysis in electrochemistry*. Wiley, 2006.
- [29] J. Zhang. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications*, 2008.
- [30] K. Chrysopoulou, A. Maistralis. *Low temperature direct ethanol fuel cells in acidic media*. Diploma Thesis. University of Thessaly, School of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Volos, 2022.
- [31] S. Tzelepis, KA. Kavadias, GE. Marnellos, G. Xydis. A review study on proton exchange membrane fuel cell electrochemical performance focusing on anode and cathode catalyst layer modelling at macroscopic level. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 151, 111543, 2021.
- [32] B. Coq, JM. Planeix, V. Brotons. Fullerene-based materials as new support media in heterogeneous catalysis by metals, *Appl. Catal. A - General* 173, 175 – 183, 1998.
- [33]. JJ. Berzelius, Quelques Idées sur une Nouvelle Force Agissant Dans les Combinaisons des Corps Organiques, *Ann. Chim.* 61, 146 – 151, 1836.
- [34] E. Roduner. Understanding catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 8226-8239, 2014.
- [35] ΧΑ. Κορδούλης, ΑΣ. Λυκουργιώτης. “Καταλυτικές Επιφάνειες”, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, (2003).
- [36]. O. Deutschmann, H. Knozinger, K. Kochloefl, T. Turek. *Heterogeneous catalysis and solid catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [37]. GI. Siakavelas, ND. Charisiou, S. AlKhoori, AA. AlKhoori, V. Sebastian, SJ. Hinder, MA. Baker, IV. Yentekakis, K. Polychronopoulou, MA. Goula. Highly selective and stable nickel catalysts supported on ceria promoted with Sm₂O₃, Pr₂O₃ and MgO for the CO₂ methanation, *Applied Catalysis B – Environ.*, 2020.
- [38] GA. Somorjai, JY. Park. Molecular Factors of Catalytic Selectivity. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 9212-9228, 2008.
- [39] R. Zheng, Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie. Industrial catalysis: Strategies to enhance selectivity. *Chinese Journal of Catalysis*, Volume 41, Issue 7, 1032-1038, 2020.
- [40] R. Narayanan, MA. El-Sayed. Some Aspects of Colloidal Nanoparticle Stability, Catalytic Activity, and Recycling Potential. *Topics in Catalysis*, 47(1-2), 15–21, 2008.
- [41] CH. Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2), 17–60, 2001.
- [42] AJ. Appleby. Electric Power Research Institute, 3412 Hillview Avenue, Palo Alto, California 94303. 173 B. E. Conway et al. (eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* Plenum Press, New York 1983.
- [43] AJ. Appleby. *Electrocatalysis. Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, 173–239, 5, 1985, doi:10.1007/978-1-4613-3584-9_4
- [44] SPS. Badwal, SS. Giddey, C. Munnings, AI. Bhatt, AF. Hollenkamp. Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. *Frontiers in Chemistry*, 2014.
- [45] M. Winter, RJ. Brodd. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors *Chemical Reviews*, 104(10), 4245–4270, 2004.
- [46] Δ. Ευσταθίου. Μελέτη, σχεδίαση και κατασκευή συστήματος παραγωγής και διαχείρισης ενέργειας για αστικό όχημα. Διπλωματική εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης, 2010.
- [47] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, HJ. Kim. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochimica Acta*, 50(2-3), 247–254, 2004.
- [48] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y. Cohen, HJ. Kim, M. Schmidt. On the capacity fading of LiCoO₂ intercalation electrodes: *Electrochimica Acta*, 47(27), 4291–4306, 2002.
- [49] Π. Ζώβας. Συμπαραγωγή Ηλεκτρισμού – Θερμότητας με Κυψέλες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC) στα νοσοκομεία Σωτηρία & Γεννηματά, Αθήνα 2010.
- [50] Fuel cell basics. Retrieved by:

https://www.davuniversity.org/images/files/study-material/fc_basics_technology_types.pdf.

[51] Alkaline fuel cells. Retrieved by: <https://fuelcellworks.com/knowledge/technologies/afc/>.

[52] About fuel cells. Retrieved by:

https://sc.edu/study/colleges_schools/engineering_and_computing/research/research_centers_and_institutes/hydrogen_fuel_cell_center/about/index.php.

[53] Joel J. Palathinkal, Aydin C. Aral, Dr. John T Wolan. Direct Ethanol Fuel Cell Membrane Diffusion. Department of Chemical Engineering, Retrieved by:

<https://web.archive.org/web/20100609193306/http://reu.eng.usf.edu/Symposium/Spring2004/JoelPalathinkalS2004.pdf>.

[54] X. Αργυρούσης. Κελιά καυσίμων: Αρχές λειτουργίας, υλικά και διαδικασίες παραγωγής. Retrieved by: http://mycourses.ntua.gr/courses/CHEM1012/document/Fuel_Cells_complete_GR_24.11.11.pdf.

[55] M. Miriam, J. Tellez-Cruz, J. Escorihuela, O. Solorza-Feria, V. Compañ. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Advances and Challenges. Polymers (Basel), 13(18): 3064, 2021.

[56] A. Koichi. Evaluation on Reliability of MCFC Short-stack - Study on Longevity of MCFC Cells and Short-stacks, NEDO Final Report (FY2003 - FY2004), 2003.

[57] Direct methanol fuel cell. Retrieved by: <https://www.sfc.com/en/technology/direct-methanol/>.

[58] Y. Liu, Q. Wu, L. Liu, P. Manasa, L. Kang, F. Ran. Anode Material of Vanadium Nitride for Supercapacitors: A Topic Review. Journal of Materials Chemistry A, 8, 17, 2020.

[59] US fuel cell council. Retrieved by: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/htac_fc_products.pdf.

[60] E Kalampoka. New generation of batteries: Metal-air batteries. Diploma thesis. University of Thessaly, School of Engineering Department of Mechanical Engineering, Volos, 2023.

[61] EU clean energy. Retrieved by: <https://www.consilium.europa.eu/el/policies/clean-energy/>, Last accessed on: 19/01/2024.

[62] Renewable energy. Retrieved by: <https://ourworldindata.org/renewable-energy>.

[63] A. Fellas, A. Antoniou. Degradation of Lithium-ion Batteries. Diploma Thesis. University of Thessaly, School of Engineering Department of Mechanical Engineering, Volos, 2023.

[64] TB. Clarke, MW. Glasscott, JE. Dick. The Role of Oxygen in the Voltaic Pile. Journal of Chemical Education, 2021.

[65] M. Faraday. Experimental Researches in Electricity. Seventh Series. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 124(0), 77–122, 1834.

[66] E. Souza. Nernst equation applied to electrochemical systems and centenary of his Nobel Prize in chemistry. International Journal for Innovation Education and Research, November 2020.

[67] A. Brouzgou, A. Seretis, S. Song, PK. Shen, P. Tsiakaras. CO tolerance and durability study of PtMe (Me= Ir or Pd) electrocatalysts for H₂-PEMFC application, International Journal of Hydrogen Energy 46 (26), 13865-13877, 2021.

[68] C. Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A: General Volume 212, Issues 1–2, 17-60, 2001.

[69] Electrochemical energy systems. Retrieved by: https://ocw.mit.edu/courses/10-626-electrochemical-energy-systems-spring-2014/6c628dd1022b311872b2ec116c3e8726/MIT10_626S14_Lec19_Elect.pdf,

[70] M. McKinnon, J. Rochford. Principles of Electrocatalysis. Green Chemistry, 695–727, 2018.

[71] B. Pravallika, K. Chinna, P. Kollu. Introduction to Electrocatalysts. ACS, 2022.

[72] H. Burhan, M. Yılmaz, K. Cellat, A. Zeytun, G. Yılmaz, F. Şen. Direct ethanol fuel cells (DEFCs). Direct Liquid Fuel Cells, 95–113, 2021.

[73] E. Gorbova, F. Tzorbatzoglou, C. Molochas, D. Chloros, A. Demin, P. Tsiakaras, Fundamentals and Principles of Solid-State Electrochemical Sensors for High Temperature Gas Detection, Catalysts 12 (1), 1, 2022.

[74] FR. Simões, MG. Xavier. Electrochemical Sensors. Nanoscience and Its Applications, 155–178, 2017.

- [75] X. Zeng, J. Shui, X. Liu, Q. Liu, Y. Li, J. Shang, R. Yu. Single-Atom to Single-Atom Grafting of Pt1 onto FeN₄ Center: Pt1 @FeNC Multifunctional Electrocatalyst with Significantly Enhanced Properties. *Advanced Energy Materials*, 8(1), 1701345, 2017.
- [76] E. Antolini. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(1-2), 1–24, 2009.
- [77] A. Schenk, B. Cermenek, V. Hacker. Other Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cells and Hydrogen*, 91–115, 2018.
- [78] M.P. Hogarth. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. Part III: Challenges for the direct methanol fuel cell. *Platinum Metals Rev.*, 46, (4), 146, 2002.
- [79] A. Scott. Gold, Low-Temperature Fuel Cell Technology for Green Energy, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Dayton, Dayton, OH, USA, 2022.
- [80] Nernst equation applied to electrochemical systems and centenary of his Nobel Prize in chemistry November 2020. *International Journal for Innovation Education and Research* 8(11), 670-683, 2021.
- [81] MD. Argyle, CH. Bartholomew. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*, 5(1), 145 – 269, 2015.
- [82] A. Brouzgou, A. Podias, P. Tsiakaras. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. *J Applied Electrochem*, 43, 119–136, 2013.
- [83] MA. Brett, C. Brett, AM. Oliveira. The scope of electrochemistry. The nature of electrode reactions. *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford University Press. Published in the United States by Oxford University Press Inc., New York. Printed in Great Britain by Bookcraft (Bath) Ltd, Avon, 1 - 2, 1994.
- [84] SY. Shen, TS. Zhao, JB. Xu, YS. Li. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(4), 1001–1006, 2010.
- [85] GM. Andreadis, AKM. Podias, PE. Tsiakaras. The effect of the parasitic current on the direct ethanol PEM fuel cell operation, *Journal of Power Sources* 181 (2), 214-227, 2008.
- [86] S. Song, P. Tsiakaras. Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs). *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(3-4), 187–193, 2006.
- [87] T. Iwasita, B. Rasch, E. Cattaneo, W. Vielstich, A sniftirs study of ethanol oxidation on platinum. *Electrochim. Acta* 34, 1073 – 1079, 1989.
- [88] A. Brouzgou, A. Podias, P. Tsiakaras. PEMFCs and AEMFCs directly fed with ethanol: a current status comparative review. *J. Applied Electrochem.*, 43: 119–136, 2013.
- [89] Y. Chen, L. Zhuang, J. Lu. Non-Pt Anode Catalysts for Alkaline Direct Alcohol Fuel Cells. *Chinese Journal of Catalysis*, 28(10), 870–874, 2007.
- [90] Ion Exchange membranes. Retrieve by: <https://www.caplinq.com/power-and-energy/fuel-cells/ion-exchange-membranes/>.
- [91] TS. Zhao, YS. Li, SY. Shen. Anion-exchange membrane direct ethanol fuel cells: Status and perspective. *Front. Energy Power Eng. China*, 4(4): 443–458, 2010.
- [92] GM. Andreadis, AKM. Podias, P. Tsiakaras. A model-based parametric analysis of a direct ethanol polymer electrolyte membrane fuel cell performance. *J Power Sources* 194(1): 397–407, 2009.
- [93] MA. Hickner, AM. Herring, EB. Coughlin. Anion exchange membranes: Current status and moving forward, 51, 1727-1735, 2013.
- [94] JE. Larminie, A. Dicks. *Fuel cell system explained*. John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- [95] D. Wilkinson, A. Steck. General progress in the research of solid polymer fuel cell technology at Ballard. Second international symposium on new materials for fuel cell and modern battery systems, Montreal, Quebec, Canada, 1997.
- [96] T. Ralph. Proton exchange membrane fuel cells: Progress in cost reduction of the key components. *Platinum Metals Review*, 41: 102–113, 1997.
- [97] RL. Sridhar, R. Krishnan. PEMFC membrane electrode assembly degradation study based on its mechanical properties, 104, 892-898, 2013.

- [98] SJ. Hamrock, MA. Yandrasits. Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 46, 219-244, 2006.
- [99] MH. Khorasany, R. Sadeghi, A. Alavijeh, A. Kjeang, E. Wang, GG. Rajapakse. Mechanical degradation of fuel cell membranes under fatigue fracture tests. *Journal of Power Sources*, 274, 1208-1216, 2015.
- [100] NP. Brandon, AD. Hawkes. Fuel cell systems for small and micro combined heat and power (CHP) applications D. J. L. Brett, University College London, UK, Imperial College London, UK and I. Staffell, University of Birmingham, UK.
- [101] W. Ernst. PEM technology development at Plug Power. 2000 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, Portland Oregon, 2000.
- [102] TS. Zhao, ZX. Liang, JB. Xu. Fuel cells – direct alcohol fuel cells, Overview. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 362–369, 2009.
- [103] S. Song, V. Maragou, P. Tsiakaras. How Far Are Direct Alcohol Fuel Cells from Our Energy Future, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 4(2), 203, 2007.
- [104] E. Berretti, L. Osmieri, V. Baglio et al. Direct Alcohol Fuel Cells: A Comparative Review of Acidic and Alkaline Systems. *Electrochem. Energy Rev.* 6, 30, 2023.
- [105] F. Coutelieris, S. Douvartzides, P. Tsiakaras. The importance of the fuel choice on the efficiency of a solid oxide fuel cell system. *Journal of Power Sources* 123 (2), 200-205
- [106] A. Iulianelli, P. Ribeiro, A. Mendes, A. Basile. Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 355-368, 2014.
- [107] F. Vidal Vázquez, P. Simell, J. Pennanen, J. Lehtonen. Reactor design and catalysts testing for hydrogen production by methanol steam reforming for fuel cells applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 924-935, 2016.
- [108] RN. Singh, R. Madhu, R. Awasthi. Alcohol Fuel Cells. *New and Future Developments in Catalysis*, 453–478, 2013.
- [109] B. Davies. Ethanol Fuel Cells: A Breakthrough in Power Density Paves the Way for Sustainable Energy. Retrieved by: <https://www.azocleantech.com/news.aspx?newsID=33847>.
- [110] B. Nina Ribeiro Oliveira. New Ethanol Fuel Cell Technology Rivals Fossil Fuels and Electric Car Batteries. Retrieved by: <https://www.ucf.edu/news/new-ethanol-fuel-cell-technology-rivals-fossil-fuels-and-electric-car-batteries/>, Last accessed on 19/01/2024.
- [111] Z. Dimitrova. Investigation of the energy balance for optimal reforming process of bio-ethanol, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020; IOP Publishing, 120-125, 2020.
- [112] S. Ma, M. Lin, TE. Lin, T. Lan, X. Liao, F. Maréchal, J. Van herle, Y. Yang, C. Dong, L. Wang. Fuel cell-battery hybrid systems for mobility and off-grid applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110119, 2021.
- [113] E. Hao Yu, U. Krewer, K. Scott. Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells. *Energies*, 3(8), 1499-1528, 2010.
- [114] K. Ikechukwu Ozoemena. Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: catalyst design, principles and applications. *Royal Society of Chemistry*, 6, 89523-89550, 2016.
- [115] D. Gaurava, A. Verma, DK. Sharma, S. Basu. Development of a Direct Alcohol Alkaline Fuel Cell Stack. *Fuel Cells*, 10(4), 591–596, 2010.
- [116] L. An, TS. Zhao. Transport phenomena in alkaline direct ethanol fuel cells for sustainable energy production. *Journal of Power Sources*, 341, 199–211, 2017.
- [117] E. Antolini, ER. Gonzalez. Alkaline direct alcohol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3431–3450, 2010.
- [118] M. Cifrain, KV. Kordesch, in: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger (Eds.). *Fuel Cell Handbook. Handbook of Fuel Cells*, vol. 1, John Wiley, 267, 2003.
- [119] JS. Spendelow, A. Wieckowski. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 2654 - 2675, 2007.
- [120] AV. Tripković, KD. Popović, JD. Lović, VM. Jovanović, A. Kowal. Methanol oxidation at platinum electrodes

in alkaline solution: comparison between supported catalysts and model systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572(1), 119–128, 2004.

[121] B. Beden, F. Kadirgan, C. Lamy, JM. Leger. Oxidation of methanol on a platinum electrode in alkaline medium: Effect of metal ad-atoms on the electrocatalytic activity. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 142, 171–190, 1982.

[122] M. Watanabe and S. Motoo. Electrocatalysis by Sn and Ge AD-atoms. *J. Electroanal. Chem.*, 60 259, 267; 69, 429, 1975.

[123] RS. Jayashree, D. Egas, JS. Spendelow, D. Natarajan, LJ. Markoski, PJA. Kenisa, Air-breathing laminar flow-based direct methanol fuel cell with alkaline electrolyte. *Electrochem. Solid State Lett.* 9, A252–A256, 2006.

[124] F. Kadirgan, B. Beden, J.M. Leger, C. Lamy. Kadirgan, F., Beden, B., Leger, J. M., & Lamy, C. (1981). Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum+ palladium alloy electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 125, 89 – 103, 1981.

[125] M. Haruta, M. Date, Advances in the catalysis of Au nanoparticles, *Applied Catalysis A*, 222, 427–437, 2001.

[126] M. Valden, X. Lai, D.W. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties, *Goodman, Science* 281, 1647–1650, 1998.

[127] J. Luo, P.N. Njoki, Y. Lin, D. Mott, L.Y. Wang, C.J. Zhong. Characterization of carbon-supported AuPt nanoparticles for electrocatalytic methanol oxidation reaction *Langmuir* 22, 2892–2898, 2006.

[128] JH. Zeng, J. Yang, JY. Lee, WJ. Zhou. NiPt hollow nanocatalyst: Green synthesis, size control and electrocatalysis. *J. Phys. Chem. B* 110, 24606 – 24611, 2006.

[129] X. Guo, D. Guo, X. Qiu, L. Chen, W. Zhu. Electrochemical quartz crystal microbalance study on Au-supported Pt adlayers for electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline solution. *Electrochem. Commun.* 10, 1748 – 1751, 2008.

[130] M. Mansor, SN. Timmiati, KL. Lim, WY. Wong, SK. Kamarudin, NH. Nazirah Kamarudin. Recent progress of anode catalysts and their support materials for methanol electrooxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, (29), 14744-14769, 2019.

[131] M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher. The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 31(1), 39–49, 1971.

[132] VA. Kazakov, VN. Titova, AA. Yavich, NV. Petrova, MR. Tarasevich. Electrocatalytic properties of electrolytic Ni/Ru and Fe/Ru in the methanol oxidation. *Russian Journal of Electrochemistry*, 40, 679–682, 2004.

[133] I. Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, M.G. Mahjani. Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 4367–4376, 2008.

[134] M. Jafarian, RB. Moghaddam, MG. Mahjani, F. Gobal. Electro-Catalytic Oxidation of Methanol on a Ni–Cu Alloy in Alkaline Medium. *J. Applied Electrochem.*, 36, 913–918, 2006.

[135] EH. Yu, U. Krewer, K. Scott. Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells. *Energies*, 3(8), 1499–1528, 2010.

[136] G. Tremiliosi-Filho, ER. Gonzalez, AJ. Motheo, EM. Belgsir, JM. Léger, C. Lamy. Electro-oxidation of ethanol on gold: Analysis of the reaction products and mechanism. *J. Electroanal. Chem.*, 444, 31–39, 1998.

[137] RB. De Lima, H. Varela. Catalytic oxidation of ethanol on gold electrode in alkaline media. *Gold Bull.*, 41, 15–22, 2008.

[138] ZX. Liang, TS. Zhao, JB. Xu, LD. Zhu. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochim. Acta*, 54, 2203–2208, 2009.

[139] ST. Nguyen, HM. Law, HT. Nguyen, N. Kristian, S. Wang, SH. Chan, X. Wang. Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electro-oxidation in alkaline media. *Applied Catalysis B - Environ.*, 91, 507–515, 2009.

[140] X. Fang, LQ. Wang, PK. Shen, GF. Cui, C. Bianchini. An in-situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. *J. Power Source.*, 195, 1375–1378, 2010.

[141] GF. Cui, SQ. Song, PK. Shen, A. Kowal, C. Bianchini. First-Principles Considerations on Catalytic Activity of Pd toward Ethanol Oxidation. *J. Phys. Chem. C*, 113, 15639–15642, 2009.

[142] K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi. Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on

platinum in alkaline solution: Poisoning effects and product analysis. *Electrochim. Acta* 2005, 51, 1085–1090, 2005.

[143] L. Roquet, EM. Belgsir, JM. Léger, C. Lamy. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: Potential and pH effects. *Electrochim. Acta*, 39, 2387–2394, 1994.

[144] M. Schell, Y. Xu, Z. Zdraveski. Mechanism for the Electrocatalyzed Oxidation of Glycerol Deduced from an Analysis of Chemical Instabilities. *J. Phys. Chem.*, 100, 18962–18969, 1996.

[145] A. Damjanovic, MA. Genshaw, JOM. Bockris. The Mechanism of Oxygen Reduction at Platinum in Alkaline Solutions with Special Reference to H_2O_2 . *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1107–1112, 1967.

[146] A. Damjanovic, DB. Sepa, MV. Vojnovic. New Evidence Supports the Proposed Mechanism for O_2 Reduction at Oxide Free Platinum-Electrodes. *Electrochim. Acta*, 24, 887–889, 1979.

[147] A. Damjanovic, V. Brusic. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. *Electrochim. Acta*, 12, 615–628, 1967.

[148] A. Damjanovic, MA. Genshaw, JOM. Bockris. The Role of Hydrogen Peroxide in Oxygen Reduction at Platinum in H_2SO_4 Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 114, 466–472, 1967.

[149] E. Peled, V. Livshits, T. Duvdevani. “High-Power Direct Ethylene Glycol Fuel Cell DEGFC. Based on Nanoporous Proton-Conducting Membrane (NP-PCM),” *J. Power Sources*, 106(1-2), 245–248, 2002.

[150] K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane. *Journal of Power Sources*, 150, 27–31, 2005.

[151] Y. Li. Challenges and Perspectives in Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells. *Lecture Notes in Energy*, 325–346, 2018.

[152] SY. Shen, TS. Zhao, JB. Xu. Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 12911–12917, 2010.

[153] E. Agel, J. Bouet, JF. Fauvarque. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells. *J. Power Sources* 101, 267–274, 2001.

[154] PM. Budd. *Polyelectrolytes comprehensive polymer science and supplements*. Elsevier, 215–230, 1989.

[155] SF. Lu, J. Pan, AB. Huang, L. Zhuang, JT. Lu. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts. *PNAS*. 105, 20611–20614, 2008.

[156] L. Wang, L. Dou, Z. Yang. Electrospun and cross-linked nanofiber composite poly (aryl ether sulfone) for anion exchange membranes. *Journal of Polymer Research*, 28(8), 2021.

[157] JR. Varcoe, RCT. Slade, ELH. Yee, SD. Poynton, DJ. Driscoll. Investigations into the ex situ methanol, ethanol and ethylene glycol permeabilities of alkaline polymer. *J. Power Sources* 173, 194–199, 2007.

[158] AY. Leykin, OA. Shkrebo, MR. Tarasevich. Ethanol crossover through alkali-doped polybenzimidazole membrane. *J Membr Sci*, 328(1,2): 86–89, 2009.

[159] YS. Li, TS. Zhao, ZX. Liang. Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources* 187, 387–392, 2009.

[160] L. An, TS. Zhao. Transport phenomena in alkaline direct ethanol fuel cells for sustainable energy production. *J. Power Sources*, 341, 199–211, 2017.

[161] Z. Ogumi, K. Matsuoka, S. Chiba, M. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba. Preliminary Study on Direct Alcohol Fuel Cells Employing Anion Exchange Membrane *Electrochem.* 70, 980–983, 2002.

[162] L. An, TS. Zhao. An alkaline direct ethanol fuel cell with a cation exchange membrane. *Energy Environ. Sci.* 4, 2213–2217, 2011.

[163] L. An, TS. Zhao, R. Chen, QX. Wu. A novel direct ethanol fuel cell with high power density. *J. Power Sources* 196, 6219–6222, 2011.

[164] L. An, TS. Zhao. Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 9994–9999, 2011.

- [165] K. Scott, E. Yu, G. Vlachogiannopoulos, M. Shivare, N. Duteanu. Performance of a direct methanol alkaline membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 175(1), 452–457, 2008.
- [166] JR. Varcoe, R.C.T. Slade, E. Lam How Yee. An alkaline polymer electrochemical interface: a breakthrough in application of alkaline anion-exchange membranes in fuel cells. *Chem. Commun.* 1428, 2006.
- [167] RCT. Slade, JR. Varcoe. Investigations of conductivity in FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes. *Solid State Ionics* 176, 585, 2005.
- [168] JR. Varcoe, RC. Slade. Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells, *Fuel Cells* 5, 187, 2005.
- [169] SC. Amendola, P. Onnerud, MT. Kelly, PJ. Petillo, SL. Sharp-Goldman, M. Binder. Hydrogen Storage Alloy and Carbon Nanotubes Mixed Catalyst in a Direct Borohydride Fuel Cell. *J. Power Sources* 84, 130, 1999.
- [170] C. Coutanceau, L. Demarconnay, C. Lamy, JM. Leger. Development of Electrocatalysts for the Solid Alkaline Membrane Fuel Cell (SAMFC), *J. Power Sources* 156, 19, 2006.
- [171] EH. Yu, K. Scott, RW. Reeve. The effect of PtRuW ternary electrocatalysts on methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cells. *J. Electroanal. Chem.* 547, 17, 2003.
- [172] K. Scott, W. Yuan, K. Scott. Feasibility of using PtFe alloys as cathodes in direct methanol fuel cells. *J. Appl. Electrochem.* 37, 21, 2007.
- [173] G. Long, K. Wan, M. Liu, Z. Liang, J. Piao, P. Tsiakaras. Active sites and mechanism on nitrogen-doped carbon catalyst for hydrogen evolution reaction, *Journal of Catalysis*, 348, 151-159, 2017.
- [174] K. Wang, H. Chen, X. Zhang, Y. Tong, S. Song, P. Tsiakaras, Y. Wang, Iron oxide@ graphitic carbon core-shell nanoparticles embedded in ordered mesoporous N-doped carbon matrix as an efficient cathode catalyst for PEMFC, *Applied Catalysis B: Environmental* 264, 118468, 2020.
- [175] G. Andreadis, S. Song, P. Tsiakaras. Direct ethanol fuel cell anode simulation model, *Journal of Power Sources* 157 (2), 657-665, 2006.
- [176] S. Douvartzides, F. Coutelieris, P. Tsiakaras. On the systematic optimization of ethanol fed SOFC-based electricity generating systems in terms of energy and exergy, *Journal of Power Sources* 114 (2), 203-212, 2003.
- [177] C. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytides. Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity, *The Journal of Physical Chemistry* 92 (18), 5083-5085, 1988.
- [178] R. Wu, P. Tsiakaras, PK. Shen. Facile synthesis of bimetallic Pt-Pd symmetry-broken concave nanocubes and their enhanced activity toward oxygen reduction reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 251, 49-56, 2019.
- [179] G. Zhang, Y. Shi, H. Wang, L. Jiang, X. Yu, S. Jing, S. Xing, P. Tsiakaras. A facile route to achieve ultrafine Fe₂O₃ nanorods anchored on graphene oxide for application in lithium-ion battery, *Journal of Power Sources* 416, 118-124, 2019.
- [180] K. Wang, Y. Wang, Z. Liang, Y. Liang, D. Wu, S. Song, P. Tsiakaras. Ordered mesoporous tungsten carbide/carbon composites promoted Pt catalyst with high activity and stability for methanol electrooxidation, *Applied Catalysis B: Environmental* 147, 518-525, 2014.
- [181] J. Lu, Z. Tang, L. Luo, S. Yin, P.K. Shen, P. Tsiakaras. Worm-like S-doped RhNi alloys as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 255, 117737, 2019.
- [182] W. Xie, J. Huang, L. Huang, S. Geng, S. Song, P. Tsiakaras, Y. Wang. Novel fluorine-doped cobalt molybdate nanosheets with enriched oxygen-vacancies for improved oxygen evolution reaction activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 303, 120871, 2022.
- [183] A. Saad, Y. Gao, K.A. Owusu, W. Liu, Y. Wu, A. Ramiere, H. Guo, P. Tsiakaras. Ternary Mo₂NiB₂ as a Superior Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting, *Small* 18 (6), 2104303, 2022.
- [184] Y. Wang, C. He, A. Brouzgou, Y. Liang, R. Fu, D. Wu, P. Tsiakaras, S. Song. A facile soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/tungsten carbide composites with high surface area for methanol electrooxidation, *Journal of power sources* 200, 8-13, 2012.
- [185] EY. Pikalova, VI. Maragou, AN. Demina, AK. Demin, P. Tsiakaras. The effect of co-dopant addition on the properties of Ln_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} (Ln= Gd, Sm, La) solid-state electrolyte, *Journal of power sources* 181 (2), 199-206, 2008.

- [186] CG. Vayenas, S. Bebelis, IV. Yentekakis, P. Tsiakaras. Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity reversible promotion of platinum metals catalysts, *Platinum Metals Rev* 34 (3), 122, 1990.
- [187] P. Tsiakaras, C. Athanasiou, G. Marnellos, M. Stoukides. JE ten Elshof, Methane activation on a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite: Catalytic and electrocatalytic results, *Applied catalysis A: General* 169 (2), 249-261, 1998.
- [188] P. Tsiakaras, CG. Vayenas. Oxidative coupling of CH_4 on Ag catalyst-electrodes deposited on ZrO_2 (8 mol% Y_2O_3), *Journal of Catalysis* 144 (1), 333-347, 1993.
- [189] H. Liang, Y. Zhang, F. Chen, S. Jing, S. Yin, P. Tsiakaras. A novel NiFe@NC -functionalized N-doped carbon microtubule network derived from biomass as a highly efficient 3D free-standing cathode for Li- CO_2 batteries, *Applied Catalysis B: Environmental* 244, 559-567, 2019.
- [190] B. Long, H. Yang, M. Li, MS. Balogun, W. Mai, G. Ouyang, Y. Tong, P. Tsiakaras. Interface charges redistribution enhanced monolithic etched copper foam-based Cu_2O layer/ TiO_2 nanodots heterojunction with high hydrogen evolution electrocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 243, 365-372, 2019.
- [191] L. Carrette, KA. Friedrich, U. Stimming. Fuel cells – fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1, 5–39, 2001.
- [192] HL. Hellman, R. Van den Hoed. Characterizing fuel cell technology: challenges of the commercialization process. *Int J Hydrogen Energy*, 32, 305–15, 2007.
- [193] NQ. Minh, T. Takahashi. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1995.
- [194] A. Tan, Y. Wang, Z. Fu, P. Tsiakaras, Z. Liang. Highly effective oxygen reduction reaction electrocatalysis: nitrogen-doped hierarchically mesoporous carbon derived from interpenetrated nonporous metal-organic frameworks, *Applied Catalysis B: Environmental* 218, 260-266, 2017.
- [195] UK. Gupta, H. Pramanik. Electrooxidation study of pure ethanol/methanol and their mixture for the application in direct alcohol alkaline fuel cells (DAAFCs). *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 1, 421-435, 2019.
- [196] P. Joghee, JN. Malik, S. Pylypenko, R. O'Hayre. A review on direct methanol fuel cells – In the perspective of energy and sustainability. *MRS Energy & Sustainability*, 2, 2015.
- [197] Y. Hua, T. Jiang, K. Wang, M. Wu, S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras. Efficient Pt-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction: Highly ordered mesoporous N and S co-doped carbon with saccharin as single-source molecular precursor, *Applied Catalysis B: Environmental* 194, 202-208, 2016.
- [198] K. Wan, A. Tan, Z. Yu, Z. Liang, J. Piao, P. Tsiakaras. 2D nitrogen-doped hierarchically porous carbon: Key role of low dimensional structure in favoring electrocatalysis and mass transfer for oxygen reduction reaction, *Applied Catalysis B: Environmental* 209, 447-454, 2017.
- [199] Arredondo, Aguilar-Lira, Perez-Silva, Rodriguez, Islas, & Hernandez. Characterization and Application of Agave salmiana Cuticle as Bio-Membrane in Low-Temperature Electrolyzer and Fuel Cells. *Applied Sciences*, 9(20), 4461, 2019.
- [200] H. Mohammed, HEI. Salah Emam, MG. Mousa, AA. Hegazi. Theoretical investigation of Egypt climate conditions on the performance of PEM fuel cell. *Journal Of Al Azhar University Engineering Sector*, 12, 44, 852-867, 2017.
- [201] AM. Saleem, V. Desmaris, P. Enoksson. Performance Enhancement of Carbon Nanomaterials for Supercapacitors. *Journal of Nanomaterials*, 1–17, 2016.
- [202] Surender Reddy Salkuti. Electrochemical batteries for smart grid applications, *International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE)*, 1, 3, 1849-1856, 2020.
- [203] AI. Taub. Automotive Materials: Technology Trends and Challenges in the 21st Century. *MRS Bulletin*, 31(04), 336–343, 2006.
- [204] JD. Desai, P. Quadrivalently Doped Hematite Thin Films for Solar Water Splitting, *ES Energy & Environment*, 2, 21-30, 2018.
- [205] Abdellatif M. Sadeq. Characterization of a Fuel Cell Stack Performance in MATLAB and Simulink, Qatar Naval Academy, 2023.
- [206] Xia, Z., Zhang, X., Sun, H., Wang, S., & Sun, G. Recent advances in multi-scale design and construction of materials for direct methanol fuel cells. *Nano Energy*, 65, 104048, 2019.

- [207] XY. Zhang, W. Lu, JY. Da, HT. Wang, DY. Zhao, PA. Webley. Porous platinum nanowire arrays for direct ethanol fuel cell applications. *Chem. Commun.*, 8, 195–197, 2009.
- [208] S. Giddey, SPS. Badwal, A. Kulkarni, C. Munnings. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Prog Energy Combust Sci.*, 38: 360–99, 2012.
- [209] A. Brouzgou, S. Song, P. Tsiakaras. Carbon-supported PdSn and Pd₃Sn₂ anodes for glucose electrooxidation in alkaline media. *Applied Catalysis B: Environmental* 158, 209–216, 2014.
- [210] AO. Neto, M. Linardi, DM. dos Anjos, G. Tremiliosi, EV. Spinace. Electro-oxidation of ethanol on PtSn/CeO₂-C electrocatalyst. *J. Appl. Electrochem.*, 39, 1153–1156, 2009.
- [211] J. Ling, G. Longtin, O. Savadogo. Comparison of ethanol and methanol crossover through different MEA components and structures by cyclic voltammetry. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 4, 25–32, 2009.
- [212] HA. Gasteiger, N. Markovic, PN. Ross Jr., EJ. Cairns. *J. Phys. Chem.* 97, 12020, 1993.
- [213] CW. Xu, LQ. Cheng, PK. Shen, YL. Liu. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media. *Electrochem. Commun.*, 9, 997–1001, 2007.
- [214] JO. Bockris, BE. Conway, RE. White. *Modern Aspects of Electrochemistry*; Plenum Press: New York, NY, USA, 34, 200, 2001.
- [215] OJ. Sanchez, CA. Cardona. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresour Technol*, 99: 5270–95, 2008.
- [216] A. Demirbas. Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Convers Manage*, 50:2239–49, 2009.
- [217] FJR. Varela, O. Savadogo. Ethanol-tolerant Pt-alloy cathodes for direct ethanol fuel cell (DEFC) applications. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 4, 17–24, 2009.
- [218] EH. Yu, U. Krewer, K. Scott. Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells. *Energies*, 3(8), 1499–1528, 2009.