

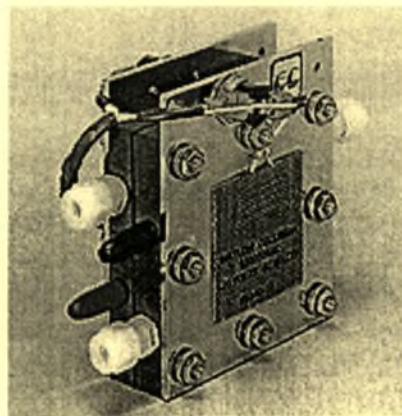


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΟΚΚΙΝΟΥΛΗ ΝΙΚΟΛΕΤΑ

«ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ
ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ»



Επιβλέπων: ΤΣΙΑΚΑΡΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ
Επικουρος Καθηγητής

ΒΟΛΟΣ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2004



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 4015/1
Ημερ. Εισ.: 13-10-2004
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: Δ
621.312 429
ΚΟΚ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας (ΕΣΜΕ) του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας με τη συμβολή αρκετών ανθρώπων, του οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά.

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, Παναγιώτη Τσιακάρη, υπό τη συνεχή επίβλεψη και καθοδήγηση του οποίου ολοκληρώθηκε η εργασία αυτή. Εκτιμώ βαθύτατα την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου σε όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Καταλυτικής σημασίας ήταν, επίσης, η βοήθεια των υποψήφιων διδασκόντων Weijiang Zhou και Shuqin Song από το Dalian Institute of Chemical Physics της Κίνας, με τους οποίους συνεργάστηκα άψογα κατά τη διάρκεια παραμονής τους στη χώρα μας.

Θα ήθελα, ακόμη, να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους υποψήφιους διδάκτορες Ζωιτηρία Κόντου και Κώστα Πουλιανίτη, οι οποίοι συνέβαλαν για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Δεν θα μπορούσα, βέβαια, να παραλείψω τον Βάιο Στεργιόπουλο, καθώς και όλους τους συναδέλφους με τους οποίους συνεργάστηκα στο εργαστήριο, οι οποίοι μου προσέφεραν πολύτιμη βοήθεια.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους φίλους μου, και φυσικά τους γονείς μου, για την αμέριστη συμπαράστασή τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	5
2.1	Εισαγωγή	5
2.2	Ενέργεια και Περιβάλλον	6
2.2.1	Διαμορφούμενη Πραγματικότητα	6
2.2.2	Οικονομία Υδρογόνου	9
2.2.3	Συμβατικά και μη Συμβατικά Συστήματα Μετατροπής Ενέργειας	11
2.3	Τεχνολογία Κυψελίδων Καυσίμου	13
2.3.1	Γενικά	13
2.3.2	Ανατομικά Στοιχεία μιας Κυψελίδας Καυσίμου	15
2.3.3	Αρχή Λειτουργίας μιας Κυψελίδας Καυσίμου	16
2.3.4	Θερμοδυναμική Ανάλυση	17
2.3.5	Ηλεκτροχημική Κινητική	19
2.3.5.1	Το Φαινόμενο της Υπέρτασης	22
	Υπέρταση Ενεργοποίησης	22
	Υπέρταση Συγκέντρωσης	23
	Ωμική Υπέρταση	23
2.3.5.1	Το Φαινόμενο της Υπέρτασης στις Κυψελίδες Καυσίμου	23
2.3.6	Τύποι Κυψελίδων Καυσίμου	27
	Κυψελίδα Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (PAFC)	28
	Αλκαλική Κυψελίδα Καυσίμου (AFC)	29
	Κυψελίδα Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)	30
	Κυψελίδα Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (SOFC)	30
	Κυψελίδα Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης (PEMFC)	31
	Κυψελίδα Καυσίμου Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης (DAFC)	32
2.4	Πεδία Εφαρμογών των Κυψελίδων Καυσίμου	33
2.4.1	Κυψελίδες Καυσίμου για Κινητές Εφαρμογές	33
2.4.2	Κυψελίδες Καυσίμου για Ακίνητες Εφαρμογές	35

2.4.2.1 Κυψελίδες Καυσίμου για Μικρής Κλίμακας Κατανάλωσης Ενέργειας	35
2.4.2.2 Κυψελίδες Καυσίμου για Μεγάλης Κλίμακας Κατανάλωσης Ενέργειας	36
2.4.3 Κυψελίδες Καυσίμου για Φορητές Εφαρμογές	37
2.5 Βιβλιογραφία	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ	42
3.1 Εισαγωγή	42
3.2 Γενικά	43
3.3 Ανατομία ενός PEMFC	44
3.4 Φυσιολογία ενός PEMFC	45
3.4.1 Ηλεκτρολύτης Πολυμερικής Μεμβράνης	47
3.4.1.1 Διαχείριση Υγρασίας	50
3.4.2 Ηλεκτρόδια	52
3.4.2.1 Παρασκευή Ηλεκτροδίων	54
3.4.3 Διατάξεις Διασύνδεσης	56
3.4.4 Ηλεκτροχημική Συστοιχία	60
3.5 Καύσιμα Τροφοδοσίας μιας Κυψελίδας PEMFC	62
3.5.1 Δηλητηρίαση του Καταλύτη	62
3.5.2 Τροφοδοσία Αλκοολών	63
3.5.2.1 Μεθανόλη	63
3.5.2.2 Αιθανόλη	68
Διαπερατότητα της Αιθανόλης διαμέσω της Πολυμερικής Μεμβράνης	69
Καταλύτες	71
3.6 Βιβλιογραφία	74
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	76
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	77
4.1 Εισαγωγή	77
4.2 Καταλυτικές Διεργασίες	78
4.3 Προετοιμασία Καταλυτών	80
4.4 Φυσικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών	81
4.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία	81
4.4.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	82

4.4.1.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	83
4.4.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	85
4.5 Παρασκευή και Σύνθεση του ΜΕΑ	88
4.6 Πειραματική Διάταξη Κυψελίδας Καυσίμου	90
4.6.1 Σύστημα Τροφοδοσίας και Εξόδου	92
Ψηφιακό Ροόμετρο Μάζας	92
Σύστημα Ελέγχου Θερμοκρασίας	93
Συμπυκνωτής	94
Ροόμετρο Φυσαλίδας	95
4.6.2 Σύστημα Κυψελίδας	95
4.6.3 Σύστημα Ανάλυσης	96
4.6.3.1 Αέριος Χρωματογράφος	96
4.6.3.2 Αναλυτές Αερίων	98
4.6.4 Σύστημα Μέτρησης Εξωτερικού Κυκλώματος	99
4.6.5 Σύστημα Καταγραφής και Επεξεργασίας	100
4.7 Βαθμονόμηση – Σφάλματα	100
4.8 Βιβλιογραφία	102
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	103
5.1 Εισαγωγή	103
5.2 Φυσικός Χαρακτηρισμός Ηλεκτρο-καταλυτών	104
5.3 Διαπερατότητα της Αιθανόλης διαμέσω της Πολυμερικής Μεμβράνης	107
5.4 Λειτουργία της Κυψελίδας Καυσίμου Τύπου PEM με Απευθείας Τροφοδοσία Αιθανόλης	109
5.5 Συμπεράσματα – Προτάσεις	121
5.6 Βιβλιογραφία	124

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1 Πρόβλεψη ενεργειακών απαιτήσεων σε παγκόσμια κλίμακα	7
Σχήμα 2.2 Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης	7
Σχήμα 2.3 Συμμετοχή των αέριων ρύπων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου	8
Σχήμα 2.4 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	9
Σχήμα 2.5 Αποδόσεις συμβατικών και μη συστημάτων παραγωγής ισχύος	12
Σχήμα 2.6 Κυψελίδα καυσίμου	13
Σχήμα 2.7 Το ηλεκτροχημικό κελί του Grove	14
Σχήμα 2.8 Εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου τύπου AFC στις διαστημικές πτήσεις του Apollo	15
Σχήμα 2.9 Ανατομία μιας κυψελίδας καυσίμου	16
Σχήμα 2.10 Αρχή λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου	17
Σχήμα 2.11 Σύγκριση απόδοσης κελιού στοιχείου και θερμικής μηχανής (Carnot)	19
Σχήμα 2.12 Η επίδραση του φαινομένου της υπέρτασης σε ένα διάγραμμα τάσης/έντασης	26
Σχήμα 2.13 Το Necar 5 της DaimlerChrysler	34
Σχήμα 2.14: Το νέο λεωφορείο της DaimlerChrysler	
Σχήμα 2.15 Μονάδες κελιών καυσίμου ενός συστήματος συμπαραγωγής, 250kV (A) και ενός υβριδικού συστήματος με αεριοστρόβιλο, 0.5MV (B)	37
Σχήμα 2.16 Φορητός υπολογιστής με χρήση κυψέλης καυσίμου	38
Σχήμα 3.1 Εφαρμογή της κυψελίδας PEMFC στις διαστημικές πτήσεις του Gemini	43
Σχήμα 3.2 Ανατομία ενός πολυμερικού ηλεκτροχημικού κελιού	44
Σχήμα 3.3 Η σύνθεση μεμβράνη/ηλεκτρόδια MEA (Membrane Electrode Assembly)	45
Σχήμα 3.4 Φυσιολογία ενός πολυμερικού ηλεκτρολυτικού κελιού	46
Σχήμα 3.5 Αλυσίδες Teflon	48
Σχήμα 3.6 Τα στάδια κίνησης του νερού	51
Σχήμα 3.7 Μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων με διαδικασία τύπωσης	55
Σχήμα 3.8 Διάφοροι τύποι διπολικών δίσκων	57

Σχήμα 3.9 Σχηματισμοί των διατάξεων διασύνδεσης	58
Σχήμα 3.10 Τυπική ηλεκτροχημική συστοιχία	61
Σχήμα 3.11 Φωτογραφία μιας ηλεκτροχημικής συστοιχίας	62
Σχήμα 3.12 Ο κύκλος ζωής της αιθανόλης	68
Σχήμα 4.1 Σύγκριση των $E_{ενεργ}$ μιας αντίδρασης παρουσία ή μη καταλύτη	80
Σχήμα 4.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης	82
Σχήμα 4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	84
Σχήμα 4.4 Περίθλαση από σειρά παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων	85
Σχήμα 4.5 Απεικόνιση περιθλασίμετρου	87
Σχήμα 4.6 Γεωμετρία μέτρησης Bragg-Bredano	87
Σχήμα 4.7 Συμβατική μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων	89
Σχήμα 4.8 Μέθοδος μεταφοράς ηλεκτροδίων	89
Σχήμα 4.9 Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης	90
Σχήμα 4.10 Απεικόνιση της κυψελίδας καυσίμου PEMFC της πειραματικής διάταξης	96
Σχήμα 4.11 Σχηματική διάταξη εξωτερικού κυκλώματος	100
Σχήμα 5.1 Διαθλασιγράφημα της XRD ανάλυσης για τους διάφορους λόγους Pt/Sn των καταλυτών PtSn/C	104
Σχήμα 5.2 Μικρογράφημα της TEM ανάλυσης (A) και ιστόγραμμα της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων (B) για τον καταλύτη PtSn/C	106
Σχήμα 5.3 Μεταβολή της πλεγματικής παραμέτρου σε σχέση με την ατομική σύσταση του Sn στους διάφορους καταλύτες	107
Σχήμα 5.4 Μεταβολή του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσω της μεμβράνης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή της	108
Σχήμα 5.5 Μεταβολή του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσω της μεμβράνης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία	108
Σχήμα 5.6 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt/C, στους 60°C	110
Σχήμα 5.7 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt ₁ Sn ₁ /C, στους 60°C	110
Σχήμα 5.8 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt ₃ Sn ₂ /C, στους 60°C	111
Σχήμα 5.9 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt ₂ Sn ₁ /C, στους 60°C	111
Σχήμα 5.10 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt ₃ Sn ₁ /C, στους 60°C	112

Σχήμα 5.11 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt_4Sn_1/C , στους $60^{\circ}C$	112
Σχήμα 5.12 Σύγκριση της παραγόμενης ισχύος για διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος και διαφορετικούς λόγους Pt/Sn του καταλύτη $PtSn/C$, στους $60^{\circ}C$	113
Σχήμα 5.13 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt/C , στους $90^{\circ}C$	115
Σχήμα 5.14 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt_1Sn_1/C , στους $90^{\circ}C$	115
Σχήμα 5.15 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt_3Sn_2/C , στους $90^{\circ}C$	116
Σχήμα 5.16 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt_2Sn_1/C , στους $90^{\circ}C$	116
Σχήμα 5.17 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt_3Sn_1/C , στους $90^{\circ}C$	117
Σχήμα 5.18 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη Pt_4Sn_1/C , στους $90^{\circ}C$	117
Σχήμα 5.19 Σύγκριση της παραγόμενης ισχύος για διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος και διαφορετικούς λόγους Pt/Sn του καταλύτη $PtSn/C$, στους $90^{\circ}C$	118

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1	Αποθέματα των συμβατικών πηγών ενέργειας	6
Πίνακας 2.2	Γενικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά κελιών καυσίμου	28
Πίνακας 4.1	Κυριότεροι τύποι θερμοστοιχείων	94
Πίνακας 5.1	Αποτελέσματα της XRD και TEM ανάλυσης για τους διάφορους τύπους καταλυτών	105
Πίνακας 5.2	Λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας για διάφορους τύπους ανοδικών καταλυτών PtSn, στους 60°C	113
Πίνακας 5.3	Λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας για διάφορους τύπους ανοδικών καταλυτών PtSn, στους 90°C	118

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Οι ταχύτατοι ρυθμοί ανάπτυξης του σύγχρονου κόσμου σε συνδυασμό με τις υπερκαταναλωτικές τάσεις του ανθρώπου επέφεραν σημαντικές αλλαγές στην οικονομία και στο περιβάλλον. Η ραγδαία αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων είχε ως αποτέλεσμα, αφενός την όλο και μεγαλύτερη μείωση των πηγών ενέργειας, αφετέρου την επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η συνεχής ρύπανση του πλανήτη καθώς και οι κλιματολογικές αλλαγές που παρατηρούνται τις τελευταίες δεκαετίες, αποδίδονται στην κατακόρυφη αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, στην αυξημένη ενεργειακή κατανάλωση και στην έντονη βιομηχανική δράση.

Έτσι, καθίσταται επιτακτική η ανάγκη αναζήτησης και εφαρμογής καινοτόμων τεχνολογιών, φιλικότερων προς το περιβάλλον, για την παραγωγή και διαχείριση της ενέργειας. Η ανάπτυξή τους στηρίζεται στη χρήση ανανεώσιμων πηγών με αποδοτικότερα και οικολογικότερα συστήματα μετατροπής ενέργειας, όπως είναι η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου (ή ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, ή κελιών καυσίμου). Η τεχνολογία αυτή αναμένεται, την επόμενη δεκαετία, να εισέλθει δυναμικά στην παγκόσμια αγορά, δίνοντας νέα ώθηση στη λύση του ενεργειακού προβλήματος, εξαιτίας της υπερδιπλάσιας απόδοσής της συγκριτικά με τα συμβατικά συστήματα. Οι εφαρμογές των κελιών καυσίμου περιλαμβάνουν τόσο τον τομέα της ενεργειακής βιομηχανίας, όσο και τον τομέα των μεταφορών.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι να συμβάλει στην ανάπτυξη των νέων αυτών τεχνολογιών, προτείνοντας, αφενός, την αξιοποίηση ενός εναλλακτικού συστήματος μετατροπής ενέργειας, όπως είναι οι κυψέλες καυσίμου και αφετέρου, τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως είναι η βιοοιθανόλη.

Η δομή της εργασίας περιλαμβάνει δυο κεντρικές θεματικές ενότητες. Στην πρώτη, όπου παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο, αναλύεται διεξοδικά η

τεχνολογία των κελιών καυσίμου, ενώ στη δεύτερη, η οποία αποτελεί το πειραματικό κομμάτι, εξετάζεται η λειτουργία μιας κυψελίδας στην περίπτωση που τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη.

Πιο αναλυτικά, το Κεφάλαιο 2 αναφέρεται στη διαμορφούμενη κατάσταση όσον αφορά στα ενεργειακά και περιβαλλοντικά ζητήματα, τονίζοντας το ρόλο που μπορεί να διαδραματίσουν τα ανανεώσιμα καύσιμα. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην ανάπτυξη της “οικονομίας υδρογόνου”, καθώς θεωρείται βιώσιμη και επωφελής επιλογή για την παροχή υψηλής ποιότητας υπηρεσιών ενέργειας, ενώ γίνεται και μια σύντομη παρουσίαση των συμβατικών και μη συστημάτων μετατροπής ενέργειας. Στη συνέχεια, γίνεται διεξοδική ανάλυση των κυψελίδων καυσίμου τόσο από ανατομικής όσο και από φυσιολογικής άποψης, με ιδιαίτερη αναφορά στις αρχές και τους νόμους που διέπουν τη λειτουργία τους, στους διάφορους τύπους που έχουν αναπτυχθεί καθώς και στα πεδία εφαρμογών τους.

Στο Κεφάλαιο 3 δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC). Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται, λεπτομερώς, τα βασικά χαρακτηριστικά της δομής και λειτουργίας μιας κυψελίδας PEMFC, εστιάζοντας αρκετά στα καύσιμα τροφοδοσίας της. Πραγματοποιείται μια σύντομη ανασκόπηση της πρόσφατης βιβλιογραφίας σχετικά με τη χρήση της μεθανόλης, της οποίας προτείνεται, στην παρούσα εργασία, η αντικατάσταση από τη βιοαιθανόλη.

Στο Κεφάλαιο 4 γίνεται αναλυτική παρουσίαση της πειραματικής διάταξης καθώς και της συνολικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Συγκεκριμένα, περιγράφεται η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την παρασκευή των καταλυτών καθώς και οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό τους. Επιπλέον, αναλύεται ο τρόπος παρασκευής και σύνθεσης της κυψελίδας καυσίμου και παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών πειραμάτων με την περιγραφή των επιμέρους τμημάτων.

Στο τελευταίο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 5) αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη με άνοδο από PtSn/C, σε διαφορετικές αναλογίες ατόμων Pt/Sn και με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας. Οι εν λόγω πειραματικές μετρήσεις είχαν σαν στόχο τη μελέτη των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας, μεταξύ των οποίων και της τελικής απόδοσης της.

Τέλος, συνοψίζονται τα εξαγόμενα συμπεράσματα και γίνονται κάποιες προτάσεις για περαιτέρω ερευνητική δραστηριότητα με σκοπό την ολοκληρωμένη κάλυψη του

ζητήματος της τροφοδοσίας της κυψελίδας με βιοαιθανόλη και της χρήσης νέων ηλεκτρο-καταλυτών.

Σημειώνεται ότι η διεξαγωγή των πειραμάτων παρασκευής και χαρακτηρισμού των ηλεκτρο-καταλυτών πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του Dalian (Dalian Institute of Chemical Physics) στην Κίνα.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τη γενική θεωρία των κυψελίδων καυσίμου, εισάγοντας βασικές έννοιες και αρχές που στόχο έχουν την εξοικείωση του αναγνώστη στο πεδίο της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Αρχικά, γίνεται μια σύντομη περιγραφή της παρούσας κατάστασης σε ζητήματα που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση περιβάλλοντος και ενέργειας και το ρόλο που διαδραματίζουν σε αυτά το υδρογόνο και τα κελιά καυσίμου. Στη συνέχεια, αναλύονται τα μορφολογικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά των κελιών καυσίμου, ενώ παρατίθεται εν συντομία η εξέλιξη τους μέσα στο χρόνο. Λεπτομερής παρουσίαση γίνεται σχετικά με τη θερμοδυναμική θεωρία και την ηλεκτροχημική κινητική τους, περιγράφοντας τους αντίστοιχους νόμους που διέπουν τη λειτουργία τους, καθώς και με τους διάφορους τύπους και τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά τους. Τέλος, καταγράφονται τα πεδία εφαρμογής τους που περιλαμβάνουν κινητές (αυτοκίνητα, λεωφορεία), ακίνητες (νοσοκομεία, βιομηχανίες) και φορητές (υπολογιστές, κινητή τηλεφωνία) μονάδες παρατροπής ενέργειας, με αναφορές στις τελευταίες εξελίξεις ανά τον κόσμο καθώς και στις μελλοντικές προοπτικές ανάπτυξής τους.

2.2 ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

2.2.1 Διαμορφούμενη Πραγματικότητα

Η αλματώδης τεχνολογική ανάπτυξη του σύγχρονου πολιτισμού επέφερε, αναμφισβήτητα, ριζικές αλλαγές στη ζωή του ανθρώπου, βελτιώνοντας σημαντικά το βιοτικό του επίπεδο. Ταυτόχρονα, παρατηρήθηκε τεράστια αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων, η οποία είχε σημαντικές επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο. Οι εκτεταμένες περιβαλλοντικές καταστροφές απειλούν, κυριολεκτικά, τη βιωσιμότητα του πλανήτη. Συγκεκριμένα, τις τελευταίες δεκαετίες διαπιστώνονται έντονα τα προβλήματα του υπερπληθυσμού, του φαινομένου του θερμοκηπίου, της όξινης βροχής, της καταστροφής των δασών και των υδροτόπων, και γενικά της ρύπανση της ατμόσφαιρας, των θαλασσών και του εδάφους.

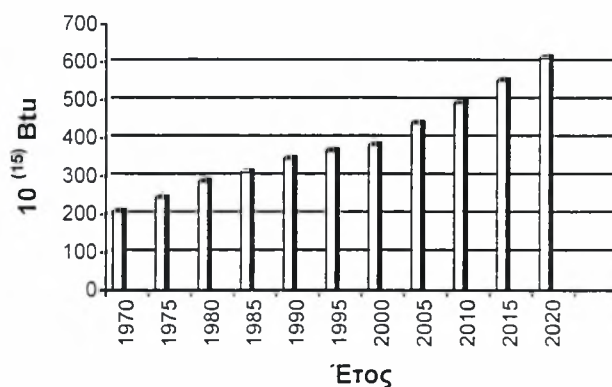
Αναλυτικότερα, ο πληθυσμός της γης παρουσιάζει μια ιδιαίτερα αυξητική τάση τα τελευταία χρόνια, με ετήσιο ρυθμό, περίπου 1,5-2%. Το 1990 ο παγκόσμιος πληθυσμός ανέρχόταν στα 5 δισεκατομμύρια και σύμφωνα με εκτιμήσεις του Ο.Η.Ε. αναμένεται να φτάσει τα 8 δις το 2025, ενώ μέχρι το τέλος του επόμενου αιώνα υπολογίζεται να ξεπεράσει τα 10 δις. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της αύξησης παρατηρείται στις λιγότερο αναπτυγμένες χώρες, παρά το γεγονός ότι οι πλέον αυξημένες ενεργειακές και καταναλωτικές ανάγκες διαπιστώνονται στα τεχνολογικά προηγμένα κράτη. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, οι αναπτυγμένες χώρες χρησιμοποιούν υπερδιπλάσια ποσότητα καυσίμων σε σχέση με τις μη αναπτυγμένες, παρόλο που καλύπτουν το ένα τρίτο του συνολικού πληθυσμού.

Η υπερκατανάλωση της ενέργειας από τις προηγμένες τεχνολογικά χώρες οδήγησε στην αλόγιστη χρήση των ορυκτών πόρων, ενισχύοντας την ενεργειακή κρίση του πλανήτη. Συγκεκριμένα, το πετρέλαιο, ο άνθρακας, το φυσικό αέριο αποτελούν τα ορυκτά καύσιμα στα οποία στηρίζεται, κατά κύριο λόγο, η παγκόσμια παραγωγή ενέργειας. Η συνεχής, όμως, εκμετάλλευσή τους θα οδηγήσει στην εξάντληση των αποθεμάτων τους (Πίνακας 2.1). Σύμφωνα με προβλέψεις, τα καύσιμα αυτά επαρκούν για διακόσια ακόμη χρόνια, με την προϋπόθεση ότι η εκμετάλλευσή τους θα συνεχιστεί με τους ίδιους ρυθμούς.

Πίνακας 2.1 Αποθέματα των συμβατικών πηγών ενέργειας [2]

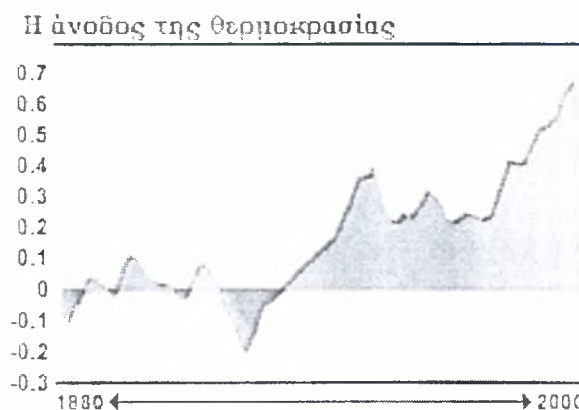
Ορυκτό καύσιμο	Αποθέματα (δις. τόνους)
Πετρέλαιο	0,3318
Φυσικό αέριο	0,3318
Άνθρακας	0,9996

Οι ενεργειακές απαιτήσεις προβλέπεται να αυξηθούν σημαντικά τις επόμενες δεκαετίες, καθώς η ζήτηση για παροχή και κατανάλωση ενέργειας συνεχώς μεγαλώνει. Συγκεκριμένα, αναμένεται μια ετήσια αύξηση της παγκόσμιας κατανάλωσης της τάξης του 2%, όπως αποτυπώνεται και στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.1).



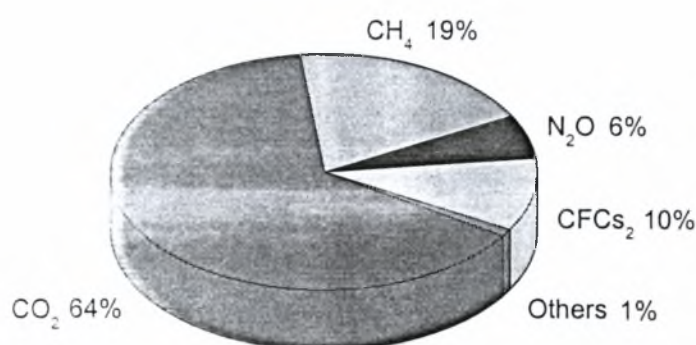
Σχήμα 2.1 Πρόβλεψη ενεργειακών απαιτήσεων σε παγκόσμια κλίμακα [11]

Πέραν του προβλήματος της επικράτησης των ορυκτών καυσίμων, ένα άλλο σημαντικό ζήτημα που αναφάνηκε, τα τελευταία χρόνια, είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο προκαλεί σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Αναλυτικότερα, η αύξηση αυτή οφείλεται στα εκπεμπόμενα αέρια και κυρίως στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), οι μεγάλες συγκεντρώσεις των οποίων προκαλούν αύξηση της απορροφούμενης ακτινοβολίας και συνεπώς θερμοκρασιακή μεταβολή. Για τα επόμενα 100 χρόνια, υπολογίζεται ότι η μέση θερμοκρασία της γης θα αυξάνεται κατά μέσο όρο περίπου $0,3^\circ\text{C}$, ανά δεκαετία (Σχήμα 2.2). Μια τέτοια αύξηση που φαινομενικά είναι μικρή μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές κλιματολογικές αλλαγές με απρόβλεπτες συνέπειες. Υποστηρίζεται ότι μέχρι το τέλος του 21^{ου} αιώνα, η θερμοκρασία θα ανυψωθεί μέχρι $5,8^\circ\text{C}$.



Σχήμα 2.2 Η αύξηση της μέσης θερμοκρασίας της γης [18]

Τα σημαντικότερα από τα αέρια του θερμοκηπίου είναι οι υδρατμοί (H_2O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μεθάνιο (CH_4), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) και το τροποσφαιρικό όζον (O_3) (Σχήμα 2.3). Κάθε μεταβολή των συγκεντρώσεών τους, διαταράσσει το ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη, προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας και κλιματολογικές αλλαγές. Οι υδρατμοί, αν και απορροφούν το 65% της υπέρυθρης ακτινοβολίας, δεν έχουν επηρεαστεί άμεσα από την ανθρωπίνη δραστηριότητα. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων αερίων έχουν μεταβληθεί σημαντικά και κυρίως του CO_2 , καθώς αποτελεί αέριο που διαφεύγει στην ατμόσφαιρα με την καύση του πετρελαίου, του κάρβουνου και άλλων ορυκτών καυσίμων.



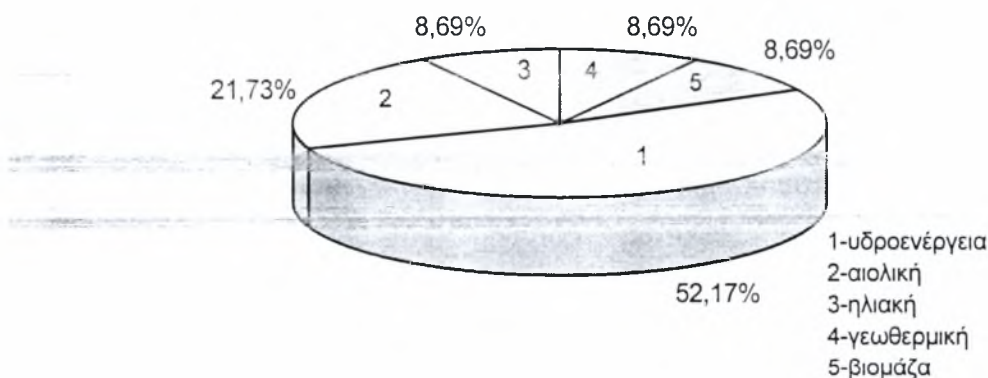
Σχήμα 2.3 Συμμετοχή των αέριων ρύπων στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [19]

Ένας, ακόμη παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι το υδάτινο περιβάλλον, το οποίο διατρέχει άμεσο κίνδυνο από την αλόγιστη μεταχείριση του ανθρώπου. Τα αέρια απόβλητα, από την καύση των ορυκτών καυσίμων, προκαλούν την όξινη βροχή, η οποία έχει επιπτώσεις στους ποταμούς, τις λίμνες, τα δάση και τις καλλιέργειες. Έντονη είναι, επίσης, η διάβρωση και η ερημοποίηση των γόνιμων εδαφών καθώς και οι αλλοιώσεις της σύστασης των υπόγειων και πόσιμων νερών. Η έλλειψη καθαρού πόσιμου νερού αποτελεί σημαντικό πρόβλημα, καθώς αυξάνεται με ρυθμούς της τάξης του 20% το χρόνο. Σύμφωνα με έρευνες της UNICEF, 1 δισεκατομμύριο άνθρωποι δεν έχουν πρόσβαση σε πόσιμο νερό και κάθε χρόνο 2,2 εκατομμύρια παιδιά πεθαίνουν από ασθένειες που σχετίζονται με την ποιότητα ή την έλλειψη νερού.

Σχετικά με τη ρύπανση του εδάφους, τα στοιχεία που προκύπτουν από έρευνες είναι αρκετά αποθαρρυντικά. Σύμφωνα με μελέτες που διεξάγονται από το Παγκόσμιο Ταμείο για τη Φύση (World Wildlife Fund, WWF), τα δυο τρίτα των δασών του πλανήτη έχουν σβηστεί από το χάρτη και με βάση το σημερινό ρυθμό καταστροφής τους κινδυνεύουν να εκλείψουν σε πολλές χώρες. Αναλυτικότερα, από

80 δισεκατομμύρια στρέμματα δάσους που υπήρχαν πριν από 8.000 χρόνια, σήμερα, δεν μένουν παρά 30 δισεκατομμύρια εκ των οποίων μόνο το 1,5 δις είναι πρωτογενή παρθένα δάση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη συνεχώς αυξανόμενη ένταση φαινομένων, όπως η ρύπανση της ατμόσφαιρας, η διάβρωση του εδάφους και οι πλημμύρες.

Λαμβάνοντας υπόψη τη συνεχή μείωση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων και τα τεράστια περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η χρήση τους, οι βιομηχανικά και τεχνολογικά αναπτυγμένες χώρες εστιάζουν την ερευνητική τους δράση στην αναζήτηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ) και καυσίμων. Ο όρος ανανεώσιμες πηγές αναφέρεται στους πόρους που η φύση είναι δυνατόν να αντικαταστήσει με ρυθμούς μεγαλύτερους ή ακόμη και ίσους από τους ρυθμούς κατανάλωσης, καθώς και στους πόρους που είναι πρακτικά ανεξάντλητοι. Η χρήση των Α.Π.Ε. θα μπορούσε να υποκαταστήσει σημαντικό ποσοστό των συμβατικών πηγών, μειώνοντας τις επιπτώσεις προς το περιβάλλον. Οι κυριότερες ανανεώσιμες μορφές ενέργειας είναι η υδρο-ενέργεια, η αιολική ενέργεια, η ηλιακή, η γεωθερμική καθώς και η ενέργεια από τη βιομάζα, ενώ στα ανανεώσιμα καύσιμα περιλαμβάνονται, κυρίως, το υδρογόνο και η αιθανόλη (Σχήμα 2.4). Το σύνολο των Α.Π.Ε. συνιστά, περίπου, το 4,5% της συνολικής παραγωγής.



Σχήμα 2.4 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [2]

2.2.2 Οικονομία Υδρογόνου

Η παγκόσμια αγορά είναι ανάγκη να απεξαρτητοποιηθεί από τις συμβατικές πηγές ενέργειας και να προσανατολισθεί σε φορείς ενέργειας που είναι ευρέως διαθέσιμοι, δίχως να ρυπαίνουν το περιβάλλον. Το υδρογόνο είναι το πλέον διαδεδομένο στοιχείο στην φύση, με υψηλή δραστηριότητα και μπορεί να

χρησιμοποιηθεί σε πλήθος μορφών καύσης, παράγοντας μηδενικούς ρύπους, αφού μοναδικό προϊόν καύσης του είναι το νερό. Ο ενεργειακός, λοιπόν, φορέας στον οποίο θα μπορούσε να βασιστεί η νέα οικονομία είναι το υδρογόνο. Ένα ενεργειακό σύστημα βασιζόμενο στο καύσιμο αυτό θεωρείται ως μια βιώσιμη και επωφελής επιλογή για την παροχή υψηλής ποιότητας υπηρεσιών ενέργειας, σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, με καθαρό και ασφαλή τρόπο.

Το υδρογόνο, λοιπόν, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως «το καύσιμο του μέλλοντος». Η ευελιξία του οφείλεται στο γεγονός ότι μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία ορυκτών και ανανεώσιμων πόρων, επιτρέποντας την ανάλογη, κάθε φορά, ανάπτυξη υποδομής. Η ανάπτυξη της «οικονομίας του υδρογόνου», δηλαδή μιας οικονομίας που θα βασίζεται στη χρήση του υδρογόνου για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών θα μπορούσε, αρχικά, να στηρίζεται στην παραγωγή του καυσίμου από τα υπάρχοντα ορυκτά (πετρέλαιο, άνθρακας) και σε επόμενα στάδια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ο μακροπρόθεσμος στόχος είναι η απεξάρτηση, όσο το δυνατόν περισσότερο, της παγκόσμιας αγοράς από τα ορυκτά καύσιμα και η ανάπτυξη τεχνολογιών μετατροπής ενέργειας «φιλικών» προς το περιβάλλον. Η επίτευξη αυτού του στόχου απαιτεί σημαντικές βελτιώσεις όσον αφορά στις διαδικασίες παραγωγής, αποθήκευσης και μεταφοράς του υδρογόνου αλλά και στις τεχνολογίες χρήσης του.

Η ιστορική δράση του υδρογόνου, με πρακτικό ενδιαφέρον, ξεκινάει το Μάιο του 1937 με την ανύψωση αερόστατων. Ένα ατύχημα, όμως, ήταν αρκετό ώστε να χαρακτηριστεί ως επικίνδυνο καύσιμο. Είναι αναγκαίο, λοιπόν, εκτός από τα σημαντικά τεχνολογικά προβλήματα που ανακύπτουν κατά την παραγωγή και χρήση του υδρογόνου, να ξεπεραστούν οι κοινωνικές αναστολές που υπάρχουν στη συνειδηση των ανθρώπων. Ας σημειωθεί ότι στο ατύχημα με το αερόπλοιο Hindenburg το υδρογόνο δεν εξερράγη παρά κάηκε γρήγορα, λόγω πυρκαγιάς που ξέσπασε από άσχετη αιτία και το σκάφος έπεσε αργά στο έδαφος, με αποτέλεσμα οι επιβάτες που μείνανε μέσα στο όχημα επέζησαν, νεκροί ήταν εκείνοι που εγκατέλειψαν το αερόστατο από μεγάλο ύψος.

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον έχει στραφεί στην παραγωγή υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση του νερού. Συγκεκριμένα, Ευρωπαϊκές χώρες πλούσιες σε δυναμικό ΑΠΕ, όπως η Ισλανδία και η Νορβηγία, έχουν ξεκινήσει σημαντικά εθνικά προγράμματα για την παραγωγή και χρήση υδρογόνου. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, συνήθως, δεν είναι δυνατόν να αποθηκευτεί, ώστε να χρησιμοποιηθεί ανάλογα με τις ενεργειακές απαιτήσεις. Οι συσσωρευτές δεν αποτελούν αξιόπιστη λύση, ενώ το κόστος τους είναι αρκετά υψηλό. Έτσι, η ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί και στη συνέχεια να

χρησιμοποιηθεί μέσω ειδικών ηλεκτρολυτικών διατάξεων με σκοπό την ηλεκτρόλυση του νερού. Το παραγόμενο υδρογόνο, στη συνέχεια, μπορεί να καλύψει πλήρως τις ανάγκες σε ηλεκτρική ενέργεια, όπως αυτές συνεχώς μεταβάλλονται και διαμορφώνονται.

Στην τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου σημαντικό ρόλο μπορεί να παίξει η προοπτική χρήσης της βιομάζας. Μέσω κατάλληλων διεργασιών, είτε θερμοχημικών (πυρόλυση, καύση), είτε βιολογικών (ζύμωση υδρογονανθράκων, αλκοολών), η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε αέρια, υγρά ή στερεά καύσιμα όπως μεθάνιο, μεθανόλη, αιθανόλη και άνθρακα. Στη συνέχεια, τα βιοκαύσιμα που προκύπτουν είναι δυνατόν, με τη βοήθεια διεργασιών αναμόρφωσης με υδρατμό, να παράγουν υδρογόνο.

Είναι φανερό ότι η μετάβαση στην «οικονομία υδρογόνου» από την αντίστοιχη των ανταγωνιστικών ορυκτών καυσίμων δεν μπορεί να γίνει από τη μία μέρα στην άλλη. Η Ευρωπαϊκή Ένωση Αιολικής Ενέργειας (European Wind Energy Association, EWEA), ο μεγαλύτερος οργανισμός ανανεώσιμης ενέργειας στον κόσμο, υποστηρίζει ότι μια πρόωγη στροφή προς την οικονομία υδρογόνου μπορεί να έχει ολέθριες συνέπειες στο περιβάλλον, αλλά και την παγκόσμια οικονομία. Η διατύπωση αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι το 98% της παραγόμενης ποσότητας του υδρογόνου, σήμερα, προέρχεται από ορυκτά καύσιμα, ενισχύοντας τα υπάρχοντα περιβαλλοντικά προβλήματα. Γι' αυτό, χαρακτηρίζεται ως μη καθαρό καύσιμο, θέτοντας υπό εξέταση ολόκληρο τον κύκλο ζωής του. Αντίθετα, τα παραπάνω προβλήματα είναι δυνατόν να ξεπεραστούν, εάν πραγματοποιηθεί σταδιακή υιοθέτηση των διεργασιών παραγωγής υδρογόνου από βιοκαύσιμα.

2.2.3 Συμβατικά και μη Συμβατικά Συστήματα Μετατροπής Ενέργειας

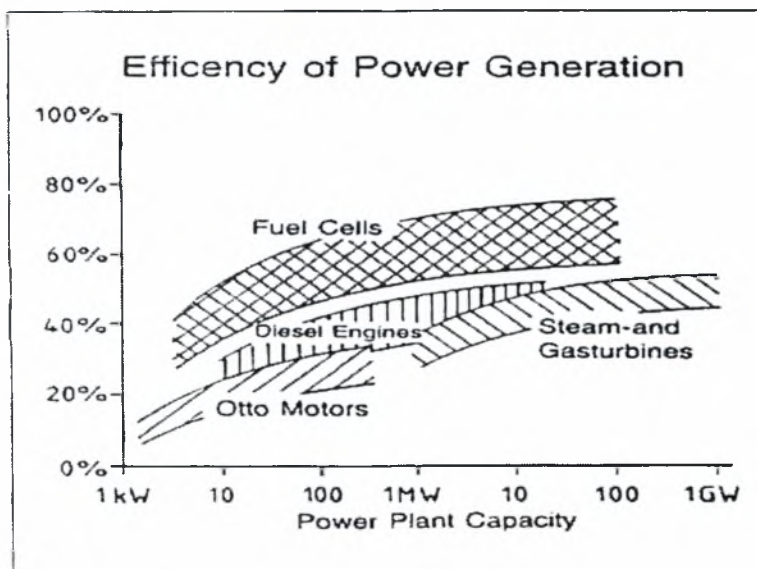
Τα συστήματα μετατροπής ενέργειας, τα οποία διακρίνονται σε συμβατικά και μη, περιλαμβάνουν διατάξεις για την παραγωγή ωφέλιμου έργου. Αναλυτικότερα, τα συμβατικά συστήματα, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχουν επικρατήσει, μέχρι σήμερα, λόγω της οικονομικά συμφέρουσας χρήσης τους. Περιλαμβάνουν τις μηχανές εσωτερικής και εξωτερικής καύσης και λειτουργούν βάση ενός θερμοδυναμικού κύκλου, που ονομάζεται κύκλος παραγωγής ισχύος.

Οι μηχανές εσωτερικής καύσης (μηχανές Diesel, Otto, αεριοστρόβιλοι) είναι μονάδες που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου απευθείας σε μηχανικό έργο, μέσω διεργασιών καύσης, μέσα στα όρια του συστήματος. Οι αποδόσεις είναι

αρκετά μικρές, με τιμές που κυμαίνονται από 20-50%, κυρίως, λόγω των θερμικών απωλειών που υπεισέρχονται κατά τη λειτουργία τους. Επιπλέον, είναι συστήματα αρκετά θορυβώδη και προκαλούν σημαντική μόλυνση του αέρα με την έκλυση βλαβερών αέριων ρύπων.

Οι μηχανές εξωτερικής καύσης (ατμομηχανές, μηχανές Stirling και Ericsson) μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου αρχικά σε θερμική, για την παραγωγή μηχανικής ενέργειας, με αποδόσεις που φτάνουν το 50%. Σημειώνεται ότι η διεργασία της καύσης πραγματοποιείται εκτός των ορίων του συστήματος και η λειτουργία τους βασίζεται στη χρήση μιας εξωτερικής πηγής, όπως είναι ο κλίβανος, ο πυρηνικός αντιδραστήρας, η γεωθερμική πηγή. Συνήθως, όμως, οι μηχανές εξωτερικής καύσης τροφοδοτούνται με ορυκτά καύσιμα, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή βλαβερών ρύπων που επιβαρύνουν σημαντικά το περιβάλλον.

Αντίθετα, τα μη συμβατικά συστήματα (ή εναλλακτικά συστήματα) είναι μονάδες που αξιοποιούν κάποια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας για την παραγωγή ισχύος, παρουσιάζουν, όμως, περιορισμένη ανάπτυξη, λόγω του αυξημένου κόστους επένδυσης. Στα συστήματα αυτά, περιλαμβάνονται οι ανεμογεννήτριες, τα υδροηλεκτρικά συστήματα, τα ηλιακά φωτοβολταϊκά συστήματα, τα ηλιακά συστήματα ψύξης/θέρμανσης και οι κυψελίδες καυσίμου. Το βασικότερο πλεονέκτημά τους είναι οι αμελητέες εκπομπές ρύπων προς το περιβάλλον, σε αντίθεση με τα συμβατικά συστήματα. Οι αποδόσεις τους ποικίλουν ανάλογα με τη διάταξη. Για παράδειγμα, οι ανεμογεννήτριες αξιοποιούν το 53,9% της συνολικής ενέργειας του ανέμου, ενώ οι κυψελίδες καυσίμου έχουν αποδόσεις που αγγίζουν το 70%.

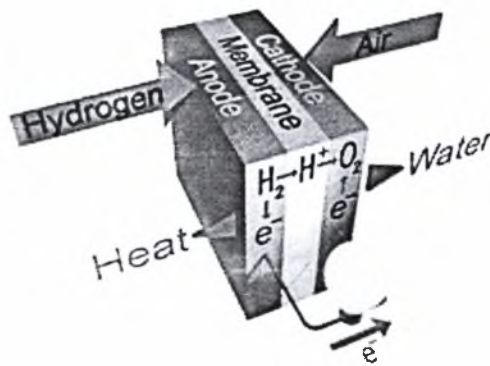


Σχήμα 2.5 Αποδόσεις συμβατικών και μη συστημάτων μετατροπής ενέργειας [22]

2.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

2.3.1 Γενικά

Οι κυψελίδες καυσίμου (Fuel Cells) είναι συστήματα τα οποία μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας το ενδιάμεσο και ενεργοβόρο στάδιο μετατροπής της σε θερμότητα, κάτι που γίνεται στα συμβατικά συστήματα. Μια τυπική κυψελίδα αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται ο ηλεκτρολύτης (Σχήμα 2.6), όπως, ακριβώς, μια κοινή μπαταρία με τη διαφορά ότι μπορεί να παράγει συνεχώς ηλεκτρική ενέργεια.

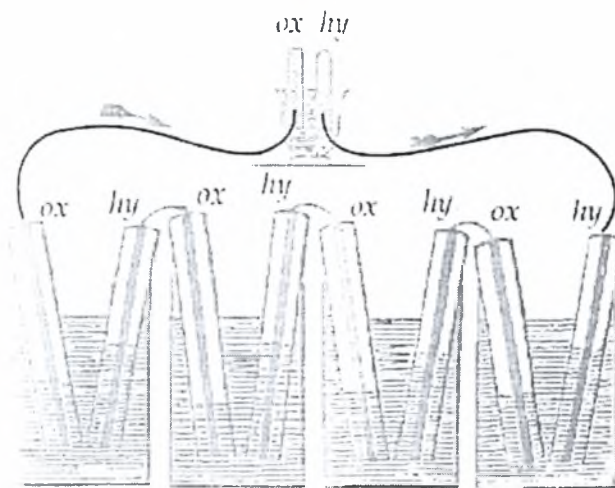


Σχήμα 2.6 Κυψελίδα καυσίμου [23]

Τα ηλεκτροχημικά συστήματα, σε αντίθεση με τα συμβατικά έχουν τη δυνατότητα να παράγουν συνεχώς ηλεκτρική ενέργεια με πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις (~70%), χωρίς την απαίτηση επαναφόρτισης, εφόσον βέβαια τροφοδοτούνται, συνεχώς, με καύσιμο.

Η πρώτη φορά που παρατηρήθηκε απευθείας μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, ήταν όταν ο H. Davy πραγματοποίησε πειράματα σε ένα κελί που αποτελούνταν από μια άνοδο άνθρακα και υδατικό διάλυμα HNO_3 , παρέχοντας έτσι ένα ασθενές ηλεκτρικό σήμα. Έπειτα, ο W. Grove, στη δεκαετία του 1830, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης του νερού, παρατήρησε ότι, όταν διέκοπτε την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος άρχιζε να ρέει νέο ρεύμα, με αντίθετη, όμως, φορά, που αποδόθηκε στην αντίδραση των προϊόντων (H_2 και O_2). Έβγαλε, λοιπόν, το συμπέρασμα ότι, εφόσον το ηλεκτρικό ρεύμα διασπά το νερό σε H_2 και O_2 , είναι δυνατόν με την αντίδραση των δύο στοιχείων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, να παραχθεί και ηλεκτρισμός. Έχοντας συλλάβει τη βασική αρχή των ηλεκτροχημικών στοιχείων, ο Grove χρησιμοποίησε τέσσερα μεγάλα κελιά, συνδεδεμένα σε σειρά, καθένα από τα οποία περιείχε δύο ηλεκτρόδια από λευκόχρυσο τοποθετημένα σε

περιβάλλον υδρογόνου και οξυγόνου, με ηλεκτρολύτη αραιό θειικό οξύ. Το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα από το ηλεκτροχημικό κελί, ο Grove, στη συνέχεια το χρησιμοποίησε για να παρέχει ενέργεια σε έναν ηλεκτρολύτη, διασπώντας το νερό στα συστατικά του, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7



Σχήμα 2.7 Το ηλεκτροχημικό κελί του Grove [8]

Παρά τις μέχρι τότε σημαντικές έρευνες, οι κυψέλες καυσίμου απέκτησαν εμπορικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον στα μέσα του 20^{ου} αιώνα και συγκεκριμένα τη δεκαετία του 1950 έπειτα από τις μελέτες του μηχανικού F. Bacon, ο οποίος κατασκεύασε το πρώτο κελί καυσίμου, αλκαλικής μορφής, με ηλεκτρολύτη τηγμένο ΚΟΗ. Η επιτυχία του Bacon στηρίχθηκε στη χρήση δύο ηλεκτροδίων με τη μορφή λεπτών μεταλλικών στρωμάτων και με διαφορετικά μεγέθη πόρων. Έτσι, το 1959, μελετώντας τη λειτουργία των ηλεκτροχημικών στοιχείων σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (>200 °C) και πιέσεις (40 Atm), κατάφερε να κατασκευάσει μια κυψελίδα συνολικής ισχύος 5 kW.

Στα τέλη της δεκαετίας του '50 τα κελιά καυσίμου βρήκαν ευρεία εφαρμογή στα διαστημικά προγράμματα της NASA, αφού παρήγαγαν ηλεκτρική ενέργεια χωρίς κινδύνους, παρουσίαζαν μικρότερο βάρος και μεγαλύτερο χρόνο λειτουργίας. Συγκεκριμένα, το 1960 κατασκευάστηκε μια εγκατάσταση ηλεκτροχημικών στοιχείων, υψηλών αποδόσεων, για το διαστημόπλοιο Apollo, παρέχοντας ηλεκτρική ενέργεια και πόσιμο νερό για τους αστροναύτες. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini καθώς και στις πτήσεις του Voyager. Αργότερα, τη δεκαετία του 1970 κατασκευάστηκε μια ισχυρότερη εγκατάσταση, με τρία ηλεκτροχημικά στοιχεία, αλκαλικού τύπου (AFC), για να καλύψει τις ανάγκες κατά τη διάρκεια της πτήσης του Space Shuttle Orbiter της NASA, αποδίδοντας δεκαπλάσια ισχύ από την αντίστοιχη του Apollo, με το ίδιο μέγεθος.



Σχήμα 2.8 Εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου τύπου AFC στις διαστημικές πτήσεις του Apollo [24]

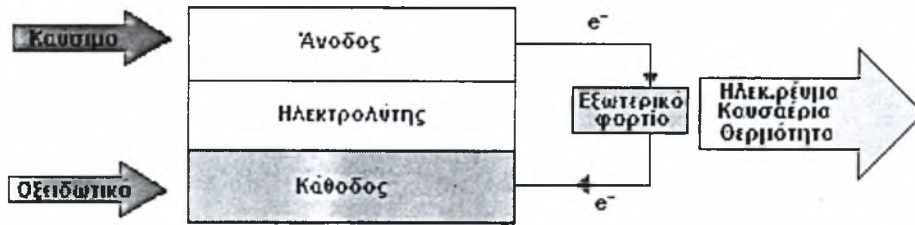
Η βιομηχανία αρχίζει να αναγνωρίζει την εμπορική δυναμική των κελιών καυσίμου, μόλις στα τέλη της δεκαετίας του '60, αφού η ελλιπής τεχνογνωσία σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος επένδυσης τα καθιστούσε μη ανταγωνιστικά συστήματα σε σχέση με τις υπάρχουσες ενεργειακές τεχνολογίες. Από το 1984 το Γραφείο Τεχνολογίας Μεταφορών του Ενεργειακού Τμήματος των Ηνωμένων Πολιτειών, προώθησε την έρευνα της συγκεκριμένης τεχνολογίας, με αποτέλεσμα εκατοντάδες εταιρείες ανά τον κόσμο να ασχολούνται πλέον με την ανάπτυξή τους.

Οι κυψέλες καυσίμου, σήμερα, παρουσιάζουν μια αυξητική τάση ως προς τη διαθεσιμότητά τους στη διεθνή αγορά, καθώς οι πρόοδοι που γίνονται για τη μείωση του κόστους και τη συνεχή βελτίωσή τους είναι ιδιαίτερα σημαντικοί.

2.3.2 Ανατομικά Στοιχεία μιας Κυψελίδας Καυσίμου

Τα κύρια μέρη μιας κυψελίδας καυσίμου είναι τα δύο ηλεκτρόδια που αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο και ο ηλεκτρολύτης που βρίσκεται ανάμεσα τους (Σχήμα 2.9). Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο όπου λαμβάνει χώρα η οξειδωση του καυσίμου, ενώ στην κάθοδο πραγματοποιείται η αναγωγή του οξειδωτικού (οξυγόνο ή συνήθως αέρας).

Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται με ένα εξωτερικό κύκλωμα από όπου κινούνται τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται στην άνοδο. Η οξειδωση του καυσίμου εκφράζεται με τη μορφή διαφοράς τάσης ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, η οποία προκαλεί την κίνηση των ηλεκτρονίων, ενώ το κύκλωμα κλείνει με τη ροή των ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Το αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι η αντίδραση του καυσίμου με το οξειδωτικό προς σχηματισμό προϊόντων καύσης.



Σχήμα 2.9 Ανατομία μιας κυψελίδας καυσίμου

Ο σχεδιασμός ενός κελιού καυσίμου εξαρτάται, κυρίως, από το είδος και τον τύπο των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη που το συνθέτουν. Τα ηλεκτρόδια, στην επιφάνεια των οποίων πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξειδωσης του καυσίμου και αναγωγής του οξυγόνου, είναι λεπτά φύλλα από πορώδες υλικό επιστρωμένα με καταλύτη, που επιταχύνει τις χημικές αντιδράσεις. Αποτελούν υλικά ιοντικά και ηλεκτρονιακά αγωγά, ηλεκτροχημικά ενεργά και σταθερά σε αναγωγικό και οξειδωτικό περιβάλλον.

Ο ηλεκτρολύτης αποτελεί το φορέα διαμέσου του οποίου μετακινούνται πρωτόνια, υδροξύλια, οξείδια ή ανθρακικά ιόντα, ενώ λειτουργεί και σα φράγμα στη διάχυση των αερίων, αφού διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό. Τα γενικά χαρακτηριστικά του είναι η υψηλή ιοντική και η αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, η χημική σταθερότητα και η μηχανική αντοχή. Ο ηλεκτρολύτης, υγρός ή στερεός, είναι ο βασικός ρυθμιστής της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού.

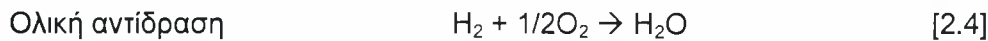
2.3.3 Αρχή Λειτουργίας μιας Κυψελίδας Καυσίμου

Η αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας στηρίζεται στη μετατροπή της χημικής ενέργειας ενός καυσίμου, πλούσιου σε υδρογόνο, ή απευθείας του υδρογόνου, σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα, μέσω της ακόλουθης ηλεκτροχημικής αντίδρασης:

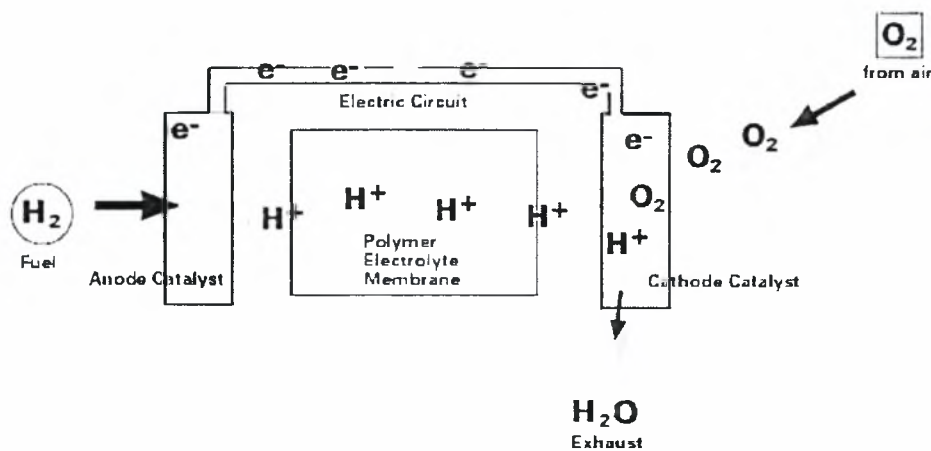


Στην περίπτωση τροφοδοσίας καυσίμου H_2 και οξειδωτικού μέσου O_2 ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία: Η άνοδος τροφοδοτείται με H_2 , το οποίο διασπάται σε θετικά ιόντα H^+ και σε ηλεκτρόνια e^- . Τα ιόντα H^+ διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο διαμέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Στην κάθοδο πραγματοποιείται η αντίδραση μεταξύ του O_2 , των ιόντων H^+ και των ηλεκτρονίων, προς σχηματισμό νερού και παραγωγή θερμότητας.

Όσο συνεχίζεται η τροφοδοσία του κελιού με H_2 και O_2 υπάρχει συνεχής παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:



Η αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.10):



Σχήμα 2.10 Αρχή λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου [25]

2.3.4 Θερμοδυναμική Ανάλυση

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται μερικά στοιχεία που αφορούν στη θερμοδυναμική ανάλυση του ηλεκτροχημικού συστήματος, ξεκινώντας από την παράθεση της απόδοσης μιας θερμικής μηχανής, η οποία συγκρίνεται με την αντίστοιχη απόδοση του κελιού.

Όπως είναι γνωστό η θερμική απόδοση η_{th} μιας θερμικής μηχανής δίνεται από τη σχέση :

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad [2.5]$$

όπου με Q_{in} παριστάνεται η εκλυόμενη από το καύσιμο θερμότητα και με W_{net} το αποδιδόμενο μηχανικό έργο.

Η μέγιστη θερμική απόδοση, που μπορεί να επιτευχθεί από τις θερμικές μηχανές, καθορίζεται από τον θεωρητικό κύκλο του Carnot, υπακούοντας υποχρεωτικά στον

περιορισμό του. Σύμφωνα με αυτόν τον περιορισμό, μία μηχανή που λειτουργεί μεταξύ δύο πηγών θερμότητας, σε θερμοκρασίες T_H και T_L ($T_H > T_L$) έχει μια μέγιστη θεωρητική απόδοση, η οποία εξαρτάται από το λόγο της χαμηλής προς την υψηλή θερμοκρασία. Η χαμηλή είναι, συνήθως, η θερμοκρασία περιβάλλοντος, οπότε η απόδοση καθορίζεται από την υψηλότερη θερμοκρασία του κύκλου.

$$\eta_{th,Carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad [2.6]$$

Προκειμένου να επιτευχθεί η υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία, το καύσιμο κατά τη διεργασία της καύσης χάνει ένα μέρος της χημικής του ενέργειας σε μη αντιστρεπτές διεργασίες, ενώ υπάρχουν απώλειες από τις αναντιστρεπτότητες που εμφανίζουν τα κινητά μέρη των θερμικών μηχανών.

Αντίθετα, τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου λειτουργούν, σχεδόν, ισοθερμοκρασιακά. εφόσον η συνολική διεργασία λαμβάνει χώρα σε σταθερή θερμοκρασία. Έτσι, το μεγαλύτερο ποσοστό της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε ηλεκτρική, αντί να καταναλώνεται για την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως συμβαίνει στις θερμικές μηχανές. Επίσης, οι κυψέλες καυσίμου δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη, με αποτέλεσμα οι αποδόσεις τους να είναι ιδιαίτερα υψηλές.

Στα ηλεκτροχημικά κελιά δεν ισχύουν οι περιορισμοί του κύκλου Carnot σχετικά με τη μέγιστη θερμοκρασία. Το μέγιστο έργο, $W_{max,cell}$, ισούται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs, ΔG , μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων και αντιπροσωπεύει την ενέργεια που είναι διαθέσιμη για παραγωγή έργου

$$W_{max,cell} = -\Delta G \quad [2.7]$$

Το έργο που παράγεται από την κίνηση των ηλεκτρονίων εξαιτίας της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού E , συμβολίζεται με W_{cell} και εκφράζεται από την παρακάτω σχέση

$$W_{cell} = n_e F E \quad [2.8]$$

όπου με n_e παριστάνεται ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά mole καυσίμου και με F η σταθερά του Faraday (96484.6 C/mol).

Συνεπώς, η απόδοση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, σύμφωνα με τις σχέσεις [2.5] και [2.8] δίνεται από τη σχέση :

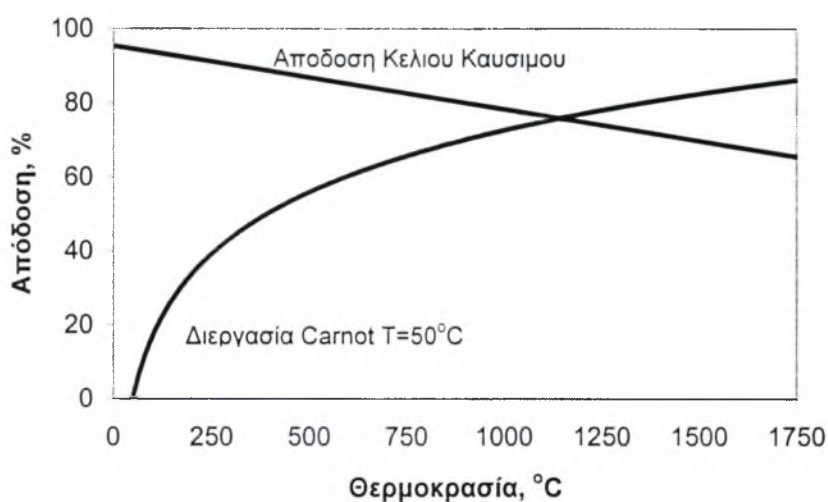
$$\eta_{th,cell} = \frac{n_e F E}{HHV} \quad [2.9]$$

όπου το Q_{in} έχει αντικατασταθεί από την υψηλή θερμαντική αξία του καυσίμου, HHV (High Heating Value).

Η μέγιστη θερμική απόδοση για ένα ηλεκτροχημικό κελί σχετίζεται με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, E° , στην κατάσταση ισορροπίας, όπου δεν παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα από το κελί.

$$\eta_{th,max} = \frac{n_e FE^{\circ}}{HHV} \quad [2.10]$$

Στο σημείο αυτό παρατίθεται ένα διάγραμμα (Σχήμα 2.11), το οποίο συγκρίνει την απόδοση ενός κελιού καυσίμου με την αντίστοιχη μιας θερμικής μηχανής.



Σχήμα 2.11 Σύγκριση απόδοσης κελιού καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot)

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, διαπιστώνεται ότι η απόδοση μιας θερμικής μηχανής αυξάνεται, καθώς η θερμοκρασία μεγαλώνει, εφόσον αυξάνεται η μέγιστη θερμική απόδοση από τον κύκλο του Carnot. Μάλιστα, η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα έντονη μέχρι τους 1000°C. Αντίθετα, η απόδοση ενός κελιού καυσίμου παρουσιάζει μια σχετική μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία αποδίδεται στην μείωση της ενέργειας Gibbs και συνεπάγεται την αντίστοιχη μείωση του μέγιστου έργου.

2.3.5 Ηλεκτροχημική Κινητική

Η ηλεκτροχημική κινητική θεωρία είναι δυνατόν να καθορίσει το μηχανισμό και την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου ενός στοιχείου καυσίμου.

Η ηλεκτροχημική αντίδραση που πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη εξαρτάται τόσο από το είδος του ηλεκτρολύτη όσο και από το καύσιμο με το οποίο τροφοδοτείται το κελί.

Η γενική ημι-αντίδραση οξειδωσης του αντιδρώντος A που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, είναι:



όπου n είναι ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων.

Κατά την αντίθετη κατεύθυνση πραγματοποιείται, στην κάθοδο, η ημι-αντίδραση αναγωγής του οξειδωτικού (B) προς το σχηματισμό του A:



Έτσι, η συνολική αντίδραση της διεργασίας δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:



Το ρεύμα ανταλλαγής I_0 , το οποίο αποτελεί ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά που καθορίζουν τη συμπεριφορά των ηλεκτροδίων, ορίζεται σαν ο ρυθμός οξειδωσης ή αναγωγής μιας ημι-αντίδρασης, σε κατάσταση ισορροπίας. Εκφράζεται σε ποσότητα ρεύματος (ή πυκνότητα ρεύματος) και αναφέρεται στο ρεύμα που αναπτύσσεται κατά τη συνολική αντίδραση. Αντίστοιχα, κατά την οξειδωση του αντιδρώντος (ανοδική αντίδραση) αναπτύσσεται το ανοδικό ρεύμα I_a , ενώ κατά την αναγωγή (καθοδική αντίδραση) αναπτύσσεται το καθοδικό I_c .

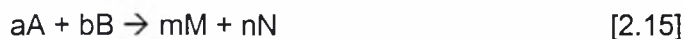
Στην κατάσταση ισορροπίας, οι δυο ημι-αντιδράσεις πραγματοποιούνται με ίσους ρυθμούς, με αποτέλεσμα τα παραγόμενα ρεύματα να εξισορροπούνται, λαμβάνοντας αριθμητική τιμή ίση με το ρεύμα ανταλλαγής ($I_0 = I_a = -I_c$). Τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι το δυναμικό ισορροπίας, E_0 . Σε κάθε άλλη περίπτωση το E αποτελεί το πραγματικό δυναμικό. Η διαφορά $E - E_0$ (πραγματικό δυναμικό – δυναμικό ισορροπίας) καλείται υπέρταση και συμβολίζεται με η. Έτσι:

$$\eta = E - E_0 \quad [2.14]$$

Η υπέρταση, λοιπόν, είναι η απόκλιση από το δυναμικό ισορροπίας. Χαρακτηρίζεται ως ανοδική (θετική υπέρταση) όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι θετική, οπότε $E > E_0$, και ως καθοδική όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι αρνητική, οπότε $E < E_0$.

Για τον ορισμό του δυναμικού του συστήματος είναι αναγκαία η παράθεση της εξίσωσης του Nernst, η οποία αποτελεί τη βασική σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής.

Αν θεωρηθεί η γενική συνολική αντίδραση:



τότε εξίσωση του Nernst, δίνεται από την σχέση :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \quad [2.16]$$

όπου με P παριστάνονται οι μερικές πιέσεις αντιδρώντων και προϊόντων και με n_e ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων.

Η απόδοση του κελιού καυσίμου μειώνεται, καθώς μικραίνει ο παρονομαστής του κλάσματος (του λογαρίθμου), εφόσον προκαλείται μείωση στη μέγιστη διαφορά δυναμικού. Συνεπώς, όταν το καύσιμο αποτελείται από μίγμα ουσιών κι όχι από καθαρά στοιχεία, η απόδοση του στοιχείου παρουσιάζει σημαντική πτώση.

Η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της υπέρτασης, μέσω της εξίσωσης Butler – Volmer που αποτελεί τη θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{-n\beta F\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n[1-\beta]F\eta}{RT}\right) \right] \quad [2.17]$$

όπου με β παριστάνεται ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου ($0 < \beta < 1$) και με n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μετέχουν στην αντίδραση.

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί ένα συνδυασμό όσον αφορά στο αναγωγικό (αριστερός όρος της παρένθεσης) και στο οξειδωτικό μέρος της διεργασίας (δεξιός όρος). Στην περίπτωση ανοδικών υπερτάσεων, ο αναγωγικός όρος θεωρείται αμελητέος, με αποτέλεσμα η διεργασία να περιγράφεται από την αντίδραση της ανόδου (οξειδωτική αντίδραση). Αντίθετα, στην περίπτωση καθοδικών υπερτάσεων, οι ρόλοι αντιστρέφονται, οπότε η αντίδραση του ηλεκτροδίου της καθόδου είναι αυτή που περιγράφεται.

Για μικρές τιμές υπέρτασης ($\eta < 10\text{mV}$), η πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική συνάρτηση της υπέρτασης, καθώς η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στη μορφή:

$$I = I_0 n F \eta / RT \quad [2.18]$$

Για μεγάλες τιμές υπέρτασης ($\eta > 120\text{mV}$), η πυκνότητα ρεύματος είναι εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης και η εξίσωση Butler-Volmer μετασχηματίζεται στην εξίσωση Tafel:

$$\eta = a + b \log |I| \quad [2.19]$$

- για καθοδικές υπερτάσεις: $a=2,303RT \log I_0 / anF$ και $b=-2,303RT/anF$
- για ανοδικές υπερτάσεις: $a=-2,303RT \log I_0 / (1-a)nF$ και $b=2,303RT/(1-a)nF$

Στην περίπτωση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, επειδή η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου απαιτεί υψηλότερη υπέρταση από την ανοδική αντίδραση, η συνολική διεργασία μπορεί να περιγραφεί από τον αναγωγικό όρο της εξίσωσης του Butler–Volmer, η οποία επιλύεται ως προς την υπέρταση, για μια δεδομένη πυκνότητα ρεύματος.

2.3.5.1 Το Φαινόμενο της Υπέρτασης

Στις διαφασικές περιοχές ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη ενός ηλεκτροχημικού συστήματος λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Είναι δυνατόν, όμως, των αντιδράσεων αυτών να προηγούνται ή να έπονται άλλες συνθήκες χημικές αντιδράσεις καθώς και ορισμένα φυσικά φαινόμενα, όπως η διάχυση των αντιδρώντων προς τα ηλεκτρόδια.

Στην περίπτωση που τα παραπάνω φαινόμενα, τα οποία συμβαίνουν διαδοχικά, επιτελούνται ακαριαίως, δεν παρατηρείται καμία καθυστέρηση στη μεταφορά των ηλεκτρικών φορτίων (ιόντων ή ηλεκτρονίων) δια μέσω του ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων ή της διαφασικής περιοχής τους, συνεπώς δεν εμφανίζεται υπέρταση. Εάν, όμως, έστω και ένα εκ των παραπάνω σταδίων λαμβάνει χώρα βραδέως, η μετακίνηση των φορτίων καθυστερεί, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στη μια πλευρά της διαχωριστικής επιφάνειας και εμφανίζεται υπέρταση.

Τα αίτια που προκαλούν το φαινόμενο της υπέρτασης περιγράφονται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{conc.} + \eta_{Ohm} \quad [2.20]$$

όπου με η_{act} παριστάνεται η υπέρταση ενεργοποίησης, η οποία οφείλεται στην κινητική του μεταφερόμενου φορτίου στην ηλεκτροχημική διεργασία, με η_{conc} η υπέρταση συγκέντρωσης, η οποία σχετίζεται άμεσα με τη μεταφορά μάζας στις ηλεκτροχημικές διαδικασίες και με η_{Ohm} η ωμική υπέρταση, η οποία οφείλεται στην αντίσταση που εμφανίζεται όταν το ρεύμα διαρρέει τα ηλεκτρόδια

Η υπέρταση, λοιπόν, μπορεί να οφείλεται σε ένα ή και σε περισσότερα βραδεία στάδια κατά την ηλεκτροχημική διεργασία, οπότε ισούται με το άθροισμα των υπερτάσεων των επιμέρους φαινομένων.

Υπέρταση Ενεργοποίησης

Το ηλεκτρικό ρεύμα, δηλαδή η συνεχής ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο, έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας,

ανάλογα με την ένταση του ρεύματος και ονομάζεται υπέρταση ή πόλωση ηλεκτροδίου. Το φαινόμενο, λοιπόν, της υπέρτασης συνδέεται άμεσα με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο και συνεπώς με την ταχύτητα που πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές δράσεις (κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων).

Η υπέρταση ενεργοποίησης αναφέρεται σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που ελέγχονται από την ενέργεια ενεργοποίησης για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων, δια μέσω των ηλεκτροδίων.

Υπέρταση Συγκέντρωσης

Όταν ο ρυθμός μεταφοράς των ιόντων είναι πολύ μεγάλος, το ρεύμα εισόδου αδυνατεί να τροφοδοτήσει επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή τους να τείνει στο μηδέν. Έτσι, ο ρυθμός της συνολικής διεργασίας, εφόσον είναι ανάλογος αυτής της συγκέντρωσης, καθορίζεται από την αντίσταση στη μεταφορά της μάζας.

Τα φαινόμενα μεταφοράς της μάζας πραγματοποιούνται μέσω διάχυσης, φυσικού διαχωρισμού ή συναγωγής. Στην περίπτωση που δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο, ο όρος του φυσικού διαχωρισμού είναι αμελητέος, ενώ ο όρος της συναγωγής εξαφανίζεται για σταθερές συνθήκες. Έτσι, το φαινόμενο περιγράφεται από τον όρο της διάχυσης.

Ωμική Υπέρταση

Αυτή η μορφή υπέρτασης οφείλεται στην αντίσταση που εμφανίζεται όταν το ρεύμα διαρρέει την ηλεκτροχημική διάταξη. Παρουσιάζεται δυσχέρεια κατά τη διέλευση των ηλεκτρικών φορτίων, δια μέσω του ηλεκτρολύτη και κατά τη διέλευση των ηλεκτρονίων, δια μέσω των ηλεκτροδίων και των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων

2.3.5.2 Το Φαινόμενο της Υπέρτασης στις Κυψελίδες Καυσίμου

Σύμφωνα με την παραπάνω γενική ανάλυση, διαπιστώνεται ότι ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής διεργασίας που πραγματοποιείται στην κυψελίδα καυσίμου σχετίζεται άμεσα με την εμφάνιση της υπέρτασης, καθορίζοντας την απόδοση λειτουργίας του συστήματος. Παρακάτω πραγματοποιείται λεπτομερής περιγραφή του φαινομένου της υπέρτασης που αναπτύσσεται κατά τη λειτουργία της κυψελίδας.

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας αποδίδονται, συνήθως, μέσω διαγραμμάτων «τάσης – έντασης». Σύμφωνα με θεωρητικές αναλύσεις, διαπιστώθηκε ότι η τάση ανοικτού κυκλώματος (θεωρητική ΗΕΔ) ενός κελιού, χαμηλής, κυρίως

θερμοκρασίας, είναι αρκετά υψηλότερη από την αντίστοιχη πειραματική, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μια έντονη πτώση του δυναμικού. Η τάση, λοιπόν, ελαττώνεται, συνεχώς, από μια μέγιστη τιμή που αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό του κελιού, ενώ το ρεύμα που διαρρέει το κελί αυξάνεται. Η μείωση αυτή οφείλεται στους τρεις παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω, καθένας από τους οποίους υπερισχύει των άλλων σε διαφορετικές περιοχές τιμών του ρεύματος.

Σε χαμηλά ρεύματα εμφανίζεται μια εκθετικής μορφής μείωση του δυναμικού, η οποία συνδέεται με την ευχέρεια που έχουν τα ηλεκτρόδια να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Τότε, η πτώση τάσης που παρατηρείται, εκφράζει την υπέρταση ενεργοποίησης, η οποία συνδέεται άμεσα με το ρεύμα ανταλλαγής I_0 της εξίσωσης Butler-Volmer. Όταν η τιμή του I_0 είναι αρκετά υψηλή, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων εμφανίζεται ιδιαίτερα ενεργή, με αποτέλεσμα την εύκολη μετακίνηση των ηλεκτρονίων διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Αποτελεί, λοιπόν, κρίσιμη παράμετρος, αφού καθορίζει την απόδοση της κυψελίδας, μέσω των ηλεκτροδιακών δράσεων. Το μέγεθος της πτώσης τάσης που διαπιστώνεται και σχετίζεται με την πυκνότητα ρεύματος, είναι δυνατόν να υπολογιστεί με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης, η οποία αποτελεί τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Tafel:

$$\eta_{act} = A \ln \frac{I}{I_0} \quad [2.21]$$

όπου A είναι μια σταθερά που εξαρτάται από τα ηλεκτρόδια και τις συνθήκες λειτουργίας του κελιού.

Η παραπάνω σχέση ισχύει όταν $I > I_0$.

Η αύξηση του I_0 επιτυγχάνεται με τη χρήση πιο δραστικών καταλυτών, με την αύξηση της θερμοκρασίας ή της πίεσης λειτουργίας καθώς και με την αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων. Σημειώνεται ότι η επίδραση της υπέρτασης ενεργοποίησης στην πτώση τάσης εμφανίζεται πιο έντονη στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής και μέσης θερμοκρασίας, καθώς και σε εκείνες, όπου η τροφοδοσία είναι κάποιο υγρό καύσιμο, όπως μεθανόλη ή αιθανόλη.

Σε ενδιάμεσα ρεύματα, παρατηρείται μια γραμμική μείωση της τάσης του κελιού, η οποία οφείλεται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση φορτίων, αλλά και των ηλεκτροδίων και των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων κατά τη διέλευση ηλεκτρονίων. Σημειώνεται ότι η αντίσταση μπορεί να οφείλεται και στα υλικά συνδεσμολογίας, εφόσον διαμέσου αυτών διέρχονται ηλεκτρόνια. Η πτώσης τάσης που διαπιστώνεται και αποτελεί την ωμική υπέρταση, υπολογίζεται από το νόμο του Ohm:

$$V = IR \quad [2.22]$$

Προκειμένου, όμως, να εκφραστεί σε όρους πυκνότητας ρεύματος, η αντίσταση R μετασχηματίζεται στην αντίσταση ειδικής επιφάνειας r , η οποία αντιστοιχεί σε επιφάνεια κελιού 1cm^2 . Έτσι, η εξίσωση που δίνει την ωμική υπέρταση μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$\eta_{\text{Ohm}} = Ir \quad [2.23]$$

Η επίδραση της ωμικής υπέρτασης είναι σημαντική σε όλους τους τύπους των κυψελίδων καυσίμου, ενώ είναι δυνατόν να περιοριστεί με τρεις τρόπους: με τη χρήση ηλεκτροδίων υψηλής αγωγιμότητας, με τη χρήση κατάλληλων υλικών και τον καλό σχεδιασμό των διατάξεων διασύνδεσης ή περιορίζοντας το πάχος του ηλεκτρολύτη.

Μεταβαίνοντας σε πολύ μεγάλα ρεύματα, ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι ιδιαίτερα γρήγορος, με αποτέλεσμα η αέρια φάση να μη μπορεί να τροφοδοτήσει επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα. Παρατηρείται, λοιπόν, εμφάνιση φαινομένων αντίστασης στη μεταφορά μάζας που καθορίζουν την απόδοση του κελιού.

Αναλυτικότερα, κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψελίδας, είναι προφανές ότι η συγκέντρωση τόσο του οξυγόνου όσο και του υδρογόνου μειώνεται. Η πτώση αυτή που εξαρτάται από την ποσότητα ρεύματος που παράγεται αλλά και από φυσικούς παράγοντες που συνδέονται με την κυκλοφορία του αέρα και του καυσίμου διαμέσου του κελιού, έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της μερικής πίεσης του οξυγόνου και του υδρογόνου. Η μείωση της πίεσης των αερίων αντανακλά στο δυναμικό του κελιού, το οποίο εμφανίζει σημαντική πτώση και καλείται υπέρταση συγκέντρωσης. Μία υπολογιστική προσέγγιση αυτής της υπέρτασης μπορεί να γίνει με τη βοήθεια της εξίσωσης του Nernst, η οποία σχετίζεται με τις μερικές πιέσεις αντιδρώντων και προϊόντων (βλέπε Εξ. 2.8).

Θεωρώντας ότι ο ρυθμός τροφοδοσίας του καυσίμου είναι ιδιαίτερα υψηλός (μηδενική συγκέντρωση αντιδρώντος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, $C_s=0$), η πυκνότητα ρεύματος I_1 λαμβάνει τη μέγιστη δυνατή τιμή, ενώ η αντίστοιχη πίεση προσεγγίζει την τιμή μηδέν. Εάν P_1 είναι η πίεση όταν το ρεύμα μηδενίζεται, και δεδομένου ότι η πίεση ακολουθεί γραμμική πτώση, η P_2 , για κάθε ρεύμα δίνεται από τη σχέση:

$$P_2 = P_1(1 - I/I_1) \quad [2.24]$$

Οπότε, η εξίσωση του Nerst παίρνει τη μορφή:

$$\eta_{\text{conc}} = -B \ln(1 - I/I_1) \quad [2.25]$$

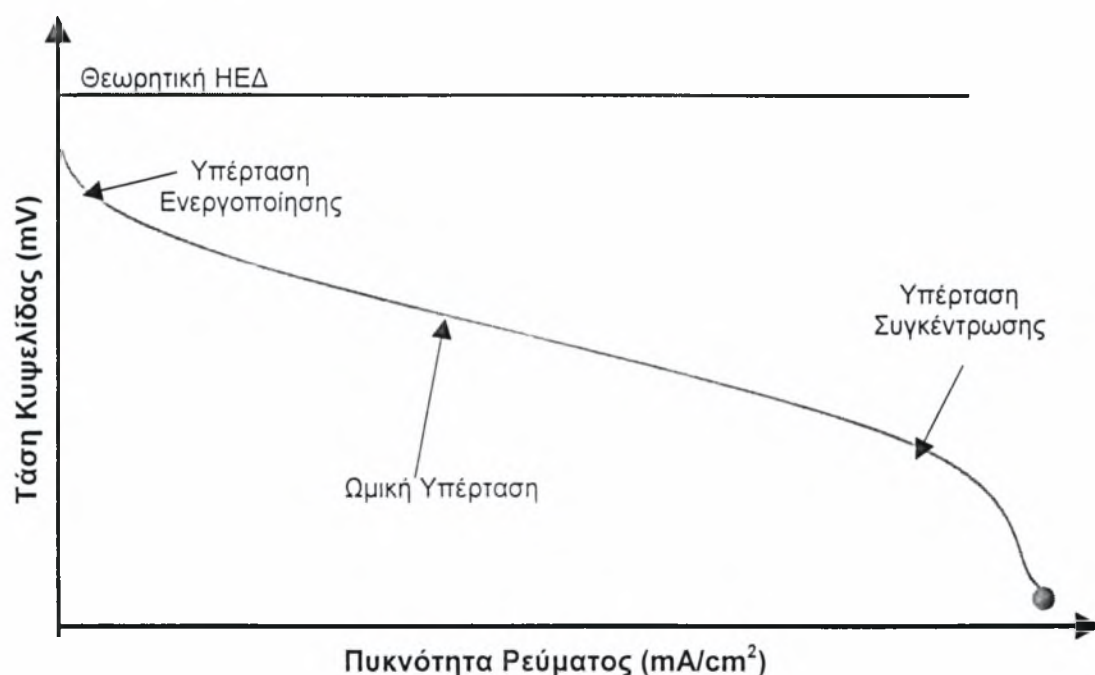
όπου B είναι μια σταθερά, η οποία εξαρτάται από τα αντιδρώντα και τις συνθήκες λειτουργίας του κελιού.

Με τη βοήθεια της παραπάνω σχέση υπολογίζεται η πτώση τάσης που οφείλεται στα φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας. Ωστόσο, η θεωρητική αυτή προσέγγιση εμφανίζει πολλές αδυναμίες, ειδικά στην περίπτωση που τα ρεύματα τροφοδοσίας του κελιού δεν αποτελούνται από καθαρό οξυγόνο και υδρογόνο, αλλά χρησιμοποιείται αέρας και κάποιο άλλο καύσιμο. Μια αρκετά καλή εμπειρική σχέση που εφαρμόζεται, παρέχοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι η παρακάτω:

$$n_{\text{conc}} = m \exp(nl) \quad [2.26]$$

όπου m, n είναι σταθερές, με συνήθεις τιμές $m=3 \times 10^{-5}$ και $n=8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mA}$.

Στο σχήμα 2.12 που ακολουθεί παρατίθεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης/έντασης, όπου απεικονίζεται η επίδραση της υπέρτασης (ενεργοποίησης, ωμική και συγκέντρωσης) στο δυναμικό της κυψελίδας.



Σχήμα 2.12 Η επίδραση του φαινομένου της υπέρτασης σε ένα διάγραμμα τάσης/έντασης

Θα πρέπει, ωστόσο να αναφερθεί και η περίπτωση της διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσω του ηλεκτρολύτη (fuel crossover) καθώς και της εμφάνισης εσωτερικών ρευμάτων, φαινόμενα που συνδέονται άμεσα μεταξύ τους και έχουν αντίκτυπο στην πτώση της τάσης του κελιού και συνεπώς στην απόδοσή του.

Αναλυτικότερα, κατά την τροφοδοσία της κυψελίδας με καύσιμο, είναι πιθανή η διέλευση του, από την άνοδο, διαμέσω του ηλεκτρολύτη, προς την κάθοδο. Επιπλέον, είναι δυνατή η μεταφορά μικρής ποσότητας ηλεκτρονίων κατά μήκος του ηλεκτρολύτη, αν και επιλέγεται μεταξύ των ιδιοτήτων του, υψηλή ιοντική και αμελητέα

ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Τα δύο αυτά φαινόμενα εμφανίζονται ουσιαστικά ισοδύναμα, εφόσον η διέλευση ενός μορίου υδρογόνου, για παράδειγμα, από την άνοδο στην κάθοδο, όπου αντιδρά, «σπαταλώντας» δύο ηλεκτρόνια, ισοδυναμεί με τη ροή των ηλεκτρονίων αυτών, εσωτερικά, διαμέσω της μεμβράνης.

Τα παραπάνω φαινόμενα εμφανίζονται αρκετά έντονα στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας και, ιδιαίτερα, όταν τροφοδοτούνται με κάποιο υγρό καύσιμο (μεθανόλη, αιθανόλη), προκαλώντας μείωση του δυναμικού. Διαπιστώνεται, λοιπόν, σημαντική πτώση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος από την αντίστοιχη θεωρητική, η οποία αντιστοιχεί σε μη μηδενική πυκνότητα ρεύματος λόγω της εμφάνισης εσωτερικών ρευμάτων.

Η πτώση τάσης που παρατηρείται είναι δυνατόν να υπολογιστεί με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης, η οποία αποτελεί, όπως και στην υπέρταση ενεργοποίησης, τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Tafel:

$$\eta_n = A \ln \frac{I + I_n}{I_o} \quad [2.27]$$

όπου με I_n παριστάνεται η πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στη διαπερατότητα του καυσίμου και στην εμφάνιση των εσωτερικών ρευμάτων

Συνοψίζοντας, αναφέρεται ότι, επειδή οι διεργασίες ιοντικής μεταφοράς στον ηλεκτρολύτη του κελιού είναι αρκετά γρήγορες, η υπέρταση που συνεισφέρει, κυρίως, στη συνολική υπέρταση του στοιχείου, είναι η υπέρταση ενεργοποίησης.

2.3.6 Τύποι Κυψελίδων Καυσίμου

Ο σχεδιασμός των κυψελίδων καυσίμου, όπως έχει ήδη αναφερθεί, εξαρτάται κυρίως από το είδος και τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Η κατηγοριοποίηση που ακολουθεί εξαρτάται από τον τύπο του ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται και από τον παρακάτω πίνακα, χωρίς να αποκλείεται η ταξινόμησή τους με βάση άλλες παραμέτρους, όπως είναι η θερμοκρασία λειτουργίας, ο συνδυασμός οξειδωτικού-καυσίμου κ.α.

Πίνακας 2.2 Γενικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά κελιών καυσίμου

Κυριότεροι Τύποι Κελιών Καυσίμου					
	SOFC	MCFC	PAFC	AFC	PEMFC
Ηλεκτρολύτης	ZrO ₂ σταθεροποιημένο με Y ₂ O ₃	Τήγμα Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	H ₃ PO ₄	Διάλυμα KOH	Θεϊκά πολυμερή (Nafion™)
Φορέας Ηλεκτρολύτη	-	LiAlO ₂	SiC	Άσβεστος	-
Καταλυτικό υλικό καθόδου	Ενισχυμένο Sr σε LaMnO ₄	Ενισχυμένο Li σε NiO	PTFE-Pt υποστηριζόμενο σε C	Pt-Au	PTFE-Pt υποστηριζόμενο σε C
Καταλυτικό υλικό ανόδου	Ni/YSZ	Ni	PTFE-Pt υποστηριζόμενο σε C	Pt-Pd	PTFE-Pt υποστηριζόμενο σε C
Υλικό συνδέσμων	Ενισχυμένο LaCrO ₄	Ανοξειδωτος χάλυβας με Ni	Υαλώδης Άνθρακας	Ni	Γραφίτης
Θερμοκρασία Λειτουργίας	600-1000°C	500-700°C	150-220°C	70-250°C	80°C
Πίεση Λειτουργίας	1atm	1 - 3 atm	1 - 8 atm	1 - 10 atm	1 – 5 atm
Καύσιμο	H ₂ , CO, H/C	H ₂ , CO, H/C	H ₂	H ₂	H ₂ , αλκοόλες
Οξειδωτικό	O ₂ , αέρας	CO ₂ /O ₂ , αέρας	O ₂ , αέρας	O ₂ , αέρας	O ₂ , αέρας
Κινούμενο ιόν	O ²⁻	CO ₃ ²⁻	H ⁺	OH ⁻	(H ₂ O) _n H ⁺
Όρια δηλητηρίασης	<10-100 ppm S	<ppm S	< 1-2 % CO < 50 ppm S	Μηδενικό CO ₂ , CO, S	< 50 ppm CO, Μηδενικό S
Απόδοση	45-60%	50-60%	40-50%	50-55%	40-50%

*PTFE = Πολυτετράφθοροαιθυλένιο

- *Κυψελίδα Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)*

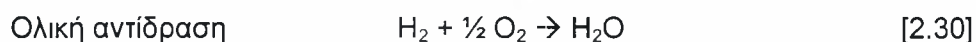
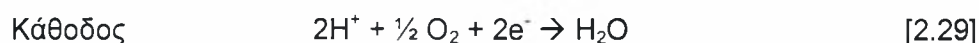
Αποτελεί το πρώτο ηλεκτροχημικό κελί με εμπορικό ενδιαφέρον που έκανε την εμφάνισή του στη διεθνή αγορά τη δεκαετία του 1970, συμβάλλοντας στην εξέλιξη της τεχνολογίας. Συγκρατάλεγεται στους πιο εξελιγμένους τύπους, καθώς είναι η πιο ώριμη μορφή κελιών καυσίμου, με μεγάλη ανάπτυξη στις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ιαπωνία, τις τελευταίες δεκαετίες. Καλύπτει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών καθώς

χρησιμοποιείται σε ακίνητες (κτιριακές εγκαταστάσεις, νοσοκομεία, ξενοδοχεία, βιομηχανίες,) αλλά και κινητές (αυτοκίνητα, λεωφορεία) μονάδες.

Τα PAFC παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με αποδόσεις που αγγίζουν το 40%, ενώ με διεργασίες συμπαραγωγής του παραγόμενου ατμού, παρουσιάζουν σημαντική αύξηση. Η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται από 150 έως 220°C. Ο ηλεκτρολύτης που, συνήθως, χρησιμοποιείται είναι ένα διάλυμα φωσφορικού οξέος 95% κ.β. σε φορέα πυριτικού καρβιδίου.

Στα μειονεκτήματα των PAFCs συγκαταλέγονται το υψηλό κόστος των ηλεκτροδίων λόγω των πολύτιμων μετάλλων (Pt) που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια, το περιεχόμενο ποσοστό του CO που προκαλεί τη δηλητηρίαση του καταλύτη, η μικρή σχετικά παραγόμενη ισχύς, καθώς και το μεγάλο μέγεθος. Επιπλέον, η παρουσία του θείου στο καύσιμο και η διάβρωση του άνθρακα είναι δυνατόν να οδηγήσουν στη μείωση της διάρκειας ζωής του καταλύτη.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί φωσφορικού οξέος είναι οι ακόλουθες:



- *Αλκαλική Κυψελίδα Καυσίμου (Alkaline Fuel Cell, AFC)*

Η αλκαλική κυψελίδα χρησιμοποιήθηκε για πολλά χρόνια από τη NASA στις διαστημικές αποστολές, με σημείο αναφοράς το διαστημικό όχημα Apollo.

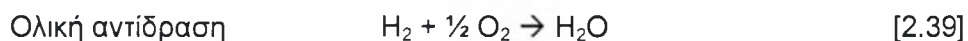
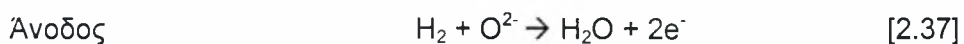
Ο ηλεκτρολύτης του κελιού αυτού είναι διάλυμα καυστικού καλίου (KOH), η συγκέντρωση του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού. Έτσι, σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ($\approx 250^\circ\text{C}$), χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα KOH 85% κ.β., ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($< 120^\circ\text{C}$) η συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ 35-50% κ.β.

Τα AFC έχουν σχετικά υψηλές αποδόσεις, που ξεπερνούν το 50%, και μικρό κόστος κατασκευής. Από την άλλη, η παρουσία διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) προκαλεί δυσλειτουργία στο κελί, καθώς το στερεό ανθρακικό άλας (K_2CO_3) που σχηματίζεται σαν προϊόν της αντίδρασης του CO_2 με το KOH προσβάλλει τα ηλεκτρόδια. Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγεται, επίσης, η δηλητηρίαση του ηλεκτροκαταλύτη από το CO ή από θειούχες ενώσεις και η ανάγκη απομάκρυνσης του νερού, που προκαλεί την αραίωση του ηλεκτρολύτη (διάλυμα KOH), με συνέπεια τη μείωση της απόδοσης του κελιού.

Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι ένα σκληρό κεραμικό, επιτυγχάνοντας υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας που φθάνουν τους 1000°C και, συνήθως, είναι ζirkονία (ZrO₂) σταθεροποιημένη με ύτρια (Y₂O₃), σε στερεή μορφή. Έτσι, είναι δυνατή η κατασκευή κελιών μικρών διαστάσεων με μεγάλη ικανότητα παραγωγής ενέργειας και αποδόσεις που αγγίζουν το 60%.

Τα SOFC είναι στοιχεία ιδιαίτερα απλά στη λειτουργία τους, ενώ τα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες είναι αρκετά ανθεκτικά σε προσμίξεις. Εμφανίζουν, όμως, φαινόμενα διάβρωσης και θερμικής διαστολής που έχουν ως αποτέλεσμα τη φθορά των υλικών. Τα SOFC έχουν τη δυνατότητα άμεσης αναμόρφωσης με μεγάλη ευελιξία στην επιλογή του καυσίμου τροφοδοσίας (κοινός υδρογονάνθρακες). Επιπλέον, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους είναι δυνατή η εκμετάλλευση της θερμικής ενέργειας από την ανακύκλωση των προϊόντων.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί στερεού ηλεκτρολύτη είναι οι ακόλουθες:

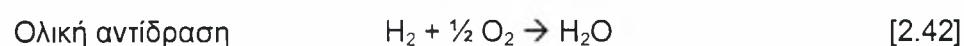
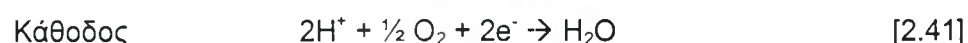


- *Κυψελίδα Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (Proton Exchange Membrane, PEMFC)*

Οι κυψελίδες αυτές, όπου ο ηλεκτρολύτης είναι μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων, από θειικά πολυμερή, αποδίδουν σημαντικές ποσότητες ισχύος με σχετικά χαμηλό κόστος και εξασφαλίζουν μεγάλη διάρκεια ζωής, που ανέρχεται στις 100.000 ώρες λειτουργίας. Λειτουργούν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου 80°C, επιτρέποντας γρήγορες εκκινήσεις στις μονάδες παραγωγής ισχύος, όπου εφαρμόζονται, επιβάλλοντας τη χρήση καταλυτών πολύτιμων μετάλλων.

Τα PEMFC μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε χαμηλής ισχύος οχήματα, καθώς και σε φορητές εφαρμογές, όπως βιντεοκάμερες, κινητά και ασύρματα τηλέφωνα, λόγω των μικρών διαστάσεων και του περιορισμένου βάρους τους.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί πολυμερικής μεμβράνης είναι οι ακόλουθες:



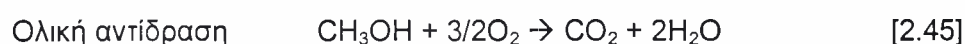
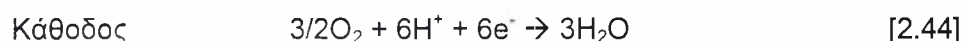
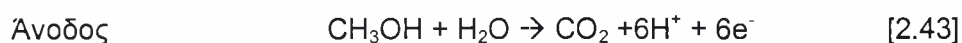
- *Κυψελίδα Καυσίμου Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης (Direct alcohol, DAFC)*

Οι κυψελίδες αυτές χρησιμοποιούν ως καύσιμο τροφοδοσίας μεθανόλη ή αιθανόλη, οπότε ονομάζονται κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης ή αιθανόλης, αντίστοιχα. Το χαρακτηριστικό των κελιών είναι ότι δεν προηγείται η αναμόρφωση της αλκοόλης προς υδρογόνο, καθώς τροφοδοτείται απευθείας στο σύστημα.

Τα DAFC έχουν παρόμοια λειτουργία με τις κυψελίδες PEMFC. Χρησιμοποιούν για ηλεκτρολύτη πολυμερική μεμβράνη και για ηλεκτρόδια πολύτιμα μέταλλα (λευκόχρυσος). Λειτουργούν σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 60 ως 130°C, με αποδόσεις που φτάνουν το 40%. Βρίσκουν εφαρμογή σε κινητές και ακίνητες μονάδες μικρής κατανάλωσης ισχύος, καθώς και σε φορητές συσκευές.

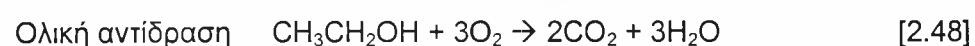
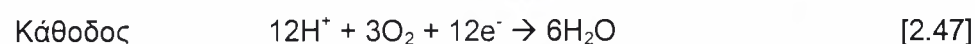
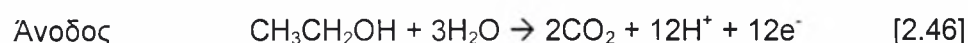
Η χρήση της μεθανόλης υπερέχει έναντι των άλλων καυσίμων, καθώς μεταφέρεται, αποθηκεύεται και διανέμεται εύκολα λόγω της υγρής φάσης της, με αρκετά χαμηλό κόστος. Παρόλα αυτά, όμως, διαπιστώνονται σημαντικές αδυναμίες που σχετίζονται με την τοξικότητα και συνεπώς την ασφάλεια στη χρήση της, με την περιορισμένη αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο και τη διέλευσή της διαμέσου της μεμβράνης, προκαλώντας σημαντική μείωση στην απόδοση του κελιού.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης είναι οι ακόλουθες:



Η χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο για την τροφοδοσία κελιών καυσίμου βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης, αφού μόλις τα τελευταία χρόνια γίνονται κάποιες προσπάθειες στην κατεύθυνση αυτή. Η αιθανόλη παρουσιάζει παρόμοια ικανότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με τα συνήθη καύσιμα, εμφανίζει όμως το πλεονέκτημα ότι είναι ανανεώσιμη. Έτσι, όταν προέρχεται από γεωργικά προϊόντα, μπορεί να υποβληθεί σε έναν πλήρη κύκλο ζωής που εξασφαλίζει την περιβαλλοντική ισορροπία.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης είναι οι ακόλουθες:



Στην παρούσα εργασία, όπως ήδη αναφέρθηκε η επιτακτική ανάγκη χρήσης ανανεώσιμων καυσίμων (§ 2.2), αναλύεται η περίπτωση της βιοαιθανόλης, η οποία είναι δυνατόν να τροφοδοτήσει μια κυψελίδα καυσίμου. Έτσι, στο επόμενο κεφάλαιο, περιγράφεται διεξοδικά η κυψελίδα τύπου PEM, με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, συνεπώς, δεν είναι αναγκαία η περαιτέρω ανάλυση της δομής και της λειτουργίας του.

2.4 ΠΕΔΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

2.4.1 Κυψελίδες Καυσίμου για Κινητές Εφαρμογές

Η διεθνής αυτοκινητοβιομηχανία καταβάλλει τεράστια προσπάθεια να βελτιώσει τα συστήματα ενεργειακής μετατροπής για την κίνηση των μέσων οδικής μεταφοράς μέσω αναπτυσσόμενων προγραμμάτων και έργων. Οι προσπάθειες αυτές προσανατολίζονται στις νέες τεχνολογίες κίνησης, στις οποίες συγκαταλέγονται και οι κυψέλες καυσίμου.

Τα τελευταία χρόνια, έχουν θεσπιστεί νόμοι, οι οποίοι βάζουν φραγμούς και θέτουν τα όρια των αέριων εκπομπών από τα μέσα μεταφοράς. Η ευρωπαϊκή ένωση κατασκευαστών αυτοκινήτων (ACEA) δεσμεύθηκε ότι θα μειώσει την κατανάλωση καυσίμου νέων οχημάτων μέχρι το 2008, με τέτοιο τρόπο ώστε η μέση εκπομπή CO₂ όλων των αυτοκινήτων να μην υπερβαίνει τα 140 gr/km³. Ταυτόχρονα, η παγκόσμια ζήτηση για κίνηση αυξάνεται έντονα, ενώ βρίσκεται αντιμέτωπη με το πρόβλημα των μειωμένων αποθεμάτων ακατέργαστου πετρελαίου, γεγονός που καθιστά επιτακτική την αξιοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τις προσεχείς δεκαετίες, και στα μέσα οδικής μεταφοράς. Οι προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα και αφορούν στην εναλλακτική τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου είναι αρκετά αξιόλογες με σημαντικές προοπτικές εξέλιξης.

Τα οχήματα που χρησιμοποιούν κυψέλες καυσίμου έχουν βασικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με εκείνα των μηχανών εσωτερικής καύσης, καθώς έχουν υψηλότερη συνολική απόδοση, μηχανική απλότητα, λιγότερες δονήσεις, μειωμένο θόρυβο και απαιτούν λιγότερη συντήρηση. Σημειώνεται ότι το καύσιμο που εφαρμόζεται, κυρίως είναι το καθαρό υδρογόνο σε αέρια ή υγρή μορφή, αν και έχει εξεταστεί σοβαρά η περίπτωση τροφοδοσίας τους, έμμεσης ή άμεσης γύρω με μεθανόλη. Έτσι, όταν το σύστημα τροφοδοτείται με υδρογόνο δεν απελευθερώνονται ρυπογόνες ουσίες, ενώ όταν χρησιμοποιείται μεθανόλη, αιθανόλη ή κάποιος υδρογονάνθρακας οι εκπομπές είναι πολύ λιγότερες σε σχέση με εκείνες των μηχανών εσωτερικής καύσης.

Στη συνέχεια, αναφέρονται οι δραστηριότητες διαφόρων χωρών στον τομέα ανάπτυξης οχημάτων με κυψέλες καυσίμου και συγκεκριμένα των ιδιωτικών αυτοκινήτων και των λεωφορείων, που λαμβάνουν χώρα, παγκοσμίως, και ιδιαίτερα στην Ευρώπη, στις ΗΠΑ και στην Ιαπωνία.

Συγκεκριμένα, στη Γερμανία οι αυτοκινητοβιομηχανίες BMW, Daimler Chrysler και Volkswagen συνεργάζονται στενά με τις εταιρείες ARAL, Deutsche Shell και RWE, οι οποίες ασχολούνται, σοβαρά, με ενεργειακά ζητήματα. Σαν στόχο έχουν την ανάπτυξη μιας κοινής στρατηγικής για δύο έως τρία καύσιμα (φυσικό αέριο, υδρογόνο, μεθανόλη), αναπτύσσοντας μια παγκόσμια ενεργειακή υποδομή για τις μεταφορές.

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η προσπάθεια της Daimler Chrysler, με τα μοντέλα NECAR 3/4/5. Το NECAR 3 χρησιμοποιεί μεθανόλη και φτάνει την ταχύτητα των 120 km/h, ενώ το NECAR 4 κάνει χρήση καθαρού υδρογόνου και συνεπώς εκπέμπει μηδενικούς ρύπους. Στο NECAR 5 πραγματοποιείται εσωτερική αναμόρφωση της μεθανόλης ανεβάζοντας την ισχύ κατά 50%, μειώνοντας ταυτόχρονα το βάρος της μηχανής (Σχήμα 2.13).



Σχήμα 2.13 Το Necar 5 της DaimlerChrysler [26]

Η αυτοκινητοβιομηχανία Fiat Auto παρουσίασε το πρώτο μοντέλο ενεργειακών κυψελών, το Panda Hydrogen το οποίο βασίζεται σε μια υβριδική αρχιτεκτονική. Η μέγιστη ισχύς του είναι 40 kWh, ενώ η αυτονομία του μοντέλου είναι 220 χιλιόμετρα.

Στην Αγγλία η τεχνολογία των οχημάτων με κυψέλες καυσίμου εμφανίζει σημαντική ανάπτυξη, καθώς στους δρόμους του Λονδίνου κυκλοφορούν ήδη αρκετά ταξί.

Σε ότι αφορά στα λεωφορεία που χρησιμοποιούν ενεργειακές κυψέλες, την τελευταία δεκαετία κυκλοφόρησαν 31 πρωτότυπα. Επιπλέον, τη διάθεση 30 λεωφορείων, με καύσιμο το υδρογόνο, ετοιμάζει η DaimlerChrysler σε συνεργασία με τη Mercedes-Benz Citaro, τα οποία αναμένεται να κυκλοφορήσουν σε 10 ευρωπαϊκές πόλεις (Σχήμα 2.13). Τα συγκεκριμένα λεωφορεία αποτελούν το διάδοχο του Nebus, του πρώτου με τεχνολογία κυψελών καυσίμου που παρουσίασε η DaimlerChrysler το 1997.



Σχήμα 2.14 Το νέο λεωφορείο της DaimlerChrysler [26]

Στις ΗΠΑ, γίνονται σημαντικές προσπάθειες για την ανάπτυξη των οχημάτων με κυψέλες καυσίμου. Η αυτοκινητοβιομηχανία της Ford κατασκεύασε το μοντέλο Ford P2000, το οποίο χρησιμοποιεί ένα προηγμένο υβριδικό σύστημα προώθησης. Κάνει χρήση είτε μιας μηχανής εσωτερικής καύσης, είτε ενός συστήματος κελιού καυσίμου/μπαταρίας. Βασικό χαρακτηριστικό του μοντέλου είναι το περιορισμένο βάρος του, ενώ η επάρκεια καυσίμου πλησιάζει τα 60 μίλια το γαλόνι.

Στην Ιαπωνία, τα Υπουργεία Βιομηχανίας και Μεταφορών υποστηρίζουν, από κοινού, την πρωτοβουλία που αναπτύσσεται από τις εταιρείες Daimler Chrysler, Mazda, Nippon Mitsubishi Oil Co.

2.4.2 Κυψέλες Καυσίμου για Ακίνητες Εφαρμογές

Οι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούνται για παραγωγή θερμότητας και ενέργειας σε ακίνητες μονάδες διακρίνονται σε συστήματα μικρής και μεγάλης κλίμακας κατανάλωση ενέργειας. Στην πρώτη κατηγορία, όπου η παραγωγή ισχύος είναι της τάξης των kW, περιλαμβάνονται σπίτια, δημόσια κτίρια, νοσοκομεία, ενώ στη δεύτερη, που είναι της τάξης των MW, περιλαμβάνονται βιομηχανίες, μονάδες παραγωγής ισχύος. Η διάκριση αυτή πραγματοποιείται λόγω των διαφοροποιήσεων που παρατηρούνται σε τεχνικό και οικονομικό επίπεδο.

2.4.2.1 Κυψέλες Καυσίμου για Μικρής Κλίμακας Κατανάλωση Ενέργειας

Οι κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούνται για μικρής κλίμακας κατανάλωση ενέργειας είναι οι κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC), φωσφορικού οξέος (PAFC), και άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC). Τα PEMFC πλεονεκτούν έναντι των υπολοίπων λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας και του μικρού μεγέθους τους. Έχουν κύριο στόχο την επέκταση της διάρκειας ζωής τους, που

πρέπει να προσεγγίζει τις 40.000 ώρες πλήρους λειτουργίας. Εγκαταστάσεις PEMFC που εξετάστηκαν, μέχρι σήμερα, ήταν ικανές να λειτουργήσουν για μια μέγιστη περίοδο, περίπου, 5000 ωρών.

Τα κυριότερα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία των ηλεκτροχημικών συστημάτων μικρής κατανάλωσης, εκτός του υδρογόνου, είναι το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο, η βενζίνη και η μεθανόλη. Μια εγκατάσταση PEMFC με καύσιμο φυσικό αέριο είναι δυνατόν να αντικαταστήσει τα συμβατικά συστήματα που χρησιμοποιούνται για την παροχή ενέργειας σε κτίρια, όπως καυστήρες φυσικού αερίου ή πετρελαίου. Συγκεκριμένα, μία κυψέλη με αναμορφωτή υδρατμού που τροφοδοτείται με φυσικό αέριο παρουσιάζει συγκρίσιμες ή και μεγαλύτερες αποδόσεις ισχύος σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα, μεγίστων ενεργειακών απαιτήσεων.

Προκειμένου να εδραιωθούν και να γίνουν ανταγωνιστικές οι κυψέλες καυσίμου θα πρέπει να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή χρήση τους όσον αφορά στην εκμετάλλευση της συνολικής ενέργειας. Έτσι, η θερμότητα που παράγεται πρέπει να χρησιμοποιείται όλη τη διάρκεια του χρόνου ακόμη και τους θερινούς μήνες για την παροχή ζεστού νερού.

2.4.2.2 Κυψέλες Καυσίμου για Μεγάλης Κλίμακας Κατανάλωση Ενέργειας

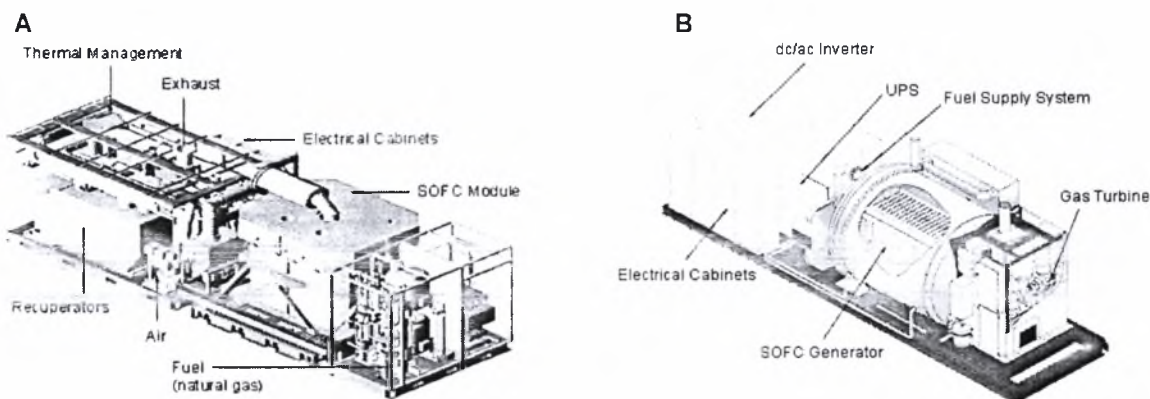
Στη βιομηχανία οι κυψέλες καυσίμου που είναι κατάλληλες για συνδυασμένη παραγωγή θερμότητας και ενέργειας, είναι οι κυψέλες στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) και των τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας και απόδοσής τους. Ο συγκεκριμένος τύπος εγκαταστάσεων είναι αναπτυσσόμενος, με αποτέλεσμα να υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα για τον τρόπο λειτουργίας τους. Η φάση έναρξης διαρκεί περίπου 10 έως 20 ώρες, γεγονός που σημαίνει ότι πρέπει να επιτευχθεί συνεχής λειτουργία για περισσότερες από 8000 ώρες ετησίως. Τα προβλήματα που δυσχεραίνουν την ανάπτυξή τους είναι οι υψηλές επενδύσεις για την μελέτη τους, ο μικρός αριθμός πειραματικών εγκαταστάσεων, οι μεγάλες διαστάσεις, καθώς και η περιορισμένες δυνατότητες για συνεχή λειτουργία.

Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται, κυρίως, για την τροφοδοσία των ηλεκτροχημικών συστημάτων μεγάλης κατανάλωσης είναι το φυσικό αέριο, τα αέρια σύνθεσης που παράγονται, είτε από ορυκτά (αέρια βιομηχανίας πλούσια σε υδρογόνο) είτε από ανανεώσιμες πηγές, ο άνθρακας και η μεθανόλη. Το φυσικό αέριο και τα αέρια καύσιμα που περιέχουν υδρογόνο ενδείκνυνται για τις συγκεκριμένες εγκαταστάσεις.

Ο συνδυασμός των ηλεκτροχημικών συστημάτων με τους αεροστροβίλους συνδυασμένης παραγωγής θα αποτελέσει, στο μέλλον ενδιαφέρουσα περίπτωση λόγω της υψηλής απόδοσης και των μειωμένων εκπεμπόμενων ρύπων.

Σχετικά με την εμπορευματοποίηση των ακίνητων συστημάτων παραγωγής ενέργειας, η εταιρεία Siemens-Westinghouse Power Corporation εγκατάστησε, στην Ολλανδία, μια δοκιμαστική διάταξη 100 kW, που λειτούργησε για περισσότερες από 16000 ώρες, συνολικά. Η ίδια εταιρεία σχεδιάζει δυο μεγάλες γραμμές παραγωγής για την υλοποίηση ενός συστήματος συμπαραγωγής 250 kW, υπό πίεση, συζευγμένο με ένα μικροστρόβιλο κι ενός υβριδικού συστήματος με αεριοστρόβιλο ισχύος 0.5 MW (Σχήμα 2.15), ενώ μελέτες σχεδιασμού και ανάπτυξης έχουν γίνει για μονάδες έως 300 MW.

Επίσης, ένα σημαντικό πρόγραμμα εγκατάστασης μικρών συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής και συμπαραγωγής με κυψέλες καυσίμου ξεκίνησε το 2002 σε εκατοντάδες κτίρια στη Γερμανία, την Ολλανδία, την Αυστρία και το Λουξεμβούργο. Μονάδες ισχύος 4,5 KWe και 9 KWth εγκαθίστανται σε συγκροτήματα κατοικιών και συνδέονται στο δίκτυο, παρέχοντας την περίσσεια ηλεκτρικού ρεύματος έναντι μιας προκαθορισμένης τιμής. Τα ίδια συστήματα χρησιμοποιούνται για θέρμανση χώρων και ζέσταμα νερού.



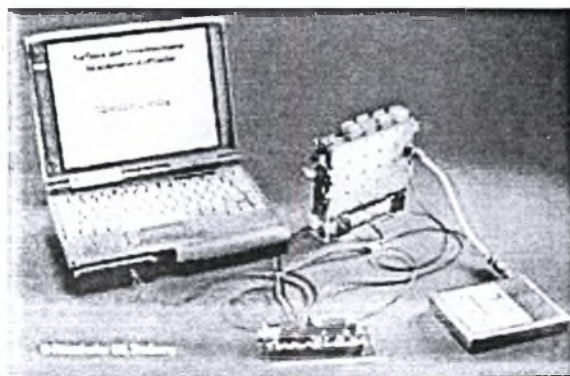
Σχήμα 2.15 Μονάδες κελίων καυσίμου ενός συστήματος συμπαραγωγής, 250 kW (A) και ενός υβριδικού συστήματος με αεριοστρόβιλο, 0.5 MW (B). [27]

2.4.3 Κυψέλες Καυσίμου για Φορητές Εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται αυξημένη η τάση ανάπτυξης μικρών φορητών ηλεκτρονικών συσκευών με ολοκληρωμένες ενεργειακές μονάδες, όπως είναι οι φορητοί υπολογιστές, τα σημειωματάρια, τα κινητά και ασύρματα τηλέφωνα, οι τηλεοράσεις και οι βιντεοκάμερες. Οι συσκευές αυτές στηρίζουν τη λειτουργία τους σε μπαταρίες ή συσσωρευτές.

Μια ενδιαφέρουσα προοπτική αποτελεί η εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου στις φορητές μονάδες. Η αύξηση του ανεξάρτητου χρόνου λειτουργίας, η εξοικονόμηση χώρου, καθώς και η λειτουργία σε χαμηλή θερμοκρασία (θερμοκρασία περιβάλλοντος) αποτελούν ενδεικτικά κάποια από τα πλεονεκτήματα των συστημάτων αυτών έναντι των συμβατικών.

Η ερευνητική δραστηριότητα που πραγματοποιείται σε διεθνές επίπεδο πάνω στη συγκεκριμένη τεχνολογία των φορητών συσκευών είναι ιδιαίτερα έντονη. Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής έχουν αναπτυχθεί διάφορες εταιρείες και ινστιτούτα πάνω σ' αυτό τον τομέα, οι οποίες συχνά υποστηρίζονται και από το Τμήμα Ενέργειας (Department of Energy, DOE). Συγκεκριμένα, η εταιρία κατασκευής μικροτσιπ STMicroelectronics ασχολείται με την παραγωγή μικροσκοπικών κυψελίδων καυσίμου, οι οποίες είναι δυνατόν να τοποθετηθούν σε συσκευή κινητού τηλεφώνου. Η κυψελίδα αυτή αποτελεί μια τρισδιάστατη κατασκευή που περιέχει χιλιάδες συγχωνευμένα μικρο-κανάλια, που μεγιστοποιούν την επιφάνεια επαφής μεταξύ των αερίων και των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, η Toshiba και άλλες εταιρείες σκοπεύουν να παρουσιάσουν υπολογιστές με κυψέλες καυσίμου εντός του 2004 (Σχήμα 2.16).



Σχήμα 2.16 Φορητός υπολογιστής με χρήση κυψέλης καυσίμου [28]

Οι κυψέλες καυσίμου που θεωρούνται καταλληλότερες για εφαρμογή σε φορητές ενεργειακές μονάδες είναι τα χαμηλής θερμοκρασίας και μικρής κατανάλωσης κελιά. Η επιλογή αυτή έγινε λόγω του περιορισμένου χώρου στις μικρές ηλεκτρονικές συσκευές και της ανάγκης για χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας (επίτευξη θερμοκρασίας περιβάλλοντος) για λόγους ασφάλειας. Έτσι, χρησιμοποιείται η κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC) καθώς και η κυψελίδα άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC), με την πρώτη να υπερτερεί λόγω της ευέλικτης δυνατότητας σχεδιασμού.

Το καύσιμο που ενδείκνυται, προς το παρόν, για την τροφοδότηση ενός mini PEMFC είναι το καθαρό υδρογόνο. Μπορούν, επίσης, να χρησιμοποιηθούν καύσιμα

που έχουν ως βασικό στοιχείο τον άνθρακα (H/C, αλκοόλες), εφόσον υποστούν κατάλληλη αναμόρφωση, μια διεργασία, προς το παρόν, πρακτικά αδύνατη.

Στα ηλεκτροχημικά συστήματα, ο αριθμός των κύκλων φόρτισης, σε αντίθεση με τα συμβατικά, είναι απεριόριστος, γεγονός που αυξάνει σημαντικά το χρόνο ζωής τους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ο μέγιστος αριθμός ενός συσσωρευτή ιόντων λιθίου είναι 300, ενώ αυτός ενός ηλεκτροχημικού συστήματος με μονάδα αποθήκευσης μεταλλικού υδριδίου είναι 1000. Υπολογίζεται, επίσης, ότι με ένα συγκρίσιμο αριθμό κύκλων φόρτισης, η ειδική αγοραστική τιμή μιας φορητής ηλεκτροχημικής μονάδας θα είναι τρεις φορές μικρότερη από την αντίστοιχη συμβατική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το κεφάλαιο αυτό αφιερώνεται στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell - PEMFC). Πραγματοποιείται αναλυτική παρουσίαση των βασικών χαρακτηριστικών τους, αναπτύσσοντας τις σχεδιαστικές και λειτουργικές παραμέτρους που τις περιγράφουν.

Συγκεκριμένα, αναφέρονται τα ανατομικά στοιχεία μια κυψελίδας τύπου PEM, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στον ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης, ο οποίος το διαφοροποιεί από τους υπόλοιπους τύπους. Επίσης, βασικό χαρακτηριστικό αποτελεί η ιδιαίτερα χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, που ευνοεί την εφαρμογή της σε κινητές και φορητές μονάδες παραγωγής ενέργειας. Ιδιαίτερη βαρύτητα, μετά την λεπτομερή ανάλυση που πραγματοποιείται σχετικά με τις αρχές και τους νόμους που διέπουν τη λειτουργία της, δίνεται στην τροφοδοσία του καυσίμου. Οι έρευνες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα, επικεντρώνονται στη χρήση μεθανόλης, ενώ ελάχιστες είναι οι αναφορές σχετικά με την βιοαιθανόλη. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η περίπτωση ηλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης όταν τροφοδοτείται απευθείας σε κυψελίδα τύπου PEM, διευρύνοντας, έτσι, το πεδίο των ανανεώσιμων καυσίμων.

3.2 ΓΕΝΙΚΑ

Η κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), η οποία ονομάζεται και κυψελίδα στερεού πολυμερούς (Solid Polymer Fuel Cell, SPFC), ανακαλύφθηκε, στις αρχές της δεκαετίας του 1960, από την εταιρεία General Electric στις Ηνωμένες Πολιτείες, για λογαριασμό της NASA, με σκοπό την επάνδρωση των πρώτων διαστημικών οχημάτων. Το πρώτο κελί PEM εφαρμόστηκε στο διαστημόπλοιο Gemini, με διάρκεια λειτουργίας μόλις 500 ώρες, αρκετές για τις πρώτες αποστολές (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1 Εφαρμογή της κυψελίδας PEMFC στις διαστημικές πτήσεις του Gemini [41]

Αξιόλογες προσπάθειες για την ανάπτυξη της πολυμερικής κυψέλης έγιναν στα τέλη της δεκαετίας του '80. Για το σκοπό αυτό, σημαντική ήταν η συμβολή διαφόρων εταιρειών, όπως η Ballard Power Station, στον Καναδά και η Alstom, οι οποίες, το 1997, ανέπτυξαν, συλλογικά, ένα σύστημα στατικού στοιχείου καυσίμου καθώς και η Los Alamos National Laboratory στις Ηνωμένες Πολιτείες. Η εξέλιξη της κυψέλης PEM συνεχίζεται με αμείωτους ρυθμούς, μέχρι σήμερα, και αναμένεται να συνεχιστεί, καθώς βρίσκεται στις πρώτες προτιμήσεις των Ηνωμένων Πολιτειών (προγράμματα της NASA) και πολλών άλλων χωρών.

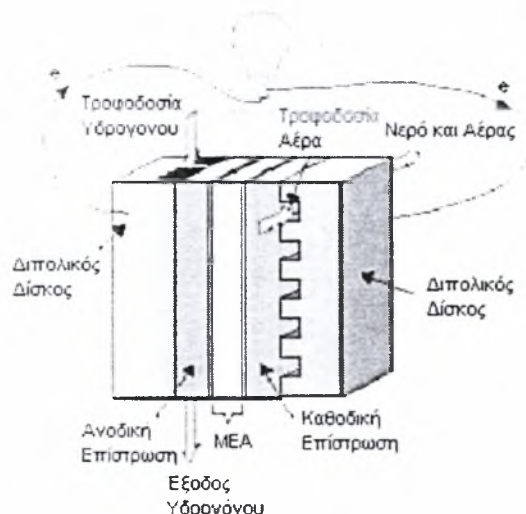
Με τη λειτουργία των PEMFC είναι δυνατό να επιτευχθούν σημαντικά υψηλότεροι βαθμοί ηλεκτρικής απόδοσης σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα παραγωγής ενέργειας. Οι διακεκριμένες ιδιότητες τους δεν περιορίζονται μόνο σε αυτόματους τομείς, καθώς θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και ως πηγές αποκέντρωσης σε σταθμούς ενέργειας.

Υποστηρίζεται, επίσης, ότι τα πολυμερικά στοιχεία υπερέχουν συγκριτικά με άλλα συστήματα παραγωγής ισχύος με βάση τις πιθανές εφαρμογές του. Τα πεδία εφαρμογών τους προσανατολίζονται προς τις κινητές μονάδες μετατροπής ενέργειας (αυτοκίνητα, λεωφορεία, πλοία), τις ακίνητες, μικρής ενεργειακής κατανάλωσης (οικιακά συστήματα, ηλεκτρονικός εξοπλισμός) και τα φορητά συστήματα (κινητά και ασύρματα τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές).

Τα PEMFC αποδίδουν μεγάλες ποσότητες ισχύος, σε σχετικά χαμηλό κόστος. Δεν απαιτούν ιδιαίτερα μεγάλο χώρο, καθώς έχουν μικρό όγκο και βάρος. Η πολυμερική μεμβράνη απλοποιεί τη διαδικασία της παραγωγής, μειώνει τη διάβρωση και εξασφαλίζει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής για το κελί και τη συστοιχία, η οποία ανέρχεται στις 100.000 ώρες λειτουργίας. Τα PEMFC, λόγω της φύσης των υλικών που χρησιμοποιούν λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου 80°C, επιτρέποντας γρήγορες εκκινήσεις και άμεση απόκριση σε αλλαγές, σύμφωνα με τις απαιτήσεις σε ισχύ. Η πίεση λειτουργίας τους εξαρτάται, κυρίως, από τη δυναμική της διάταξης. Έτσι, κυψέλες μικρής σχετικά ισχύος λειτουργούν σε κανονικές πιέσεις (1-2 bar), ενώ μεγαλύτερες, 10kW ή παραπάνω, λειτουργούν, συνήθως, σε υψηλότερες πιέσεις.

3.3 ΑΝΑΤΟΜΙΑ ΕΝΟΣ PEMFC

Η σύνθεση ενός τυπικού πολυμερικού ηλεκτροχημικού κελιού περιλαμβάνει μια μεμβράνη αγωγού πρωτονίων, η οποία βρίσκεται μεταξύ δύο πορωδών ηλεκτροδίων εμποτισμένων με καταλύτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. Η μεμβράνη, που αποτελεί τον ηλεκτρολύτη της διάταξης, είναι ένα στερεό, οργανικό πολυμερές, το οποίο επιτρέπει τη διέλευση θετικών ιόντων. Τα ηλεκτρόδια, η άνοδος και η κάθοδος αποτελούνται από ένα αγωγίμο καταλυτικό υλικό, κυρίως λευκόχρυσο ή κάποιο κράμα του, υποστηριζόμενο, συνήθως, από μια πορώδη μορφή άνθρακα.

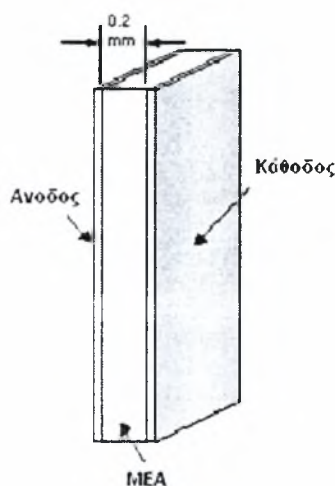


Σχήμα 3.2 Ανατομία ενός πολυμερικού ηλεκτροχημικού κελιού [2]

Η σύνθεση αυτή, άνοδος/ηλεκτρολύτης/κάθοδος, η οποία είναι ιδιαίτερα λεπτή και αποτελεί τον πυρήνα του κελιού, ονομάζεται ΜΕΑ (Membrane Electrode Assembly) (Σχήμα 3.3). Τα ΜΕΑ συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά συνιστώντας μια

συστοιχία, η οποία περικλείεται από τους διπολικούς δίσκους. Η βασική δομή τους, άσχετα με την κατασκευάστρια εταιρεία, είναι πανομοιότυπη και απαιτούν την ίδια προσοχή κατά τη χρήση.

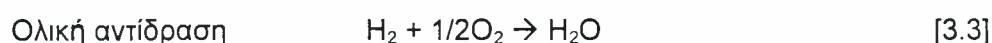
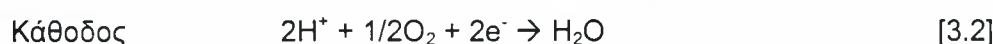
Τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης δομής είναι η στενή επαφή μεταξύ ηλεκτροδίων και πολυμερικού ηλεκτρολύτη και η μικρή ιοντική αντίσταση της μεμβράνης, με αποτέλεσμα τη διατήρηση υψηλών ρευμάτων και πυκνοτήτων ισχύος.



Σχήμα 3.3 Η σύνθεση μεμβράνη/ηλεκτρόδια ΜΕΑ (Membrane Electrode Assembly) [2]

3.4 ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑ ΕΝΟΣ PEMFC

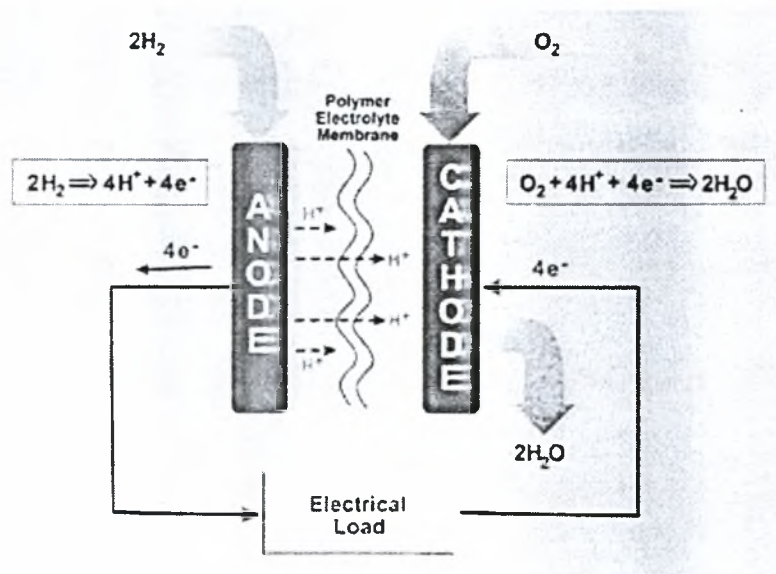
Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, ταυτόχρονα, σε ένα PEMFC περιλαμβάνουν δύο ημιαντιδράσεις, την αντίδραση οξειδωσης στην άνοδο και την αντίδραση αναγωγής στην κάθοδο. Συγκεκριμένα:



Οι δυο ημιαντιδράσεις συνθέτουν την ολική αντίδραση οξειδοαναγωγής στο κελί. Η πολυμερική μεμβράνη, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων επιτρέπει την διέλευση θετικά φορτισμένων ατόμων, ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει την κίνηση των ηλεκτρονίων.

Έτσι, στην περίπτωση τροφοδοσίας καθαρού υδρογόνου στην άνοδο, το αέριο καύσιμο κατά την οξείδωσή του παράγει ιόντα υδρογόνου (H^+), τα οποία διαχέονται διαμέσω της μεμβράνης στην κάθοδο και ηλεκτρόνια, που κινούνται διαμέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο. Κατά την αναγωγή, το οξυγόνο (O_2), από την τροφοδοσία του αέρα στην κάθοδο, αντιδρά με τα ιόντα H^+ και τα ηλεκτρόνια προς σχηματισμό νερού και θερμότητας (Σχήμα 3.4). Η παραπάνω διεργασία θα

πρέπει να διατηρηθεί σε όλη τη διάρκεια ζωής του PEMFC για να επιτευχθεί χημική και μηχανική σταθερότητα.



Σχήμα 3.4 Φυσιολογία ενός πολυμερικού ηλεκτροχημικού κελιού [45]

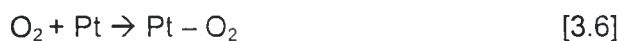
Θεωρώντας ότι ο ηλεκτρο-καταλύτης ανόδου και καθόδου είναι ο λευκόχρυσος (Pt), ο μηχανισμός της συνολικής ηλεκτροχημικής διεργασίας περιγράφεται, αναλυτικά, ως εξής: τα μόρια του υδρογόνου, αρχικά, έρχονται σε επαφή με τον καταλύτη και προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου:



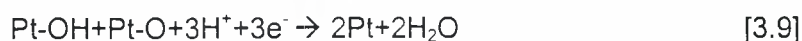
Στη συνέχεια, οι θέσεις του Pt απελευθερώνουν τα ιόντα H^+ και ηλεκτρόνια, όπως φαίνεται ακολούθως:



Τα ηλεκτρόνια, μέσω εξωτερικού κυκλώματος, καταλήγουν στην κάθοδο, ενώ τα πρωτόνια (H^+) κινούνται μέσω της μεμβράνης προς την κάθοδο. Εκεί, τα μόρια του οξυγόνου, αρχικά, έρχονται σε επαφή με τον καταλύτη και προσροφώνται στην επιφάνειά του, σχηματίζοντας ασθενείς δεσμούς, σύμφωνα με την αντίδραση :



Στη συνέχεια, η αναγωγή του οξυγόνου, στην κάθοδο περιλαμβάνει τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν ένα πιθανό μηχανισμό, κατά τον οποίο σχηματίζεται, τελικά, το νερό που αποτελεί το κύριο προϊόν της διεργασίας.

3.4.1 Ηλεκτρολύτης Πολυμερικής Μembrάνης

Η χρήση της πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής οργανικών ιόντων στις κυψελίδες καυσίμου ξεκίνησε από τον W. T. Grubbs, το 1959. Η βασική αρχή λειτουργίας της περιελάμβανε την εξασφάλιση της ιοντικής αγωγιμότητας του αερίου καυσίμου.

Αναλυτικότερα, ο ηλεκτρολύτης είναι μια ουσία, η οποία όταν διαλυθεί σε νερό, δίδεται σε θετικά και αρνητικά ιόντα, καθιστώντας το υδατικό διάλυμα ηλεκτρικά αγωγίμο. Στην κυψελίδα PEMFC, ο ηλεκτρολύτης είναι μια πολυμερική μεμβράνη, η σύνθεση της οποίας ποικίλει ανάλογα με τον κατασκευαστή. Ένας ιδιαίτερα γνωστός και καθιερωμένος τύπος είναι το Nafion[®], το οποίο παρασκευάστηκε από τον Du Pont στην δεκαετία του '60.

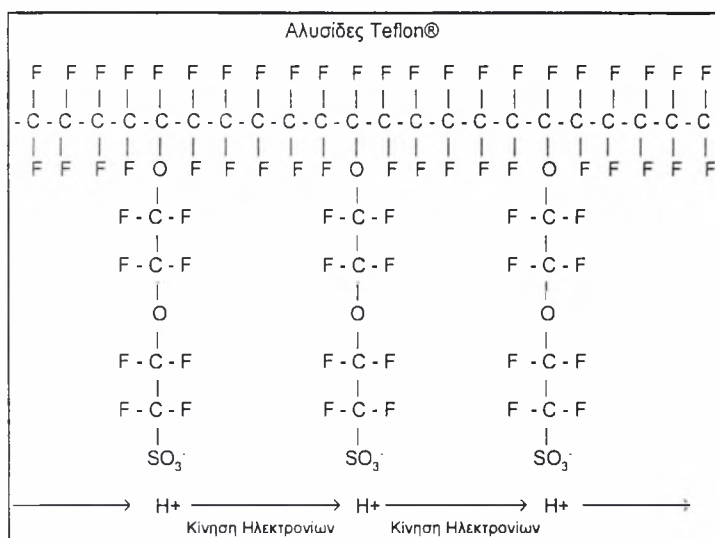
Οι αγωγίμες ιοντικές μεμβράνες χαρακτηρίζονται από χαμηλό κατασκευαστικό κόστος, ικανοποιητική απόδοση, μεγάλη σταθερότητα και εύκολη χρήση. Το πάχος τους ποικίλει από 50 έως 175 μm, ενώ το υλικό κατασκευής τους είναι πιο ανθεκτικό από το κοινό πλαστικό.

Η πολυμερική μεμβράνη εμφανίζει σημαντικά ποσοστά υγρασίας, καθώς απορροφά εύκολα το νερό. Εμποδίζει τη διέλευση των αρνητικών ιόντων, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει τη μετακίνηση των θετικών, μεταφέροντας θετικό φορτίο στην κάθοδο. Στην προκειμένη περίπτωση τα αρνητικά φορτία είναι τα ηλεκτρόνια, ενώ τα θετικά είναι τα ιόντα H⁺ ή πρωτόνια, απ' όπου προήλθε και η επωνυμία «μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων». Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι αν και αποτελούν καλούς αγωγούς ιόντων, οι μεμβράνες αυτές δεν άγουν τα ηλεκτρόνια, γεγονός που τις καθιστά ηλεκτρονιακούς μονωτές. Έτσι, με τη μετακίνηση των ιόντων από την άνοδο προς την κάθοδο, διαμέσω του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτρονίων, διαμέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος επιτυγχάνεται η ολοκλήρωση του κύκλου που οριοθετείται από το κελί, επιτρέποντας τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος.

Η δομή του ηλεκτρολύτη, η οποία παρατίθεται στο σχήμα 3.5 βασίζεται στο απλό, τεχνητό πολυμερές του αιθυλενίου. Το πολυμερές αυτό μετασχηματίζεται, αντικαθιστώντας το υδρογόνο (H) του αιθυλενίου (C₂H₄) με φθόριο (F), με μια διαδικασία που καλείται φθοριοποίηση, λαμβάνοντας το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), που αποτελεί το «στήριγμα» της μεμβράνης. Το υλικό αυτό, που είναι γνωστό και ως Teflon, αποτέλεσε σημαντική ανακάλυψη για την εξέλιξη των κελιών

καυσίμου, καθώς ο ισχυρός δεσμός μεταξύ φθορίου και άνθρακα το καθιστά ιδιαίτερα ανθεκτικό και σταθερό σε κάθε χημική προσβολή. Επίσης, είναι ισχυρά υδροφοβικό, γι' αυτό χρησιμοποιείται και στα ηλεκτρόδια του κελιού, για να απομακρύνει το παραγόμενο νερό και να αποφεύγεται η υπερχειλίση.

Ωστόσο, για την παρασκευή του τελικού ηλεκτρολυτικού πολυμερούς απαιτείται ένα ακόμη στάδιο, που καλείται σουλφούρωση. Ενδιάμεσα του PTFE προστίθεται ένα τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας και στο τέλος αυτής προσαρμόζεται το οξύ H_2SO_3 . Οι μέθοδοι δημιουργίας και πρόσθεσης των τμημάτων της αλυσίδας ποικίλουν. Η διαδικασία της σουλφούρωσης σύνθετων μορίων αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική στις χημικές διεργασίες, καθώς χρησιμοποιείται, για παράδειγμα, στην παρασκευή απορρυπαντικών.



Σχήμα 3.5 Αλυσίδες Teflon [4]

Η προσθήκη του οξέος H_2SO_3 πραγματοποιείται με ιοντικό δεσμό, οπότε το τελικό τμήμα της αλυσίδας είναι το ιόν SO_3^- , με το οποίο συνδέεται μόνιμα, χωρίς, όμως, δυνατότητα κίνησης. Η τελική δομή του πολυμερούς καλείται ιονομερές. Το αποτέλεσμα της παρουσίας των ιόντων SO_3^- και H^+ είναι η ύπαρξη αμοιβαίας έλξης μεταξύ κατιόντος και ανιόντος κάθε μορίου. Έτσι, τα μόρια της αλυσίδας έχουν την τάση να συσσωματώνονται, με αποτέλεσμα η συνολική δομή του πολυμερούς να αποτελεί ένα ενιαίο σύμπλεγμα.

Από τις βασικές ιδιότητες του H_2SO_3 είναι οι έντονα υδρόφιλες τάσεις του, καθώς προσελκύει σημαντικές ποσότητες νερού. Σχηματίζονται υδρόφιλες περιοχές, μέσα σε ένα γενικώς υδρόφοβο υλικό, γεγονός που δημιουργεί ιδιαίτερα ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Οι περιοχές αυτές γύρω από τα συμπλέγματα των θειικών τμημάτων της αλυσίδας, είναι δυνατόν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες νερού, αυξάνοντας την υγρασία του ηλεκτρολύτη πάνω από 50%. Μέσα στις ένυδρες

περιοχές, τα ιόντα H^+ έλκονται ασθενώς από τα ιόντα SO_3^- , με αποτέλεσμα τη σχετική μετακίνησή τους μέσα στη μεμβράνη. Ο ηλεκτρολύτης, λοιπόν, εμφανίζει φάσεις αραιωμένου οξέος μέσα σε μια ισχυρά υδροφοβική δομή. Τα H^+ , εφόσον οι ένυδρες περιοχές έχουν μεγάλη έκταση, κινούνται διαμέσω της μακριάς μοριακής δομής, καθιστώντας την πολυμερική μεμβράνη ιδανικό αγωγό πρωτονίων.

Η λειτουργία των στοιχείων καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη περιορίζεται σε θερμοκρασίες, όπου το νερό παραμένει στην υγρή φάση (συνήθης θερμοκρασία λειτουργίας $80^\circ C$). Η παρουσία νερού στη μεμβράνη επιτρέπει, όπως έχει αναφερθεί, στα ιόντα υδρογόνου να μεταφέρουν τα φορτία διαμέσου αυτής. Η λειτουργία των στοιχείων σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $100^\circ C$ είναι εφικτή μόνο σε συνθήκες υψηλότερων πιέσεων, ώστε το νερό να παραμένει σε υγρή φάση, γεγονός, όμως, που περιορίζει το χρόνο ζωής του συστήματος.

Καθώς η περιεχόμενη υγρασία του ηλεκτρολύτη μειώνεται, διαπιστώνεται γραμμική πτώση στην τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας. Ένας καλά ένυδρος ηλεκτρολύτης θα πρέπει να διαθέτει περίπου είκοσι μόρια νερού για κάθε τμήμα αλυσίδας SO_3^- , εμφανίζοντας μια αγωγιμότητα που αγγίζει το $0,1 S/cm$.

Ένα άλλο βασικό χαρακτηριστικό της πολυμερικής μεμβράνης είναι ότι αποτελεί άριστο και αποτελεσματικό διαχωριστή αερίων. Είναι δυνατόν να διατηρήσει το καύσιμο (υδρογόνο) ξεχωριστά από το οξειδωτικό μέσο (αέρας), στοιχείο βασικό που επιδρά στην απόδοση λειτουργίας της κυψελίδας. Επίσης, οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες είναι υλικά τα οποία χαρακτηρίζονται από χημική και μηχανική αντοχή, γι' αυτό και μπορούν να παρασκευαστούν σε μορφή φιλμ, πάχους μικρότερο των $50 \mu m$.

Η χρήση των μεμβρανών, των οποίων η σύνθεση βασίζεται σε φθοροποιημένα συστατικά τύπου Teflon, εκπληρώνει τις απαιτήσεις σταθερότητας, αλλά λόγω του υψηλού κόστους και της σχετικά δύσκολης χρήσης τους, γίνεται μια προσπάθεια εφαρμογής εναλλακτικών υλικών. Για το σκοπό αυτό η εταιρεία Hoechst AG μαζί με την Fraunhofer ISE ανέπτυξαν υψηλή παραγωγή εναλλακτικών μεμβρανών, σε προσιτές τιμές και με βελτιωμένα τεχνικά χαρακτηριστικά. Επιπλέον, εφόσον απαιτείται υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα, η οποία διασφαλίζεται σε συνθήκες σχετικής υγρασίας, η θερμοκρασία λειτουργίας δεν θα πρέπει να ξεπερνά τους $100^\circ C$. Γι' αυτό, γίνονται προσπάθειες ανάπτυξης ενός υλικού που θα είναι αρκετά υδρόφιλο και παράλληλα θα έχει υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $150^\circ C$. Πρόσφατα, μάλιστα, έχει ερευνηθεί η χρήση ζεολιθικών υλικών σε ρόλο μεμβρανών για το διαχωρισμό αερίων και σε ρόλο ηλεκτρολυτών σε

κυψέλες καυσίμου, εξαιτίας της υψηλής χημικής και θερμικής σταθερότητας που παρουσιάζουν.

3.4.1.1 Διαχείριση Υγρασίας

Μια βασική απαίτηση των στοιχείων πολυμερικής μεμβράνης είναι η διατήρηση υψηλού περιεχομένου νερού στον ηλεκτρολύτη. Η πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι ευθέως ανάλογη με την περιεχόμενη υγρασία, καθώς διασφαλίζεται υψηλή αγωγιμότητα στον ηλεκτρολύτη όταν η μεμβράνη είναι πλήρως κορεσμένη. Η διατήρηση της υγρασίας στα επιθυμητά επίπεδα επιφέρει χαμηλή αντίσταση στη ροή του ρεύματος, αυξάνοντας τη συνολική απόδοση του κελιού.

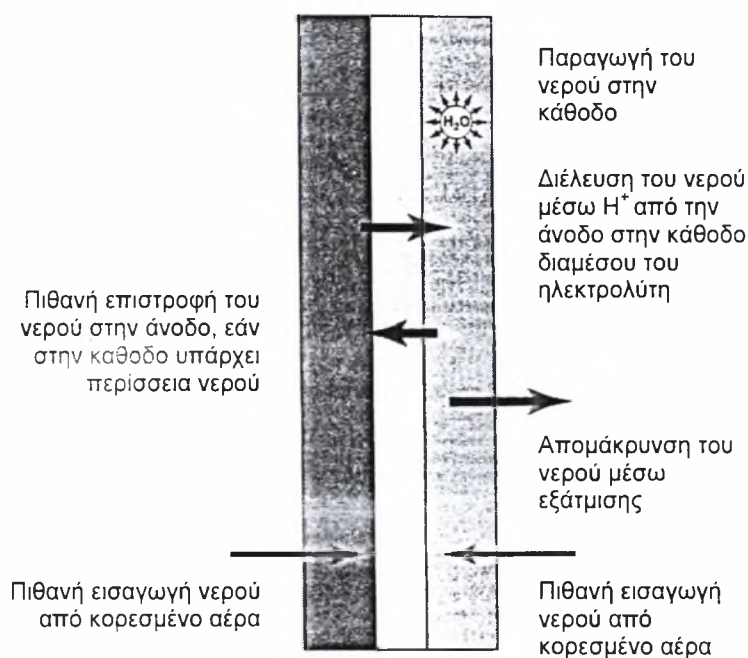
Το ποσοστό υγρασίας καθορίζεται από το ισοζύγιο μάζας του νερού που, όπως έχει ήδη αναφερθεί, σχηματίζεται στην κάθοδο του κελιού. Στην περίπτωση της τροφοδοσίας αέρα και σε ιδανικές συνθήκες, κατά τη διέλευσή του διαμέσω του PEMFC, εκτός από τη παροχή της απαιτούμενης ποσότητας οξυγόνου, εξασφαλίζεται και η απομάκρυνση κάθε περίσσειας νερού, διατηρώντας το ισοζύγιο. Επίσης, λόγω του λεπτού πάχους της μεμβράνης, το νερό μεταφέρεται εύκολα από την κάθοδο προς την άνοδο, επιτυγχάνοντας μια ιδανική κατάσταση υγρασίας, η οποία απαιτεί καλό μηχανικό σχεδιασμό του κελιού που να επιτρέπει την εύκολη διέλευση. Σημειώνεται, ότι η μεταφορά του είναι συνάρτηση της ροής του ρεύματος, των χαρακτηριστικών της πολυμερικής μεμβράνης και των ηλεκτροδίων.

Σημαντικός παράγοντας που επιδρά δυσμενώς, συνήθως, στη διέλευση του νερού είναι η κατακράτηση υγρασίας, η οποία καλείται *ηλεκτρο-οσμωτική παρεμπόδιση* και αναφέρεται στο ποσό του νερού που αποσπάται κατά τη διαδικασία της όσμωσης με κάθε πρωτόνιο. Συγκεκριμένα, κατά τη λειτουργία του PEMFC, τα ιόντα H^+ κινούμενα από την άνοδο προς την κάθοδο παρασύρουν μόρια νερού. Τυπικά, με κάθε πρωτόνιο παρασύρονται από ένα έως πέντε μόρια νερού, λαμβάνοντας ένυδρα πρωτόνια $H(H_2O)_n^+$. Αυτό σημαίνει ότι, ειδικά, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, η ανοδική πλευρά του ηλεκτρολύτη μπορεί να αφυγρανθεί, ακόμη κι αν η κάθοδος είναι ιδιαίτερα ένυδρη.

Από την άλλη, όταν η ποσότητα του νερού υπερβαίνει ένα συγκεκριμένο όριο, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί διάλυση των αέριων αντιδρώντων καθώς και υπερχειλίση των ηλεκτροδίων, προκαλώντας σημαντικά προβλήματα, κατά τη διέλευση των αέριων διαμέσω του κελιού, όπως είναι η φραγή των πόρων των ηλεκτροδίων.

Επιπλέον, η αφυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την προσκόλλησή της στο ηλεκτρόδιο. Η πλήρης, όμως, επαφή μεταξύ μεμβράνης και ηλεκτροδίων δεν επιτρέπει την ύπαρξη αγωγίμου συνδετικού μέσου. Μια κοινότυπη διαδικασία αντιμετώπισης του προβλήματος είναι η ύγρανση του αέρα ή του υδρογόνου ή και των δύο, αν και προστίθεται στη διεργασία ένα επιπλέον παραπροϊόν.

Τα στάδια κίνησης του νερού, τα οποία φαίνονται στο σχήμα 3.6, είναι προβλέψιμα και ελεγχόμενα. Συγκεκριμένα, η παραγωγή και μετακίνηση του νερού αποτελούν διεργασίες ευθέως ανάλογες με τη ροή του ρεύματος, ενώ η εξάτμισή του μπορεί εύκολα να μελετηθεί. Επίσης, η διέλευσή του από την κάθοδο προς την άνοδο εξαρτάται από το πάχος της μεμβράνης και τη σχετική υγρασία της κάθε πλευράς. Σημειώνεται, ακόμη, ότι η διαδικασία ύγρανσης των αέριων αντιδρώντων αποτελεί ελεγχόμενη διεργασία.



Σχήμα 3.6 Τα στάδια κίνησης του νερού [1]

Η διαχείριση της περιεχόμενης υγρασίας είναι δυνατόν να επιτευχθεί θεωρητικά με τη ρύθμιση συγκεκριμένων παραμέτρων λειτουργίας. Έτσι, αύξηση της υγρασίας πραγματοποιείται, ελαττώνοντας τη θερμοκρασία, μειώνοντας τη ροή των αέριων αντιδρώντων ή αυξάνοντας την πίεση. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες κάτω των 60°C και με κατάλληλη ροή αέριων επιτυγχάνονται ιδανικές συνθήκες. Από την άλλη, σε υψηλότερες θερμοκρασίες λαμβάνονται καλύτερες αποδόσεις, κυρίως, λόγω μείωσης της καθοδικής υπέρτασης, εμφανίζονται, όμως, σημαντικά προβλήματα από

την ελάττωση της ποσότητας του νερού. Παράλληλα, συνθήκες ιδανικές υγρασίας εμφανίζονται, ρυθμίζοντας κατάλληλα τη στοιχειομετρία του αέρα.

Ένας άλλος τρόπος, ιδιαίτερα ελκυστικός είναι η λήψη της απαιτούμενης ποσότητας του νερού από το εξερχόμενο αέριο, με σκοπό την ενυδάτωση του εισερχόμενου αέρα. Η διεργασία αυτή απαιτεί επιπλέον εξοπλισμό, όγκο και κόστος, στοιχεία, όμως, που αντισταθμίζονται από την αύξηση της συνολικής απόδοσης της κυψέλης. Άλλες τεχνικές που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν είναι η στένωση των ηλεκτροδίων, καθώς και η αύξηση του πάχους του στρώματος διάχυσης αερίου.

Στο σημείο αυτό αναφέρεται μια μέθοδος που εφαρμόζεται, συχνά, για τη ρύθμιση της περιεχόμενης υγρασίας στο PEMFC. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη χρησιμοποίηση ενός ειδικού πλέγματος, το οποίο συνδέεται με τη μεμβράνη μέσω τριχοειδών μηχανισμών για την διέλευση του νερού διαμέσω του κελιού. Τέλος, η κατασκευάστρια εταιρεία Ballard Power System στον Καναδά, έχει να επιδείξει αξιόλογη δουλειά, με ολοκληρωμένα σχέδια συστοιχιών και αυτοματοποιημένα συστήματα.

3.4.2 Ηλεκτρόδια

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη καυσίμου, περιλαμβάνουν δύο ξεχωριστές ημι-αντιδράσεις, μία οξειδωσης στην άνοδο και μία αναγωγής στην κάθοδο. Οι ημι-αντιδράσεις αυτές, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας του PEMFC, πραγματοποιούνται με ιδιαίτερα αργούς ρυθμούς, η αύξηση των οποίων επιτυγχάνεται με τη χρήση καταλυτών. Αναφέρεται ότι η απόδοση του κελιού περιορίζεται από τον ιδιαίτερα αργό ρυθμό της ημι-αντίδρασης αναγωγής, ο οποίος είναι εκατό φορές πιο αργός από το ρυθμό της οξειδωσης του καυσίμου.

Οι ηλεκτρο-καταλύτες άνοδου και της καθόδου, οι οποίοι παίζουν καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία των κελιών καυσίμου, θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και αυξημένη θερμική και μηχανική σταθερότητα στις συνθήκες λειτουργίας του στοιχείου. Επιπλέον, απαιτείται υψηλή καταλυτική ενεργότητα για τις αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής που πραγματοποιούνται στην επιφάνειά τους. Η σωστή επιλογή του καταλύτη διευκολύνει τη πραγματοποίηση των αντιδράσεων ηλεκτρονίωσης και αποηλεκτρονίωσης των ιόντων.

Μεταξύ των υλικών που έχουν, μέχρι σήμερα, χρησιμοποιηθεί σε ρόλο ηλεκτροδίων, είναι τα ευγενή μέταλλα τα οποία διακρίνονται για την υψηλή αγωγιμότητα και την καταλυτική ενεργότητα. Εμφανίζουν, όμως, αρκετά μειονεκτήματα, μεταξύ των οποίων σημαντικότερο είναι το εξαιρετικά υψηλό κόστος.

Θα πρέπει, ωστόσο, να αναφερθεί ότι στις κυψελίδες καυσίμου που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (SOFC, MCFC) υπάρχει η δυνατότητα χρησιμοποίησης φθηνότερων υλικών, αφού η καταλυτική ενεργότητα αυξάνεται με τη θερμοκρασία.

Μετά από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν, βρέθηκε ότι, ο λευκόχρυσος (Pt) είναι κατάλληλος ηλεκτρο-καταλύτης για την άνοδο και την κάθοδο, εφόσον αποτελεί υλικό υψηλής δραστηριότητας και σταθερότητας, ειδικά σε όξινο περιβάλλον [5]. Κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης του PEMFC, ο καταλύτης αυτός χρησιμοποιούνταν με μια αναλογία, αρκετά μεγάλη, 28 mg/cm² λευκόχρυσου, η οποία οδήγησε στην άποψη, που επικρατεί ακόμα και σήμερα, ότι ο λευκόχρυσος είναι ο κύριος παράγοντας του συνολικού κόστους του PEMFC. Αργότερα, κατά τη εφαρμογή των ηλεκτροχημικών στοιχείων στα διαστημικά προγράμματα της NASA, η αναλογία αυτή μειώθηκε στα 4 mg/cm², ενώ τα τελευταία χρόνια η χρήση του λευκόχρυσου περιορίζεται στα 1-2 mg/cm² καταλύτη με ταυτόχρονη αύξηση της ισχύος.

Ο ηλεκτρο-καταλύτης Pt είναι ιδιαίτερα ενεργός στη δημιουργία ενδιάμεσων δεσμών με άτομα υδρογόνου και οξυγόνου, αλλά και στη διάσπαση των δεσμών αυτών για τη δημιουργία του τελικού προϊόντος. Οι ημι-αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε ηλεκτρόδιο εμφανίζουν αυξημένους ρυθμούς όταν πραγματοποιούνται πάνω στην καταλυτική επιφάνεια του λευκόχρυσου.

Για παράδειγμα, η ημιαντίδραση που πραγματοποιείται στην άνοδο, απαιτεί την ύπαρξη καταλυτικά ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του Pt, για τη δέσμευση των ατόμων H, σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη συνέχεια, οι θέσεις του λευκόχρυσου απελευθερώνουν τα άτομα H με μορφή H⁺ και e⁻:



Για την πραγματοποίηση του παραπάνω μηχανισμού, οι δεσμοί των ατόμων H με τις ενεργές θέσεις του καταλύτη θα πρέπει να έχουν τη βέλτιστη ισχύ. Ο λευκόχρυσος, εφόσον ικανοποιεί αυτή τη συνθήκη, αποτελεί ιδανικότερο καταλύτη για την εφαρμογή του στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Παρόμοιες ιδιότητες παρουσιάζουν και τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας των ευγενών μετάλλων, τα οποία χρησιμοποιούνται, επίσης, σε ρόλο ηλεκτροδίων.

Η βασική δομή των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου είναι παρόμοια σε όλους τους διαφορετικούς σχεδιασμούς του PEMFC, εμφανίζοντας κάποιες μόνο παραλλαγές.

Το πάχος της καταλυτικής επίστρωσης εξαρτάται από την ποσότητα του λευκόχρυσου που εφαρμόζεται σε κάθε ηλεκτρόδιο. Έτσι, για επιστρώσεις που περιέχουν 0.15 mgPt/cm^2 το πάχος είναι, περίπου 10 μm . Σημειώνεται ότι ένα MEA με συνολικό πάχος 200 μm μπορεί να παράγει πάνω από 0.5 A ρεύματος για κάθε cm^2 του MEA, όταν η τάση μεταξύ καθόδου και ανόδου είναι 0.7 V.

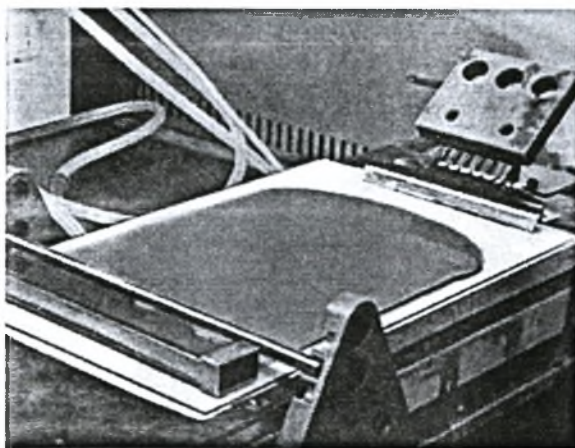
3.4.2.1 Παρασκευή Ηλεκτροδίων

Όσον αφορά στην παρασκευή των ηλεκτροδίων, οι ερευνητικές προσπάθειες στρέφονται στην κατασκευή καταλυτικού επιστρώματος με τρόπο που να μεγιστοποιείται η ενεργή του επιφάνεια. Ο καταλύτης τεμαχίζεται σε πολύ μικρά σωματίδια και εναποτίθεται πάνω στην επιφάνεια μεγαλύτερων σωματιδίων, τα οποία είναι καλά διαχωρισμένοι κόκκοι άνθρακα. Ευρέως διαδεδομένη είναι η σκόνη με βάση τον άνθρακα, XC72 (Cabot). Η επίστρωση των σωματιδίων του λευκόχρυσου γίνεται έτσι ώστε ένα μεγάλο τμήμα της επιφάνειάς τους να είναι σε επαφή με τα αντιδρώντα.

Για το επόμενο στάδιο υπάρχουν δύο εναλλακτικές πορείες που ακολουθούνται, με παρόμοιο τελικό αποτέλεσμα. Στην πρώτη μέθοδο, των χωριστών ηλεκτροδίων, ο καταλύτης υποστηριζόμενος από άνθρακα παρασκευάζεται με μια ειδική τεχνική, στην οποία χρησιμοποιείται και ένα πορώδες, αγωγίμο υλικό, όπως ύφασμα ή φύλλο άνθρακα. Το υλικό αυτό έχει την ιδιότητα να διαχέει το αέριο πάνω στον καταλύτη, γι' αυτό, συχνά, καλείται στρώμα διάχυσης αερίου. Επίσης, είναι δυνατόν να προστεθεί πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), το οποίο είναι υδρόφοβο υλικό, οπότε απομακρύνει το παραγόμενο νερό, από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μέσω εξάτμισης. Αναλυτικότερα, η πορεία που ακολουθείται περιλαμβάνει την παρακάτω διαδικασία. Αρχικά η μεμβράνη για να καθαριστεί, βυθίζεται σε θερμό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και σε θερμό θειικό οξύ, με σκοπό να εξασφαλιστεί όσο το δυνατόν καλύτερη πρωτονίωση των θειικών ενώσεων. Έπειτα, ξεπλένεται με βραστό απιονισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος οξέος και στη συνέχεια προσαρμόζεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η σύνθεση αυτή θερμαίνεται στους 140°C και σε υψηλή πίεση για λίγα λεπτά, οπότε λαμβάνεται η τελική μορφή της, άνοδος-ηλεκτρολύτης-κάθodos, η οποία είναι ιδιαίτερα λεπτή και αποτελεί το MEA (Membrane Electrode Assembly).

Η εναλλακτική μέθοδος περιλαμβάνει την απευθείας παρασκευή του ηλεκτροδίου πάνω στον καταλύτη. Η εναπόθεση του λευκόχρυσου πάνω στην επιφάνεια των κόκκων άνθρακα πραγματοποιείται πάνω στον ηλεκτρολύτη. Ο καταλύτης

τοποθετείται στη μεμβράνη με την τεχνική της κυλίνδρισης, με ψεκασμό ή με μια διαδικασία τύπωσης ή βαφής. Συγκεκριμένα, κατά την τελευταία τεχνική, το καταλυτικό υλικό, το οποίο υφίσταται ειδική κατεργασία, επιστρώνεται με διαδικασία τύπωσης, απευθείας, στη στερεή, ξηρή επιφάνεια της μεμβράνης (Σχήμα 3.7). Σημειώνεται ότι η κατεργασία του καταλύτη περιλαμβάνει την ανάμιξή του με το υδρόφοβο υλικό PTFE διαλυμένο σε αλκοόλη. Η υγρή καταλυτική επίστρωση και η μεμβράνη θερμαίνονται μέχρις ότου επιτευχθούν οι ιδανικές συνθήκες ξήρανσης. Στη συνέχεια, η παραπάνω διεργασία τύπωσης επαναλαμβάνεται και για την άλλη όψη της μεμβράνης, έτσι ώστε ο καταλύτης να επικαλύψει τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη. Έπειτα, η σύνθεση αυτή εμβαπτίζεται σε ελαφρώς θερμό διάλυμα αραιωμένου οξέος, για να διασφαλιστεί η κατάλληλη υγρασία για τη λειτουργία της κυψέλης. Το τελικό στάδιο περιλαμβάνει μία καλή έκπλυση με απεσταγμένο νερό, ολοκληρώνοντας την διαδικασία παρασκευής του MEA.



Σχήμα 3.7 Μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων με διαδικασία τύπωσης [43]

Όπως και στη μέθοδο των χωριστών ηλεκτροδίων, η παρασκευή του καταλύτη πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας ένα στρώμα διάχυσης αερίου, το οποίο είναι, συνήθως ύφασμα ή φύλλο άνθρακα, πάχους 0,2-0,5 mm. Η πορώδης φύση του υλικού, εξασφαλίζει την αποτελεσματική διάχυση των αέριων αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια του κελιού. Επιπλέον, η επίστρωση άνθρακα δημιουργεί ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ καταλύτη και διπολικού δίσκου ή άλλου συλλέκτη, σχηματίζοντας ένα προστατευτικό στρώμα πάνω από τα ηλεκτρόδια. Η επιλογή του υλικού πραγματοποιείται ώστε να επιτρέπει τη διέλευση κατάλληλου ποσού υδρατμών διαμέσου του MEA διατηρώντας τη μεμβράνη ενυδατωμένη. Επίσης, ο άνθρακας επιτρέπει την απομάκρυνση του νερού που παράγεται στην κάθοδο αποφεύγοντας την υπερχειλίση του κελιού.

Ένα ζήτημα που θα πρέπει να αναπτυχθεί είναι η επιλογή του στρώματος διάχυσης αερίου. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, το στρώμα αυτό είναι φύλλο,

ή ύφασμα άνθρακα. Το φύλλο άνθρακα (ELAT, TORAY και CARBEL είναι οι πιο διαδεδομένες εταιρείες) επιλέγεται, όταν απαιτείται η κατασκευή κελιού πολύ λεπτού πάχους και σε σύνθετους σχεδιασμούς. Αντίθετα, τα υφάσματα άνθρακα έχουν μεγαλύτερο πάχος, με αποτέλεσμα να απορροφούν μεγαλύτερες ποσότητες νερού. Σημειώνεται ότι απλοποιούν τη μηχανική λειτουργία της κύριας διάταξης, ενώ έχουν την ικανότητα να εξομαλύνουν δομικές ατέλειες που εμφανίζονται σε αυτήν και στο διπολικό δίσκο. Θα μπορούσαν, ακόμη να προσαρμοστούν και στα κανάλια διάχυσης αερίου των δίσκων, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό σε ρηχούς σχεδιασμούς. Στην περίπτωση πολύ χαμηλής ισχύος και μικρών διαστάσεων PEMFC είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν υλικά μεγαλύτερου πάχους.

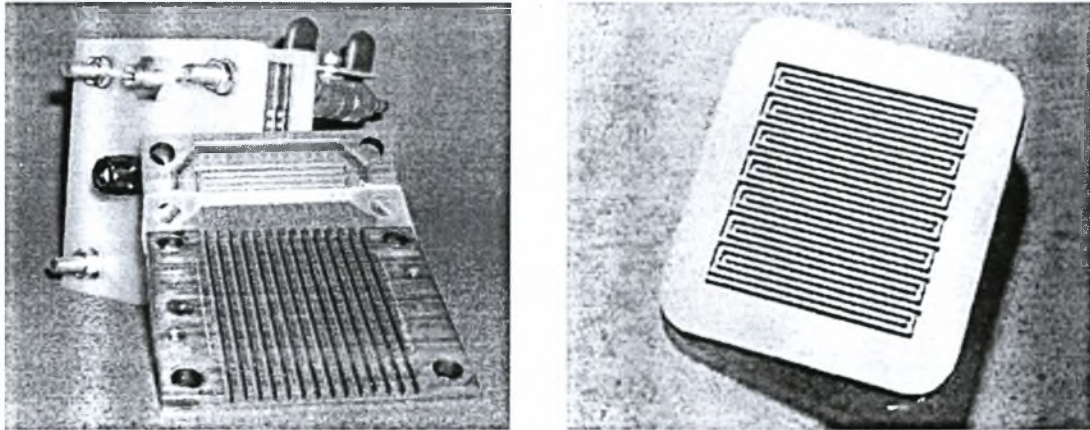
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθούν οι ιδιαίτερα σημαντικές προσπάθειες, που γίνονται τα τελευταία χρόνια, για την ανεύρεση νέων καταλυτών, εκτός του λευκόχρυσου, για την περαιτέρω βελτίωση της ενεργότητας και σταθερότητας των ηλεκτροδίων και συνεπώς την αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου. Οι έρευνες στρέφονται στην παρασκευή καταλυτικών κραμάτων με την προσθήκη ενός ή δύο μετάλλων στο υλικό του λευκόχρυσου.

Διαπιστώθηκε ότι αρκετά μέταλλα είναι ικανά να αυξήσουν τη δραστηριότητα του λευκόχρυσου ειδικά στην περίπτωση τροφοδοσίας της κυψελίδας με υγρά καύσιμα, όπως είναι οι αλκοόλες. Μεταξύ των στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν, μέχρι σήμερα, το ρουθίνιο (Ru) θεωρείται από τα πλέον κατάλληλα για την εφαρμογή του σε στοιχείο καυσίμου με τροφοδοσία μεθανόλης ή αερίου σύνθεσης [6]. Επίσης, το βολφράμιο (W), αποτελεί αξιόλογο συστατικό προσθήκης, καθώς συμβάλλει στη βελτίωση της αλκοολικής ηλεκτρο-οξειδωσης [7]. Διαπιστώθηκε, ακόμη, ότι το καταλυτικό κράμα Pt-Pd αυξάνει αρκετά την οξειδωση της αιθανόλης παρουσία βασικού ηλεκτρολύτη, ενώ κάποιες έρευνες έχουν γίνει και για τον κασσίτερο, οι οποίες έδωσαν θετικά αποτελέσματα και αποτέλεσαν έναυσμα για την περαιτέρω εξέτασή του στα πλαίσια της παρούσας εργασίας [8,9].

3.4.3 Διατάξεις Διασύνδεσης

Οι διατάξεις διασύνδεσης ενός απλού ηλεκτροχημικού στοιχείου αποτελούν το τελικό τμήμα του, καθώς περιλαμβάνουν τη σύνθεση μεμβράνη/ηλεκτρόδια, ΜΕΑ (Σχήμα 3.8). Οι διατάξεις αυτές καλούνται διπολικοί δίσκοι (bipolar plates) και προσαρμόζονται εκατέρωθεν των ηλεκτροδίων. Η σχεδιάσή τους προσανατολίζεται στη μεγιστοποίηση της ηλεκτρικής ισχύος που λαμβάνεται από την κυψελίδα. Η σπουδαιότητα των δίσκων αυτών έγκειται στο γεγονός ότι τα ΜΕΑ λόγω του ιδιαίτερα

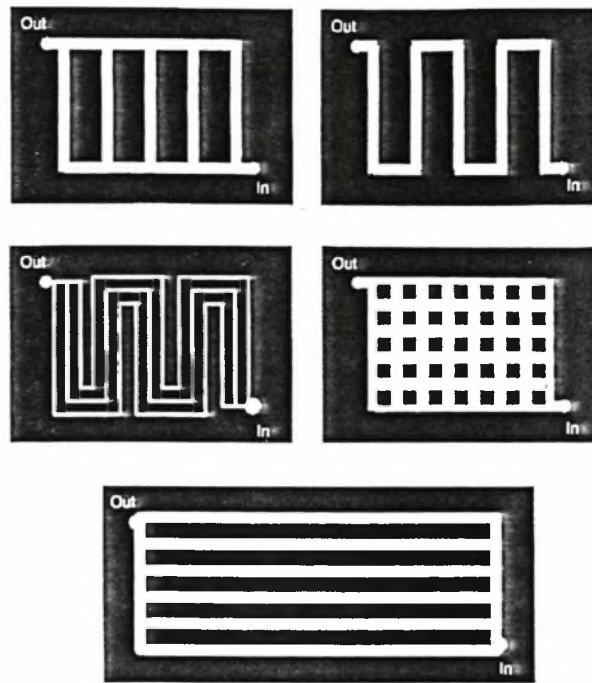
μικρού πάχους, καταλαμβάνουν περιορισμένο όγκο σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, με αποτέλεσμα οι διπολικοί δίσκοι να αποτελούν ουσιαστικά τον κύριο όγκο της μονάδας, ενώ καλύπτουν το 80% της συνολικής μάζας.



Σχήμα 3.8 Διάφοροι τύποι διπολικών δίσκων [42,43]

Ο διπολικός δίσκος περιέχει στο εσωτερικό του κανάλια, σε διάφορους γεωμετρικούς σχηματισμούς, μέσα από τα οποία διοχετεύονται τα αέρια αντιδρώντα στα ηλεκτρόδια και εξέρχονται τα προϊόντα (κυρίως νερό και θερμότητα). Επιπλέον, διαμέσου των δίσκων άγονται τα ηλεκτρόνια που λαμβάνονται από την άνοδο προς ένα εξωτερικό κύκλωμα και στη συνέχεια επιστρέφουν διαμέσου του δίσκου της καθόδου στο κελί. Σημειώνεται ότι τα κανάλια έχουν, συνήθως, 1mm πλάτος και ύψος.

Η διάταξη των καναλιών στο επίπεδο του δίσκου ποικίλει. Διάφοροι πιθανοί σχηματισμοί παρατίθενται στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.9), αν και δεν έχει διευκρινισθεί η βέλτιστη μορφή τους. Η παράλληλη διάταξη παρουσιάζει το πρόβλημα της φραγής ενός ή περισσότερων καναλιών καθώς είναι δυνατόν νερό ή άλλα παραπροϊόντα να καταλάβουν το χώρο, αποκλείοντας ένα τμήμα του ηλεκτροδίου από την τροφοδοσία των αερίων. Αντίθετα, στην ελικοειδή διάταξη τα αντιδρώντα κινούνται ελεύθερα κατά μήκος των καναλιών. Η δυσκολία σε αυτή τη διάταξη εντοπίζεται στο μήκος και στο μεγάλο αριθμό στροφών του καναλιού, δυσχεραίνοντας τη διέλευση των αερίων αντιδρώντων. Μια ενδιάμεση λύση των παραπάνω σχηματισμών αποτελεί ο συνδυασμός της παράλληλης και της ελικοειδούς διάταξης.



Σχήμα 3.9 Σχηματισμοί των διατάξεων διασύνδεσης [1]

Σε έναν άλλο σχηματισμό, ο οποίος προσομοιάζει με πλέγμα, η διέλευση των αερίων στα ηλεκτρόδια πραγματοποιείται μέσω περιδίνησης, απομακρύνοντας τυχόν ανεπιθύμητα αέρια από το χώρο. Ωστόσο, είναι πιθανός ο σχηματισμός σταγονιδίων νερού στο εσωτερικό του καναλιού, των οποίων η απομάκρυνση είναι δύσκολη. Έτσι, προκειμένου να αποφευχθεί σχηματισμός τους, που συνήθως φράσσει τα κανάλια, η πτώση πίεσης κατά μήκος τους θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την επιφανειακή τάση που αναπτύσσεται μεταξύ των σταγονιδίων και των τοιχωμάτων του καναλιού. Αν η ροή των αερίων διακοπεί, η πίεση που επικρατεί θα επαρκεί για να μετακινήσει τα σταγονίδια νερού και να επιτρέψει εκ νέου τη διέλευση των αερίων. Επιπλέον, κατά τη σχεδίαση των καναλιών λαμβάνεται υπόψη η διέλευση του νερού διαμέσω της μεμβράνης, καθώς και η απομάκρυνσή του από την κάθοδο.

Η κατασκευή των διπολικών δίσκων περιλαμβάνει διάφορες τεχνικές και υλικά κατάλληλα συνδυασμένα. Τα γενικά χαρακτηριστικά αυτών των υλικών είναι η αντοχή και η ανθεκτικότητα, το περιορισμένο βάρος και η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Επιπλέον, το υλικό των δίσκων θα πρέπει να είναι μη διαπερατό από τα αέρια αντιδρώντα, αποτρέποντας πιθανή ανάμιξή τους. Ο γραφίτης και τα μέταλλα αποτελούν από τα πιο κοινά στοιχεία που χρησιμοποιούνται, ενώ τελευταία αναπτύσσονται και πιο σύνθετα υλικά.

Μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική αποτελεί η επεξεργασία ελασμάτων γραφίτη. Ο γραφίτης είναι υλικό ηλεκτρικά αγωγίμο, με χαμηλή πυκνότητα και μεγάλη ευκολία στη μηχανική επεξεργασία. Σημειώνεται ότι οι δυνατότητες ισχύος των

συγκεκριμένων κυψελίδων είναι ιδιαίτερα υψηλές. Αν και η μηχανική επεξεργασία του γραφίτη πραγματοποιείται αυτόματα, η διαδικασία κοπής του έχει μεγάλη διάρκεια. Επιπλέον, είναι υλικό αρκετά εύθραυστο, οπότε η διάταξη που λαμβάνεται χρειάζεται προσεκτική μεταχείριση. Λόγω της πορώδους φύσης του, οι δίσκοι πρέπει να έχουν αρκετά χιλιοστά πάχος, ώστε να είναι εφικτός ο διαχωρισμός των αέριων αντιδρώντων. Έτσι, παρόλο που ο γραφίτης έχει χαμηλή πυκνότητα, ο διπολικός δίσκος έχει συνολικά σημαντικό βάρος. Ωστόσο, η πορώδης φύση του εξασφαλίζει την αποτελεσματική διάχυση των αερίων αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια της ηλεκτροχημικής συστοιχίας.

Μια τεχνική, ιδιαίτερα οικονομική, είναι η διαμόρφωση του γραφίτη με πολυμερικές ρητίνες μέσου διαδικασιών έγχυσης. Η πλειοψηφία των υλικών αυτών εμφανίζει χαμηλή αγωγιμότητα, γεγονός που περιορίζει τις εφαρμογές της συγκεκριμένης μεθόδου.

Ως εναλλακτική της παραπάνω τεχνικής αναφέρεται η διαμόρφωση της δομής του διπολικού δίσκου μέσω διαδικασιών συμπίεσης. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη τεχνική, κόκκοι γραφίτη και θερμοπλαστικού πολυμερούς αναμειγνύονται και διασπείρονται στον πυθμένα ενός δοχείου που αποτελεί το καλούπι. Το δοχείο αυτό σφραγίζεται, συμπίεζεται και στη συνέχεια θερμαίνεται, μέχρι να ομογενοποιηθούν τα υλικά. Έπειτα, ψύχεται ώστε να στερεοποιηθεί το μίγμα, πριν αποδεσμευτεί από το δοχείο. Η μέθοδος αυτή προσφέρει μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε σχέση με τις παραπάνω. Το μειονέκτημά της είναι η μεγάλη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας, καθώς απαιτούνται 15 min για την κατασκευή μισού δίσκου. Παρόλα αυτά, όμως, αποτελεί μια τεχνική με μεγάλες δυνατότητες και προοπτικές.

Στη συνέχεια αναφέρεται μια άλλη, αρκετά καθιερωμένη, μέθοδος κατασκευής διπολικών δίσκων στην οποία γίνεται χρήση συνδυασμένου υλικού άνθρακα. Το κύριο χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η σύνθετη μορφή του δίσκου που επιτυγχάνεται με διαδικασίες διαμόρφωσης καλουπιού. Σε περίπτωση που η διεργασία πραγματοποιείται αρκετά γρήγορα, το υλικό που λαμβάνεται δεν είναι σταθερό ή αρκετά ομοιογενές και δεν επιτρέπει επαρκώς τη διέλευση των αερίων. Τα προβλήματα αυτά είναι δυνατόν να ξεπεραστούν εφαρμόζοντας μια επίστρωση στερεού άνθρακα στην πίσω πλευρά του δίσκου. Επιπλέον, για την καλύτερη διαμόρφωση της διάταξης, είναι δυνατόν να προστεθεί στο υλικό σκόνη άνθρακα, ενώ η αγωγιμότητά της μπορεί να αυξηθεί με γραφιτικοποίηση (graphitisation) – μια διαδικασία που επιτυγχάνεται με θέρμανση στους 2500°C.

Για την κατασκευή των διπολικών δίσκων είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν, εκτός των συνηθισμένων υλικών ή συνδυασμούς αυτών, όπως άνθρακας ή άνθρακας/πολυμερές, διάφορα μεταλλικά υλικά, τα οποία έχουν το πλεονέκτημα ότι

είναι καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Χαρακτηριστικό, επίσης, των υλικών αυτών αποτελεί η μη πορώδης φύση τους, η οποία επιτρέπει την κατασκευή μικρού πάχους δίσκων. Τα κύρια μειονεκτήματά τους είναι η υψηλή πυκνότητα και η τάση διάβρωσης που παρουσιάζουν. Η ατμόσφαιρα που επικρατεί στο εσωτερικό ενός PEM είναι αρκετά διαβρωτική – υπάρχει ατμός, οξυγόνο και θερμότητα. Ένα υλικό, μη διαβρωτικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας, αν και είναι αρκετά ακριβός και δύσκολος στην επεξεργασία. Εναλλακτικά, μπορεί να εφαρμοστεί στο μέταλλο μια ειδική επικάλυψη, αλλά ο χρόνος και η πολυπλοκότητα της συγκεκριμένης επέμβασης αναιρούν το μικρό χρονικό κύκλο της συνολικής διεργασίας.

Μια παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου είναι η χρησιμοποίηση μεταλλικών υλικών με μορφολογικές, όμως, διαφοροποιήσεις. Συγκεκριμένα, ένα υλικό αρκετά διαδεδομένο είναι το μέταλλο σε σπογγώδη μορφή. Το σύνολο των καναλιών, παρουσιάζει σπογγώδη δομή με πολλές μικρές οπές που καταλαμβάνουν σημαντικό όγκο. Μέσω της κατεργασίας κοπής, το υλικό μετατρέπεται σε λεπτά ελάσματα, πάχους 1-2 mm. Η επιλογή του μετάλλου, γίνεται με κριτήριο τη διατήρηση της σταθερότητας της δομής του. Μια καλή επιλογή αποτελεί το τιτάνιο, το οποίο δεν εμφανίζει ιδιαίτερα υψηλή θερμική αγωγιμότητα, είναι, όμως, τριάντα φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του γραφίτη.

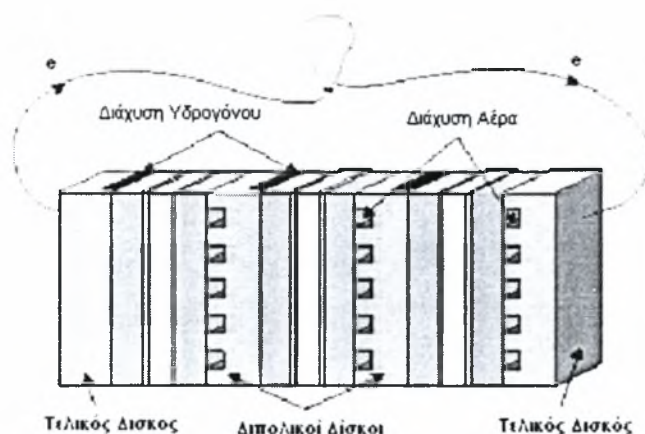
Για την παρασκευή του διπολικού δίσκου, σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο, απαιτούνται δύο ελάσματα μετάλλου, μεταξύ των οποίων τοποθετείται ένα λεπτό στρώμα στερεού μετάλλου. Οι επιφάνειες αυτές λόγω της σπογγώδης φύσης τους εμφανίζουν μικρές οπές διαμέσου των οποίων επιτυγχάνεται η διάχυση του αερίου στα ηλεκτρόδια.

Είναι φανερό ότι για την κατασκευή των διπολικών δίσκων υπάρχει ευρύ φάσμα μεθόδων και υλικών που θα μπορούσαν να εφαρμοστούν και να συνδυαστούν κατάλληλα. Προς το παρόν, όμως, καμία από τις υπάρχουσες τεχνολογίες δεν υπερέρχει έναντι των υπολοίπων, αν και γίνονται αρκετές προσπάθειες εξέλιξης των διατάξεων διασύνδεσης.

3.4.4 Ηλεκτροχημική Συστοιχία

Η σύνθεση μιας τυπικής ηλεκτροχημικής συστοιχίας PEMFC περιλαμβάνει πολλαπλά κελιά ή καλύτερα MEA, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους σε σειρά (Σχήμα 3.10). Η ανάγκη σύνδεσης προήλθε από τα χαμηλά επίπεδα ισχύος που λαμβάνονται από κάθε ένα απλό στοιχείο. Συγκεκριμένα, για τυπικές τιμές πυκνότητας ρεύματος (1 A/cm^2), δυναμικού (0,7 V) και επιφάνειας του στοιχείου (500

cm²), μια κυψελίδα PEMFC μπορεί να παράγει 350 W. Η πλειοψηφία, όμως, των εφαρμογών απαιτεί πολύ μεγαλύτερες τιμές ισχύος. Ενδεικτικά, για τη μέγιστη επιτάχυνση ενός αυτοκινήτου με κυψέλες καυσίμου, απαιτούνται 50-65 kW ή συστοιχία 150-200 απλών στοιχείων. Για να επιτευχθούν πρακτικά επίπεδα δυναμικού, οι κυψελίδες τοποθετούνται σε σειρά εξασφαλίζοντας καλή ηλεκτρική επαφή μεταξύ τους. Για την εφαρμογή τους, όμως, σε κινητές και φορητές μονάδες θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα συμπαγείς. Έτσι, στα αυτοκίνητα, ο συνολικός όγκος της ηλεκτροχημικής συστοιχίας ανέρχεται στα 50 περίπου λίτρα ή 250-350 cm³ ανά στοιχείο. Αναφέρεται ότι για μια κυψελίδα επιφάνειας 500 cm² αυτή η απαίτηση μεταφράζεται σε πάχος στοιχείου ίσο με 0.5-0.7 cm.

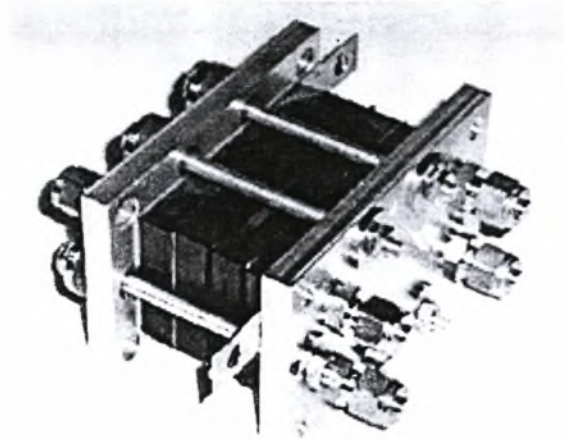


Σχήμα 3.10 Τυπική ηλεκτροχημική συστοιχία [2]

Οι δομές των στοιχείων και των συστοιχιών θα πρέπει να σχεδιάζονται κατάλληλα ώστε να υπάρχει η δυνατότητα απομάκρυνσης των προϊόντων της αντίδρασης (νερό και θερμότητα). Στη συστοιχία που προτάθηκε από την εταιρία Ballard, η απομάκρυνση των υδρατμών πραγματοποιείται εισάγοντας στην κάθοδο ποσότητα αέρα μεγαλύτερη από αυτή που απαιτείται για να συντηρηθεί η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Η θερμότητα απομακρύνεται με τη βοήθεια ψυκτικού υγρού το οποίο ρέει ανάμεσα σε πλάκες που τοποθετούνται στη συστοιχία.

Το δυναμικό εξόδου της συστοιχίας μετράται μεταξύ των διπολικών δίσκων και ισούται με το άθροισμα των δυναμικών των μεμονωμένων στοιχείων. Η τιμή του για κάθε στοιχείο σε ένα πρότυπο PEMFC αυτοκίνητο είναι περίπου 150-300V.

Οι ηλεκτροχημικές συστοιχίες, με υψηλές ενεργειακές δυνατότητες, καθιστούν την τεχνολογία των κελιών καυσίμου ιδιαίτερα προσιτή σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Μια συστοιχία, ανάλογα με τις απαιτήσεις σε ισχύ, μπορεί να αποτελείται από μερικά έως εκατοντάδες κελιά συνδεδεμένα σε σειρά. Για εφαρμογές που απαιτούν μεγάλα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν συνδυασμοί συστοιχιών σε σειρά ή σε παράλληλη σύνδεση.



Σχήμα 3.11 Φωτογραφία μιας ηλεκτροχημικής συστοιχίας [46]

3.5 ΚΑΥΣΙΜΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΜΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ PEMFC

Η τροφοδοσία μιας κυψελίδας πολυμερικής μεμβράνης μπορεί να είναι είτε καθαρό υδρογόνο, είτε κάποιο υγρό καύσιμο. Η ανάλυση του PEMFC που πραγματοποιήθηκε παραπάνω, περιελάμβανε την απλή περίπτωση τροφοδοσίας καθαρού υδρογόνου. Σε κάθε άλλη περίπτωση, απαιτείται εξωτερική ή εσωτερική αναμόρφωση του υγρού καυσίμου. Η εξωτερική αναμόρφωση προϋποθέτει ξεχωριστή μονάδα επεξεργασίας, γεγονός που αυξάνει σημαντικά την πολυπλοκότητα του ηλεκτροχημικού συστήματος.

Σημειώνεται ότι, σημαντική έρευνα έχει πραγματοποιηθεί, μέχρι σήμερα, σχετικά με τη χρήση της διάταξης του εξωτερικού αναμορφωτή για την παραγωγή υδρογόνου από άλλα καύσιμα. Στην περίπτωση απευθείας τροφοδοσίας του καυσίμου (εσωτερική αναμόρφωση), η οποία βρίσκεται σε εξέλιξη, η αναμόρφωσή του πραγματοποιείται μέσα στο θάλαμο της ανόδου, γεγονός που απλοποιεί σημαντικά τη συνολική διάταξη, περιορίζοντας τον όγκο και το βάρος της.

3.5.1 Δηλητηρίαση του Καταλύτη

Στην περίπτωση τροφοδοσίας καυσίμου διαφορετικού του υδρογόνου (υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, κτλ) η πλήρης οξείδωση περιλαμβάνει, εκτός των κύριων προϊόντων (CO_2 , H_2O), την έκλυση ενδιάμεσων (όπως CO_{ads}), τα οποία επιδρούν δυσμενώς στη δομή των ηλεκτροδίων, προκαλώντας τη δηλητηρίαση του καταλύτη. Συγκεκριμένα, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) καταλαμβάνει τις καταλυτικές

θέσεις εμποδίζοντας το υδρογόνο να έρθει σε επαφή με τα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Αναφέρεται ότι η επίδραση του CO στη απόδοση του ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι μηδαμινή, όταν η συγκέντρωσή του δεν ξεπερνάει τα 10 ppm, γεγονός που σημαίνει ότι τα επίπεδα του θα πρέπει να μειωθούν κατά ένα παράγοντα 500 ή παραπάνω.

Ένας τρόπος για την απομάκρυνση του CO από την καταλυτική επιφάνεια είναι η παροχή οξυγόνου ή αέρα στο ρεύμα του καυσίμου. Έχει παρατηρηθεί ότι προσθέτοντας 2% κ.ο. οξυγόνο σε ρεύμα αέριου υδρογόνου που περιέχει 100 ppm μονοξειδίου του άνθρακα, περιορίζεται η δηλητηριώδης δράση του. Εξάλλου, η ποσότητα του οξυγόνου που δεν αντιδρά με το CO, αντιδρά σίγουρα με το υδρογόνο. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην περίπτωση που η συγκέντρωση του CO κυμαίνεται από 10 έως 100 ppm.

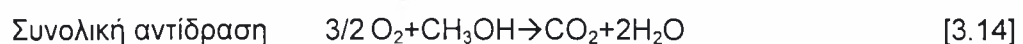
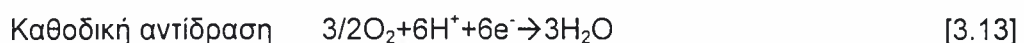
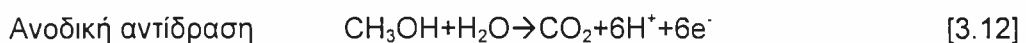
3.5.2 Τροφοδοσία Αλκοολών

Τα υγρά καύσιμα που ενδείκνυται για την τροφοδοσία των ηλεκτροχημικών στοιχείων τύπου PEM είναι οι αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους, τα οποία πλεονεκτούν σε σχέση με τα αέρια, καθώς χαρακτηρίζονται από υψηλές ενεργειακές πυκνότητες, καλές αποδόσεις, και ευκολία στη μεταφορά και αποθήκευσή τους.

3.5.2.1 Μεθανόλη

Σημαντική πρόοδος έχει αναπτυχθεί στο ερευνητικό πεδίο των στοιχείων καυσίμου που τροφοδοτούνται απευθείας με μεθανόλη, γεγονός που μπορεί να πιστοποιηθεί κάνοντας μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι η αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της μεθανόλης σαν καύσιμο στα DMFC έχει ρυθμό τρεις με τέσσερις τάξεις μεγέθους μικρότερο από τον αντίστοιχο του υδρογόνου, ακόμα και σε μεγάλο φορτίο καταλύτη. Γενικά, η ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης είναι αργή διαδικασία και χαρακτηρίζεται από τη μεταφορά έξι ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο για την πλήρη οξειδωσή της προς CO₂. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια του κελιού είναι:



Κατά την ηλεκτροχημική οξειδωση του καυσίμου πραγματοποιούνται διάφορες ενδιάμεσες αντιδράσεις, μερικές από τις οποίες είναι ανιστρεπτές και προκαλούν την

προσρόφηση στοιχείων, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), στην επιφάνεια του καταλύτη και έχουν σαν αποτέλεσμα την δηλητηρίαση του [10].

Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την ανάπτυξη κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτών, υποδεικνύουν το λευκόχρυσο υποστηριζόμενο σε άνθρακα (Pt/C), σαν το βέλτιστο καταλύτη καθόδου και τον συνδυασμό του με κράματα μετάπτωσης (PtM/C) για την άνοδο του κελιού. Βασικό πλεονέκτημα του Pt αποτελεί η ανθεκτικότητά του στην παρουσία CO που ακόμα και σε μικρές ποσότητες (50-100 ppm) μπορεί να προκαλέσει τη δηλητηρίασή του καταλύτη. Τα μέταλλα μετάπτωσης σε κράματα του Pt δρουν σαν «προωθητές» και χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής συμπεριφοράς των ηλεκτροδίων ελαχιστοποιώντας την πιθανότητα πραγματοποίησης της αντίδρασης δηλητηρίασης [11,12].

Η ενίσχυσή του λευκόχρυσου (Pt) με μέταλλα μετάπτωσης αποσκοπεί στη δραστική χημειορρόφηση της μεθανόλης στο πλέγμα του καταλύτη, ώστε ο προωθητής να οδηγήσει το οξυγόνο σε μια ενεργή μορφή που θα διευκολύνει την οξειδωση του χημειοροφημένου CO.

Η απλούστερη μέθοδος για την αύξηση της οξειδωτικής ενεργότητας είναι η παραγωγή περισσότερων ενδιάμεσων ειδών της μορφής Pt-O πάνω στην επιφάνεια του Pt με την ενσωμάτωση των μετάλλων με μορφή κραμάτων, σχηματίζοντας υψηλά δικτυωμένες και ενεργές επιφάνειες. Τα κράματα Pt₃Cr, Pt₃Fe και Pt₃Sn παρουσιάζουν μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα από τον καθαρό Pt. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου προώθησης είναι η μικρή σταθερότητα των σωματιδίων.

Η εναπόθεση ατόμων πάνω στην επιφάνεια του λευκόχρυσου (Pt) έχει μελετηθεί εκτενώς για το χρυσό (Au), ενώ ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στον κασσίτερο (Sn) και στο βισμούθιο (Bi). Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να επιτευχθεί παρεμπόδιση της προσρόφησης του υδρογόνου, διαμόρφωση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του Pt, παρεμπόδιση της προσρόφησης δηλητηριωδών στοιχείων ή ικανότητα των ατόμων να σχηματίσουν Pt-O στις γειτονικές τους περιοχές, δημιουργώντας πρόσθετες ενεργές επιφάνειες για την οξειδωση του CO_{ads} [13].

Άλλη μορφή προώθησης του Pt αποτελεί η χρήση κραμάτων του λευκόχρυσου με μέταλλα τα οποία σχηματίζουν επιφανειακά οξείδια. Σ' αυτή τη βάση εξετάζονται τα κράματα Pt-Sn, Pt-Ru, Pt-Os, Pt-Ir κτλ. Σχετικές μελέτες έδειξαν ότι το ρουθίνιο (Ru) παρέχει ένα σημαντικό καταλυτικό πλεονέκτημα έναντι άλλων κραμάτων. Επίσης, αποδείχθηκε ότι το ιρίδιο (Ir) και το όσμιο (Os) δρουν ως προωθητές του Pt, αντίθετα το παλλάδιο (Pd) παρεμποδίζει τη διεξαγωγή της αντίδρασης [14].

Το ρουθίνιο (Ru) παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς δεν ανήκει στην πρώτη σειρά των μετάλλων μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα και δε σχηματίζει

τόσο εύκολα κράματα. Επιπλέον, ο τρόπος παρασκευής του PtRu είναι διαφορετικός από τον τρόπο παρασκευής του PtM, ειδικά στην περίπτωση που φορέας είναι ο άνθρακας. Γενικά, έχει διαπιστωθεί ότι ο καταλύτης PtRu/C έχει μεγάλη καταλυτική δραστηριότητα, όταν χρησιμοποιείται στην άνοδο του κελιού σε αντίθεση με τους PtM/C που παρουσιάζουν μέγιστη δραστηριότητα όταν χρησιμοποιούνται σαν καταλύτες στην κάθοδο [13].

Όσον αφορά στην ενεργότητα του καταλύτη PtRu/C, σημαντικό ρόλο παίζει η σύσταση του καταλύτη, καθώς και η δομή του κρυσταλλικού του πλέγματος. Η κρυσταλλική δομή του Pt είναι κυβική εδροκεντρωμένη (fcc), αντίθετα του Ru είναι κλειστή εξαγωνική (hcp). Η τιμή της κρυσταλλικής σταθεράς εξαρτάται από τον ατομικό λόγο Pt/Ru [15].

Γενικά, υπάρχουν πολλές αναφορές στη βιβλιογραφία για την παρασκευή καταλυτών PtRu/C και την επίτευξη της κατάλληλης σύστασης. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι παρασκευάστηκαν μη υποστηριζόμενοι καταλύτες σε ευρύ φάσμα συστάσεων, με θερμική εναπόθεση χλωριδίων και χλωροοξέων και διαπιστώθηκε, με την μέθοδο XRD, ότι τα κράματα με πλεόνασμα Ru (πάνω από 52%) προσεγγίζουν τις ιδιότητες του λευκοχρύσου [17].

Σε αντίθεση με τους μη υποστηριζόμενους καταλύτες, οι καταλύτες σε φορέα άνθρακα παρουσιάζουν δύσκολη διαδικασία παρασκευής, ενώ οι παράμετροι του πλέγματος παρουσιάζουν μικρότερες τιμές.

Αξίζει να σημειωθεί μια μελέτη που περιγράφει την παρασκευή καταλύτη PtRu/C (ατομικός λόγος Pt:Ru, 1:1), με συναπόθεση υγρού διαλύματος χλωριδίου του μετάλλου και με θέρμανση σε ρεύμα H₂/N₂. Η ανάλυση XRD έδειξε ότι το παραγόμενο κράμα έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε Pt και πολύ μικρό ποσοστό Ru (Rauche). Μια άλλη μελέτη, αναφέρει την παρασκευή καταλύτη PtRu πάνω σε φορέα silica, σύμφωνα με την οποία επιτυγχάνεται συνδυασμός πολύ μικρών σωματιδίων κράματος PtRu (<5nm) και μεγάλα σωματίδια καθαρού Ru (>50nm) [18].

Επιπρόσθετα, στην βιβλιογραφία παρουσιάζεται η καταλυτική δράση του κασσιτέρου (Sn) στην αντίδραση της ηλεκτροοξειδωσης της μεθανόλης, που πραγματοποιείται στα DMFCs. Οι απόψεις σχετικά με τη θετική ή αρνητική επίδραση του Sn στη συγκεκριμένη αντίδραση, δίστανται. Υπάρχουν μελέτες που αναφέρουν ότι η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του Sn είναι 50-100 φορές μεγαλύτερη, όταν εναποτίθεται πάνω σε ηλεκτρόδια Pt με ομαλή επιφάνεια, και άλλες στις οποίες υποστηρίζεται ότι η ενεργότητα είναι πολύ μικρότερη, προσεγγίζοντας τα όρια της αρνητικής επίδρασης [19,20].

Στις διάφορες μεθόδους παρασκευής ηλεκτροκαταλυτών, το βασικό χαρακτηριστικό που παρατηρείται είναι η προσρόφηση των ενεργών συστατικών στην επιφάνεια του



μαύρου άνθρακα. Κύριος στόχος για τα DMFC είναι η παρασκευή ηλεκτροδίων που θα συνδυάζουν μεγάλη διασπορά στην επιφάνεια και μεγάλο φορτίο καταλύτη πάνω στον φορέα άνθρακα. Γι' αυτό, ιδιαίτερη σημασία έχει ο καθορισμός του φορέα με τις βέλτιστες ιδιότητες. Στις περισσότερες μελέτες αναφέρεται η χρήση των ακόλουθων ειδών μαύρου άνθρακα: α) Acetylene Black (με επιφάνεια BET 50m²/g), β) Vulcan XC-72 (με επιφάνεια BET 250m²/g), γ) Ketjen Black (με επιφάνεια BET 1000m²/g). Το βασικό χαρακτηριστικό αυτών των υλικών είναι η βέλτιστη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ενώ παρουσιάζουν διαφορές στην μορφολογία τους. Η μικρή επιφάνεια φορέα (όπως π.χ συμβαίνει στο Acetylene Black) συνεπάγεται μικρή διασπορά της μεταλλικής φάσης, με μηδαμινή μικροπορώδη δομή. Αντίθετα, η μεγάλη επιφάνεια φορέα διευκολύνει την ύπαρξη της μεταλλικής φάσης και παρουσιάζει μεγάλο βαθμό διασποράς, εμποδίζει, όμως την ομοιόμορφη κατανομή του μετάλλου στην επιφάνεια. Ο φορέας Vulcan XC πλεονεκτεί έναντι των υπολοίπων, καθώς εμφανίζει το βέλτιστο συνδυασμό ελάχιστων μικροπόρων και μεγάλης επιφάνειας, επιτρέποντας μεγάλη φόρτιση στη μεταλλική φάση [15].

Οι αναφορές που γίνονται σε ηλεκτροκαταλύτες εναλλακτικούς του λευκόχρυσου για την ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης είναι περιορισμένες. Οι περισσότερες επιλογές αναφέρονται στη χρήση ευγενών μετάλλων, όπως ο χρυσός, που χαρακτηρίζονται, όμως από υψηλό κόστος. Έχουν γίνει μετρήσεις, κυρίως, σε μεταλλικά οξειδία μετάπτωσης, όπως το NiZr. Οι ρυθμοί αντίδρασης που επιτυγχάνονται με αυτά τα υλικά είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς με καταλύτη Pt.

Οι μεμβράνες που, συνήθως, χρησιμοποιούνται στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης είναι οι μεμβράνες τύπου Nafion. Το καύσιμο μεταφέρεται γρήγορα κατά μήκος των φθορισμένων μεμβρανών και οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό στην κάθοδο. Κάτω από τις πρακτικές συνθήκες λειτουργίας, η απόδοση κατανάλωσης της μεθανόλης μειώνεται αισθητά περίπου στο 20%. Συνεπώς, είναι σημαντική η διαμόρφωση των συγκεκριμένων μεμβρανών με ανάπτυξη συστατικών ή βρίσκοντας εναλλακτικούς πρωτονιακούς αγωγούς με ικανότητα παρεμπόδισης της μεταφοράς της μεθανόλης [21].

Γενικά, ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει υψηλή αγωγιμότητα και χαμηλή διαπερατότητα σε μεθανόλη. Επιπλέον, είναι σημαντική η χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα του ηλεκτρολύτη στις συνθήκες λειτουργίας. Οι απαιτήσεις αυτές εντοπίζονται, κυρίως, στους αναπτυσσόμενους στερεούς πολυμερείς ηλεκτρολύτες, που υπόσχονται πολλές δυναμικές ιδιότητες. Οι συνηθέστερες μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία είναι από

πολυμερή θειικών ενώσεων. πολυμερή βινυλίου με φθόριο, ζεολίτες και μεμβράνες με ετεροπολυανιόντα [22].

Οι ηλεκτρολύτες από πολυμερή του θείου παρουσιάζουν θετικά χαρακτηριστικά ως προς τη μηχανική αντοχή, ακόμα και όταν πρόκειται για λεπτά φιλμ και ως προς την αγωγιμότητα τους, αφού παρουσιάζουν μικρή αντίσταση στη μεταφορά ιόντων, ενώ παράλληλα περιορίζουν τη διαπερατότητα της μεθανόλης (crossover). Επιπρόσθετα πλεονεκτήματα σε όρους ανοδικών υπερτάσεων, αποδίδουν οι ηλεκτρολύτες που σχηματίζονται σε πολύ λεπτά φιλμ και προσαρμόζονται πάνω στα ηλεκτρόδια από ένα διάλυμα που περιέχει πολυμερείς προωθητές. Οι παραπάνω απαιτήσεις της σταθερότητας και της αγωγιμότητας προς το παρόν δε καλύπτονται σε ικανοποιητικό βαθμό από τα πολυμερή των θειικών πολυμερών. Τα αποτελέσματα που αναφέρονται επιβεβαιώνουν την αστάθεια των υλικών στη μεθανόλη. Μια λύση είναι η διασταύρωση του πολυμερούς, οπότε παράγονται μεμβράνες με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και καλή μηχανική ειδική αντίσταση [23].

Αρκετές έρευνες παρουσιάζουν την ανάπτυξη σύνθετων μεμβρανών. Συγκεκριμένα, οι μεμβράνες Nafion-silica παρουσιάζουν άριστες ιδιότητες ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες, τη δυνατότητα κατακράτησης του νερού, την ανθεκτικότητα στη διαπερατότητα της μεθανόλης (crossover) και την ιοντική αγωγιμότητα. Οι σύνθετοι ηλεκτρολύτες επιτρέπουν τη λειτουργία των DMFC ακόμα και σε θερμοκρασία 145°C παρουσιάζοντας σημαντικά αυξημένους ρυθμούς αναγωγής οξυγόνου.

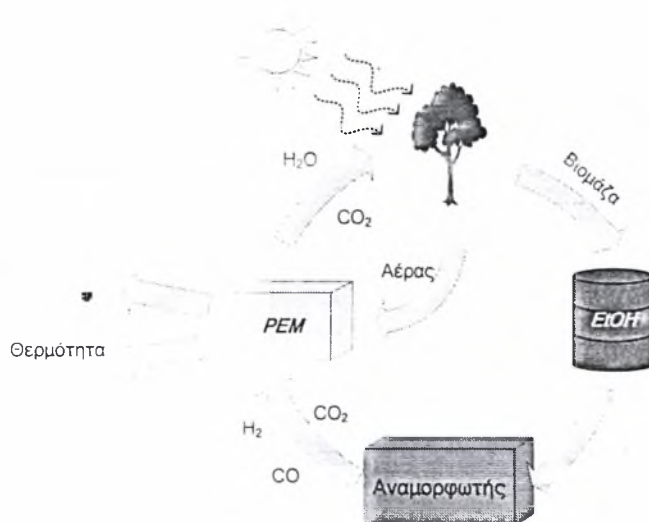
Η αντίσταση του κελιού είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και έχει αποδειχθεί ότι η καλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας για ένα DMFC είναι οι 150°C. Από τα βασικά προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν είναι το υψηλό κόστος παραγωγής των μεμβρανών που βασικά συνίσταται στο κόστος των πολυφθοριούχων ιονομερών που απαιτούνται.

Όπως διαπιστώνεται, υπάρχει έντονη ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα των DMFCs. Παρόλα αυτά, όμως, παρουσιάζονται ουσιαστικά προβλήματα που σχετίζονται με τις χαρακτηριστικές χημικές ιδιότητες του καυσίμου. Συγκεκριμένα, η μεθανόλη είναι αρκετά πτητική και τοξική ουσία, με αποτέλεσμα να μην αποτελεί ιδιαίτερα «φιλικό» και ασφαλές καύσιμο. Επιπλέον, εμφανίζει σχετικά χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο σε σύγκριση με άλλα καύσιμα, όπως την αιθανόλη, η οποία παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα, 8.01 kWhkg⁻¹, έναντι 6.09 kWhkg⁻¹ της μεθανόλης. [5,24].

3.5.2.2 Αιθανόλη

Άλλα καύσιμα τα οποία έχουν δοκιμαστεί για την απευθείας τροφοδοσία ενός PEMFC είναι η αιθανόλη, η αιθυλική γλυκόλη και η προπανάλη, μεταξύ των οποίων, η αιθανόλη αποτελεί το ασφαλέστερο και ενεργειακά πλουσιότερο καύσιμο, γεγονός που την καθιστά κατάλληλη για το ηλεκτροχημικό στοιχείο απευθείας οξειδωσης αλκοόλης, σε χαμηλές θερμοκρασίες [5,25,26].

Αναλυτικότερα, η αιθανόλη, παρόλο που παρουσιάζει παρόμοιες επιδόσεις με άλλα καύσιμα, διαθέτει το πλεονέκτημα ότι είναι ανανεώσιμη. Υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής της μέσω διαδικασιών υδρόλυσης και/ή ζύμωσης βιομάζας με μία σχετική τεχνογνωσία που διασφαλίζει την παραγωγή της με αρκετά χαμηλό κόστος. Επιπλέον, μπορεί να υποβληθεί σε έναν πλήρη κύκλο ζωής, όταν προέρχεται από γεωργικά προϊόντα. Είναι δυνατόν να παραχθεί, μέσω διεργασιών καύσης, μαζί με άλλα προϊόντα, και αντίστροφα, με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Το προϊόν CO₂, καταναλώνεται για την ανάπτυξη των καλλιεργειών της βιομάζας, θέτοντας σε εφαρμογή έναν κλειστό κύκλο άνθρακα. Αυτός ο κύκλος, που καλείται κύκλος ζωής της αιθανόλης (Σχήμα 3.12), περιορίζει τις περιβαλλοντικές φθορές, που προκαλούνται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων.



Σχήμα 3.12 Ο κύκλος ζωής της αιθανόλης

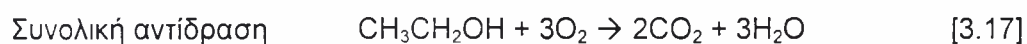
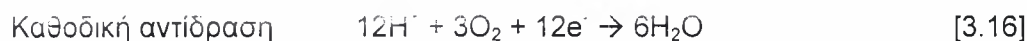
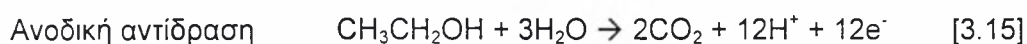
Σημειώνεται, ακόμη ότι η αιθανόλη αποτελεί ένα καύσιμο πλούσιο σε άτομα υδρογόνου (13%), με ευκολία στην αποθήκευση και τη μεταφορά. Έχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, μικρότερη τοξικότητα και, συνεπώς, μεγαλύτερη ασφάλεια στη χρήση από τη μεθανόλη και τη βενζίνη. Επιπλέον, εμφανίζει υψηλή ηλεκτροχημική και μειωμένη φωτοχημική δραστηριότητα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Οι καλλιέργειες από τις οποίες είναι δυνατόν να παραχθεί είναι τα ζαχαρότευτλα, τα

ζαχαροκάλαμα, το καλαμπόκι ή ο σόργος, τα οποία έχουν υψηλή απόδοση καυσίμου με χαμηλό κόστος παραγωγής. Έτσι, αν η αγροτική οικονομία προσανατολιστεί στις συγκεκριμένες καλλιέργειες, το σενάριο της αιθανόλης μπορεί να ξεπεράσει τα όρια της οικονομικής βιωσιμότητας και να αποκτήσει ένα σημαντικό μερίδιο της αγοράς.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι η αιθανόλη πλεονεκτεί έναντι των υπολοίπων καυσίμων και κυρίως της μεθανόλης με αποτέλεσμα να αποτελεί ιδανικό καύσιμο για την κυψελίδα καυσίμου τύπου DEFC, επιτρέποντας την εφαρμογή της σε κινητά (οχήματα) αλλά και φορητά συστήματα μετατροπής ενέργειας. Επιπλέον, η χρήση της μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας μετά την παραγωγή, χωρίς απαιτήσεις υψηλής καθαρότητας που εμπλέκουν κόστη απόσταξης. Σημειώνεται, ότι, σήμερα, η παραγωγή αιθανόλης για βιομηχανική χρήση ανέρχεται στο ποσό των 20000000 tonnes/yr, εκ των οποίων το 75% χρησιμοποιείται ως καύσιμη ύλη.

Η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα για την οξειδωση της αιθανόλης βρίσκεται σε εμβρύικό στάδιο, όπως αυτό παρατηρείται από τη σχετική βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι η αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης του καυσίμου αποτελεί μια πολύπλοκη χημική διεργασία, με πολλαπλά ενδιάμεσα βήματα, συνεπώς, είναι δύσκολο να διευκρινισθεί ο μηχανισμός της.

Οι γενικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα PEMFC απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης, είναι οι εξής :



Έτσι, στην προκειμένη περίπτωση τροφοδοσίας, η αιθανόλη μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα και ιόντα υδρογόνου στην άνοδο. Η πλήρης οξειδωση του καυσίμου περιλαμβάνει την έκλυση δώδεκα ηλεκτρονίων, καθώς και προσροφημένων ενδιάμεσων προϊόντων (όπως το CO_{ads}).

Διαπερατότητα της Αιθανόλης διαμέσω της Πολυμερικής Μembrάνης (Ethanol crossover)

Κατά τη λειτουργία της κυψελίδας που τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη, παρουσιάζεται έντονο το πρόβλημα της διαπερατότητας του καυσίμου, διαμέσω του ηλεκτρολύτη (fuel crossover). Το φαινόμενο αυτό, αποδίδεται στο γεγονός ότι η αιθανόλη αναμιγνύεται εύκολα με το νερό, που αποτελεί βασικό στοιχείο στη δομή της πολυμερικής μεμβράνης, λόγω του φαινομένου σύζευξης μεταξύ των μορίων τους. Έτσι, μεταφέρεται διαμέσω του ηλεκτρολύτη, φτάνοντας τελικά στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Εκεί, ο καταλύτης είναι δυνατόν να οξειδώσει το καύσιμο, με βαθμιά βέβαια, πολύ μικρότερο από τον αντίστοιχο του ανοδικού ηλεκτροδίου. Σημειώνεται,

ότι ο καθοδικός ηλεκτρο-καταλύτης που χρησιμοποιείται, συνήθως, είναι ο λευκόχρυσος, ενώ το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελεί κάποιο διμεταλλικό κράμα με βάση το λευκόχρυσο, το οποίο εμφανίζει αυξημένες καταλυτικές ιδιότητες. Η οξείδωση της αιθανόλης στην κάθοδο, προκαλεί, εκτός από την απώλεια του καυσίμου, μείωση της τάσης του κελιού, όπως εξηγήθηκε στην παράγραφο 2.3.5.

Η απώλεια της αιθανόλης μπορεί να εκφραστεί σε όρους πυκνότητας ρεύματος, που χάνεται κατά τις παράπλευρες αντιδράσεις της καθόδου, I_c . Συνδυάζοντας το I_c με το συνολικό ρεύμα εξόδου της κυψελίδας I , είναι δυνατόν να προκύψει ο συντελεστής λειτουργικότητας η_f . Ο συντελεστής αυτός, ο οποίος εκφράζει το λόγο του καυσίμου που αντιδρά στην άνοδο προς το συνολικό ποσό που τροφοδοτείται στο κελί, συμπεριλαμβανομένου του ποσού που διαπερνάει και χάνεται στην κάθοδο, δίνεται από μια σχέση της μορφής:

$$\eta_f = \frac{I}{I_c + I} \quad [3.18]$$

Έτσι, ο συντελεστής η_f είναι συνάρτηση του ρεύματος που χάνεται στις παράπλευρες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κάθοδο.

Η ποσότητα της αιθανόλης που διαπερνάει διαμέσω της μεμβράνης είναι δυνατόν να προσδιοριστεί έμμεσα εάν καθοριστεί το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) που σχηματίζεται στην κάθοδο κατά την ηλεκτρο-οξείδωσή της.

Η διαπερατότητα της αιθανόλης είναι δυνατόν να περιοριστεί σημαντικά, εάν αυξηθεί η ενεργότητα του ανοδικού ηλεκτρο-καταλύτη, προκαλώντας την οξείδωση της συνολικής ποσότητας του καυσίμου. Ένας άλλος τρόπος είναι η ρύθμιση της εισερχόμενης ροής της, η οποία είναι ελεγχόμενη, σε περιπτώσεις χαμηλών ρευμάτων. Έχει διαπιστωθεί ότι η χαμηλή συγκέντρωση της αιθανόλης στην άνοδο, συνεπάγεται περιορισμένη μεταφορά κατά μήκος της μεμβράνης και συνεπώς μικρή ποσότητα στην κάθοδο. Αντίθετα, η αυξημένη συγκέντρωση έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης στο ηλεκτρόδιο της καθόδου και συνεπώς του κελιού.

Επιπλέον, η μεταφορά της αιθανόλης στην κάθοδο μειώνεται με την αύξηση του πάχους της μεμβράνης, η οποία προκαλεί, ταυτόχρονα, αύξηση της αντίστασης του κελιού. Κατά συνέπεια, η ηλεκτρική απόδοση των στοιχείων καυσίμου με μεμβράνες διαφορετικού πάχους εξαρτάται από την ιοντική αγωγιμότητα αλλά και από τη διαπερατότητα του καυσίμου, η οποία επηρεάζεται και από τον τρόπο σύνθεσης του ΜΕΑ.

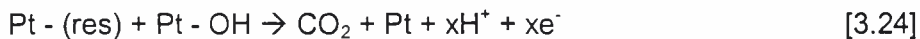
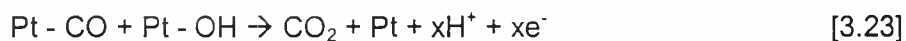
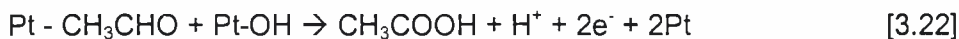
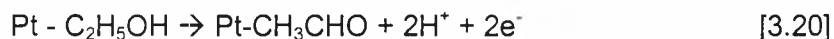
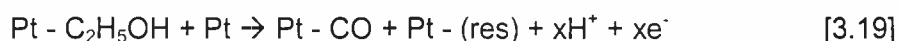
Έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, παρόλο που βελτιώνει τη συνολική απόδοση του κελιού, ενισχύει τη διαπερατότητα σημαντικής ποσότητας καυσίμου διαμέσω της μεμβράνης.

Σημειώνεται, τέλος ότι η μεταφορά της αιθανόλης είναι δυνατόν να ελαττωθεί καθώς το ρεύμα λαμβάνει υψηλότερες τιμές. Αυτό σημαίνει ότι προτιμάται ο σχεδιασμός του κελιού σε συνθήκες συνεχούς λειτουργίας και υψηλής πυκνότητας ισχύος.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιούνται πειράματα όπου μελετάται η διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσω της πολυμερικής μεμβράνης, προσδιορίζοντας την ποσότητα του καυσίμου που διέρχεται διαμέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο της κυψελίδας.

Καταλύτες

Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται, όπως ήδη διαπιστώθηκε, στην επιλογή του καταλυτικού υλικού των ηλεκτροδίων. Υλικό υψηλής δραστηριότητας και σταθερότητας αποτελεί ο λευκόχρυσος (Pt), ειδικά σε όξινο περιβάλλον. Ένας πιθανός μηχανισμός που περιγράφει, αναλυτικά, τα στάδια της ηλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης σε καταλύτη ανόδου Pt, περιλαμβάνει τις παρακάτω εξισώσεις [27-32]:



Σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό, τα μόρια της αιθανόλης, αρχικά, έρχονται σε επαφή με το λευκόχρυσο και προσροφώνται πάνω στα ενεργά κέντρα της επιφάνειάς του, δίνοντας Pt-C₂H₅OH. Έπειτα, σχηματίζονται τα ενδιάμεσα, ισχυρά προσροφημένα είδη, CO_{ads} και (res)_{ads}, απελευθερώνοντας, ταυτόχρονα, ιόντα H⁺ και ηλεκτρόνια. Σημειώνεται ότι, ο συμβολισμός (res)_{ads} αναφέρεται στα υπόλοιπα, εκτός του CO, ενδιάμεσα προϊόντα (οργανικής φύσης). Η εξίσωση [3.20] περιγράφει το σχηματισμό ακεταλδεύδης κατά την αντίδραση αφυδρογόνωσης του Pt-C₂H₅OH. Στη συνέχεια, ο λευκόχρυσος, αφού ενεργοποιήσει τα μόρια του νερού και σχηματίσει τα ενδιάμεσα είδη OH_{ads}, αντιδρά με το προσροφημένο προϊόν της ακεταλδεύδης, CH₃CHO_{ads}, δίνοντας οξικό οξύ, ενώ παράλληλα αντιδρά με τα ενδιάμεσα είδη, CO_{ads} και (res)_{ads} δίνοντας CO₂.

Σε μέτριες συνθήκες θερμοκρασίας, ο λευκόχρυσος, όπως είναι γνωστό, είναι δυνατόν να υποστεί δηλητηρίαση από τα ενδιάμεσα ισχυρά προσροφημένα

προϊόντα. Ένας τρόπος για τη βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων του Pt είναι η παρασκευή κραμάτων με την προσθήκη ενός ή δύο μετάλλων.

Έτσι, οι έρευνες που πραγματοποιήθηκαν, απέδειξαν ότι αρκετά μέταλλα, όπως το ρουθίνιο (Ru), το βολφράμιο (W), το παλλάδιο (Pd), και το μολυβδαίνιο (Mo) μπορούν να αυξήσουν την ηλεκτροχημική δραστηριότητα του λευκόχρυσου (Pt) κατά την οξειδωση της αιθανόλης [6,7,8,33,34]. Σύμφωνα με το διπλό μηχανισμό της οξειδωσης, διαπιστώθηκε ότι το Ru ή το W ενεργοποιούν τα μόρια του νερού και εξασφαλίζουν προνομιακές θέσεις για την προσρόφηση των $-OH_{ads}$ σε χαμηλά δυναμικά, σε αντίθεση με το Pt [7]. Σημειώνεται ότι η παρουσία πλήθους $-OH_{ads}$ είναι απαραίτητη για την πλήρη οξειδωση των ενδιάμεσων προϊόντων (CO_{ads}) σε CO_2 . Επίσης, εξετάστηκαν υλικά όπως το ρόδιο και το ιρίδιο, από τα οποία προέκυψαν διαφορετικοί μηχανισμοί αντίδρασης [35]. Ένας άλλος καταλύτης που μελετήθηκε είναι ο χρυσός (Au), ο οποίος έδειξε υψηλή εκλεκτικότητα κατά την οξειδωση της αιθανόλης, αλλά χαμηλότερη δραστηριότητα από το λευκόχρυσο [36]. Διαπιστώθηκε, ακόμη ότι η φύση και η δομή των καταλυτών της ανόδου παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση και στην ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης και άλλων αλειφατικών αλκοολών [24].

Σημαντικό ρόλο στην αντίδραση της αιθανόλης παίζει η διάσπαση του δεσμού C-C, η οποία αυξάνει την απόδοση της ενεργειακής μετατροπής και τη δραστηριότητα του καυσίμου [37]. Η παρουσία πολλών ενδιάμεσων προϊόντων, καθώς και η πολυπλοκότητα της παραπάνω αντίδρασης απαιτεί την ανάπτυξη νέων καταλυτικών μορφών, ικανών να σπάσουν το δεσμό C-C και να οξειδώσουν πλήρως τις ενώσεις που προκαλούν τη δηλητηρίαση του καταλύτη σε χαμηλές υπερτάσεις.

Αυξάνοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού, είναι δυνατόν, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, να αυξηθεί ο ρυθμός της αντίδρασης, με ταυτόχρονη μείωση της υπέρτασης. Ενδεικτικά αναφέρεται, σύμφωνα με σχετικές έρευνες, ότι στη θερμοκρασία των $170^{\circ}C$, ο καταλύτης Pt-Ru παρουσίασε σχεδόν συγκρίσιμη δράση κατά την ηλεκτρο-οξειδωση μεθανόλης και αιθανόλης [25]. Η άνοδος, όμως, της θερμοκρασίας επιβάλλει τη χρήση νέων στερεών ηλεκτρολυτών, διαφορετικών από τη συνήθη μεμβράνη Nafion[®], η οποία δε λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω μειωμένης πρωτονιακής αγωγιμότητας. Προκειμένου να προωθηθεί η απόδοση του DEFC με μεμβράνη από Nafion[®], είναι αναγκαία η αναζήτηση ανοδικών καταλυτών, περισσότερο δραστικών και σταθερών για την οξειδωση της αιθανόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες [38].

Στην παραπάνω κατεύθυνση κινείται και η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, στο πειραματικό μέρος της οποίας (Κεφάλαιο 4), παρουσιάζεται η παρασκευή του διμεταλλικού καταλύτη PtSn/C, σε διάφορες αναλογίες ατόμων Pt/Sn, ο οποίος θα

εφαρμοστεί σε κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM. Σημειώνεται ότι οι βιβλιογραφικές αναφορές που αφορούν την καταλυτική δραστικότητα του κασσιτέρου, σε ρόλο ανοδικού ηλεκτροδίου, είναι περιορισμένες, παρόλο που τα αποτελέσματα τα οποία ελήφθησαν ήταν ιδιαίτερα θετικά [9]. Γι' αυτό και εξετάζονται τα συγκεκριμένα καταλυτικά δείγματα, η αξιολόγηση των οποίων πραγματοποιείται θέτοντας σε λειτουργία την κυψελίδα, που τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη.

Στο σημείο αυτό αναφέρεται ότι, οι δοκιμές που διεξάγονται σε μια κυψέλη καυσίμου είναι το τελικό στάδιο αποτίμησης των νέων ηλεκτρο-καταλυτών, αν και υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του κελιού, όπως είναι η κατασκευή του MEA, η ενεργότητα και η αγωγιμότητα των καταλυτών.

3.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", UK, 2003
2. S. Thomas, M. Zalowitz, "Fuel Cell, Green Power", Los Alamos Laboratory, New Mexico
3. G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press (2003)
4. Ι. Λόζος και Γ. Σισμάνης, "Διπλωματική εργασία: Παραγωγή υδρογόνου με καταλυτική αναμόρφωση αιθανόλης σε καταλύτη Pd/γ-Al₂O₃ για χρήση σε ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου", Βόλος, 2002.
5. E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon, et al., *Electrochem. Solid State Lett.* (4), 4 (2001) A38. [2 πειρ 1 Pt]
6. N. Fujiwara, K.A. Friedrich, V. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, 472 (1999) 120. [8 πειρ 1 Ru]
7. B.R. Gurau, R. Viswanathan, R.X. Liu, et al., *J. Phys. Chem. B*, 102(49) (1998) 9997 [5,π1W]
8. P.L. She, S.B. Yao, S.M. Zhou, *Acta Physico-chimica Sinica (Chinese)* 16 (2000) 22 [6,π1 Pd]
9. F. Delime, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 1249. [9 πειρ 1 Sn γενικά]
10. B. Rohland, V. Plzak, *J. Power Sources*, 84 (1999) 2
11. A. Havránek and K. Wippermann, *J. Electroanal. Chem.*, 567 (2004) 2
12. S. H. Kwak, T. H. Yang, C. S. Kim, K. H. Yoon, *J. Power Sources*, 5220 (2003) 1-5
13. M. Götz and H. Wendt, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 24
14. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J. Léger, *J. Power Sources*, 105 (2002) 2
15. Z. Qi, A. Kaufman, *J. Power Sources*, 113 (2003) 37-43
16. S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.*, 461 (1999), 14-31
17. H. M. Saffarian, R. Srinivasan, D. Chu and S. Gilman, *Electrochim. Acta*, 44 (1998) 8-9
18. G. Del Angel, S. Alerasool, J. M. Domínguez, R. D. Gonzalez R. Gómez, *Surface Science Lett.*, 224 (1989) 1-3
19. M. M. P. Janssen and J. Moolhuysen *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 11
20. B. Motoo, T. Okada, *J. Electroanal. Chem.*, 157 (1983) 1
21. K. D. Kreuer, *J. Membrane Science*, 185 (2001) 1
22. F. Bauer and M. Willert-Porada, *J. Membrane Science*, 233 (2004) 1-2
23. N. Carretta, V. Tricoli and F. Picchioni, *J. Membrane Science*, 166 (2000) 2

24. C. Lamy, E.M. Belgsir, J.-M. Léger, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 799. [1 πειρ 1]
25. J. Wang, S. Wasmus, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 4218. [3 πειρ 1]
26. Z.G. Qi, M. Hollett, A. Attia, et al., *Electrochem. Solid State Lett.*, 5 (6) (2002) A129. [4 πειρ 1]
27. A. Kutschker, W. Vielstich, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 985. [EtOH, Pt]
28. J. Willsau, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, 194 (1985) 27. [EtOH, Pt]
29. T. Iwasita, B. Rasch, E. Cattaneo, W. Vielstich, *Electrochemi. Acta*, 34 (1989) 1073. [EtOH, Pt]
30. S.-C. Chang, L. W. H. Leung. M. J Weaver, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 6013. [EtOH, Pt]
31. T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochim, Acta*, 39 (1994) 531. [EtOH, Pt]
32. J. Shin, W. J Tornquist, C. Korzeniewski, C. S. Hoaglund, *Surf. Sci.* 364 (1996) 122[EtOH, Pt]
33. M. Gotz, H. Wendt, *Electrochim. Acta*, 43 (24) (1998) 3637. [10 πειρ 1]
34. A. Oliveira Neto, M.J. Giz, J. Perez, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 149 (3) (2002) A272. [11 πειρ 1]
35. N.R. de Tacconi, R.O. Lezna, B. Beden, et al., *J. Electroanal. Chem.* 379 (1994) 329 [12π1]
36. G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A.J. Motheo, et al., *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 31. [13π1]
37. X.H. Xia, H.D. Liess, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 437 (1997) 233. [7 πειρ 1 Sn]
38. C. Yang, S. Srinivasan, A.S. Arico, P. Creti, V. Baglio, V. Antonucci, *Electrochem. Solid State Lett.*, 4 (2001) A31. [14 πειρ 1]
39. W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 2
40. J. Bentley, R. Derby, "Ethanol& Fuel Cells: Converging Paths of Opportunity, Renewable Fuels Association", Washington, 2002
41. www.frankglaser.de/Brennstoff-historie.htm
42. www.cea.fr/gb/publications/Clefs44/an-clefs44/clefs4448a.html
43. www.iel.wroc.pl/pracownie/ZTTN/pemfc.htm
44. www.itri.org.tw/eng/index.jsp
45. www.epa.gov/otaq/fuelcell/basicinfo.htm
46. www.hut.fi/.../fuelcell/posters/fuelcells.html

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αφορούν στο φυσικό χαρακτηρισμό καταλυτικών δειγμάτων και στη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, σε διάφορες θερμοκρασίες. Αναλυτικότερα, στο κεφάλαιο που ακολουθεί περιγράφεται η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την παρασκευή του διμεταλλικού καταλύτη PtSn/C, σε διάφορες αναλογίες ατόμων Pt/Sn, καθώς και οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό του (TEM, SEM, XRD). Στη συνέχεια αναλύεται ο τρόπος παρασκευής και σύνθεσης του ΜΕΑ και περιγράφεται η διάταξη του ηλεκτροχημικού στοιχείου που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών πειραμάτων. Συγκεκριμένα, γίνεται διάκριση των τμημάτων της διάταξης σε σύστημα τροφοδοσίας και εξόδου, σύστημα κυψελίδας, σύστημα ανάλυσης, σύστημα μέτρησης εξωτερικού κυκλώματος και σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας. Τέλος, γίνεται αναφορά σε θέματα βαθμονόμησης και σφάλματος.

4.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ

Η παράγραφος αυτή αποτελεί μια εισαγωγή στη θεωρία των καταλυτικών χημικών διεργασιών, πριν την περιγραφή της διαδικασίας παρασκευής των καταλυτικών δειγμάτων.

Ο καταλύτης αποτελεί μια ουσία, η οποία μεταβάλλει το ρυθμό με τον οποίο μια αντίδραση φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας, ενώ η καταλυτική αντίδραση είναι μια κυκλική διεργασία στην οποία τα ενεργά κέντρα της ουσίας δημιουργούν σύμπλοκα με τα αντιδρώντα και στη συνέχεια σχηματίζουν τα προϊόντα. Τα τελευταία εκροφούνται προς την καταλυτική επιφάνεια, αποκαθιστώντας τα ενεργά κέντρα στην αρχική τους μορφή.

Όπως γίνεται αντιληπτό, ο καταλύτης δε μεταβάλλεται ποιοτικά και ποσοτικά από τη συμμετοχή του στην καταλυτική διαδικασία. Ωστόσο, είναι δυνατόν, σε μερικές περιπτώσεις να υποστεί σημαντικές αλλαγές στη δομή ή στη σύνθεσή του. Γενικά, ένας καταλύτης αποτελείται από:

- Το φορέα
- Την καταλυτικά ενεργό φάση
- Τους προωθητές

Ο φορέας παρέχει μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας για διασπορά της καταλυτικής φάσης, η οποία δημιουργεί ενεργά κέντρα για χημειορόφηση και επιφανειακή αντίδραση. Ο φορέας είναι, συνήθως, ένα μέταλλο ή ένας ημιαγωγός. Οι προωθητές χρησιμοποιούνται σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις (ppm), είτε για να βοηθήσουν στη διατήρηση της φυσικής υπόστασης του καταλύτη, είτε για να αυξήσουν το ρυθμό της αντίδρασης.

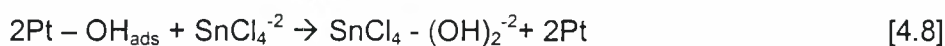
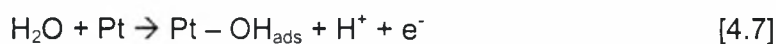
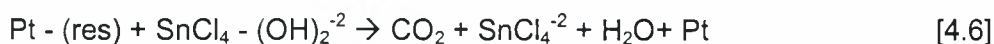
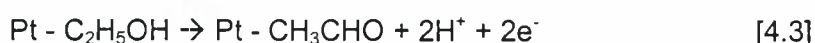
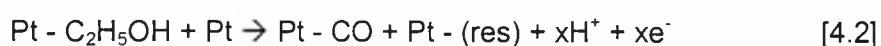
Οι καταλυτικές διεργασίες χωρίζονται σε δυο κύριες κατηγορίες, α) τις ετερογενείς και τις β) ομογενείς. Στις ετερογενείς, ο καταλύτης και τα αντιδρώντα συστατικά βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις. Αντίθετα, στις ομογενείς περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις κατά τις οποίες ο καταλύτης και τα αντιδρώντα συστατικά βρίσκονται στην ίδια φάση.

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η καταλυτική ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης σε κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM και χρησιμοποιήθηκε ως καθοδικός ηλεκτρο-καταλύτης ο Pt/C, ενώ το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτέλεσε ο διμεταλλικός καταλύτης με βάση το λευκόχρυσο, PtSn και με φορέα ενεργό άνθρακα, καθώς και ο Pt/C, με σκοπό τη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Τα ενδιάμεσα στάδια μιας καταλυτική διεργασίας είναι τα ακόλουθα:

1. Διάχυση των αντιδρώντων από την αέρια φάση στην εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη
2. Διάχυση των αντιδρώντων από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό των πόρων του καταλύτη
3. Χημική προσρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά καταλυτικά κέντρα
4. Χημικές αντιδράσεις μεταξύ προσροφημένων αντιδρώντων
5. Εκρόφηση προσροφημένων προϊόντων
6. Διάχυση των προϊόντων από το εσωτερικό των πόρων προς την εξωτερική επιφάνεια του καταλύτη
7. Διάχυση των προϊόντων από την επιφάνεια προς την αέρια φάση

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ένας πιθανός μηχανισμός που περιγράφει, αναλυτικά, τα στάδια της συνολικής καταλυτικής διεργασίας με ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη PtSn, ο οποίος περιλαμβάνει τις παρακάτω εξισώσεις [2-5]:

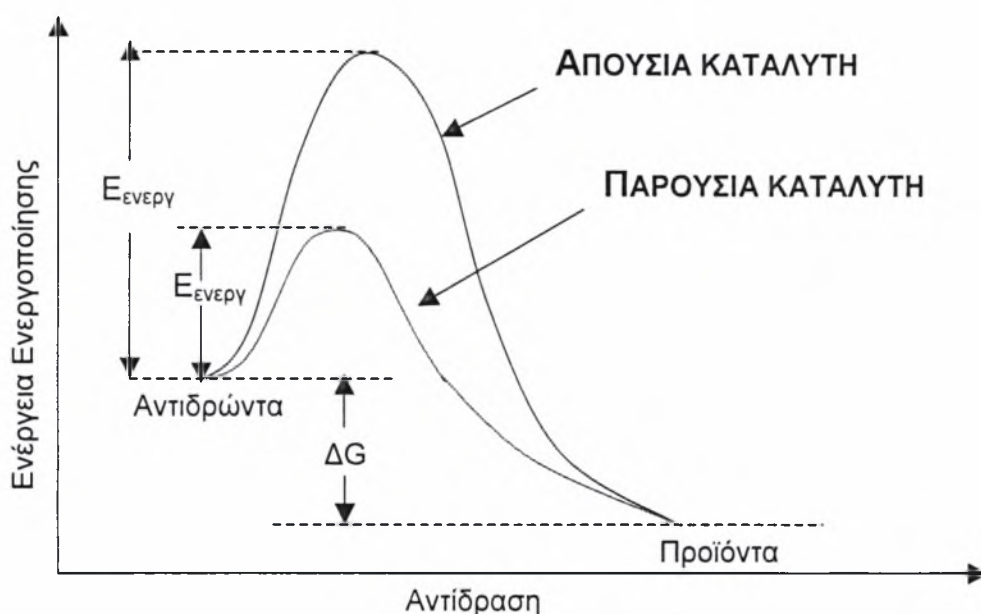


Ο παραπάνω μηχανισμός που περιγράφει την ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης παρουσία Sn, αποτελεί μια ομογενή καταλυτική αντίδραση με τη συμμετοχή σύμπλοκων ιόντων Sn^{4+} .

Αναλυτικότερα, τα μόρια της αιθανόλης, αρχικά, έρχονται σε επαφή με το λευκόχρυσο και προσροφώνται πάνω στα ενεργά κέντρα της επιφάνειάς του, δίνοντας $\text{Pt}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Έπειτα, σχηματίζονται τα ενδιάμεσα, ισχυρά προσροφημένα είδη, CO_{ads} και $(\text{res})_{\text{ads}}$, απελευθερώνοντας, ταυτόχρονα, ιόντα H^+ και ηλεκτρόνια. Η εξίσωση [4.3] περιγράφει το σχηματισμό ακεταλδεύδης κατά την αντίδραση αφυδρογόνωσης του $\text{Pt}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Στη συνέχεια, ο κασσίτερος, αφού ενεργοποιήσει τα μόρια του νερού και σχηματίσει τα ενδιάμεσα είδη OH_{ads} , αντιδρά με το προσροφημένο προϊόν της ακεταλδεύδης, $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$, δίνοντας οξικό οξύ, ενώ παράλληλα αντιδρά με τα ενδιάμεσα είδη, CO_{ads} και $(\text{res})_{\text{ads}}$ δίνοντας CO_2 . Τέλος, το νερό, κατά την αντίδραση αφυδρογόνωσης, προσροφάται στα ενεργά κέντρα του

λευκόχρυσου, σχηματίζοντας τα ενδιάμεσα είδη OH_{ads} , τα οποία αντιδρούν με το SnCl_4^{-2} και παράγουν $\text{SnCl}_4-(\text{OH})_2^{-2}$

Διαπιστώθηκε ότι η παρουσία του καταλύτη PtSn ευνοεί τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια του κελιού, καθώς διευκολύνει τα μόρια των αντιδρώντων να κινηθούν προς τις αντίστοιχες κατευθύνσεις και να σχηματίσουν τα τελικά προϊόντα. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι ο καταλύτης παρέχει έναν εναλλακτικό δρόμο σχηματισμού των προϊόντων, στον οποίο κάθε στάδιο παρουσιάζει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, $E_{\text{ενεργ}}$, σε σύγκριση με την μη-καταλυτική αντίδραση, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.1 Σύγκριση των $E_{\text{ενεργ}}$ μιας αντίδρασης παρουσία ή μη καταλύτη

4.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Η διαδικασία της παρασκευής περιλαμβάνει τη σύνθεση καταλύτη λευκόχρυσου (Pt) υποστηριζόμενου από άνθρακα, Pt/C, καθώς και των διμεταλλικών καταλυτών PtSn/C, σε διάφορες αναλογίες ατόμων Pt/Sn. Οι παρεμποδιστές που χρησιμοποιούνται είναι τα αντίστοιχα χλωρίδια των Pt και Sn.

Αναλυτικότερα, οι μεταλλικοί παρεμποδιστές διαλύονται σε υδατικό διάλυμα αιθυλικής γλυκόλης, στο οποίο η κατ' όγκον περιεκτικότητα του νερού είναι 10%. Στο διάλυμα που προκύπτει, ρυθμίζεται η τιμή του pH στο 12 και της θερμοκρασίας στο 130°C, και διατηρείται σταθερό για 2 h ώστε η αναγωγή των μετάλλων να είναι ικανοποιητική. Στη συνέχεια, προστίθεται σε μικροποσότητες ο διεσπαρμένος άνθρακας. Μετά από διάστημα 4 h, το μίγμα φιλτράρεται και υφίσταται αφύγρανση σε

φούρνο κενού, στη θερμοκρασία των 60°C και για χρονικό διάστημα 12 ωρών. Η σύσταση του λευκόχρυσου για κάθε ανοδικό ηλεκτρο-καταλύτη είναι 20% κ.β. Οι διμεταλλικοί καταλύτες έχουν γενικό τύπο Pt_xSn_y/C, όπου ο δείκτης υποδηλώνει την αναλογία των ατόμων του λευκόχρυσου με τον κασσίτερο.

4.4 ΦΥΣΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Η ανάλυση της δομής και της χημικής σύνθεσης των καταλυτών πραγματοποιείται με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας καθώς και με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X.

4.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί μια μέθοδο χαρακτηρισμού υλικών, σύμφωνα με την οποία λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία της επιφάνειας, τη μορφολογία, τη σύσταση και τη δομή του δείγματος. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι επιστημονικά όργανα που χρησιμοποιούν υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια για την παρατήρηση αντικειμένων σε πολύ μικρή κλίμακα.

Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου περιλαμβάνει τα παρακάτω βασικά βήματα:

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

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ανιχνεύονται και μεταμορφώνονται σε εικόνα.

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

4.4.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

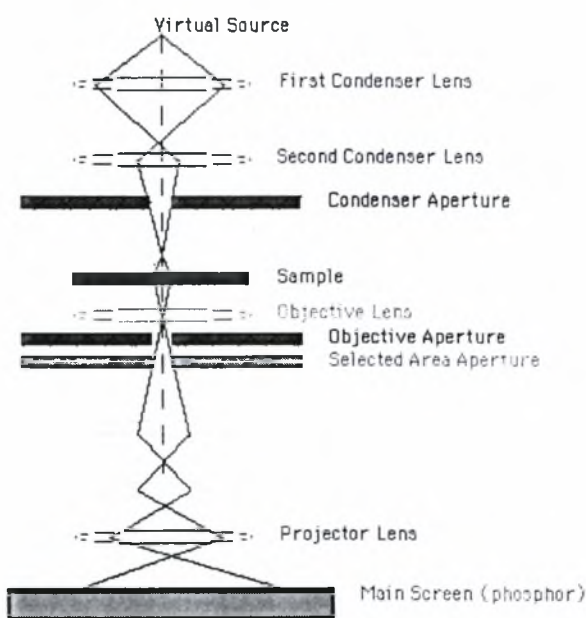
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) αναπτύχθηκε από την ανάγκη δημιουργίας ενός συστήματος μεγαλύτερης διακριτικής ικανότητας από το απλό μικροσκόπιο. Έτσι, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι το μοναδικό εργαλείο της σύγχρονης επιστήμης με το οποίο μπορεί κανείς να «δει» την εικόνα ενός δείγματος και να μελετήσει τη δομή καθώς και τις ατέλειες της δομής της ύλης σε μεσοσκοπική και μικροσκοπική κλίμακα.

Οι δομικές ιδιότητες του δείγματος λαμβάνονται από την TEM ανάλυση, χρησιμοποιώντας τη διερχόμενη, καθώς και τις περιθλώμενες δέσμες ηλεκτρονίων. Σημειώνεται ότι η ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι 60-150 KeV ή 200 KeV – 3 MeV στην περίπτωση της μεσαίας ή υψηλής τάσης ηλεκτρονικών μικροσκοπίων, αντίστοιχα.

Αναλυτικότερα, τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα χωρίς καμιά αλληλεπίδραση αποτελούν τη διερχόμενη δέσμη. Κάποια άλλα υφίστανται ελαστική σκέδαση από τους θετικούς πυρήνες των ατόμων και εξέρχονται από την κάτω επιφάνεια του δείγματος ως περιθλώμενη δέσμη, υπακούοντας στο νόμο περίθλασης του Bragg. Τα ηλεκτρόνια που περιθλώνονται μπορούν να εστιαστούν με τη βοήθεια μαγνητικών φακών και να δημιουργήσουν μια εικόνα με κηλίδες (εικόνα περίθλασης).

Τα βασικά στοιχεία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σύμφωνα με τη λειτουργία του είναι τρία (Σχήμα 4.2):

1. Σύστημα φωτισμού
2. Σύστημα μεγέθυνσης
3. Αντικειμενικός φακός



Σχήμα 4.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης [16]

Το σύστημα φωτισμού αποτελείται από την πηγή των ηλεκτρονίων και τους συμπυκνωτές φακούς που χρησιμοποιούνται για την εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα. Ο αντικειμενικός φακός είναι το βασικό τμήμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Σχηματίζει την εικόνα ενός δείγματος με μεγέθυνση από 50 έως 100 φορές. Το σύστημα μεγέθυνσης αποτελείται συνήθως από τρεις φακούς που ονομάζονται πρώτος ενδιάμεσος, δεύτερος ενδιάμεσος και προβάλλων φακός αντίστοιχα. Στην πορεία της δέσμης παρεμβάλλονται διάφορα διαφράγματα. Διαμέσου του συστήματος μεγέθυνσης επιτυγχάνεται η τελική μεγέθυνση, που μπορεί να φτάσει και το 1.5 εκατομμύριο φορές. Η ολική μεγέθυνση του μικροσκοπίου υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$M_{ολ} = M_{αντ} \times M_{1ενδ} \times M_{2ενδ} \times M_{προβ} \quad [4.9]$$

Η εστιακή απόσταση των φακών ρυθμίζεται κάθε φορά, τοποθετώντας ή αφαιρώντας κατά βούληση τα διαφράγματα.

Η περίθλαση του ηλεκτρονίου, όπως αναφέρθηκε ήδη, είναι δυνατή λόγω της κυματικής συμπεριφοράς του ηλεκτρονίου, και ακολουθεί το νόμο του Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad [4.10]$$

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

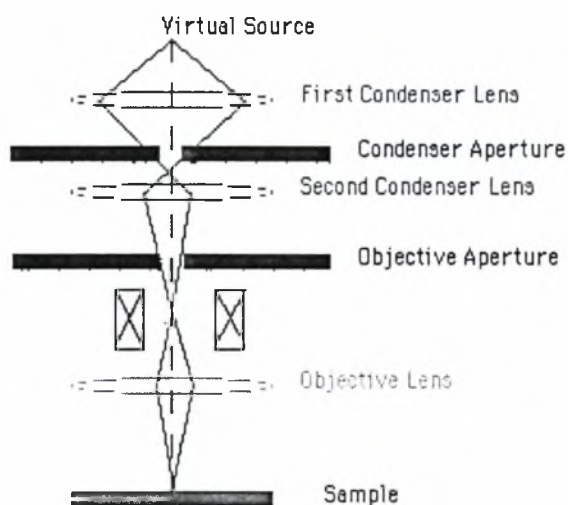
Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση, περίθλαση συμβαίνει όταν η διαδρομή των ακτίνων μεταξύ των επιπέδων διαφέρει η μία από την άλλη κατά έναν ακέραιο αριθμό μήκων κύματος.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, προσδιορίζονται με τη βοήθεια της TEM ανάλυσης, οι νανομετρικές διαστάσεις των σωματιδίων του διμεταλλικού καταλύτη PtSn/C. Μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου τύπου JOEL JEM-2011 (100kV), πραγματοποιείται ανάλυση του δείγματος, από την οποία υπολογίζονται περισσότερα από 300 σωματίδια για κάθε κατανομή δείγματος καταλύτη.

4.4.1.2 Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας των υλικών με αρκετά υψηλή ανάλυση (~6nm). Η αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών η οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας (10–20 KeV). Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας.

Αναλυτικότερα, όταν σε ένα υλικό προσπέσει δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας, ένα μέρος τους, αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού και υφίστανται ανελαστική σκέδαση. Τα σωματίδια αυτά, χάνουν ένα μέρος της αρχικής τους ενέργειας, ιονίζοντας ταυτόχρονα τα άτομα, και απελευθερώνονται κάποια ηλεκτρόνια, τα οποία ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Επίσης, ηλεκτρόνια που σκεδάστηκαν ανελαστικά, αλλά έχουν ακόμα αρκετά μεγάλη ενέργεια μπορεί να εκπεμφθούν πάνω από το δείγμα και αποτελούν τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, που είναι πολύ λιγότερα από τα δευτερογενή. Η SEM ανάλυση χρησιμοποιεί τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, για να συνθέσει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Η τάση λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κυμαίνεται από 2-50 kV. Η ηλεκτρονική δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Τα παραγόμενα από την αλληλεπίδραση οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται από δύο ανιχνευτές, που βρίσκονται κοντά στο δείγμα.



Σχήμα 4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης [16]

Τα δείγματα που να απεικονίζονται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι υλικά με αγώγιμες επιφάνειες. Στην περίπτωση που είναι μη αγώγιμα καλύπτονται με ένα στρώμα μετάλλου (συνήθως χρυσού). Η διακριτική ικανότητα της SEM ανάλυσης είναι μικρότερη από της TEM, αλλά το βάθος πεδίου είναι πολύ μεγαλύτερο. Έτσι, η SEM τεχνική είναι κατάλληλη για μικρές μεγεθύνσεις.

Η πληροφορία που μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο ενισχύεται με κατάλληλο σύστημα ανιχνευτών και διαβιβάζεται στην είσοδο ενός καθοδικού σωλήνα (CRT). Η δέσμη του καθοδικού σωλήνα σαρώνει την οθόνη του και σχηματίζει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Η φωτεινότητα της εικόνας διαμορφώνεται ανάλογα με τη ένταση του ηλεκτρικού σήματος που φτάνει από τον ενισχυτή. Η διαδικασία αυτή είναι ταχύτερη ώστε η σάρωση της επιφάνειας

του δείγματος από τη δέσμη των ηλεκτρονίων και η σάρωση της οθόνης του καθοδικού σωλήνα για τη σύνθεση της εικόνας να θεωρούνται ταυτόχρονες.

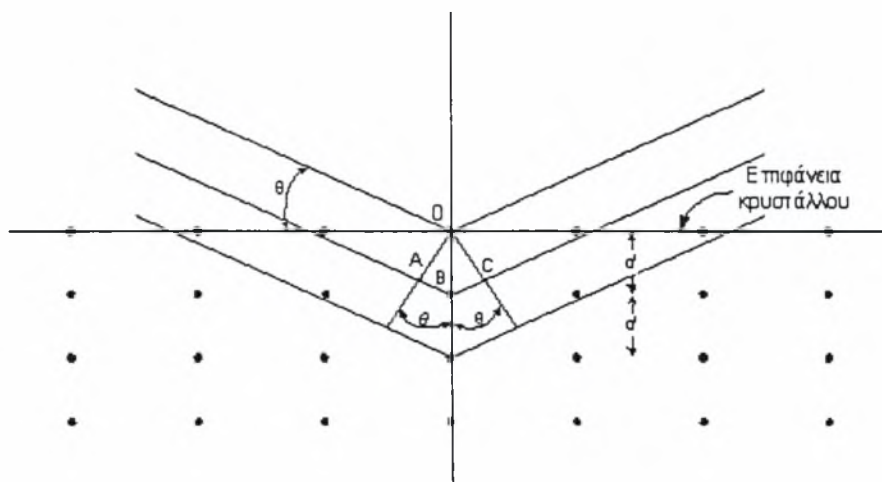
Η χημική μικρο-ανάλυση της επιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί σε ένα μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων μετρώντας τη διασπορά των κυματαριθμών ή των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της ενεργειακής διασποράς των ακτίνων X σε ένα τέτοιο μικροσκόπιο είναι δυνατόν να δώσει ημιποσοτική ή και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

4.4.2 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Η τεχνική XRD χρησιμοποιεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X από ένα κρυσταλλικό υλικό, επιτυγχάνοντας την ταυτοποίηση του υλικού, τον προσδιορισμό των κρυσταλλογραφικών του χαρακτηριστικών και την εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του (στην περίπτωση πολυκρυσταλλικού υλικού). Η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται από τη διάταξη στην οποία υλοποιείται και τις ρυθμίσεις του μετρητικού συστήματος.

Αναλυτικότερα, είναι γνωστό ότι ο κρύσταλλος, ο οποίος ενεργεί ως φυσικό φράγμα, είναι μια τρισδιάστατη πλεγματική διάταξη ομοίων ατόμων και αποτελείται από άπειρες ομάδες παραλλήλων και ισαπεχόντων δικτυωτών επιπέδων (hkl).

Τα ακτινογραφήματα περίθλασης των ακτίνων X είναι δυνατόν να ερμηνευτούν με τη βοήθεια του νόμου του Bragg. Για την περιγραφή του νόμου, θεωρούνται τρία δικτυωτά επίπεδα της ομάδας (hkl) με χαρακτηριστική ισαπόσταση d (Å) και μια προσπίπτουσα μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X μήλους κύματος λ (Å), η οποία σχηματίζει γωνία θ με αυτά (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4 Περίθλαση από σειρά παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων [12]

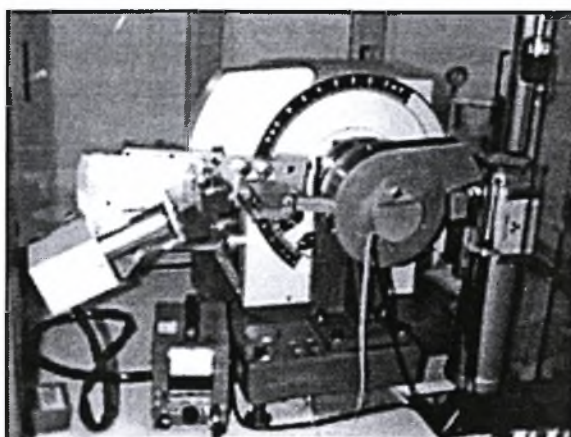
Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου, σκεδάζετε κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, σχηματίζοντας γωνία θ με το επίπεδο και της ανακλώμενης δέσμης, η οποία σχηματίζει την ίδια γωνία θ . Εφόσον σε έναν κρύσταλλο υπάρχουν άπειρα παράλληλα ισαπέχοντα επίπεδα, η ύπαρξη της εξερχόμενης δέσμης από την πλεγματική διάταξη προϋποθέτει την ενισχυτική συμβολή όλων των ανακλώμενων δεσμών. Συνεπώς, είναι αναγκαίο, οι ανακλώμενες από δύο γειτονικά επίπεδα, δέσμες να έχουν διαφορά πορείας ίση με ακέραιο αριθμό μήκων κύματος. Από τη συμβολή τους προκύπτει η εξίσωση του Bragg, η οποία παρουσιάστηκε στην παραπάνω τεχνική ανάλυσης TEM (σχέση 4.2), σχετικά με περίθλαση του ηλεκτρονίου.

Η τάξη της ανάκλασης καθορίζεται από την παράμετρο n ($n=1,2,3,\dots$), ενώ οι γωνίες 2θ μεταξύ ανακλώμενων και προσπίπτουσας δέσμης καθορίζονται από τις σταθερές της κυψελίδας. Οι εντάσεις των ανακλώμενων δεσμών καθορίζονται από τη σκεδαστική ικανότητα των ατόμων και τη θέση τους στην κυψελίδα. Έτσι, κάθε κρυσταλλική, πολυκρυσταλλική ή άμορφη φάση που περιέχεται σε ένα μίγμα χημικών ενώσεων, παράγει ένα διάγραμμα περίθλασης $I-2\theta$, που την χαρακτηρίζει μονοσήμαντα. Για την ταυτοποίηση φάσεων ενός δείγματος πολυκρυσταλλικού υλικού απαιτείται η χρησιμοποίηση διατάξεων που παρέχουν ακριβή και με μεγάλη διακριτική ικανότητα ακτινογραφήματα. Στην περίπτωση που το διάγραμμα περίθλασης είναι αρκετά περίπλοκο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της αντιπαραβολής, αφού με τη βοήθεια διαγραμμάτων γνωστών ουσιών είναι δυνατή η ταυτοποίηση των στερεών φάσεων του δείγματος.

Αναφέρεται ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές του υλικού είναι συνήθως διευρυμένες, γεγονός που οφείλεται στην απόκλιση της προσπίπτουσας δέσμης, στον μη τέλει μονοχρωματισμό της, στο μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών και τέλος στις παραμορφωτικές τάσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυσταλλιτών.

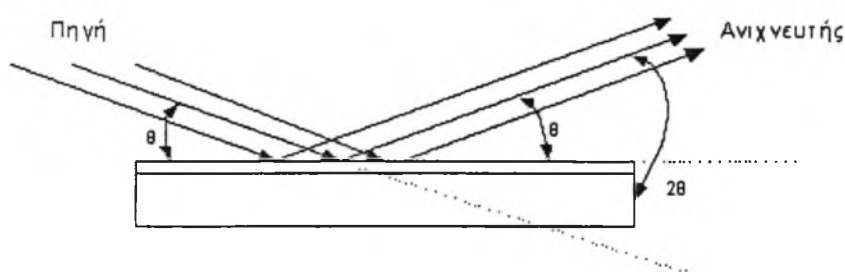
Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των κρυσταλλικών ουσιών σε μορφή σκόνης, λεπτών και υπέρλεπτων υμενίων είναι το περιθλασίμετρο. Η λήψη και η μέτρηση των ανακλάσεων της κρυσταλλικής ουσίας βασίζεται στις περιστροφικές κινήσεις γύρω από τον άξονα του οργάνου.

Τα κύρια στοιχεία ενός τυπικού περιθλασίμετρου είναι το γωνιόμετρο, η λυχνία ακτίνων Χ, το κάτοπτρο, ο χώρος ανάρτησης των δειγμάτων, τα διαφράγματα και ο ανιχνευτής (Σχήμα 4.5). Το δείγμα τοποθετείται στο χώρο ανάρτησης των δειγμάτων, ώστε ο άξονας του περιθλασίμετρου να εφάπτεται συνεχώς στην επιφάνειά του. Για τη λήψη των ανακλάσεων των διαφόρων κρυσταλλικών επιπέδων, το δείγμα στρέφεται γύρω από τον άξονα του περιθλασίμετρου κατά τις αντίστοιχες γωνίες Bragg γράφοντας κύκλο θ .



Σχήμα 4.5 Απεικόνιση περιθλασίμετρου [18]

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σύμφωνα με τη γεωμετρία Bragg-Brentano (Σχήμα 4.6), όπου με τη βοήθεια του ανιχνευτή, λαμβάνεται ένα ακτινογράφημα $I-2\theta$, το οποίο χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της φάσης του κρυστάλλου. Από το νόμο του Bragg υπολογίζεται η ισαπόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων.



Σχήμα 4.6 Γεωμετρία μέτρησης Bragg-Brentano [13]

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται με τη βοήθεια της τεχνικής XRD, ανάλυση της δομής (προσδιορισμός των διαστάσεων των σωματιδίων) και της σύνθεσης των καταλυτικών δειγμάτων. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με περιθλασίμετρο ακτίνων X (Rigaku X-3000), από την οποία λαμβάνονται όλες οι κορυφές αντανάκλασης. Η γωνιακή ανάλυση στη 2θ -θέση είναι 0.05° . Το εύρος ανίχνευσης είναι $20^\circ-85^\circ$, με ρυθμό ανίχνευσης $4^\circ/\text{min}$, ενώ για εύρος $60^\circ-75^\circ$ η ανίχνευση πραγματοποιείται με ρυθμό $0.5^\circ/\text{min}$, λαμβάνοντας Pt(220) αντανάκλαση κορυφών στους διάφορους τύπους καταλυτών. Η Pt(220) κορυφή αναλύεται με μεγάλη ακρίβεια και προσαρμόζεται με τη βοήθεια της συνάρτησης Gaussian για τον υπολογισμό του μεγέθους σωματιδίου και της πλεγματικής παραμέτρου.

4.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΜΕΑ

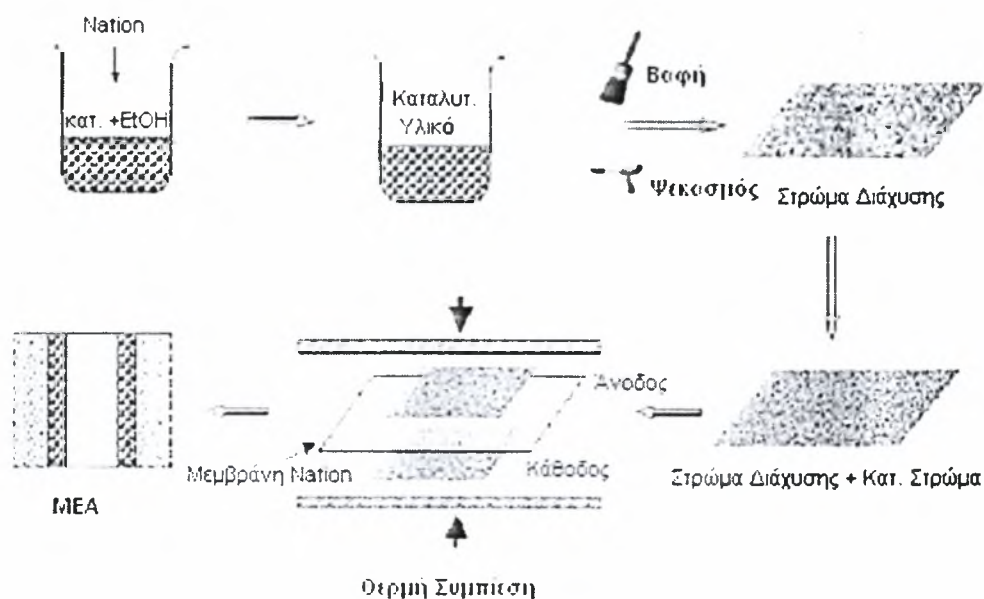
Η σύνθεση μεμβράνη/ηλεκτρόδια MEA (Membrane Electrode Assembly) ή αλλιώς καταλύτης/επικαλυμμένη μεμβράνη CCM (Catalyst Coated Membrane) αποτελεί το βασικό τμήμα ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου. Η διαδικασία προετοιμασίας της σύνθεσης αυτής στηρίζεται εκτός από τη συμβατική μέθοδο παρασκευής ηλεκτροδίων (Σχήμα 4.7), στη μέθοδο μεταφοράς ηλεκτροδίων, η οποία περιγράφεται σχηματικά παρακάτω (Σχήμα 4.8). Αναλυτικότερα, αρχικά πραγματοποιείται προ-κατεργασία της μεμβράνης Nafion[®]-115, υποβάλλοντάς την σε βρασμό, διαδοχικά, με 3-5% H₂O₂, απιονισμένο νερό, 0.5 mol/L H₂SO₄, και πάλι απιονισμένο νερό, μία ώρα για κάθε βήμα. Η μεμβράνη H⁺-Nafion[®]-115 που προκύπτει μετατρέπεται στη μορφή Na⁺-Nafion[®]-115 επιβάλλοντάς μέτριο βρασμό με υδατικό διάλυμα NaOH 0.5 mol/L, στη συνέχεια με απιονισμένο νερό και πάλι με απιονισμένο νερό, μία ώρα για κάθε βήμα.

Το ηλεκτρόδιο της ανόδου περιλαμβάνει το βασικό καταλύτη Pt, στη μορφή Pt/C, καθώς και το διμεταλλικό PtSn, σε διάφορες αναλογίες ατόμων Pt/Sn, ενώ το ηλεκτρόδιο της καθόδου αποτελεί ο εμπορικός ηλεκτρο-καταλύτης Pt (από την εταιρεία Johnson Matthey).

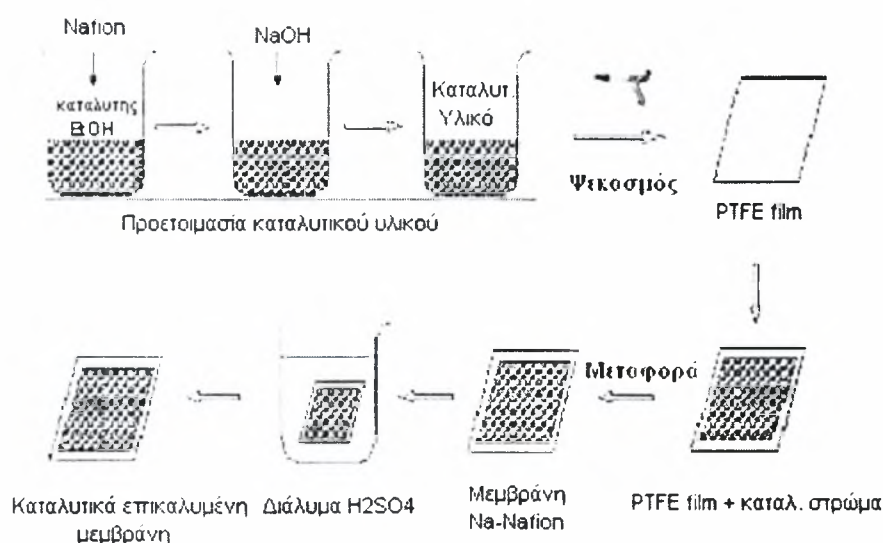
Το υγρό διάλυμα καταλύτη παρασκευάζεται, αναμειγνύοντας, τον καταλύτη αρχικά με νερό και στη συνέχεια με αιθανόλη. Στο μίγμα που προκύπτει προστίθεται διάλυμα 5% Nafion, δημιουργώντας ομοιόμορφα διεσπαρμένο καταλυτικό υλικό. Το ευδιάλυτο συστατικό Nafion μετατρέπεται στη μορφή Na⁺ προσθέτοντας κατάλληλη ποσότητα διαλύματος NaOH. Η αναλογία βάρους του καθαρού καταλύτη, του Nafion και του NaOH είναι 85:15:15 για την άνοδο και 90:10:10 για την κάθοδο. Στη συνέχεια το μίγμα υποβάλλεται σε συνεχή μηχανική ανάδευση σε υπερηχητικό λουτρό για 10 min, τουλάχιστον. Κατάλληλη ποσότητα καταλυτικού υλικού ψεκάζεται ομοιόμορφα με ένα πιστολέτο ψεκασμού σε ορισμένη επιφάνεια Teflon, ώστε η φόρτωση των μετάλλων να είναι 3.0 mg/cm² περίπου, για τη άνοδο και την κάθοδο.

Το MEA παρασκευάζεται μεταφέροντας την καταλυτική επίστρωση από την επιφάνεια του Teflon στη μεμβράνη τύπου Na⁺-Nafion[®]-115. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται προθέρμανση της μεμβράνης στους 160≈200°C για μία ώρα, ώστε να απομακρυνθεί το νερό και πρεσάρισμα υπό θέρμανση στους 160≈200°C και πίεση 100 Pa για 1.5 min ακόμη. Το MEA τοποθετείται σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol/L H₂SO₄ για δύο ώρες ώστε να επανέλθει πλήρως στην προηγούμενη πρωτονιωμένη μορφή H⁺ και ακολούθως καθαρίζεται με απιονισμένο νερό για μία ώρα σε λουτρό νερού, στους 80°C. Τέλος, παρεμβάλλεται μεταξύ δύο στρωμάτων διάχυσης 2x2 cm²

και αυτή η σύνθεση ενσωματώνεται στο σκελετό του κελιού, το οποίο έχει περιγραφεί λεπτομερώς στο κεφάλαιο 3.3.4.



Σχήμα 4.7 Συμβατική μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων

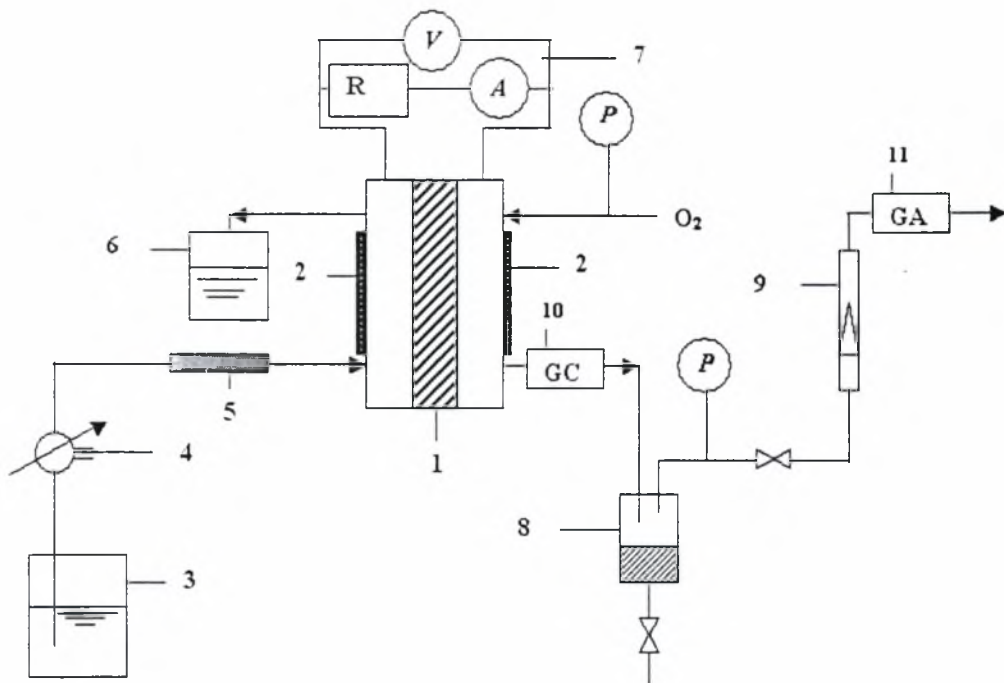


Σχήμα 4.8 Μέθοδος μεταφοράς ηλεκτροδίων

4.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η πειραματική διάταξη του ηλεκτροχημικού συστήματος που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων είναι μία κυψελίδα τύπου PEM, η οποία τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη. Αναλυτικότερα η διάταξη, που παρατίθεται σχηματικά ακολούθως (Σχήμα 4.9), διακρίνεται στα εξής τμήματα :

- σύστημα τροφοδοσίας και εξόδου
- σύστημα κυψελίδας
- σύστημα ανάλυσης
- σύστημα μέτρησης εξωτερικού κυκλώματος
- σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας



Σχήμα 4.9 Αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης

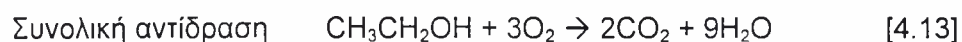
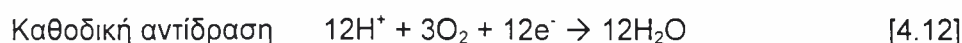
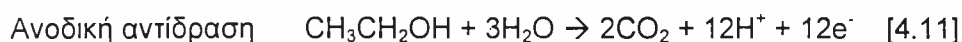
1. Δεξαμενή διαλύματος αιθανόλης
2. Αντλία
3. Θερμαντικός μανδύας επένδυσης σωληνώσεων
4. Δεξαμενή ανακτημένου διαλύματος αιθανόλης
5. Θερμαντική ράβδος
6. Κυψελίδα τύπου PEM
7. Ψηφιακά ροόμετρα μάζας
8. Συμπυκνωτής
9. Εξωτερικό κύκλωμα
10. Αέριος χρωματογράφος (GC)
11. Αναλυτές αερίων (GA)

Για τη διεξαγωγή του πειράματος, ακολουθείται η εξής διαδικασία: αρχικά, υδατικό διάλυμα αιθανόλης, συγκέντρωσης 1.0 mol/L τοποθετείται σε κατάλληλη

δεξαμενή. Το ρεύμα της αιθανόλης, το οποίο διέρχεται μέσα από PTFE σωλήνωση, σε ατμοσφαιρική πίεση, προθερμαίνεται στη θερμοκρασία των 95°C, με τη βοήθεια θερμαντικού μανδύα, προκειμένου να εισέλθει στην κυψελίδα στην επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας της (80°C). Το διάλυμα της αιθανόλης εισάγεται στον ανοδικό χώρο της κυψελίδας, με τη βοήθεια αντλίας, με ρυθμό ροής 1.0 mL/min. Παράλληλα, διοχετεύεται ρεύμα αερίου οξυγόνου από την αντίστοιχη φιάλη, μέσω χαλύβδινης σωλήνωσης, στον καθοδικό χώρο της κυψελίδας, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε πίεση 2 atm, η οποία ρυθμίζεται μέσω ρυθμιστή πίεσης (μανόμετρο). Σημειώνεται ότι για την διεξαγωγή των πειραμάτων διαπερατότητας της αιθανόλης (crossover) διαμέσω της μεμβράνης διοχετεύεται, εναλλακτικά στην κάθοδο, ρεύμα αζώτου, υψηλής καθαρότητας, προκειμένου να προσδιοριστεί η ποσότητα του καυσίμου που διαπερνάει στην κάθοδο. Το αέριο ρεύμα εισέρχεται στην κυψελίδα, με ρυθμό ροής 290 mL/min, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε πίεση 2 atm.

Στο εσωτερικό της κυψελίδας, η οποία τροφοδοτείται, όπως αναφέρθηκε, με διάλυμα αιθανόλης και οξυγόνο, πραγματοποιείται η οξειδωση του καυσίμου, η οποία περιλαμβάνει την έκλυση ιόντων υδρογόνου, ηλεκτρονίων, καθώς και ενδιάμεσων προσροφημένων προϊόντων, κυρίως CO_{ads}. Τα ιόντα υδρογόνου, διαπερνώντας την πολυμερική μεμβράνη αντιδρούν με το οξυγόνο, σχηματίζοντας νερό, ενώ τα ηλεκτρόνια, μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, καταλήγουν στην κάθοδο, επιτρέποντας τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσω του κελιού. Η μέτρηση του ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα πραγματοποιείται με τη βοήθεια συστήματος μέτρησης, που περιλαμβάνει δύο πολύμετρα και μια συσκευή μεταβλητού φορτίου.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κυψελίδα είναι οι εξής:



Οι συνθήκες λειτουργίας, πίεσης και θερμοκρασίας, της κυψελίδας είναι 2 atm και 80°C, αντίστοιχα. Η έξοδος του κελιού περιλαμβάνει δύο ρεύματα, το ρεύμα της αιθανόλης που ανακτάται και το ρεύμα του αερίου μίγματος που σχηματίζεται. Το πρώτο οδηγείται, μέσω PTFE σωλήνωσης και σε ατμοσφαιρική πίεση, σε δεξαμενή, όπου συλλέγεται. Το δεύτερο ρεύμα αρχικά εισέρχεται, μέσω χαλύβδινης σωλήνωσης και σε θερμοκρασία 120°C (μέσω θερμαντικού μανδύα), στον αέριο χρωματογράφο, όπου προσδιορίζεται η σύστασή του ως προς τα CO₂, C₂H₅OH, CH₃CHO, και πιθανόν, σε πολύ μικρότερα ποσοστά, ως προς τα C₂H₆, CH₃COOH, CH₃COOCH₂CH₃. Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στον προσδιορισμό της ποσότητας της

αιθανόλης, η οποία διαπερνάει διαμέσω της μεμβράνης (crossover) και μεταφέρεται στην κάθοδο του κελιού. Στη συνέχεια, οδηγείται στο συμπυκνωτή για τη συμπύκνωση των υδρατμών και των μικροποσοτήτων της αιθανόλης που υπάρχουν στο μίγμα και έπειτα στο ροόμετρο, μέσω του οποίου, ρυθμίζεται η πίεσή του στις 2 atm. Η τιμή της πίεσης των αερίων απεικονίζεται σε μανόμετρο. Η ανάλυση των αερίων ολοκληρώνεται με τη διοχέτευση του μίγματος στους αναλυτές για τον προσδιορισμό της σύστασής του σε O₂, CO, και CH₄. Τέλος, τα αέρια κατευθύνονται στον απαγωγό περνώντας μέσα από ροόμετρο φουσαλίδας, που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της ροής εξόδου.

4.6.1 Σύστημα Τροφοδοσίας και Εξόδου

Το σύστημα τροφοδοσίας αερίου και υγρού καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε μπορεί να διακριθεί στα ακόλουθα συστατικά στοιχεία:

1. Οξυγόνο σε φιάλη υπό πίεση (200 atm)
2. Δίκτυο σωληνώσεων χαλύβδινων σωλήνων διαμέτρου 1/8"
3. Δεξαμενή διαλύματος αιθανόλης
4. Αντλία
5. Δίκτυο σωληνώσεων PTFE σωλήνων διαμέτρου διαμέτρου 1/8"
6. Θερμαντικός μανδύας
7. Θερμοστοιχείο/Θερμορυθμιστής
8. Δεξαμενή ανακτημένου διαλύματος αιθανόλης
9. Ψηφιακό ροόμετρο μάζας
10. Συμπυκνωτής
11. Πολύμετρα
12. Ροόμετρο φουσαλίδας
13. Απαγωγός αερίων

Ψηφιακό Ροόμετρο Μάζας

Για τον έλεγχο της ροής του αερίου ρεύματος στην έξοδο χρησιμοποιήθηκαν ψηφιακά ροόμετρα μάζας Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers. Η επιλογή ψηφιακών ροόμετρων, σε σύγκριση με αυτή των αναλογικών, εξασφαλίζει μεγαλύτερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων, ευκολία στο χειρισμό τους και αυτοματοποίηση της διεργασίας μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Το ψηφιακό ροόμετρο αποτελείται από τον μετρητή ροής μάζας και τον αναλογικό ρυθμιστή. Η ρύθμιση της ροής γίνεται από τον ρυθμιστή, ηλεκτρομαγνητικά, μέσω μιας βαλβίδας.

Σύστημα Ελέγχου Θερμοκρασίας

Το ρεύμα της αιθανόλης, που περιλαμβάνει το τμήμα των σωληνώσεων από την έξοδο της δεξαμενής μέχρι την είσοδο στην κυψελίδα, βρίσκεται σε θερμοκρασία περίπου 95°C, προκειμένου το καύσιμο να εισέλθει στη συσκευή στην επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας των 80°C. Η συγκεκριμένη ρύθμιση πραγματοποιείται, για να αντισταθμιστούν οι απώλειες θερμότητας που υπάρχουν κατά μήκος του ρεύματος. Το αέριο ρεύμα εξόδου οδηγείται, μέσω χαλύβδινων σωληνώσεων, στον αέριο χρωματογράφο, στη θερμοκρασία των 120°C.

Για το σκοπό αυτό, οι παραπάνω σωληνώσεις επικαλύπτονται με ειδικό θερμαντικό μανδύα, στον οποίο η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται με κατάλληλο τροφοδοτικό, ενώ το ρόλο ελέγχου της επιβαλλόμενης θερμοκρασίας αναλαμβάνει ένα θερμοστοιχείο τύπου K συνδεδεμένο με θερμορυθμιστή τύπου JUMO dTRON 04.1. Το θερμοστοιχείο μετρά, συνεχώς, τη θερμοκρασία του θερμαντικού μανδύα, όπου είναι τοποθετημένο, και η αντίστοιχη ένδειξη εμφανίζεται στην οθόνη του θερμορυθμιστή.

Το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται (θερμοστοιχείο/θερμορυθμιστής) και στην περίπτωση της κυψελίδας, προκειμένου να ρυθμιστεί η θερμοκρασία της, στην τιμή των 80°C.

Το θερμοστοιχείο (ή θερμοζεύγος) είναι ουσιαστικά ένα σύρμα που αποτελείται από δυο ανόμοια μέταλλα που συνδέονται μεταξύ τους σε δυο σημεία και σχηματίζουν ένα κλειστό κύκλωμα. Η μια επαφή βρίσκεται σε προστατευτική θήκη κι αποτελεί το μετρητή του οργάνου, αφού έρχεται σε επαφή με το σώμα άγνωστης θερμοκρασίας.

Η λειτουργία του θερμοστοιχείου βασίζεται στο φαινόμενο Peltier, κατά το οποίο μεταξύ δυο σημείων σύνδεσης δυο διαφορετικών μετάλλων ή ημιαγωγών που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες αναπτύσσεται ηλεκτρικό δυναμικό. Το θερμοστοιχείο, λοιπόν, είναι ένας μετατροπέας διαφοράς θερμοκρασίας σε διαφορά δυναμικού.

Τυπικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των αγωγών των θερμοζευγών είναι το ρόδιο, κράματα νικελίου και χρωμίου, κράματα αλουμινίου και νικελίου και κράματα νικελίου και χαλκού. Τα ανόμοια μέταλλα που συνδυάζονται με αυτά περιλαμβάνουν τον λευκόχρυσο, τον χαλκό και τον σίδηρο. Η προστατευτική

επικάλυψη που τίθεται στο μετρητή μπορεί να κατασκευαστεί από διάφορα υλικά για να παρέχει αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Στον Πίν. 4.1 αποτυπώνονται τα τυπικά χαρακτηριστικά των κυριότερων τύπων θερμοστοιχείων.

Πίνακας 4.1 Κυριότεροι τύποι θερμοστοιχείων [13]

Τύπος Θερμοστοιχείου	Θερμοηλεκτρική Ικανότητα	Εύρος Θερμοκρασιών Χρήσης
Τύπος S, Pt 10% Rh/Pt	8.5μV/K από 0 ως 500 °C	Από -50 έως 1700°C
	11μV/K από 500 έως 1000°C	
Τύπος J, Fe/Cu-Ni	55μV/K 0 έως 500°C	Από -200 έως 1100°C
	61μV/K από 500 έως 1000°C	
Τύπος T, Cu/Cu-Ni	51μV/K από 0 έως 350°C	Από -250 έως 350°C
	18μV/K στους 90K	
	5.7μV/K στους 20K	
	41μV/K από 0 έως 500°C	
Τύπος K, Ni-Cr/Ni-Al	41μV/K από 500 έως 1000°C	Από -260 έως 1250°C
	19μV/K στους 90K	
	4μV/K στους 20K	

Συμπυκνωτής

Ο συμπυκνωτής χρησιμοποιείται για τη συμπύκνωση των υδρατμών που υπάρχουν στο αέριο μίγμα κατά την έξοδο του από την κυψέλη καυσίμου. Στο ρεύμα αυτό, λόγω του φαινομένου «crossover», είναι πιθανή η ύπαρξη μικρής ποσότητας αιθανόλης, η οποία συμπυκνώνεται μαζί με τους υδρατμούς. Σημειώνεται, ότι στο συμπυκνωτή συλλέγεται, επίσης, η ποσότητα της αιθανόλης που μεταφέρεται στην πλευρά της καθόδου, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσδιορισμού της διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης.

Ο συμπυκνωτής τοποθετείται στην έξοδο του ρεύματος από τον χρωματογράφο, προκειμένου να αποφευχθεί η είσοδος των υδρατμών στους αναλυτές αερίων. Πιθανή είσοδος και στη συνέχεια συμπύκνωσή τους σε αυτές τις συσκευές έχει σαν συνέπεια, αφενός τη λανθασμένη εμφάνιση αποτελεσμάτων, αφετέρου την καταστροφή των εξαρτημάτων ανάλυσης.

Ο συμπυκνωτής είναι ένα δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα, μέσα στο οποίο γίνεται η κυκλοφορία του μίγματος. Το υλικό αυτό επιλέγεται, εφόσον η πίεση πρέπει να διατηρείται στις 2 atm. Το μίγμα εξόδου περιλαμβάνει, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, εκτός των υπολοίπων αερίων, υδρατμούς, που αποτελεί το κύριο προϊόν της αντίδρασης και μικροποσότητες αιθανόλης. Κατά συνέπεια, η συμπύκνωση τους είναι

ικανοποιητική διατηρώντας το δοχείο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εφόσον τα σημεία βρασμού του νερό και τη αιθανόλη είναι 100 και 78°C, αντίστοιχα.

Για τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης διεργασίας, το εσωτερικό του δοχείου είναι διαμορφωμένο, με αυλακώσεις και καμπυλώσεις, προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η επιφάνεια εναλλαγής θερμότητας, ενώ στο κάτω άκρο του υπάρχει βαλβίδα για την απομάκρυνση του συμπυκνώματος.

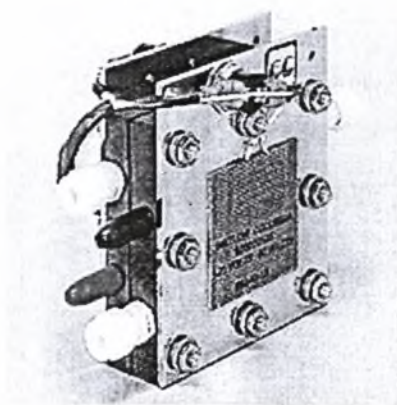
Ροόμετρο Φυσαλίδας

Για τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής του αερίου μίγματος στην έξοδο χρησιμοποιείται ροόμετρο φυσαλίδας. Πρόκειται για ένα κυλινδρικό γυάλινο δοχείο με διαβαθμίσεις στη διάμετρο, το οποίο τοποθετείται στο τελευταίο τμήμα των σωληνώσεων ροής των αερίων, ακριβώς πριν αυτά οδηγηθούν στον απαγωγό κι εξέλθουν στην ατμόσφαιρα.

4.6.2 Σύστημα Κυψελίδας

Το κελί καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και συγκεκριμένα για τη λήψη των ηλεκτροχημικών μετρήσεων τάσης/έντασης ρεύματος, είναι μια κυψελίδα τύπου PEM (single fuel cell). Η σύνθεσή της, περιλαμβάνει μια πολυμερική μεμβράνη τύπου Nafion[®]-115-Du Pont Co, σε ρόλο ηλεκτρολύτη, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ως κάθοδος λαμβάνεται ο ηλεκτροκαταλύτης Pt/C, για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, ενώ η άνοδος αποτελεί τη μεταβλητή παράμετρο της διεργασίας εφόσον χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι του διμεταλλικού καταλύτη PtSn/C, καθώς και ο Pt/C για σύγκριση των αποτελεσμάτων. Ο καταλύτης PtSn/C λαμβάνεται σε διάφορες αναλογίες ατόμων Pt/Sn και ο φορέας κάθε δείγματος είναι ο ενεργός άνθρακας τύπου Vulcan XC-72R σε περιοχή BET, περίπου 250 m²/g. Σημειώνεται ότι η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψελίδας είναι 3x3 cm².

Η σύνθεση μεμβράνης/ηλεκτροδίων, MEA, παρεμβάλλεται μεταξύ δύο διπολικών δίσκων από ανοξείδωτο χάλυβα, στο εσωτερικό των οποίων υπάρχουν κανάλια, με διάταξη σε μορφή πλέγματος, μέσα από τα οποία διοχετεύονται τα αντιδρώντα στα ηλεκτρόδια και εξέρχονται τα προϊόντα. Για την διασφάλιση της στεγανότητας της διάταξης του κελιού και την αποφυγή διαρροών, το MEA αρχικά περιβάλλεται από μια μορφή πολυεστέρα, η οποία, στη συνέχεια, στερεώνεται μεταξύ των δίσκων με σιλικόνη.



Σχήμα 4.10 Απεικόνιση της κυψελίδας καυσίμου PEMFC της πειραματικής διάταξης

Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, η οποία είναι 80°C, ρυθμίζεται με έναν ηλεκτρικό θερμαντήρα, που είναι ενσωματωμένος στο κέντρο της εξωτερικής επιφάνειας των διπολικών δίσκων.

Η κυψελίδα καυσίμου μπορεί να θεωρηθεί ιδανικός αντιδραστήρας για την αξιολόγηση των ηλεκτρο-καταλυτών, όταν οι παράμετροι λειτουργίας είναι καλά ορισμένοι.

4.6.3 Σύστημα Ανάλυσης

Το σύστημα με το οποίο πραγματοποιήθηκε η ποιοτική ανάλυση του αερίου ρεύματος των προϊόντων, καθώς και ο ποσοτικός προσδιορισμός του καυσίμου, περιλαμβάνει τον αέριο χρωματογράφο και τους αναλυτές αερίων.

4.6.3.1 Αέριος Χρωματογράφος

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για να αποκαλύψει τη σύσταση του μίγματος ή την καθαρότητα μιας ενώσεως (ποιοτική ανάλυση), να επιβεβαιώσει την παρουσία ή την απουσία μιας ουσίας από ένα δείγμα, μέσω διαδικασιών ταυτοποίησης και τέλος να προσδιορίσει της ποσότητες των συστατικών του μίγματος (ποσοτική ανάλυση).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, η αέρια χρωματογραφία εφαρμόστηκε για την ποιοτική ανάλυση της σύστασης του αερίου μίγματος εξόδου και συγκεκριμένα της αιθανόλης, του διοξειδίου του άνθρακα, της ακεταλδεϋδης και των υπολοίπων ελαφρών υδρογονανθράκων. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου Shimadzu (GC-14B) TCD/FID, οποίος είναι εφοδιασμένος με στήλη Porapak-N 1/8. Επιπλέον, προσδιορίζεται η ποσότητα της αιθανόλης, που μεταφέρεται στο

ηλεκτρόδιο της καθόδου, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων προσδιορισμού της διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσου της μεμβράνης (ethanol crossover).

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό της αέριας μίγματος στα συστατικά του με διαδοχικές κατανομές τους ανάμεσα σε μια κινητή αέρια φάση και μια στατική στερεή φάση. Ο διαχωρισμός τους γίνεται ανάλογα με την προσροφητικότητά τους στη στερεά φάση καθώς περνούν από μια κατάλληλη στήλη. Τα συστατικά εκλούνται με την αέρια κινητή φάση κι αναδύονται από τη στήλη. Στη συνέχεια, οδηγούνται στον ανιχνευτή, που στη συγκεκριμένη περίπτωση, στηρίζεται στη θερμική αγωγιμότητα (TCD), ενώ οι μεταβολές καταγράφονται σε έναν καταγραφέα (ηλεκτρονικό υπολογιστή).

Το χρωματογράφημα είναι ένα διάγραμμα που καταγράφει τις αποκρίσεις σε συνάρτηση με το χρόνο. Σημειώνεται ότι ο χρόνος που απαιτείται για κάθε συστατικό να εξέλθει από τη στήλη ονομάζεται χρόνος κατακράτησεως, t_R , και είναι σταθερός για ορισμένη στήλη και θερμοκρασία, και για δεδομένο αδρανές αέριο και ταχύτητα ροής του. Το γινόμενο του χρόνου κατακράτησεως t_R , επί την ταχύτητα ροής F , ονομάζεται όγκος κατακράτησεως V_R , και δίνει τον όγκο του αδρανούς αερίου που περνάει από τη στήλη, για κάθε συστατικό στο χρόνο κατακράτησής του. Οι δυο αυτές παράμετροι είναι χαρακτηριστικές για κάθε συστατικό του μίγματος και η γνώση τους επιτρέπει τον ποιοτικό προσδιορισμό των διαφόρων συστατικών.

Κατά τη διεργασία της αέριας χρωματογραφίας, το αδρανές αέριο, εισέρχεται στο χρωματογράφο κάτω από ορισμένη πίεση κι αναμειγνύεται με το αέριο μίγμα, το οποίο έχει εισαχθεί με χρήση ηλεκτρονικού συστήματος ψεκασμού. Το αδρανές αέριο παρασέρνει το μίγμα και το αναγκάζει να περάσει από τη στήλη που είναι γεμισμένη με στερεό υλικό που αποτελεί τη σταθερή φάση. Μέσα στη στήλη τα συστατικά διαχωρίζονται ύστερα από συνεχείς και διαδοχικές ανακατανομές ανάμεσα στη σταθερή και στην κινητή φάση. Η κίνηση των συστατικών του μίγματος ρυθμίζεται από τους συντελεστές κατανομής. Κάθε συστατικό έχει ένα χαρακτηριστικό συντελεστή κατανομής, ο οποίος δίνεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$K = (\text{Βάρος συστ./ml στατ. Φάσης}) / (\text{Βάρος συστ./ml κιν. Φάσης}) \quad [4.14]$$

Κάθε συστατικό που εγκαταλείπει τη στήλη οδηγείται στον ανιχνευτή (TCD) μαζί με το αδρανές αέριο (ήλιο), το οποίο καταλήγει, με ένα ανεξάρτητο κύκλωμα σωληνώσεων, στην ίδια θερμοκρασία. Οι θερμοκρασίες στις δυο ξεχωριστές σωληνώσεις ελέγχονται με δυο θερμίστορες, που αποτελούν τα ρυθμιζόμενα σκέλη μιας γέφυρας αντιστάσεων Wheatstone. Πριν από τη χρήση της συσκευής διαβιβάζεται της δυο σωληνώσεις μόνον ήλιο στην ίδια θερμοκρασία, οπότε οι αντιστάσεις των θερμίστορων είναι ίσες και η γέφυρα βρίσκεται στη θέση ισορροπίας.

Όταν στη σωλήνωση που συνδέεται με τη στήλη φτάνει ένα συστατικό, απάγει ποσό θερμότητας ανάλογο με τη μάζα του και το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητάς του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ελαττωθεί η αντίσταση του αντίστοιχου θερμίστορα και να καταστραφεί η ισορροπία στη γέφυρα, η οποία τότε διατρέχεται από ρεύμα που διαρκεί όσο η έξοδος του συστατικού από τη στήλη και φτάνει ένα μέγιστο. Το ρεύμα αυτό καταγράφεται ως σήμα στον Η/Υ σε συνάρτηση με το χρόνο κι αποτελεί την κορυφή του συστατικού στο χρωματογράφημα.

4.6.3.2 Αναλυτές Αερίων

Οι αναλυτές αερίων είναι ειδικές συσκευές οι οποίες είναι κατασκευασμένες για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό συστατικών μίγματος άγνωστης σύστασης. Με τη χρήση τους είναι δυνατή η μέτρηση και παρατήρηση των μεταβολών σε πραγματικό χρόνο, σε αντίθεση με την αέρια χρωματογραφία που αυτό μπορεί να γίνει μόνο σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθοι αναλυτές:

- Hartman & Braun, Advance Optima – Type Magnos 16, για ανάλυση O₂
- Hartman & Braun, Advance Optima – Type Uras 14, για ταυτόχρονη ανάλυση CO, CO₂ και CH₄

Η αρχή λειτουργίας καθενός από τους παραπάνω αναλυτές βασίζεται στην εκμετάλλευση συγκεκριμένου και μοναδικού χαρακτηριστικού του αερίου. Για τη μέτρηση του O₂ χρησιμοποιείται η παραμαγνητική ευαισθησία, ενώ για τη μέτρηση των CO, CO₂, και CH₄ χρησιμοποιείται το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας που απορροφάται από τα συγκεκριμένα αέρια.

Ανάλυση O₂

Ο αναλυτής Magnos 16 βασίζεται στην αρχή της παραμαγνητικής ευαισθησίας και είναι κατάλληλος για μέτρηση καθαρού οξυγόνου. Συγκεκριμένα, λειτουργεί με βάση την αλλαγή της παραμαγνητικής ευαισθησίας διαφόρων αερίων και έχει την ικανότητα να επιλέγει ελεύθερα τα όρια μέτρησης, γεγονός που τον καθιστά ευέλικτο σε ειδικές εφαρμογές. Επιπλέον, είναι σε θέση να ελέγχει το ρυθμό ροής της αερίου μέσω του θαλάμου μέτρησης, με μεγάλη ακρίβεια και σταθερότητα. Περιλαμβάνει έναν αισθητήρα πίεσης που τοποθετείται στο χώρο του θερμοστάτη (αισθητήρας θερμοκρασίας) και συνδέεται με τη θύρα αερίου μέσω του αγωγού Viton.

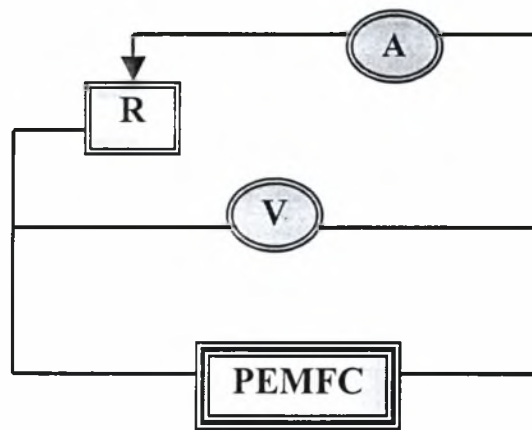
Ανάλυση CO, CO₂, CH₄

Ο αναλυτής Uras 14 χρησιμοποιεί τη μέθοδο NDIR (Non-Dispersive Infrared Absorption) για τον προσδιορισμό της σύστασης του μίγματος σε μονοξείδιο και

διοξειδίο του άνθρακα και μεθάνιο. Εξαιτίας της διπολικής τους ροπής τα μόρια των αερίων αλληλεπιδρούν με την υπέρυθη ακτινοβολία σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Εάν η απορροφούμενη ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος τα αέρια χρωματίζονται. Για τα περισσότερα αέρια το ποσό της απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου ακόμα και παρουσία άλλων αερίων. Όμως, τα μονοατομικά αέρια, όπως το ήλιο καθώς και τα αέρια των οποίων τα άτομα περιέχουν έναν τύπο ατόμων, όπως το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο, είναι σχεδόν πάντα διαφανή στην υπέρυθη περιοχή και συνεπώς ο αναλυτής δεν έχει τη δυνατότητα ανάλυσής της.

4.6.4 Σύστημα Μέτρησης Εξωτερικού Κυκλώματος

Για τη λήψη των τυπικών καμπυλών της κυψελίδας τάσης/πυκνότητας ρεύματος χρησιμοποιήθηκε σύστημα μέτρησης εξωτερικού κυκλώματος. Το σύστημα αυτό αποτελείται από τρεις απλές συσκευές, δύο ψηφιακά πολύμετρα Mas-345, ένα σε ρόλο βολτομέτρου και ένα σε ρόλο αμπερομέτρου, και μια συσκευή μεταβλητού φορτίου. Η συνδεσμολογία των παραπάνω συσκευών περιλαμβάνει σύνδεση της συσκευής μεταβλητού φορτίου σε σειρά με το αμπερόμετρο και εν συνεχεία παράλληλη σύνδεση αυτών με το βολτόμετρο. Σύμφωνα με τη διαδικασία μέτρησης, πραγματοποιείται διαδοχική επιβολή φορτίου στο σύστημα, που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ένδειξη του αμπερομέτρου, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνεται και η τιμή της τάσης από την ένδειξη του βολτομέτρου. Έτσι, εάν για παράδειγμα, επιθυμείται η λήψη μικρών ρευμάτων επιβάλλονται τιμές φορτίου αρκετά μεγάλες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι δυνατόν να παρασταθούν γραφικά σε διαγράμματα τάσης/ρεύματος, παρέχοντας πληροφορίες για τη συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, παρατίθενται διαγράμματα πυκνότητας ισχύος/πυκνότητας ρεύματος, από τα οποία λαμβάνεται η μέγιστη απόδοση λειτουργίας του κελιού, για συγκεκριμένη τιμή τάσης και έντασης.



Σχήμα 4.11 Σχηματική διάταξη εξωτερικού κυκλώματος

4.6.5 Σύστημα Καταγραφής και Επεξεργασίας

Η καταγραφή κι επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή που υποστηρίχθηκε από το κατάλληλο λογισμικό.

Για τον έλεγχο των ψηφιακών ροόμετρων μάζας χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Smart DDE, σύμφωνα με το οποίο υπήρχε η δυνατότητα συνεχούς λήψης των ενδείξεων των ροόμετρων (ροή σε cc/min, % ροή ροόμετρου στη συνολική ροή των ροόμετρων κτλ), καθώς και της επιβολής της επιθυμητής ροής.

Ο χρωματογράφος υποστηρίχθηκε από το λογισμικό ClassVP, σύμφωνα με το οποίο ήταν δυνατή η λήψη των χρωματογραφημάτων.

Τέλος, για την απευθείας καταγραφή των δεδομένων τάσης/ρεύματος στον ηλεκτρονικό υπολογιστή που λαμβάνονται από το ψηφιακό πολύμετρο χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα MasView. Το λογισμικό αυτό είχε τη δυνατότητα καταγραφής των τιμών με συχνότητα ενός δευτερολέπτου.

4.7 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ – ΣΦΑΛΜΑΤΑ

Για τη διασφάλιση της αξιοπιστίας των πειραματικών αποτελεσμάτων, ιδιαίτερο προσοχή δόθηκε στον περιορισμό των σφαλμάτων μέτρησης και επαναληψιμότητας.

Τα σφάλματα μέτρησης είναι δυνατόν να περιοριστούν, πραγματοποιώντας συχνά βαθμονόμηση των αναλυτών αερίων και του αέριου χρωματογράφου με πρότυπες φιάλες καθορισμένης σύστασης. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή ρύθμιση των συσκευών, είναι η πλήρης θεωρητική ανάλυση της χημικής διεργασίας, έτσι ώστε να ανιχνευτούν όλες οι χημικές ενώσεις που σχηματίζονται. Επιπλέον, για την προστασία της κυψελίδας καυσίμου, αλλά και τη λήψη αξιόπιστων

ηλεκτροχημικών μετρήσεων, απαιτείται η προκαταρκτική ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης, η οποία πραγματοποιήθηκε, διοχετεύοντας στη διάταξη του κελιού, νερό με συνεχή ροή, μέσω κατάλληλης αντλίας, για διάρκεια 4 ωρών.

Σχετικά με την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων, τα πειράματα επαναλήφθηκαν αρκετές φορές, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τα σφάλματα. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η απόδοση ισχύος της κυψελίδας διατηρείται σταθερή για τρεις μέρες τουλάχιστον, ενώ η λειτουργία της παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά κατά τη δεύτερη και τρίτη μέρα, τα οποία είναι σημαντικά βελτιωμένα από τα αντίστοιχα της πρώτης μέρας. Έτσι, τα πειραματικά αποτελέσματα που αξιολογήθηκαν, ελήφθησαν από τη δεύτερη μέρα διεξαγωγής πειραμάτων, μετά από τις απαραίτητες δοκιμές και διορθώσεις της κυψελίδας, ώστε να περιοριστούν οι πιθανότητες σφάλματος.

Σημειώνεται τέλος, ότι κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων τηρούνταν όλες οι απαιτούμενες προφυλάξεις για την αντιμετώπιση πιθανών προβλημάτων. Έτσι, συχνός έλεγχος γινόταν για τυχόν διαρροές, κατεστραμμένες σωληνώσεις, χρήση ελαττωματικών υλικών, λάθος συνδέσεις, καθώς και για τη διασφάλιση της ορθής λειτουργίας των μετρητικών συστημάτων.

4.8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. M. Smith, Μηχανική Χημικών Διεργασιών, Εκδόσεις Α. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 1997
2. L. Jiang, Z. Zhou, W. Li, W. Zhou, S. Song, H. Li, G. Sun, Q. Xin, Energy & Fuels, υπό έκδοση [EtOH, Sn]
3. Kubota, M. Inorg. Chem. 29 (1990) 574 [EtOH, Sn 20]
4. Fujiwara, N.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. J. Electroanal. Chem. 472 (1999) 120 [EtOH, Sn 21]
5. Haner, A. N.; Ross. P. N. J. Phys. Chem. 95 (1991) 3740 [EtOH, Sn 22]
6. Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, Chem. Mater. 12 (2000) 1622 [21 π1]
7. W. Zhou, Z Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, Appl. Catalysis, B: Environmental, 46 (2003) 2
8. Z. Wei, S. Wang, B. Yi, J. Liu, L. Chen, W. Zhou, W. Li, Q. Xin, J. of Power Sources, 106 (2002) 364-369
9. Π. Μαρτίνη, «Διπλωματική εργασία: Ανάπτυξη υμενίου ZnSe επάνω σε υπόστρωμα ZnS με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης», Θεσσαλονίκη 2001
10. Ε. Γιαννουλίδου Ελένη, «Διπλωματική εργασία: Μελέτη των φυσικών ζεόλιθων Laumontine, Clinoptilolite και Heulandite με τις μεθόδους της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και της φασματοσκοπίας υπερύθρου», Θεσσαλονίκη 2004
11. ASM Handbook, Materials Characterization, Volume 10
12. Α. Ζώη, «Διπλωματική εργασία: Η σκέδαση των ακτίνων Χ στη μελέτη νανοδομικών υλικών», Θεσσαλονίκη 2001
13. P. Elgar. "Αισθητήρες μέτρησης κι ελέγχου", Εκδόσεις Α. Τζιόλα Ε., 1998
14. Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam, «Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση», Αθήνα 1980
15. Θ.Π. Χατζηγιάννου, Μ.Α. Κούππαρη, «Ενόργανη ανάλυση», Αθήνα 1997
16. www.unl.edu/CMRACfem/em.htm
17. <http://www.bnl.gov/tem>
18. <http://www.phys-astro.sonoma.edu/X-rayLab>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

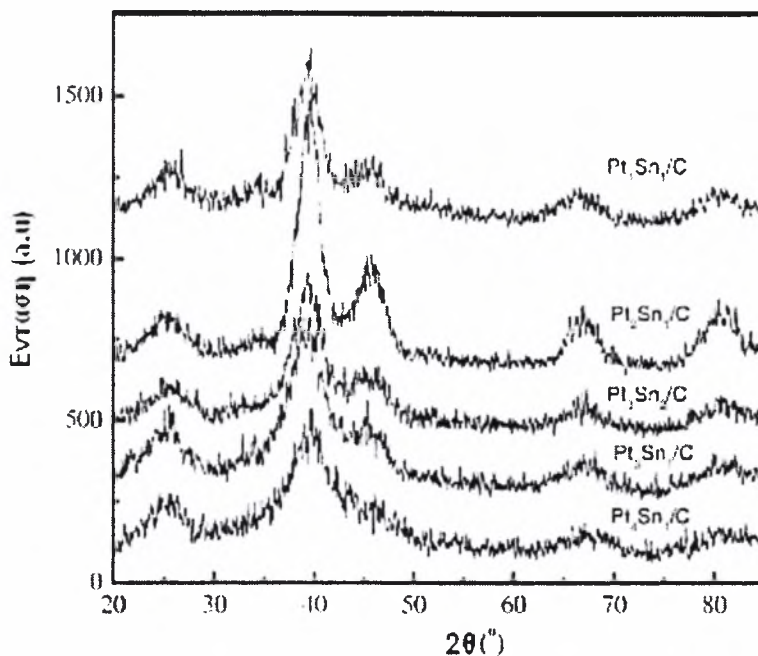
ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με το φυσικό χαρακτηρισμό των ηλεκτρο-καταλυτών και τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, για διαφορετικούς τύπους ανοδικών καταλυτών και θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, παρατίθενται οι αναλύσεις των διαφόρων τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των καταλυτών (XRD, TEM), σχετικά με τη δομή και τη μορφολογία τους. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσω της πολυμερικής μεμβράνης (ethanol crossover), μέσω διαγραμμάτων ρυθμού διαπερατότητας/συγκέντρωσης καυσίμου και θερμοκρασίας. Επίσης, παρατίθενται, σε μορφή διαγραμμάτων και σε πίνακες, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά (τάση-πυκνότητα ισχύος) της ηλεκτροχημικής διάταξης όταν χρησιμοποιούνται διμεταλλικοί ηλεκτρο-καταλύτες ανόδου PtSn/C, σε διαφορετικές αναλογίες ατόμων Pt/Sn και θερμοκρασίες.

5.2 ΦΥΣΙΚΟΣ ΧΑΡΑΧΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟ-ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Ο φυσικός χαρακτηρισμός των καταλυτών πραγματοποιήθηκε μέσω των τεχνικών περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), αναλύοντας τη δομή (προσδιορισμός των διαστάσεων των σωματιδίων) και τη σύνθεση των υλικών, ενώ παράλληλα συγκρίθηκαν τα μεταξύ τους αποτελέσματα. Έτσι, μέσω της XRD ανάλυσης ελήφθησαν τα διαθλασιγραφήματα για τους διάφορους τύπους του ανοδικού ηλεκτρο-καταλύτη, PtSn/C, τα οποία παρατίθενται στο σχήμα 5.1 που ακολουθεί. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε ο PtSn/C, για διαφορετικούς λόγους ατόμων Pt/Sn, που αντιστοιχούν σε ποσοστιαία σύσταση κασσίτερου 20%, 25%, 33.33%, 40% και 50%.



Σχήμα 5.1 Διαθλασιγραφήματα της XRD ανάλυσης για τους διάφορους λόγους Pt/Sn των καταλυτών PtSn/C

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, η κορυφή διάθλασης που εμφανίζεται στο σημείο με γωνία 2θ , μεταξύ 20° και 25° και παρατηρήθηκε σε όλα τα καταλυτικά δείγματα, οφείλεται στο (002) επίπεδο της εξαγωνικής δομής του Vulcan XC-72R άνθρακα. Οι κορυφές στα σημεία 39° , 46° , 68° και 81° οφείλονται στα (111), (200), (220) και (311) επίπεδα του λευκόχρυσου (Pt), αντίστοιχα, τα οποία αποτελούν τυπικά χαρακτηριστικά της κρυσταλλικής επιφάνειας του Pt στην κυβική (fcc) δομή.

Όπως διαπιστώθηκε, δεν εμφανίζονται ευδιάκριτες κορυφές για τον κασσίτερο (Sn) κατά την ανάλυση όλων των καταλυτικών δειγμάτων PtSn, επιβεβαιώνοντας την κρυσταλλική δομή (fcc) του λευκόχρυσου (Pt). Οι κορυφές διάθλασης του (220) επιπέδου του Pt χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους σωματιδίου [1].

Αναλυτικότερα, σύμφωνα με το σχήμα 5.1, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του κασσιτέρου (Sn) στον καταλύτη Pt/C είχε σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση των γωνιών 2θ προς την αριστερή πλευρά του φάσματος, λαμβάνοντας μικρότερες τιμές με την αύξηση του περιεχόμενου Sn στον καταλύτη. Η απουσία των κορυφών του κασσιτέρου (Sn) στα φάσματα των καταλυτών PtSn καθώς και η μετατόπιση των γωνιών 2θ οφείλονται στο σχηματισμό κράματος και στην αλληλεπίδραση μεταξύ Pt και Sn [2].

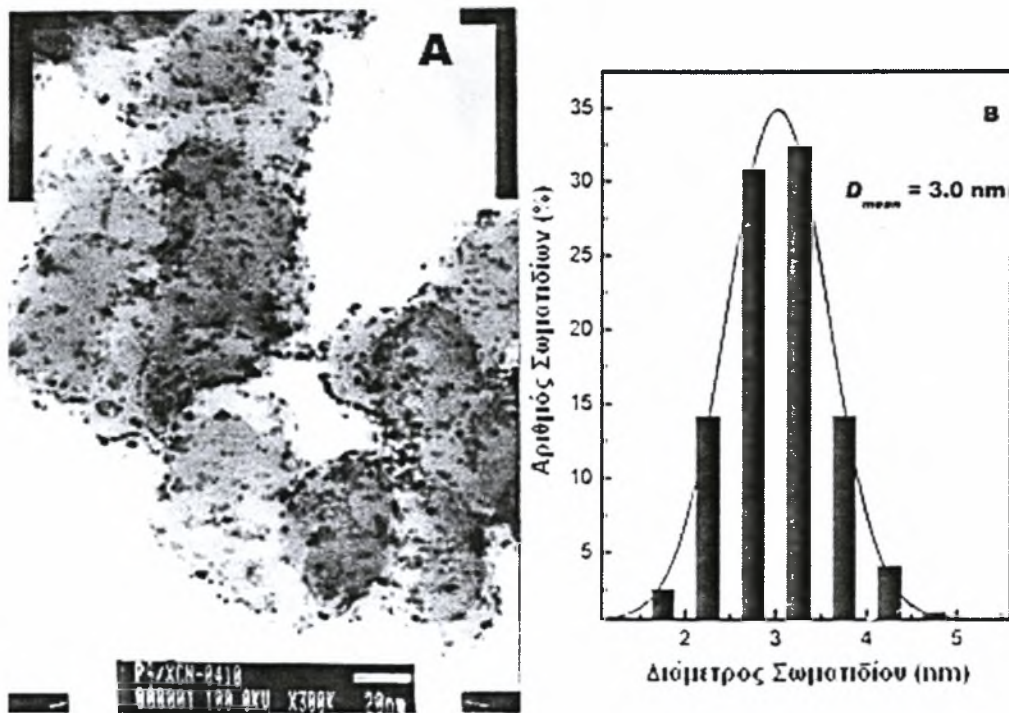
Στον πίνακα 5.1 που ακολουθεί, παρατίθενται το μέσο μέγεθος των σωματιδίων καθώς και η παράμετρος πλέγματος των ηλεκτρο-καταλυτών, όπως ελήφθησαν από την XRD και την TEM ανάλυση.

Πίνακας 5.1 Αποτελέσματα της XRD και TEM ανάλυσης για τους διάφορους τύπους καταλυτών

Καταλύτης	Μέσο μέγεθος σωματιδίου (nm)		Παράμετρος πλέγματος (Å)
	TEM	XRD	
Pt/C	2.7	2.6	3.9156
PtSn/C			
1:1	2.3	2.1	3.9873
3:2	2.2	1.9	3.9735
2:1	3.0	2.6	3.9562
3:1	2.2	1.9	3.9530
4:1	2.3	1.9	3.9383

Εξετάζοντας, συνολικά, τα αποτελέσματα από την XRD ανάλυση διαπιστώθηκαν προφανής διαφορές μεταξύ των διμεταλλικών καταλυτών και του Pt/C όσον αφορά στο μέγεθος σωματιδίων του μετάλλου και στις τιμές της πλεγματικής παραμέτρου. Αναλυτικότερα, σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη Pt/C είναι 2.6 nm και αποτελεί την υψηλότερη τιμή αν συγκριθεί με τους διμεταλλικούς PtSn/C. Σημειώνεται ότι οι καταλύτες Pt₃Sn₂/C, Pt₃Sn₁/C και Pt₄Sn₁/C εμφανίζουν τη μικρότερη διάμετρο σωματιδίου, 1.9 nm, όπως υπολογίστηκε από το (220) επίπεδο [1]. Αντίθετα, η προσθήκη του μετάλλου Sn στο Pt/C, μεγαλώνει τις τιμές των πλεγματικών παραμέτρων, οι οποίες αυξάνονται καθώς μεγαλώνει η περιεκτικότητά του στον καταλύτη. Έτσι, η παράμετρος πλέγματος του Pt/C υπολογίστηκε 3.9156 Å, ενώ, ενδεικτικά, η παράμετρος του Pt₁Sn₁/C είναι 3.9873 Å, γεγονός που δείχνει την αλληλεπίδραση μεταξύ Pt και Sn.

Μέσω της TEM ανάλυσης και των αντίστοιχων μικρογραφημάτων της διαπιστώθηκε μεγάλη ομοιομορφία των σωματιδίων σε όλα τα καταλυτικά δείγματα. Στο σχήμα 5.2 απεικονίζεται, ενδεικτικά, το τυπικό TEM μικρογράφημα για τον καταλύτη Pt₂Sn₁/C, όπως ελήφθησε από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης JOEL καθώς και η αντίστοιχη κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων του.



Σχήμα 5.2 Μικρογράφημα της TEM ανάλυσης (A) και ιστόγραμμα της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων (B) για τον καταλύτη PtSn/C

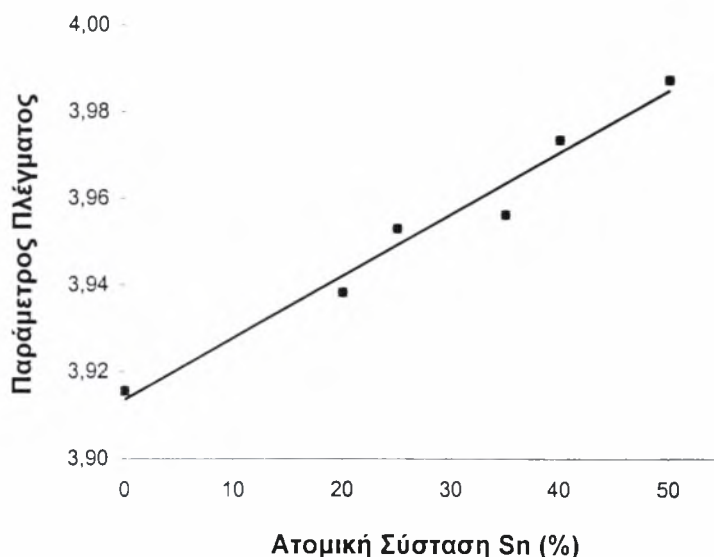
Από το μικρογράφημα του σχήματος 5.2 είναι δυνατόν να διακρίνει κανείς τις περιοχές του καταλύτη PtSn (μαύρες κουκίδες), από τις οποίες διαπιστώνεται το νανοσκοπικό μέγεθος των σωματιδίων του. Τα περισσότερα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα, ενώ δεν παρατηρούνται συσσωματώματα. Επιπλέον, διακρίνονται ανοιχτόχρωμες περιοχές, οι οποίες αποτελούν τις περιοχές του φορέα (Vulcan XC-72R άνθρακας).

Από το ιστόγραμμα του σχήματος 5.2 προκύπτει η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη Pt₂Sn₁/C. Συγκεκριμένα, το μέγεθος της πλειοψηφίας των μεταλλικών σωματιδίων είναι μικρότερο από 6 nm, ενώ το μέσο μέγεθος κυμαίνεται μεταξύ 2.5 και 3.5 nm, ακολουθώντας κανονική κατανομή. Τα νανοσωματίδια, λοιπόν, του δείγματος εμφανίζουν μια ομογενή διασπορά, με παρόμοιο μέγεθος.

Όπως διαπιστώθηκε τα αποτελέσματα από την TEM ανάλυση βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα αντίστοιχα της XRD ανάλυσης (Πίνακας 5.1). Οι αναλύσεις αυτές έδειξαν ότι οι εξεταζόμενοι καταλύτες έχουν παρόμοιο μέσο μέγεθος σωματιδίων με ομογενή διασπορά, επιδεικνύοντας την καταλληλότητα της μεθόδου για την παρασκευή ηλεκτρο-καταλυτών νανοσκοπικού μεγέθους με υψηλή περιεκτικότητα μετάλλου.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το σχήμα 5.3, το οποίο συσχετίζει την παράμετρο πλέγματος με την ατομική σύσταση του κασσιτέρου (Sn) σε διάφορους καταλύτες PtSn/C. Συγκεκριμένα, παρατηρείται

αύξηση της τιμής της παραμέτρου του κρυσταλλικού Pt, καθώς αυξάνεται το περιεχόμενο του Sn.



Σχήμα 5.3 Μεταβολή της πλεγματικής παραμέτρου σε σχέση με την ατομική σύσταση του Sn στους διάφορους καταλύτες PtSn/C

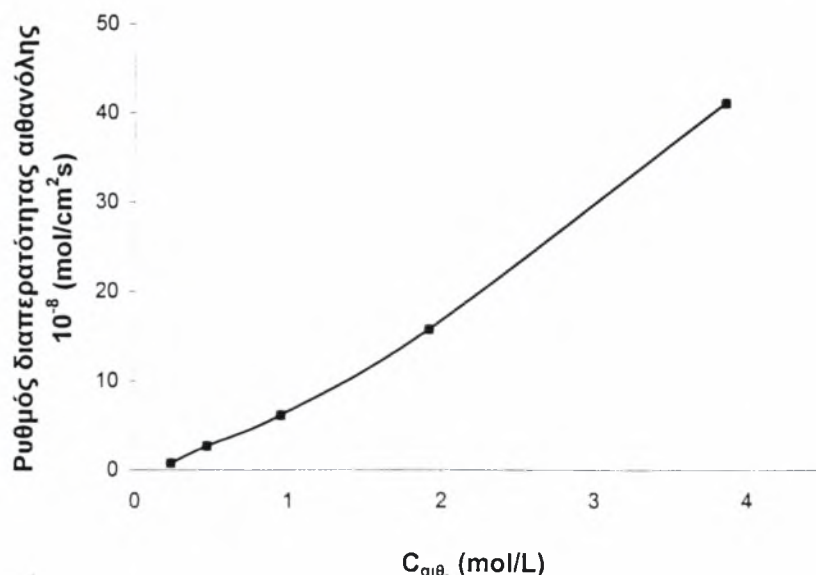
5.3 ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗ ΔΙΑΜΕΣΩ ΤΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ (ETHANOL CROSSOVER)

Στο σημείο αυτό εξετάζεται το φαινόμενο της διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσω του ηλεκτρολύτη, κατά τη λειτουργία της κυψελίδας τύπου PEM, όταν τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη. Συγκεκριμένα, μελετάται ο ρυθμός διαπερατότητας του καυσίμου διαμέσω της μεμβράνης Nafion[®]-115, σε διάφορες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες, όπως παριστάνονται γραφικά στα σχήματα 5.4 και 5.5, αντίστοιχα.

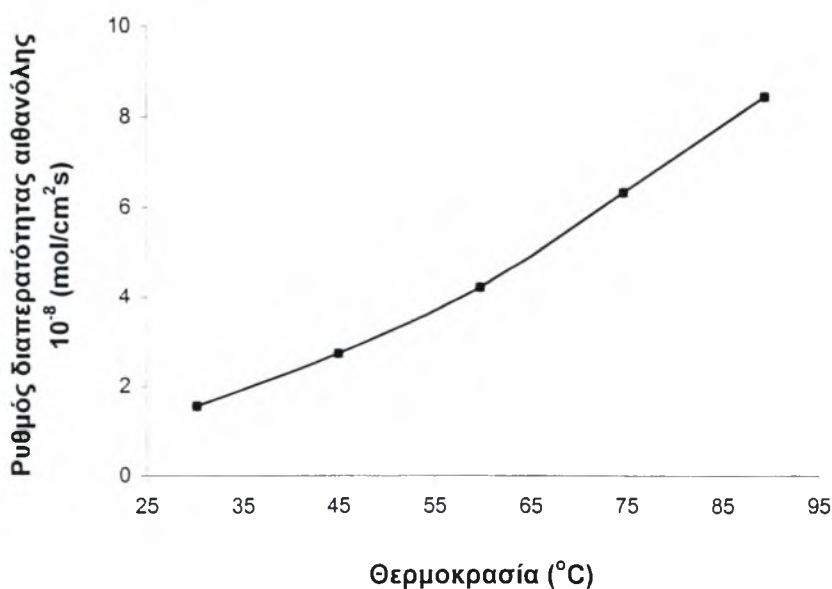
Όπως διαπιστώνεται από το σχήμα 5.4 ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης αυξάνεται, σχεδόν γραμμικά, καθώς μεγαλώνει η συγκέντρωσή της. Σημειώνεται ότι, η ύπαρξη του φαινομένου σύζευξης που παρατηρείται μεταξύ των μορίων αιθανόλης και νερού δεν επιτρέπει την ανεξάρτητη μεταφορά των δύο ουσιών διαμέσω της μεμβράνης, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της μεθανόλης, όπου τα μόριά τους (μεθανόλης και νερού) έχουν παρόμοιο μέγεθος [4]. Έτσι, διαπιστώνεται ταυτόχρονη μεταφορά της αιθανόλης και του νερού κατά μήκος του ηλεκτρολύτη, η οποία ενισχύεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του καυσίμου.

Στο σχήμα 5.5 απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Εξετάζεται ένα θερμοκρασιακό εύρος

που κυμαίνεται μεταξύ 30-90°C, στο οποίο διαπιστώνεται αύξηση στο ρυθμό διαπερατότητας του καυσίμου. Η αύξηση του ρυθμού αυτού είναι γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.4 Μεταβολή του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσω της μεμβράνης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή της



Σχήμα 5.5 Μεταβολή του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσω της μεμβράνης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

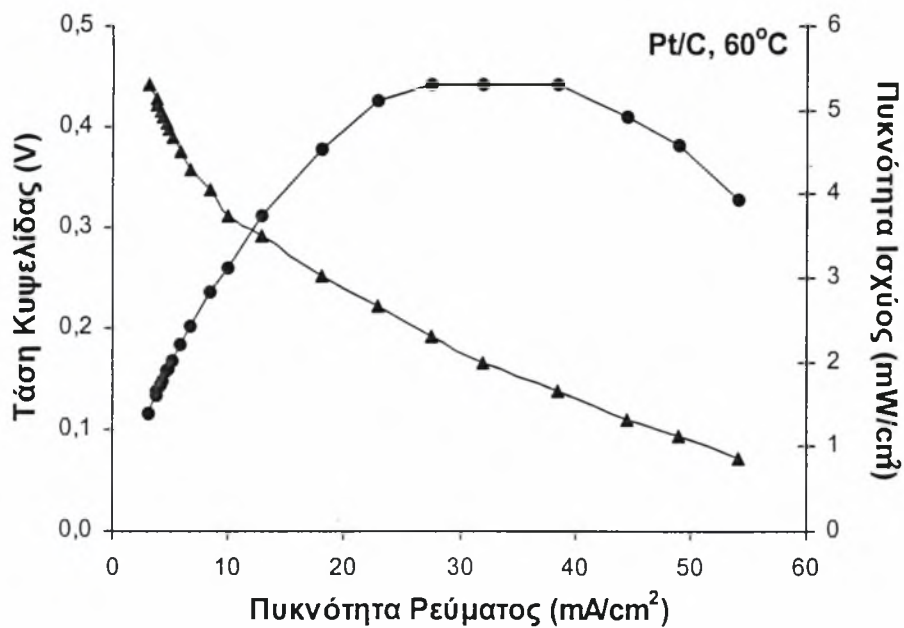
5.4 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ PEM ΜΕ ΑΠΕΥΘΕΙΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

Στην παράγραφο αυτή εξετάζονται οι αποδόσεις του ηλεκτροχημικού στοιχείου τύπου PEM για διαφορετικά δείγματα καταλυτών ανόδου. Συγκεκριμένα, εξετάζονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, η οποία τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη, εφαρμόζοντας ως άνοδο το διμεταλλικό καταλύτη PtSn/C, σε διαφορετικές αναλογίες ατόμων Pt/Sn καθώς και το Pt/C, σε δύο θερμοκρασίες λειτουργίας. Σημειώνεται ότι η μοναδική μεταβλητή της διεργασίας είναι ο καταλύτης ανόδου, ενώ άλλοι παράμετροι, όπως το ηλεκτρόδιο της καθόδου, ο ηλεκτρολύτης και η προετοιμασία του ΜΕΑ είναι προκαθορισμένοι. Επομένως, οι αποδόσεις του κελιού με τους διαφορετικούς τύπους ανοδικού ηλεκτροδίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να συγκριθούν οι ενεργότητες των καταλυτών.

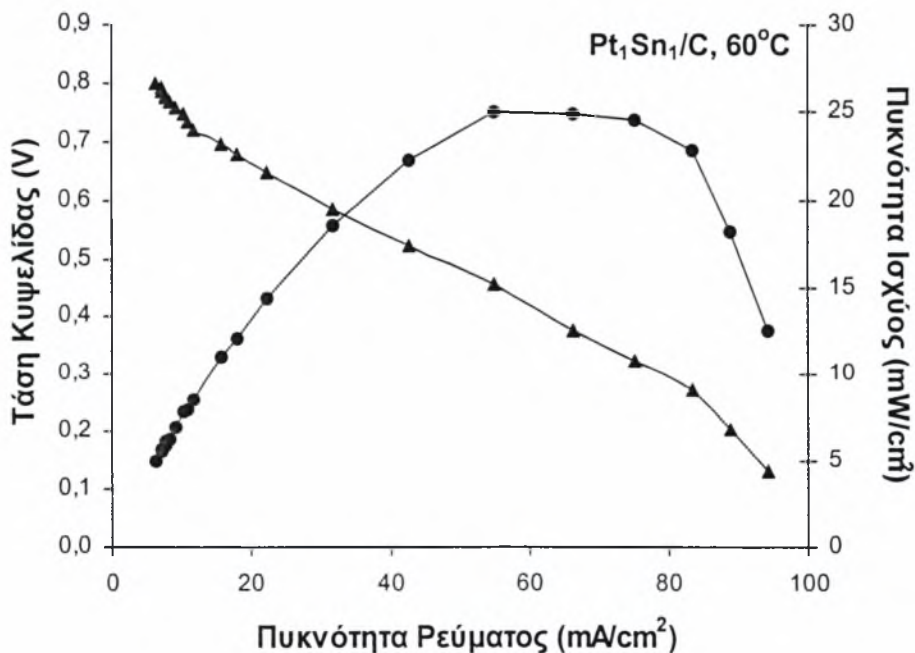
Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας αποδίδονται μέσω διαγραμμάτων τάσης/πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος /πυκνότητας ρεύματος. Εξετάζονται οι αποδόσεις της κυψελίδας για πέντε διαφορετικές αναλογίες ατόμων Pt/Sn του PtSn/C και σε θερμοκρασίες λειτουργίας 60°C και 90°C. Αναλυτικότερα, μελετώνται οι ηλεκτρο-καταλύτες Pt₁Sn₁/C, Pt₃Sn₂/C, Pt₂Sn₁/C, Pt₃Sn₁/C και Pt₄Sn₁/C, οι οποίοι περιέχουν την ίδια σύσταση Pt και διαφορετική Sn. Οι κυψελίδες αυτές εμφανίζουν διαφορετικές καμπύλες πόλωσης, σε μόνιμη κατάσταση, στις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας. Επιπλέον, παρουσιάζεται η περίπτωση όπου χρησιμοποιείται ο Pt/C ως καταλύτης ανόδου για την ολοκληρωμένη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Σημειώνεται ότι τα δεδομένα τάσης/πυκνότητας ρεύματος αποτελούν τιμές πειραματικών μετρήσεων, ενώ τα δεδομένα πυκνότητας ισχύος προέκυψαν από τον πολλαπλασιασμό της τάσης του κελιού με της αντίστοιχης πυκνότητας ρεύματος.

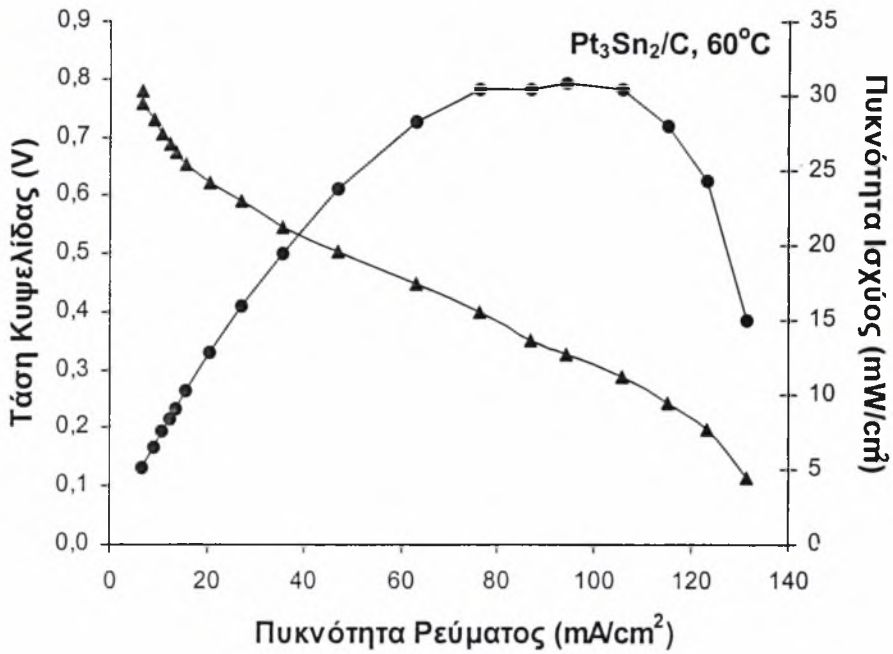
Αρχικά, εξετάζεται η περίπτωση στην οποία η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης είναι 60°C. Τα αντίστοιχα διαγράμματα τάσης/πυκνότητας ρεύματος, πυκνότητας ισχύος/πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος/ατομικής συγκέντρωσης Sn παρατίθενται στα σχήματα 5.6 - 5.12.



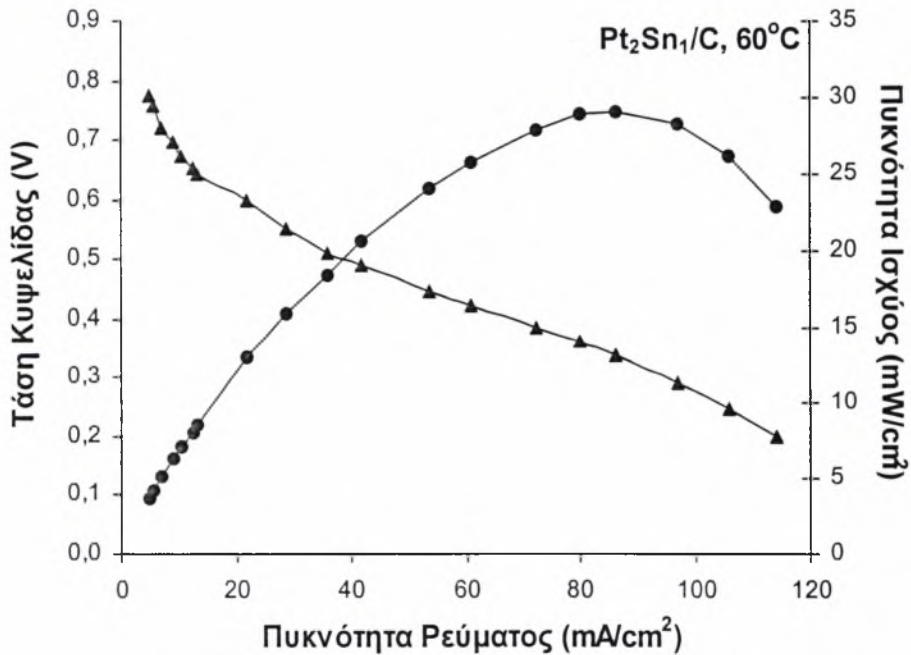
Σχήμα 5.6 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt/C, στους 60°C



Σχήμα 5.7 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt₁Sn₁/C, στους 60°C

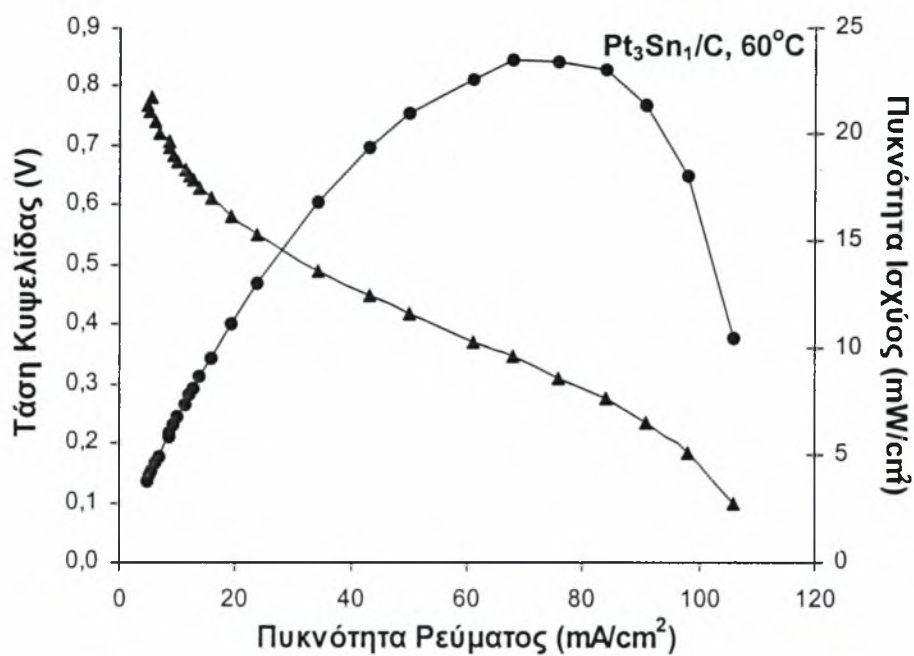


Σχήμα 5.8 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt₃Sn₂/C, στους 60°C

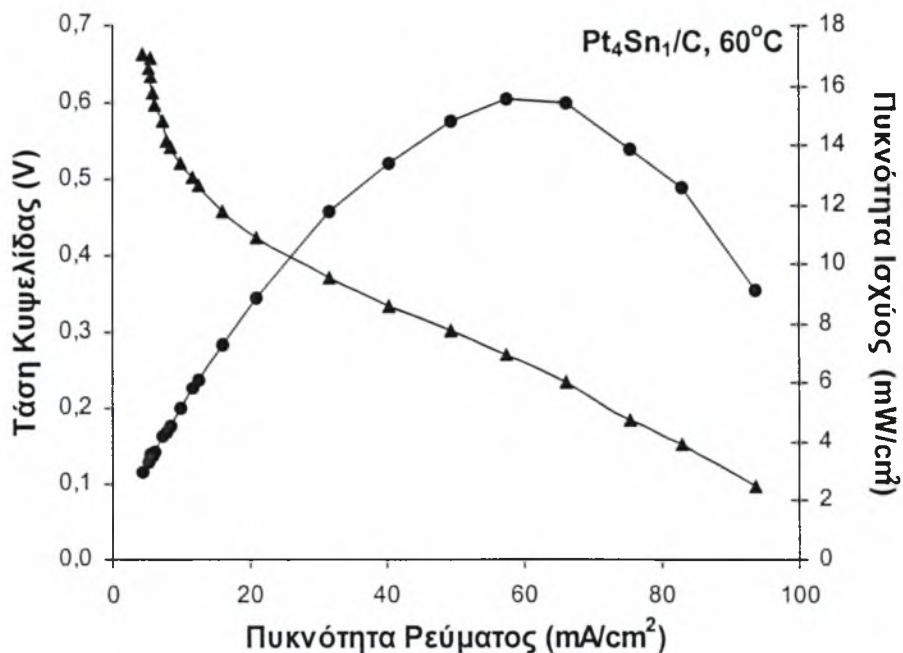


Σχήμα 5.9 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt₂Sn₁/C, στους 60°C

11

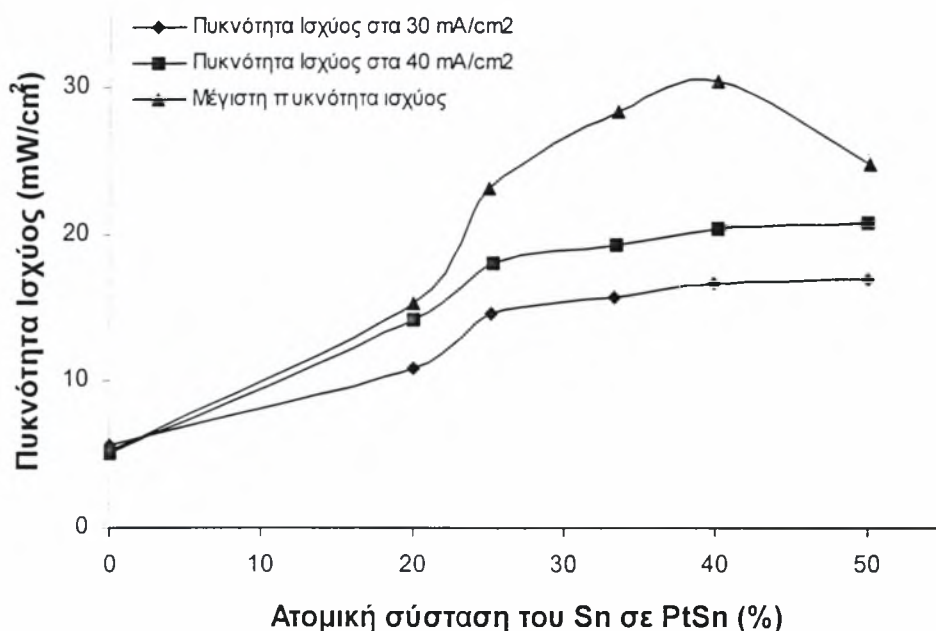


Σχήμα 5.10 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt₃Sn₁/C, στους 60°C



Σχήμα 5.11 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt₄Sn₁/C, στους 60°C

1



Σχήμα 5.12 Σύγκριση της παραγόμενης ισχύος για διάφορες τιμές πυκνότητας ρεύματος και για διαφορετικούς λόγους Pt/Sn του καταλύτη PtSn/C, στους 60°C

Επιπρόσθετα, παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας (Πίνακας 5.2) με τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας καυσίμου, για τους διάφορους τύπους των ηλεκτρο-καταλυτών PtSn/C. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι τάσεις ανοικτού κυκλώματος, οι τάσεις εξόδου σε πυκνότητες ρεύματος 30 και 40 mA/cm², οι αντίστοιχες πυκνότητες ισχύος και η μέγιστη πυκνότητα ισχύος με τις αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος.

Πίνακας 5.2 Λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας για διαφορετικούς τύπους ανοδικών καταλυτών PtSn, στους 60°C

Ανοδική Καταλύτης	Τάση ανοικτού κυκλώματος (mV)	30 mA/cm ²		40 mA/cm ²		Μέγιστη πυκνότητα ισχύος (mW/cm ²)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²) στην μέγιστη πυκνότητα ισχύος (mW/cm ²)
		Τάση εξόδου (mV)	Αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος (mW/cm ²)	Τάση εξόδου (mV)	Αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος (mW/cm ²)		
Pt/C	440	181	6.65	130	5.08	5.2	38.4
Pt ₁ Sn ₁ /C	790	617	17.64	552	20.90	25.0	65.93
Pt ₃ Sn ₂ /C	778	577	17.50	535	20.31	30.3	94.4
Pt ₂ Sn ₁ /C	770	556	16.45	500	19.56	28.5	85.8
Pt ₃ Sn ₁ /C	750	528	15.62	474	18.08	23.0	75.6
Pt ₄ Sn ₁ /C	650	387	11.98	344	13.12	15.2	65.6

Σύμφωνα με τα παραπάνω σχήματα και τις τιμές του πίνακα 5.2, στη θερμοκρασία των 60°C, οι τάσεις του κελιού που αναφέρονται σε πυκνότητα

ρεύματος χαμηλότερη από 40 mA/cm^2 αυξάνονται προοδευτικά, καθώς μεγαλώνει το περιεχόμενο του Sn στον καταλύτη.

Στην περίπτωση που εφαρμόζεται στην κυψελίδα καταλύτης ανόδου Pt/C (Σχήμα 5.6), η τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος είναι πολύ χαμηλή, 440 mV , και αποκλίνει αρκετά από την πρότυπη ηλεκτρεγερτική δύναμη, 1145 mV [5]. Η μεγάλη αυτή διαφορά αποδίδεται κυρίως στη χαμηλή καταλυτική ενεργότητα της ανόδου καθώς και στην έντονη διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης (ethanol crossover). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος του κελιού προσεγγίζει την τιμή των 5.2 mW/cm^2 για πυκνότητα ρεύματος 38.4 mA/cm^2 .

Όταν χρησιμοποιείται στην άνοδο ο καταλύτης Pt_4Sn_1 (Σχήμα 5.11), η κυψελίδα παρουσιάζει αισθητά βελτιωμένη απόδοση σε σύγκριση με τον Pt. Η τιμή της τάσης ανοικτού κυκλώματος αυξάνεται από 440 mV (Pt) στα 650 mV (Pt_4Sn_1), ενώ σημαντική αύξηση εμφανίζει και η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που πλησιάζει την τιμή των 15.2 mW/cm^2 (Pt_4Sn_1), για πυκνότητα ρεύματος 65.6 mA/cm^2 από 5.2 mW/cm^2 (Pt).

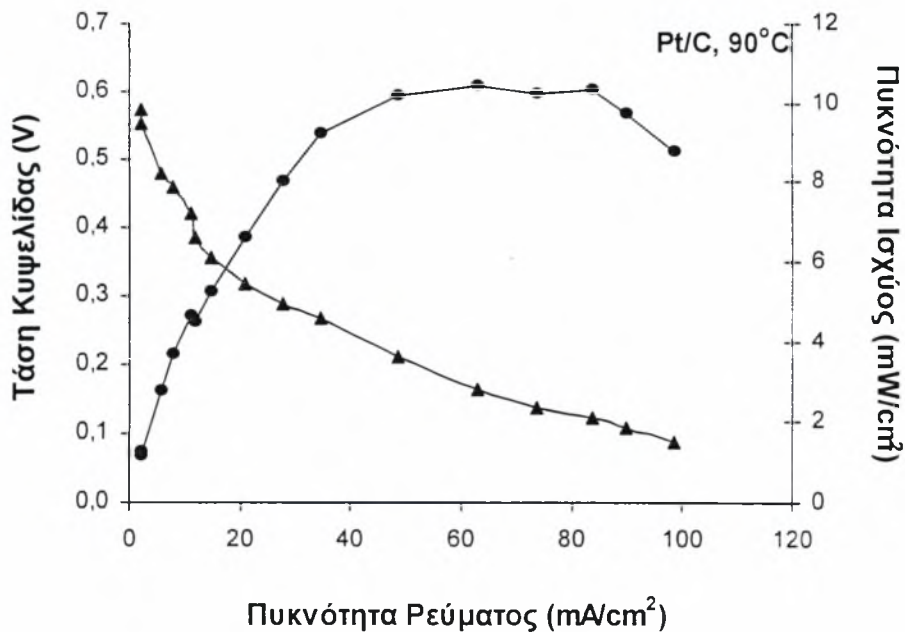
Αξίζει να σημειωθεί ότι η φόρτωση Pt στο ανοδικό ηλεκτρόδιο είναι 2.0 mg/cm^2 στην περίπτωση του καταλύτη Pt/C, ενώ μειώνεται στην τιμή των 1.33 mg/cm^2 όταν χρησιμοποιείται ο $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$, ο οποίος έχει συνολική φόρτωση μετάλλου $1.5 \text{ mg}(\text{Pt}+\text{Sn})/\text{cm}^2$.

Η απόδοση της κυψελίδας παρουσιάζει επιπρόσθετη βελτίωση, καθώς αυξάνεται η ατομική σύσταση του Sn στον καταλύτη από 20% (Pt_4Sn_1) σε 25% (Pt_3Sn_1 , Σχήμα 5.10). Η τάση ανοικτού κυκλώματος αυξάνεται κατά 100 mV , ενώ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι 23.0 mW/cm^2 για πυκνότητα ρεύματος 75.6 mA/cm^2 .

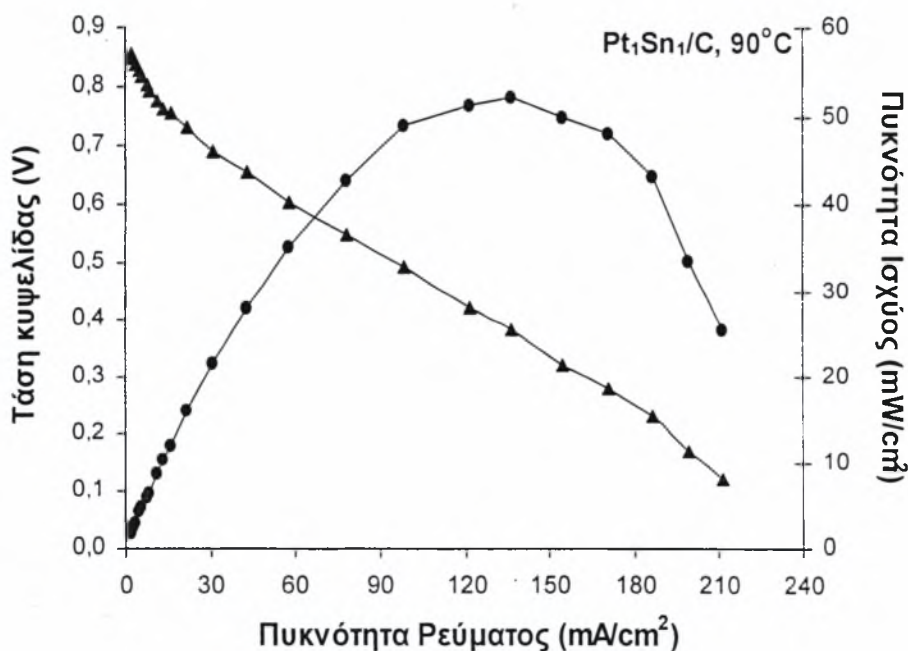
Καθώς συνεχίζει να αυξάνεται σταδιακά η περιεκτικότητα του Sn, παρατηρείται ανύψωση των τιμών τόσο της τάσης ανοικτού κυκλώματος όσο και της μέγιστης πυκνότητας ισχύος, αν και οι διαφορές μεταξύ των Pt_2Sn_1 , Pt_3Sn_2 και Pt_1Sn_1 δεν είναι τόσο εμφανής όσο μεταξύ των Pt_3Sn_1 , Pt_4Sn_1 και Pt. Ωστόσο, στη θερμοκρασία των 60°C , η λειτουργία της κυψελίδας με ηλεκτρο-καταλύτη ανόδου Pt_3Sn_2 (Σχήμα 5.8), εμφανίζει την υψηλότερη μέγιστη πυκνότητα ισχύος (30.3 mW/cm^2 στα 94.4 mA/cm^2), ενώ, εφαρμόζοντας τον Pt_1Sn_1 (Σχήμα 5.7), παρουσιάζει καλύτερες αποδόσεις σε περιοχές χαμηλής πυκνότητας ρεύματος.

Στο σχήμα 5.12 απεικονίζεται, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η μεταβολή της απόδοσης (πυκνότητα ισχύος σε καθορισμένη πυκνότητα ρεύματος) του κελιού σε σχέση με την περιεκτικότητα των ατόμων Sn. Όπως διαπιστώνεται, η πυκνότητα ισχύος στα 30 mA/cm^2 και 40 mA/cm^2 λαμβάνει μεγάλες τιμές, καθώς αυξάνει η ατομική σύσταση του Sn, και με βάση τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος, καταλληλότερος ηλεκτρο-καταλύτης αποδεικνύεται ο Pt_3Sn_2 , στη θερμοκρασία λειτουργίας των 60°C .

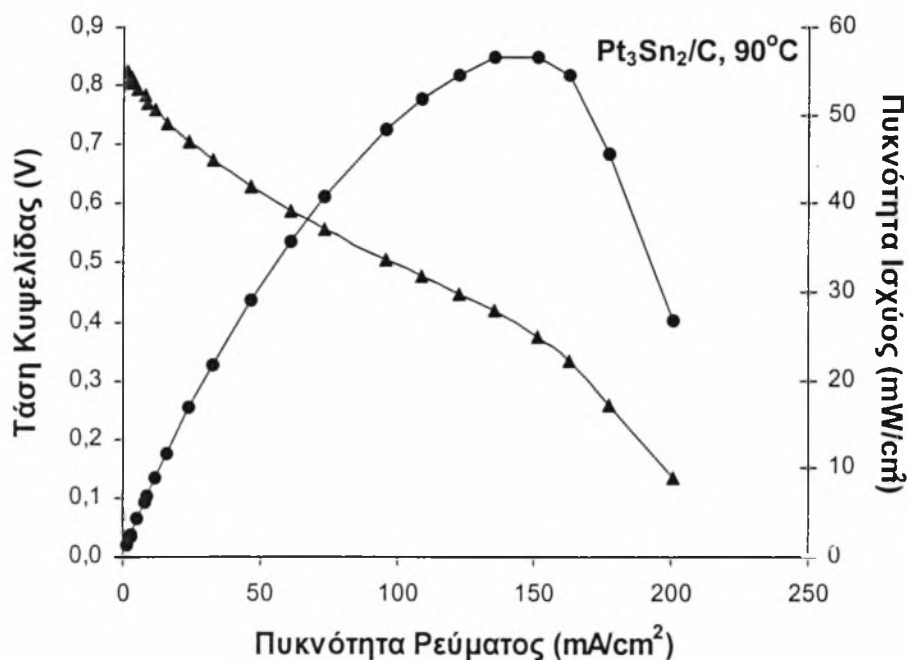
Στη περίπτωση που η θερμοκρασία λειτουργίας ανέρχεται στους 90°C, η κυψελίδα καυσίμου παρουσιάζει, σύμφωνα με τα σχετικά διαγράμματα (Σχ. 5.17 – 5.22), υψηλότερη απόδοση από ότι στους 60°C. Όπως διαπιστώνεται και από τον αντίστοιχο συγκεντρωτικό πίνακα (Πίνακας 5.3), οι τιμές της τάσης ανοικτού κυκλώματος για όλους τους ηλεκτρο-καταλύτες PtSn/C είναι πάνω από 700 mV.



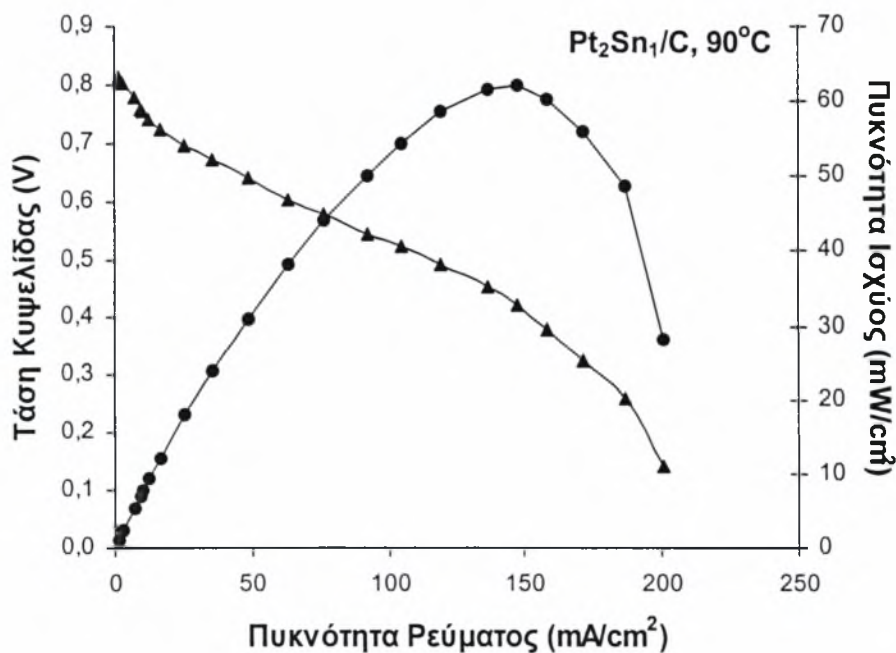
Σχήμα 5.13 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt/C, στους 90°C



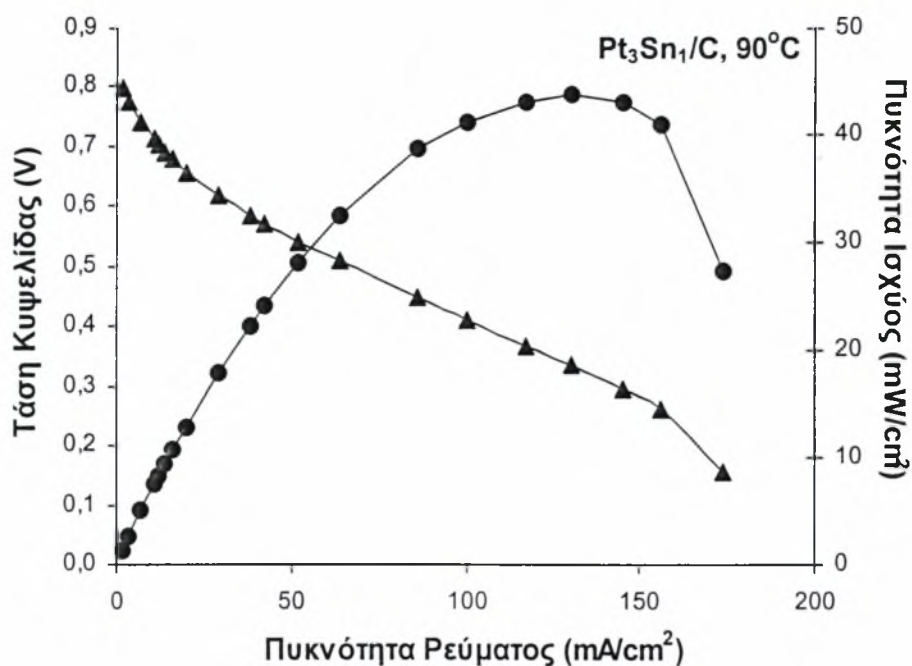
Σχήμα 5.14 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt₁Sn₁/C, στους 90°C



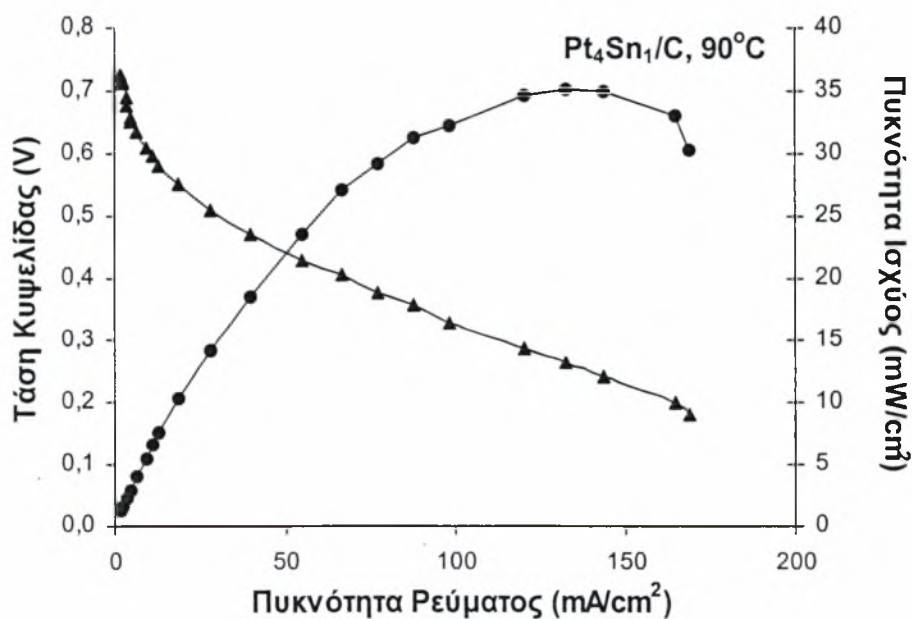
Σχήμα 5.15 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt₃Sn₂/C, στους 90°C



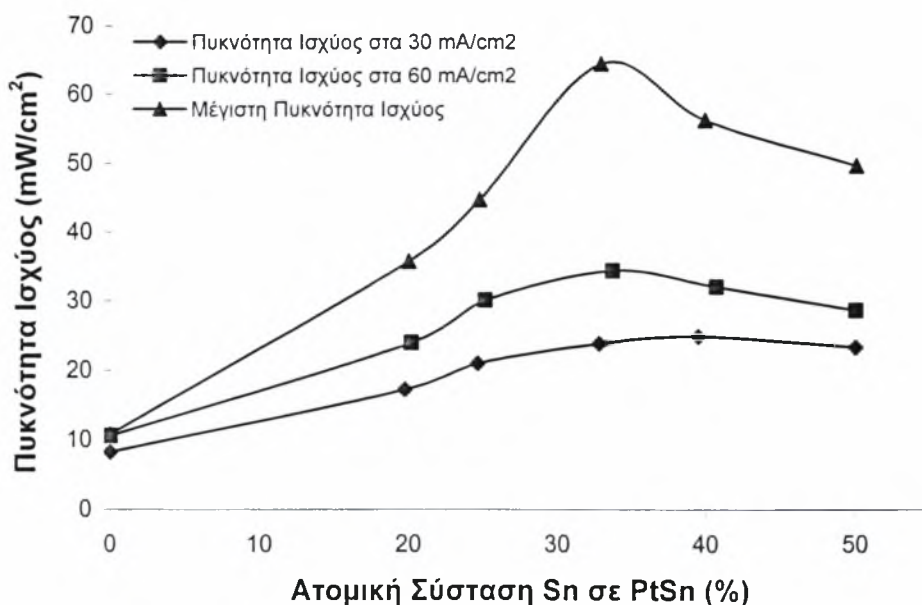
Σχήμα 5.16 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt₂Sn₁/C, στους 90°C



Σχήμα 5.17 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt₃Sn₁/C, στους 90°C



Σχήμα 5.18 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt₄Sn₁/C, στους 90°C



Σχήμα 5.19 Σύγκριση των λειτουργικών χαρακτηριστικών της κυψελίδας με ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Pt₄Sn₁/C, στους 90°C

Πίνακας 5.3 Λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας για διαφορετικούς τύπους ανοδικών καταλυτών PtSn, στους 90°C

Ανοδικοί Καταλύτες	Τάση ανοικτού κυκλώματος (mV)	30 mA/cm ²		60 mA/cm ²		Μέγιστη πυκνότητα ισχύος (mW/cm ²)	Πυκνότητα ρεύματος (mA/cm ²) στην μέγιστη πυκνότητα ισχύος (mW/cm ²)
		Τάση εξόδου (mV)	Αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος (mW/cm ²)	Τάση εξόδου (mV)	Αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος (mW/cm ²)		
Pt/C	547	275	8.25	177	10.62	10.85	75.1
Pt ₁ Sn ₁ /C	811	662	19.86	576	34.56	52.22	135.55
Pt ₂ Sn ₂ /C	820	680	21.45	590	35.25	55.8	135.6
Pt ₃ Sn ₃ /C	810	680	20.4	610	36.55	61.2	146.0
Pt ₄ Sn ₄ /C	790	609	18.65	517	31.07	43.0	130.0
Pt ₅ Sn ₅ /C	730	505	15.35	418	25.25	34.6	130.0

Σύμφωνα με το σχήμα 5.13, η τάση ανοικτού κυκλώματος όταν εφαρμόζεται ηλεκτρο-καταλύτης ανόδου ο Pt είναι ιδιαίτερα χαμηλή, 547 mV. Σημαντική πτώση του δυναμικού, 272 mV, παρατηρείται όταν το κελί διαρρέεται από ρεύμα πυκνότητας 30 mA/cm², με αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος 8.25 mW/cm². Η συγκεκριμένη συμπεριφορά επιδεικνύει μια έντονη ενεργότητα σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, όπως προβλέπεται στην περίπτωση ηλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης.

Στην περίπτωση του καταλύτη Pt₁Sn₁/C, η τάση ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας (Σχήμα 5.14) πλησιάζει την τιμή των 811 mV, και παρουσιάζει μια μικρή πτώση, περίπου 150 mV, καθώς η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται στα 30 mA/cm². Η τιμή αυτή του δυναμικού είναι συγκρίσιμη με την τάση ανοικτού

κυκλώματος του κελιού με καταλύτη ανόδου Pt_1Ru_1/C , γεγονός που αποδεικνύει ότι ο Pt_1Sn_1/C είναι πιο δραστικό υλικό [6]. Καθώς η πυκνότητα ρεύματος πλησιάζει τα 60 mA/cm^2 , το δυναμικό είναι, ακόμα, αρκετά υψηλό, 576 mV , όπως και η πυκνότητα ισχύος, 34.56 mW/cm^2 , η οποία είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος της κυψελίδας με καταλύτη Pt_1Ru_1/C .

Οι αποδόσεις του κελιού, στην περίπτωση των καταλυτών Pt_4Sn_1/C και Pt_3Sn_1/C , είναι σχετικά χαμηλές, σε σύγκριση με την αντίστοιχη του Pt_1Sn_1/C , αλλά σε υψηλότερα επίπεδα από την απόδοση του Pt/C . Η τιμή της μέγιστης πυκνότητας ισχύος με καταλύτες Pt_4Sn_1/C (Σχήμα 5.18) και Pt_3Sn_1/C (Σχήμα 5.17), είναι 34.6 και 43.0 mW/cm^2 αντίστοιχα, για πυκνότητα ρεύματος περίπου 130.0 mA/cm^2 .

Η τάση ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας με ηλεκτρο-καταλύτη Pt_2Sn_1/C (Σχήμα 5.16), είναι 810 mV και μειώνεται, κατά 130 mV , καθώς η πυκνότητα ρεύματος γίνει 30 mA/cm^2 , ενώ η αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος είναι 20.4 mW/cm^2 . Στη συνέχεια, παρατηρείται ελάττωση του δυναμικού, με σχετικά χαμηλούς ρυθμούς από 680 mV (στα 30 mA/cm^2) σε 610 mV (στα 60 mA/cm^2). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος προσεγγίζει την τιμή 61.2 mW/cm^2 όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι 146.0 mA/cm^2 .

Επίσης, καθώς αυξάνει η ατομική περιεκτικότητα του Sn στο 40% που αντιστοιχεί στον ηλεκτρο-καταλύτη Pt_3Sn_2/C (Σχήμα 5.15), η τάση ανοικτού κυκλώματος είναι 820 mV . Τα δυναμικά του κελιού είναι 680 mV και 590 mV για πυκνότητες ρεύματος 30 mA/cm^2 και 60 mA/cm^2 αντίστοιχα, ενώ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος παρατηρείται στα 55.8 mW/cm^2 , όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι 135.6 mA/cm^2 .

Οι αποδόσεις των κυψελίδων με διαφορετικούς $PtSn$ καταλύτες στους 90°C , συνοψίζονται στο σχήμα 5.19. Σύμφωνα με αυτό το σχήμα, παρατηρείται διακεκριμένη κορυφή σε κάθε καμπύλη πυκνότητας ισχύος (καμπύλες στα 30 και 60 mA/cm^2) καθώς και στη καμπύλη μέγιστης πυκνότητας ισχύος, η οποία εμφανίζεται στο σημείο, όπου η περιεκτικότητα του ατόμων Sn είναι 33% και η αντίστοιχη αναλογία ατόμων Pt/Sn είναι 2.

Η διαφορετική ενεργότητα που εμφανίζουν οι καταλύτες κατά την ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, όπως η δομή της καταλυτικής επιφάνειας, το μέγεθος των σωματιδίων των μετάλλων, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ενεργών συστατικών, ο ρόλος των οποίων δεν έχουν ακόμη, πλήρως, εξακριβωθεί. Η εξήγηση που είναι δυνατόν να δοθεί για την βελτιωμένη συμπεριφορά του ηλεκτρο-καταλύτη $PtSn/C$, σε σχέση με άλλους καταλύτες που έχουν ήδη μελετηθεί, όπως οι $PtRu/C$, $PtPd/C$, PtW/C , εστιάζεται στην παρουσία των ενδιάμεσων προϊόντων CO_{ads} κατά την ηλεκτρο-οξειδωση της

αιθανόλης. Γι' αυτό, η οξειδωση του CO_{ads} αποτελεί κρίσιμο στάδιο κατά τη συνολική διεργασία.

Ο κασσίτερος (Sn) ή τα οξειδία του είναι σε θέση να σχηματίσουν επιφανειακά είδη πλούσια σε οξυγόνο. Σύμφωνα με πειραματικές αναλύσεις, διαπιστώθηκε ότι δεν ευνοείται η δημιουργία δεσμού μεταξύ του CO και των επιφανειακών ατόμων του Sn αλλά η προσρόφηση των ενδιαμέσων ειδών $-\text{OH}$ στην επιφάνεια του μετάλλου, σε αντίθεση με το λευκόχρυσο (Pt) [7,8,9]. Έτσι, ο κασσίτερος (Sn) σχηματίζει ενώσεις πλούσιες σε οξυγόνο, σε χαμηλές υπερτάσεις, οι οποίες είναι απαραίτητες για την οξειδωση των προσροφημένων ενδιαμέσων CO. Η παραπάνω διεργασία εξηγεί μερικώς την θετική επίδραση του Sn στην ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης, βελτιώνοντας την απόδοση του κελιού [11,13,14].

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD (Πίνακας 5.1), η προσθήκη του κασσιτέρου (Sn) στον καταλύτη Pt/C προκαλεί σημαντικές μεταβολές στην παράμετρο πλέγματος του λευκόχρυσου (Pt). Μία εξήγηση είναι ότι η έκταση αυτής της παραμέτρου ευνοεί τη διάσπαση του δεσμού C-C, βελτιώνοντας την απόδοση του κελιού [11]. Σημειώνεται ότι η ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης διαφέρει από την αντίστοιχη της μεθανόλης, εφόσον υπεισέρχεται και η διάσπαση του δεσμού C-C. Επομένως, ο καταλύτης Pt-Sn, εκτός του ότι συμβάλλει στην απομάκρυνση των ενδιαμέσων ειδών, CO_{ads} , προωθεί, ως ένα βαθμό, και τη διάσπαση του C-C, αυξάνοντας, έτσι την απόδοση της αντίδρασης.

Επίσης, η μεταβολή της πλεγματικής παραμέτρου μπορεί να οφείλεται στην ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ λευκόχρυσου (Pt) και κασσιτέρου (Sn). Έχει διαπιστωθεί ότι η μεταφορά φορτίου από το Sn στο Pt, θα μπορούσε να προσελκύσει τις ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο στην επιφάνεια του πιο ηλεκτρο-θετικού Sn [15]. Μία άλλη εξήγηση είναι ότι με την προσθήκη του Sn μειώνεται η οξειδωτική φύση του Pt στην καταλυτική επιφάνεια και αυξάνονται οι ελεύθερες ενεργές θέσεις του που ευνοούν τη χημιορρόφηση της αιθανόλης και συνεπώς την αντίδραση αφυδρογόνωσης. Η ηλεκτρονική αλληλεπίδραση μεταξύ Pt και Sn είναι ανάλογη με το ποσοστό του κασσιτέρου (Sn) και η συμπεριφορά των κυψελίδων καυσίμου με ανόδους $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_3\text{Sn}_2/\text{C}$, $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ είναι καλύτερη σε σύγκριση με τις κυψελίδες με ανόδους $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$ και $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$, σε θερμοκρασία 90°C .

Σε υψηλές θερμοκρασίες ή σε περιοχές υψηλής πυκνότητας ρεύματος, η κυψελίδα καυσίμου με άνοδο $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$ (Σχήμα 5.16) παρουσιάζει καλύτερα λειτουργικά χαρακτηριστικά απ' ό,τι ο $\text{Pt}_3\text{Sn}_2/\text{C}$ (Σχήμα 5.15) ή ο $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ (Σχήμα 5.14). Οι συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας επιταχύνουν τη διεργασία ηλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης, ο ρυθμός της οποίας εξελίσσεται γρήγορα. Στην περίπτωση που ο καταλύτης εμφανίζει οξειδία του κασσιτέρου (Sn), οι ενεργές θέσεις

του λευκόχρυσου (Pt) φράσσονται μερικώς από τη φάση αυτή του Sn, επιβραδύνοντας τη χημειορόφηση της αιθανόλης. Η μείωση των ενεργών θέσεων του Pt έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του καθοριστικού σταδίου, RDS, (βραδύ στάδιο) από την ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης, στο στάδιο της χημειορόφησης. Σημειώνεται ότι η περιεκτικότητα των SnO₂ μεγαλώνει καθώς αυξάνεται το ποσοστό του Sn στον PtSn/C. Έτσι, η κυψελίδα εμφανίζει αρκετά βελτιωμένη συμπεριφορά όταν εφαρμόζεται ως άνοδος ο καταλύτης Pt₂Sn₁/C, με περιεκτικότητα Sn ελαφρώς μικρότερη, όπως προκύπτει από τη σύγκριση με τους Pt₃Sn₂/C, Pt₁Sn₁/C.

Από την άλλη, το οξείδιο του κασσιτέρου (Sn) επιδρά, πιθανόν, στη μείωση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας της ανόδου, η οποία, στη συνέχεια προκαλεί αύξηση στην εσωτερική αντίσταση του κελιού, περιορίζοντας την απόδοσή του [16]. Αν και η αύξηση αυτή δεν συσχετίζεται με τη χημική διαδικασία, επιδρά, αναπόφευκτα στην ωμική υπέρταση του κελιού. Συνεπώς, σε υψηλές θερμοκρασίες, η μείωση του περιεχόμενου Sn στον καταλύτη PtSn/C περιορίζει την αύξηση της αντίστασης και βελτιώνει τη συμπεριφορά της κυψελίδας.

Συμπεραίνεται ότι η βελτίωση που παρουσιάζει η απόδοση της κυψελίδας όταν εφαρμόζεται ηλεκτρο-καταλύτης ανόδου Pt₂Sn₁/C, σε υψηλές θερμοκρασίες, οφείλεται τόσο στην ωμική δράση όσο και στις λιγότερο ενεργές θέσεις της επιφάνειας του λευκόχρυσου (Pt) κατά τη χημειορόφηση της αιθανόλης.

Αντίθετα, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όταν η ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης εξελίσσεται αργά και δεν υπάρχει επίδραση στην ωμική υπέρταση του κελιού, η οξειδωση των προσροφημένων ενδιάμεσων προϊόντων αποτελεί το καθοριστικό στάδιο της συνολικής διαδικασίας. Γι' αυτό υψηλότερα ποσοστά κασσιτέρου (Sn) ευνοούν το σχηματισμό άφθονων -OH_{ads} και επιταχύνουν τη συνολική αντίδραση. Έτσι, στους 60°C, η κυψελίδα καυσίμου με καταλύτη ανόδου Pt₃Sn₂/C παρουσιάζει καλύτερα λειτουργικά χαρακτηριστικά από ότι ο Pt₂Sn₁/C.

5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Από την ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων σχετικά με το φυσικό χαρακτηρισμό των καταλυτών PtSn/C, σε διαφορετικές αναλογίες ατόμων Pt/Sn, και τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, εξήχθησαν σημαντικά και χρήσιμα συμπεράσματα.

Καταρχήν, διαπιστώθηκε ότι τα αποτελέσματα των XRD και TEM αναλύσεων όσον αφορά στο χαρακτηρισμό των υλικών βρίσκονται σε συμφωνία μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα διαθλασιγραφήματα της XRD ανάλυσης των

διμεταλλικών καταλυτών Pt-Sn, δεν παρατηρήθηκαν ευδιάκριτες κορυφές διάθλασης κατά την προσθήκη του μετάλλου Sn, επιβεβαιώνοντας την κρυσταλλική δομή (fcc) του λευκόχρυσου (Pt), σε όλα τα υπό εξέταση δείγματα. Η απουσία των κορυφών του κασσιτέρου (Sn) στα φάσματα καθώς και η μετατόπιση των γωνιών 2θ που διαπιστώθηκε οφείλονται τόσο στο σχηματισμό κράματος όσο και στην αλληλεπίδραση μεταξύ Pt και Sn.

Επιπλέον, εμφανίζονται προφανής διαφορές μεταξύ των διμεταλλικών καταλυτών PtSn/C και του Pt/C όσον αφορά στο μέγεθος των σωματιδίων και στις τιμές της πλεγματικής παραμέτρου, μεταβολές που δείχνουν την αλληλεπίδραση μεταξύ Pt και Sn. Από το μικρογράφημα της TEM ανάλυσης διαπιστώθηκε μεγάλη ομοιομορφία στο μέγεθος των σωματιδίων, σε όλα τα δείγματα των καταλυτών. Τα μεταλλικά σωματίδια εμφάνισαν μια ομογενή διασπορά, με μέσο μέγεθος 2.5-3.5 nm, ενώ το σχήμα τους ήταν σφαιρικό και δεν παρουσίασαν συσσωματώματα.

Έτσι, οι αναλύσεις XRD και TEM έδειξαν ότι οι εξεταζόμενοι καταλύτες έχουν παρόμοιο μέσο μέγεθος σωματιδίων με ομογενή διασπορά, επιδεικνύοντας την καταλληλότητα της μεθόδου για την παρασκευή ηλεκτρο-καταλυτών νανοσκοπικού μεγέθους με υψηλή περιεκτικότητα μετάλλου.

Στη συνέχεια, παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM όταν τροφοδοτείται απευθείας με αιθανόλη. Αναλυτικότερα, κατά τη μελέτη της διαπερατότητας της αιθανόλης διαμέσω της πολυμερικής μεμβράνης, διαπιστώθηκε μεταβολή του ρυθμού μεταφοράς της, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες. Έτσι, ο ρυθμός διαπερατότητας του καυσίμου παρουσίασε σχεδόν γραμμική αύξηση σε συνάρτηση με τη συγκέντρωσή του και τη θερμοκρασία.

Όσον αφορά στα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας με ηλεκτρο-καταλύτη ανόδου PtSn/C, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη του στοιχείου Sn στον Pt ευνοεί την αντίδραση της ηλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης. Το ποσοστό των $-\text{OH}_{\text{ads}}$ που σχηματίζεται, ο αριθμός των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του Pt και η ωμική δράση του καταλύτη καθορίζουν τη δραστηριότητα του PtSn/C, για τους διάφορους λόγους Pt/Sn.

Για την ολοκληρωμένη σύγκριση των αποτελεσμάτων, απαραίτητη κρίνεται και η εξέταση των καταλυτών που εφαρμόστηκαν, μέχρι σήμερα, σε ρόλο ανοδικού ηλεκτροδίου, σε σχέση με τα υπό εξέταση καταλυτικά δείγματα. Έτσι, συγκρίνοντας τους ηλεκτρο-καταλύτες PtRu/C, PtW/C, PtPd/C, μαζί με τον PtSn/C και το Pt/C, σχετικά με την επίδρασή τους στην ενεργότητα της ηλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης, προκύπτει η ακόλουθη σειρά δραστηριότητας: PtSn/C > PtRu/C > PtW/C >

PtPd/C > Pt/C [17]. Σημειώνεται ότι οι παραπάνω καταλύτες εμφανίζουν την ίδια αναλογία ατόμων των μετάλλων.

Ο PtRu/C, αν και θεωρείται καλός καταλύτης για την ηλεκτρο-οξειδωση της μεθανόλης σε ένα DMFCs, δεν παρουσιάζει την ίδια δραστικότητα στην περίπτωση της αιθανόλης. Σύμφωνα με τα λειτουργικά χαρακτηριστικά (τάση-πυκνότητα ισχύος) της κυψελίδας, διαπιστώθηκε ότι ο PtSn/C είναι καταλληλότερος ηλεκτρο-καταλύτης συγκρινόμενος με τον PtRu/C ή άλλα διμεταλλικά υλικά. Έτσι, η διαφορετική αλληλεπίδραση μεταξύ λευκόχρυσου (Pt) και κασσιτέρου (Sn) ή ρουθινίου (Ru) έχει προφανές αντίκτυπο στην απόδοση όταν εφαρμόζεται ως καταλύτης ανόδου ο PtSn/C ή ο PtRu/C, αντίστοιχα [6]. Από την άλλη, η προσθήκη του βολφραμίου (W) στον Pt/C ενισχύει τη δραστικότητα του λευκόχρυσου (Pt), σε βαθμό, όμως αρκετά μικρότερο από τον καταλύτη PtRu/C και συνεπώς τον PtSn/C [18]. Επιπλέον, η συμπεριφορά της κυψελίδας με καταλύτη Pt/C είναι παρόμοια με την αντίστοιχη του PtPd/C, η οποία αποδείχθηκε ανεπαρκής για την ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης [19].

Όπως διαπιστώθηκε, λοιπόν, ο PtSn/C υπερέχει έναντι των υπολοίπων καταλυτικών δειγμάτων, εμφανίζοντας αυξημένη δραστικότητα κατά την οξειδωση της αιθανόλης. Αναλυτικότερα, σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν μεταξύ των διαφόρων τύπων του διμεταλλικού καταλύτη PtSn/C, διαπιστώθηκε ότι οι Pt₂Sn₁/C, Pt₃Sn₂/C και Pt₄Sn₁/C παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά από τους Pt₃Sn₁/C, Pt₄Sn₁/C. Για τις διάφορες θερμοκρασίες βρέθηκε ότι καταλληλότερος καταλύτης κατά την ηλεκτρο-οξειδωση του καυσίμου, στους 60°C είναι ο Pt₃Sn₂/C, ενώ στους 90°C καλύτερος θεωρείται ο Pt₂Sn₁/C.

Βέβαια, η ανθεκτικότητα και η σταθερότητα των διμεταλλικών καταλυτών PtSn, καθώς και οι κυψελίδες καυσίμου με ηλεκτρο-καταλύτη ανόδου PtSn χρίζουν επιπλέον βελτίωσης. Απαιτείται, λοιπόν, μεγαλύτερη διερεύνηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του κασσιτέρου καθώς και εκτενέστερη μελέτη της ηλεκτρο-καταλυτικής του δράσης κατά την οξειδωση των αλκοολών.

Παράλληλα, αναγκαία κρίνεται η διεξαγωγή περαιτέρω έρευνας στον τομέα των ανανεώσιμων καυσίμων και κυρίως της βιοαιθανόλης, η οποία βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης. Απαιτείται, λοιπόν, η διερεύνηση των πιθανών μηχανισμών οξειδωσής της, προσδιορίζοντας τα διαδοχικά στάδια καθώς και της επίδρασης των διαφόρων καταλυτικών δειγμάτων στη συνολική διεργασία.

5.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. V. Radmiloviæ, H.A. Gasteiger, et al., *J. Catal.*, 154 (1995) 98
2. A.K. Shukla, A.S. Aricò, K.M. El Khatib, H. Kim, P.L. Antonucci, V. Antonucci, *Appl. Surf. Sci.*, 137 (1999) 20
3. S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, *Appl. Catalysis*, υπό έκδοση
4. M. Mulder (ED.), *Basic Principles of Membrane Technology*, Twente University, (1996)
5. C. Lamy, E.M. Belgsir, J.-M. Leger, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 799
6. W.J. Zhou, Z.H. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, submitted to 8th Grove Fuel Cell Symposium, ExCel, London, UK, (2003) 24-26
7. A.N. Haner, P.N. Ross, U. Bardì, A. Atrei, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10 (1992) 2718
8. J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegadüs, Á. Szegedi, *Catal. Today*, 73 (2002) 343
9. Y. Morimoto, E.B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, 441 (1998) 78, 444 (1998) 95
10. T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. Van Veen, *Surf. Sci.*, 335 (1995) 353
11. F. Delime, J.-M. Leger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 1249
12. A.B. Anderson, E. Grantscharova, S. Seong, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 2075
13. B. Gurau, R. Viswanathan, R. Liu, T.J. Lafrenz, K.L. Ley, E.S. Smotkin, E. Reddington, A. Sapienza, B.C. Chan, T.E. Mallouk, S. Sarangapani, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 9997
14. T.E. Shubina, M.T. M. Koper, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3621
15. A.S. Aricò, V. Antonucci, N. Giordano, et al., *J. Power Sources*, 50 (1994) 295
16. K. Kordesch, G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, (1996)
17. W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, *Appl. Catalysis, B: Environmental*, 46 (2003) 273-285
18. B.R. Gurau, R. Viswanathan, R.X. Liu, et al., *J. Phys. Chem. B*, 102(49) (1998) 9997
19. P.L. She, S.B. Yao, S.M. Zhou, *Acta Physico-chimica Sinica (Chinese)* 16 (2000) 22
20. W. J. Zhou, W. Z. Li, S. Q. Song, Z. H. Zhou, L. H. Jiang, G. Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *J. of Power Sources*, 131 (2004) 1-2

21. W. J. Zhou, B. Zhou, W. Z. Li, Z. H. Zhou, S. Q. Song, G. Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula and P. Tsiakaras, *J. of Power Sources*, 126 (2004) 1-2
22. S. L. Douvartzides and P. E. Tsiakaras, *J of Catalysis*, 211 (2002) 2

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000074072