

# **ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ, ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΑΝΤΙΡΡΥΠΑΝΣΗΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**«ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΓΙΑ  
ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ  
ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ»**



**ΚΟΝΤΟΥ ΣΩΤΗΡΙΑ**

**ΒΟΛΟΣ 2008**

Εγκρίθηκε από την Επταμελή Εξεταστική Επιτροπή

### Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

- Τσιακάρης Παναγιώτης:** Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. (Επιβλέπων).
- Βλάχος Νικόλαος:** Καθηγητής του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (μέλος τριμελούς εξεταστικής επιτροπής).
- Ανδρίτσος Νικόλαος:** Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (μέλος τριμελούς εξεταστικής επιτροπής).
- Στουκίδης Μιχάλης:** Καθηγητής του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (μέλος πενταμελούς εξεταστικής επιτροπής).
- Σταπουντζής Ερρίκος:** Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (μέλος πενταμελούς εξεταστικής επιτροπής).
- Παπαθανασίου Αθανάσιος:** Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας (μέλος επταμελούς εξεταστικής επιτροπής).
- Μαρνέλος Γεώργιος:** Επίκουρος Καθηγητής, του Τμήματος Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας (μέλος επταμελούς εξεταστικής επιτροπής).

## *Ευχαριστίες*

*Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διδακτορικής μου διατριβής κ. Παναγιώτη Τσιακάρα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα τα χρόνια της συνεργασίας μας, για το ενδιαφέρον του να μου δείξει τον κόσμο της έρευνας και να με μάθει να κινούμαι μέσα σε αυτόν. Πιστεύω πραγματικά πως η μαθητεία μου μαζί του ήταν για μένα ένα μεγάλο σχολείο ζωής.*

*Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής που δέχτηκαν να συμμετέχουν και να παραστούν στην αξιολόγηση της διατριβής.*

*Ένα ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στον φίλο μου και Υποψήφιο Διδάκτορα Βάιο Στεργιόπουλο για τη συνεργασία του και τη βοήθεια του στη διεξαγωγή των πειραμάτων, όπως επίσης και στους συνεργάτες και υποψήφιους διδάκτορες Ανδρεάδη Γιώργο και Μαραγκού Βασιλική για τη συνεργασία τους. Επίσης ένα ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στη συνεργάτη του Εργαστηρίου Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας Δρ *Shuqin Song* για την πολύτιμη βοήθεια της σε όλη τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης διατριβής, καθώς και στη συνάδελφο και πολύ καλή μου φίλη Νικολέττα Σαχινίδου για την ηθική υποστήριξή της κατά την εκπόνηση της διατριβής μου.*

*Τέλος, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω πάνω απ' όλα τους γονείς μου, Κώστα και Ελευθερία, τον αδελφό μου Γιάννη και τον άντρα μου Βάιο για την ηθική τους υποστήριξη κατά τη διάρκεια της διδακτορικής μου διατριβής.*

## ABSTRACT

Direct ethanol fuel cells (DEFCs) are considered as the most promising systems for the conversion of chemical energy to electricity due to a number of advantages of ethanol. Compared to hydrogen and methanol, which are the most widely investigated fuels for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), ethanol presents a series of advantages as follows: it is easier than hydrogen to handle, transport, store and distribute, due to the fact that it is liquid, while with respect to methanol it has higher energy density and is non-toxic. Moreover, ethanol oxidation produces only the products that are required by nature to recombine ethanol molecules through the photosynthesis process. Therefore, the net carbon dioxide contribution to the environment is negligible. When ethanol is used as the fuel, its desired reaction in DEFCs is the complete oxidation to CO<sub>2</sub> and water. However, this process involves 12 electrons transfer per ethanol molecule, leading to many adsorbed intermediates and byproducts during the ethanol oxidation process. The main challenge is the cleavage of C–C bond, which does not easily take place at lower temperatures. The second challenge in direct ethanol fuel cells is to improve the DEFC performance is the ability of ethanol to pass through the membrane, from the anode to the cathode side, which is widely known as ethanol crossover.

This thesis focus on the development of new anode electrocatalysts for Direct Ethanol Fuel Cells and to define the main parameters affects the fuel cell efficiency. Specifically in the present thesis, the reaction of biomass-derived ethanol steam reforming for hydrogen rich gas streams production, over a commercial alumina supported palladium catalyst was investigated. In particular, the dependence of the catalytic activity and selectivity on reaction temperature, H<sub>2</sub>O/EtOH molar ratio and contact time was studied. In order to evaluate the catalytic stability long-term experiments were also performed. The results of this study are published in *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49;p.135.

Moreover, several carbon supported PtSn and PtSnRu catalysts were prepared with different atomic ratios and tested in direct ethanol fuel cells (DEFC) operated at lower temperature (T=90°C). XRD and TEM results indicate that all of these catalysts consist of uniform nano-sized particles of narrow distribution and the average particle sizes are always less than 3.0 nm. As the content of Sn increases, the Pt lattice parameter becomes longer. Single direct ethanol fuel cell tests were used to evaluate the performance of carbon supported PtSn catalysts for ethanol electro-oxidation. It was found that the addition of Sn can enhance the activity towards ethanol electro-oxidation. It was also found that a single

DEFC of Pt/Sn atomic ratio 2, Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C, Pt<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>/C, and Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>/C shows better performance than those with Pt<sub>3</sub>Sn<sub>1</sub>/C and Pt<sub>4</sub>Sn<sub>1</sub>/C. But even adopting the least active PtSn catalyst, Pt<sub>4</sub>Sn<sub>1</sub>/C, the DEFC also exhibits higher performance than that with the commercial Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C, which is dominantly used in PEMFC at present as anode catalyst for both methanol electro-oxidation and CO tolerance.

In order to examine the effect of preparation method in the cell efficiency PtSn/C catalysts were prepared by the direct decoration of Pt/C with Sn through a modified poly process. XRD results showed there existed obvious SnO<sub>2</sub> in this catalyst, different from the PtSn/C prepared by co-precipitation. The techniques of cyclic voltammetry, anode polarization curve and single direct ethanol fuel cell (DEFC) tests were used to evaluate and compare the electrocatalytic activities to ethanol oxidation over PtSn/C prepared by different preparation procedure and over the commercial PtRu/C catalyst.

Moreover, in the present thesis the permeation behavior of ethanol/water mixtures through a Nafion®-115 based membrane electrode assembly (MEA) has been investigated. The crossover measurements were carried out in a single fuel cell test apparatus. Ethanol aqueous solutions at different concentrations were supplied to the anode compartment while high-purity dry helium was fed to the cathode in order to sweep off the permeated water and ethanol. The quantitative analysis of water and ethanol from the cathode effluent has been carried out on-line by a GC. Finally, Nafion® membrane porosity changes were determined in aqueous ethanol solutions with different concentrations by weighing vacuum-dried and ethanol aqueous solution equilibrated membranes at room temperature. The ethanol crossover rate through Nafion®-115 membrane at different temperatures and different concentrations had been investigated in a fuel cell test apparatus by using gas chromatography analysis.

## Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 <sup>ο</sup> ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	10
1.1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ .....	10
1.2 ΣΥΜΒΟΛΗ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ .....	13
2.1 Εισαγωγή .....	14
2.2 Ταξινόμηση Κυψελίδων Καυσίμου .....	17
2.3 Αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου .....	27
2.4 Χημική κινητική .....	30
2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ, ΑΝΤΙΣΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΤΑΣΗ .....	32
2.6 Συνεισφορά στην υπέρταση του ηλεκτροδίου .....	36
2.7 Μηχανισμοί αντίδρασης .....	39
2.7.2 Αντίδραση αναγωγής οξυγόνου .....	40
2.8 Απόδοση Κυψελίδας Καυσίμου .....	42
2.10 Βιβλιογραφία .....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 <sup>ο</sup> ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ PEM .....	50
3.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	50
3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ .....	51
3.2.1 Μέθοδοι παρασκευής με τετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) .....	54
3.2.2 Μέθοδος παρασκευής λεπτοκαταλυτικού στρώματος (thin catalyst layer) .....	55
3.2.3 Μέθοδος παρασκευής με εναπόθεση σε συνθήκες κενού .....	59
3.2.4 Μέθοδος παρασκευής με ηλεκτροεναπόθεση .....	61
3.3 ΦΟΡΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ .....	63
3.4 ΣΤΡΩΜΑ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ( <i>Gas Diffusion Layer, GDL</i> ) .....	65
3.5 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ .....	67
3.6 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΦΥΣΗ ΤΟΥ NAFION .....	72
3.6.1 Ιδιότητες .....	72
3.6.2 Μοντέλα για τη Δομή του Nafion .....	74
3.7 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ .....	77
3.10 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ .....	80
3.11 ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΓΙΑ ΤΟ NAFION® .....	84
3.12 ΗΛΕΚΤΡΟΟΣΜΩΣΗ .....	86
3.13 Άλλες Membranes για PEM .....	87
3.13.1 Μεμβράνες υδρογονανθράκων .....	87
3.13.2 Αρωματικά πολυμερή .....	89
3.13.3 Σύνθετες μεμβράνες οξέος .....	90
3.14 ΔΙΠΟΛΙΚΟΙ ΔΙΣΚΟΙ .....	91

3.15 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	94
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 <sup>ο</sup> ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	102
4.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	102
4.2 ΦΥΣΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ .....	103
4.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία .....	103
4.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) .....	103
4.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) .....	105
4.2.4 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) .....	106
4.2.5 Ηλεκτρονική φασματογραφία με ακτίνες Χ ( <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS</i> ) .....	108
4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ .....	109
4.3.1 Κυκλική Βολταμετρία .....	109
4.3.2 Μετρήσεις καμπύλων ρεύματος δυναμικού .....	112
4.4 ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ .....	112
4.4.1 Αντλία υγρού .....	112
4.4.2 Ψηφιακά ροόμετρα μάζας .....	113
4.5 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ .....	113
4.6 ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ .....	113
4.7 ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ -ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ .....	114
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 <sup>ο</sup> ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΠΑΝΩ ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Pd/Γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	116
5.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	116
5.2 ΣΥΝΤΟΜΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ .....	117
5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ .....	123
5.3.1 Χαρακτηρισμός των καταλυτών .....	124
5.3.2 Πειραματική συσκευή και διαδικασία .....	124
5.4 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ .....	126
5.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	127
5.5.1 Χαρακτηρισμός καταλύτη .....	127
5.5.2 Επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης .....	128
5.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	137
5.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	139
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 <sup>ο</sup> ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt ΓΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ .....	145
6.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	145
6.2 ΣΥΝΤΟΜΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗ .....	146
6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	150
6.3.1 Παρασκευή καταλυτών .....	150

6.3.2 Μετρήσεις XRD και TEM.....	151
6.3.3 Πειράματα κυκλικής βολταμετρίας.....	151
6.3.4 Παρασκευή της διάταξης μεμβάνης-ηλεκτροδίου ( <i>Membrane Electrode Assembly, MEA</i> ) και δοκιμές σε απλή κυψελίδα .....	152
6.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	153
6.4.1 Καταλύτης Pt/C.....	153
6.4.2 Καταλύτης Pt <sub>1</sub> Pd <sub>1</sub> /C.....	157
6.4.3 Καταλύτης Pt <sub>1</sub> W <sub>1</sub> /C .....	160
6.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	170
6.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	173
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 <sup>ο</sup> ΑΝΟΔΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΓΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ .....	176
7.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	176
7.2 ΣΥΝΤΟΜΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	178
7.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	181
7.3.1 Παρασκευή καταλυτών PtSn/C με διαφορετικές μεθόδους. ....	181
7.3.2 Παρασκευή καταλυτών Pt με διαφορετικούς ατομικούς λόγους.....	182
7.3.3 Μετρήσεις XRD.....	182
7.3.4 Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας .....	183
7.3.5 Καμπύλες ανοδικής υπέρτασης.....	183
7.3.6. Παρασκευή του MEA και μετρήσεις απόδοσης.....	183
7.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	184
7.4.1 Καταλύτες PtSn/C με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής.....	184
7.4.1.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών .....	184
7.4.1.2 Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας .....	186
7.4.1.3 Αποτελέσματα καμπυλών υπέρτασης.....	187
7.4.1.4 Ανάλυση προϊόντων της ανόδου της κυψελίδας .....	193
7.4.2 Καταλύτες λευκοχρύσου με κασσίτερο με διαφορετικό ατομικό λόγο.....	195
7.4.2.1 Αποτελέσματα αναλύσεων XRD και TEM. ....	196
7.4.2.2 Δοκιμές σε απλή κυψελίδα .....	197
7.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	204
7.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	208
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 <sup>ο</sup> ΤΡΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ....	211
8.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	211
8.2 Σύντομη Βιβλιογραφική Ανασκόπηση .....	212
8.3 Πειραματική διαδικασία .....	216



8.4 Πειραματικά Αποτελέσματα.....	217
8.4.1 Αποτελέσματα αναλύσεων XRD και TEM .....	217
8.3.2 Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας.....	219
8.3.4 Μετρήσεις απόδοσης της κυψελίδας. ....	221
8.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	225
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 <sup>ο</sup> ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΝΕΡΟΥ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΜΕΜΒΡΑΝΗ NAFION <sup>®</sup> ΣΕ ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ.....	231
9.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	231
9.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	232
9.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ .....	234
9.3.1 Μετρήσεις διαπερατότητας αιθανόλης και νερού. ....	235
9.3.2 Παρασκευή και σύνθεση του ΜΕΑ.....	235
9.3.3 Πειραματική διαδικασία .....	237
9.3.4 Μέτρηση του πορώδους της μεμβράνης.....	239
9.3.5 Μετρήσεις απόδοσης της κυψελίδας .....	239
9.4. Πειραματικά Αποτελέσματα.....	240
9.4.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	240
9.4.1.2 Επίδραση της ροής του ηλίου .....	246
9.4.1.3 Επίδραση της συγκέντρωσης.....	248
9.4.1.4 Διόγκωση της μεμβράνης Nafion .....	251
9.4.2 Προσδιορισμός του πορώδους της μεμβράνης.....	253
9.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	262
9.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	264
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 <sup>ο</sup> ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	266
10.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	266
10.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΈΡΕΥΝΑ .....	270

### 1.1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή επικεντρώνεται στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης (*Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC*). Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται συνήθως στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (*Polymer Electrolyte Fuel Cells, PEMFC*) είναι το υδρογόνο και η μεθανόλη. Το υδρογόνο θεωρήθηκε από την αρχή της ανάπτυξης των PEM ως ένα ιδανικό καύσιμο, εξαιτίας της μεγάλης ηλεκτροχημικής ενεργότητας που παρουσιάζει στην αντίδραση της ανόδου, αλλά και εξαιτίας της φιλικότητας του προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι το μοναδικό προϊόν της οξειδωσής του είναι το νερό. Το υδρογόνο δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση με αποτέλεσμα να απαιτείται για την παραγωγή του η διαδικασία αναμόρφωσης υδρογονανθράκων. Η παραγωγή του υδρογόνου μέσω της αναμόρφωσης οδηγεί σε πολύπλοκα και ιδιαίτερα ακριβά συστήματα εξωτερικής αναμόρφωσης προκειμένου να τροφοδοτηθεί καθαρό υδρογόνο στις κυψελίδες καυσίμου. Παράλληλα, λαμβάνοντας υπόψη την ευαισθησία των συγκεκριμένων διατάξεων στην ύπαρξη του μονοξειδίου του άνθρακα (ανεκτή ποσότητα <10ppm) καθώς και τη δυσκολία μεταφοράς και αποθήκευσης του υδρογόνου, γίνεται κατανοητή η ανάγκη για την άμεση τροφοδοσία των κυψελίδων καυσίμου με υγρά καύσιμα. Στην κατεύθυνση αυτή, η μεθανόλη θεωρήθηκε ως ένα ιδανικό υποκατάστατο του υδρογόνου και αυτός είναι ο βασικός λόγος που η ερευνητική

κοινότητα προσανατόλισε για αρκετές δεκαετίες τη μελέτη στις κυψελίδες άμεσης τροφοδοσίας με μεθανόλη (*Direct Methanol Fuel Cells, DMFC*). Τα βασικά μειονεκτήματα της μεθανόλης που καθυστερούν την εμπορευματοποίηση των συγκεκριμένων κυψελίδων είναι η μεγάλη της τοξικότητα που καθιστά τη χρήση της επικίνδυνη για τον άνθρωπο και η ικανότητα της να διαπερνά τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη από την άνοδο στην κάθοδο (crossover) μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την απόδοση της κυψελίδας.

Η αιθανόλη παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι τόσο του υδρογόνου όσο και της μεθανόλης. Τα βασικά πλεονεκτήματα της συνοψίζονται στο ότι είναι ένα μη τοξικό, ανανεώσιμο καύσιμο με μεγάλη διαθεσιμότητα στη φύση. Επιπλέον, είναι ιδιαίτερα φιλικό καύσιμο προς το περιβάλλον επειδή το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από τη χημική ηλεκτροοξειδωσή της ξαναχρησιμοποιείται για την παραγωγή μέσω της διεργασίας του κύκλου του άνθρακα. Στα κεφάλαια 2 και 3 της παρούσας διατριβής πραγματοποιείται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των κυψελίδων καυσίμου. Ειδικότερα, το κεφάλαιο 3 εστιάζει στην δομή και τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης που αποτελεί και τη βάση ανάπτυξης των κυψελίδων καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη.

Για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής έγινε μια προσπάθεια να μελετηθούν και να βελτιστοποιηθούν οι παράγοντες εκείνοι που παρεμποδίζουν την εμπορευματοποίηση των συγκεκριμένων κυψελίδων καυσίμου: οι ανοδικοί καταλύτες και η μεμβράνη πολυμερικού ηλεκτρολύτη. Ο πλέον χρησιμοποιούμενος ανοδικός καταλύτης για τις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM είναι ο λευκόχρυσος, ιδιαίτερα για την περίπτωση που ως καύσιμο χρησιμοποιείται η αιθανόλη. Ωστόσο στην περίπτωση του καθαρού λευκόχρυσου παρουσιάζονται φαινόμενα αυτοπαρεμπόδισης ειδικά σε συνθήκες λειτουργίας μόνιμης κατάστασης. Επιπλέον, ο καθαρός λευκόχρυσος παρουσιάζει αδυναμία στην πλήρη οξείδωση της αιθανόλης εξαιτίας της ιδιαίτερης δυσκολίας που παρουσιάζεται στο συγκεκριμένο καύσιμο για το σπάσιμο του δεσμού C-C στο μόριό της. Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα στις κυψελίδες καυσίμου καυσίμου PEM είναι η διαπερατότητα της μεμβράνης σε νερό και σε αιθανόλη. Η ιδιότητα αυτή είναι γνωστή ως crossover και αποτελεί έναν ακόμα λόγο καθυστέρησης της εμπορευματοποίησης των συγκεκριμένων κυψελίδων καυσίμου. Η ικανότητα της αιθανόλης να διαπερνά τη μεμβράνη Nafion από την άνοδο στην κάθοδο έχει σαν αποτέλεσμα την επικάλυψη των ενεργών κέντρων του καθοδικού καταλύτη και την ανάπτυξη ενός μικτού δυναμικού στην κάθοδο της κυψελίδας. Στο πλαίσιο της

παρούσας διατριβής έγινε μια προσπάθεια να μελετηθούν οι παράγοντες εκείνοι που επηρεάζουν το φαινόμενο της διαπερατότητας.

Στο κεφάλαιο 4 περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της συγκεκριμένης διατριβής και οι βασικές αρχές των μεθόδων χαρακτηρισμού των καταλυτών και ανάλυσης των προϊόντων οξείδωσης της αιθανόλης, βάσει των οποίων αξιολογήθηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα καταλυτικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να εξεταστεί η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης που είναι η βασική αντίδραση που πραγματοποιείται στην άνοδο της κυψελίδας.

Στα κεφάλαια 6 και 7 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρασκευή, το χαρακτηρισμό και τη δοκιμή διμεταλλικών καταλυτών λευκόχρυσου ως προς την απόδοσή τους σε κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν σε διμεταλλικούς καταλύτες PtM/C (όπου M=Ru, W, Pd, Mo και Sn) καθώς και διμεταλλικούς καταλύτες PtSn/C με διαφορετικούς λόγους λευκόχρυσου – κασσίτερου και με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός των καταλυτών πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του προγράμματος διακρατικής συνεργασίας Ελλάδας –Κίνας (2000-2005) και με την πολύτιμη βοήθεια της Δρ. Song Shuqin, συνεργάτιδας του Εργαστηρίου Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας.

Στο κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στην παρασκευή και μελέτη, ως προς την απόδοσή τους, τριμεταλλικών καταλυτών λευκόχρυσου PtRuM/C (M=W, Pd, Mo, Sn) καθώς και τριμεταλλικών καταλυτών PtRuSn/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους. Αποδείχθηκε ότι η προσθήκη του κασσιτέρου στο λευκόχρυσο έχει σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης. Μέρος των αποτελεσμάτων των κεφαλαίων 6, 7 και 8 είναι δημοσιευμένα α) στο Journal of Power Sources, 131, p.217 (2004), β) στο International Journal of Hydrogen Energy, 30, p.995 (2005) και γ) στο Solid State Ionics, 175, p.797 (2004).

Στο κεφάλαιο 9 παρουσιάζονται οι μετρήσεις διαπερατότητας που πραγματοποιήθηκαν σε κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Προσδιορίστηκαν οι παράγοντες που αφορούν στη διαπερατότητα του νερού και της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion και εξετάστηκε η επίδραση της

συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας στην απόδοση της κυψελίδας. Τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου κεφαλαίου είναι δημοσιευμένα στο Journal Power Sources, 171,p.1(2007) και στο Journal Power Sources, 145, p.266 (2005).

Τέλος στο Κεφάλαιο 10 συνοψίζονται τα συμπεράσματα της παρούσας διατριβής.

## **1.2 ΣΥΜΒΟΛΗ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.**

Η συμβολή στο γνωστικό αντικείμενο και η πρωτοτυπία της παρούσας διατριβής μπορούν να συνοψιστούν στα εξής: Παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν πρωτότυποι διμεταλλικοί και τριμεταλλικοί καταλύτες λευκόχρυσου ως ανοδικοί καταλύτες σε κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη και προέκυψαν πρωτότυπα αποτελέσματα από τη σύγκριση των συγκεκριμένων καταλυτών. Επιπλέον, μελετήθηκαν οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διαπερατότητα της μεμβράνης και προσδιορίστηκε η επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας της κυψελίδας στη διαπερατότητα του νερού και της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

---

---

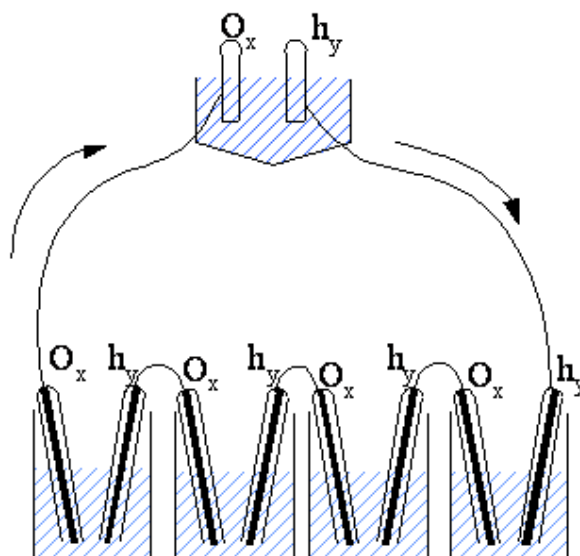
### ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

---

---

#### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική χωρίς να παρεμβάλλεται το ενεργοβόρο στάδιο της καύσης. Ως «εφευρέτης» των κυψελίδων καυσίμου θεωρείται ο W.R. Grove [1], που μελέτησε την ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια λευκόχρυσου εμβαπτισμένα σε διάλυμα θεικού οξέος. Στη συσκευή του Grove το υδρογόνο και το οξυγόνο συλλέγονταν σε μικρούς σωλήνες που ήταν στερεωμένοι στα ηλεκτρόδια. Ο Grove παρατήρησε ότι όταν σταματούσε η εφαρμογή του ηλεκτρικού ρεύματος παραγόταν ηλεκτρικό ρεύμα με αντίθετη φορά, εξαιτίας του συνδυασμού των αερίων πάνω στα ηλεκτρόδια του λευκόχρυσου. Προκειμένου να αποδείξει αυτή την παρατήρηση δημιούργησε τη λεγόμενη «μπαταρία αερίων», που φαίνεται στο Σχήμα 2.1 και στην οποία το υδρογόνο και το οξυγόνο αντιδρούν πάνω σε ηλεκτρόδια λευκόχρυσου. Τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια βρίσκονται μέσα σε θεικό οξύ, σχηματίζοντας νερό στους σωλήνες που βρίσκονται πάνω από τις χαμηλότερες δεξαμενές. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τη διεργασία προκαλούν την ηλεκτρόλυση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο στο πάνω μέρος του σωλήνα.



**Σχήμα 2.1:** Η κυψελίδα καυσίμου του Grove

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου του Grove θεμελιώθηκε πάνω σε τρεις βασικές απαιτήσεις:

- 1) Τα ηλεκτρόδια του λευκόχρυσου συμπεριφέρονται ως συλλέκτες ρεύματος, ακριβώς όπως και ο καταλύτης, για την αντίδραση των αερίων.
- 2) Η αντίδραση πραγματοποιείται στη τριφασική διεπιφάνεια, αερίου-υγρού-στερεού.
- 3) Για την παραγωγή ρεύματος οποιασδήποτε έντασης απαιτείται μια τριφασική διεπιφάνεια στα ηλεκτρόδια.

Το 1889 οι Mond και Langer [2] εισήγαγαν τον όρο «κυψελίδες καυσίμου» εφαρμόζοντας στην πράξη την εφεύρεση του Grove, χρησιμοποιώντας ένα τρισδιάστατο πορώδες ηλεκτρόδιο. Στη συνέχεια, το 1896, ο W.W. Jacques πρότεινε τις κυψελίδες καυσίμου για τη λειτουργία των τρένων και προσδιόρισε το απαιτούμενο δυναμικό των κυψελίδων για οικιακή χρήση και ναυτιλιακές εφαρμογές. Στις αρχές του 1930 ο Bacon μελέτησε το δυναμικό των κυψελίδων καυσίμου για τη χρήση τους ως διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας.

Βασίζόμενοι στις μελέτες του Bacon [3], οι Ηνωμένες Τεχνολογίες (UTC) δημιούργησαν τις κυψελίδες καυσίμου που χρησιμοποιήθηκαν στο Apollo και στις αρχές της δεκαετίας του '50 η General Electric (GE) ξεκίνησε να δουλεύει πάνω στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM). Δεδομένου ότι στις διαστημικές εφαρμογές το κόστος δεν είναι από τους βασικούς παράγοντες, το ενδιαφέρον για αυτές τις εφαρμογές επικεντρώθηκε στις κυψελίδες καυσίμου, στη δεκαετία του '60.

Τα PEM που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνταν από πολυμερή διασταυρωμένα με ιονομερή με κύρια συστατικά το πολυστυρένιο, τη θειούχα φαινόλη-φορμαλδεΰδη και το πολυστιρένιο διασταυρούμενο με θειϊκή διβινιλοβενζίνη. Τα υλικά αυτά παρουσίαζον το μειονέκτημα ότι υφίστανται σημαντική υποβάθμιση κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψελίδας. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό έγιναν επιπλέον προσπάθειες που επικεντρώθηκαν στη χρήση αντιοξειδωτικών ουσιών και στην προσθήκη Τεφλόν, ως υλικά των ηλεκτροδίων. Η λύση του συγκεκριμένου προβλήματος προήλθε από τη συνεργασία της GE και της Du Pont, στα μέσα της δεκαετίας του 1960, με τη δημιουργία της μεμβράνης Nafion<sup>®</sup> που χρησιμοποιείται έως σήμερα στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM. Τον Αύγουστο του 1965, στην πτήση του Gemini 5 χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ηλεκτρικής ενέργειας η κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM της General Electric [4]. Στα τέλη της δεκαετίας του 1970 στην αγορά των κυψελίδων καυσίμου εισήλθε η Ballard εφαρμόζοντας νέα υλικά και μηχανολογικές τεχνικές. Στα μέσα της δεκαετίας του 1980 η Ballard δημιούργησε κυψελίδες καυσίμου με ηλεκτρόλυτη πρωτονιακής μεμβράνης, οι οποίες λειτουργούσαν με αέρα ή καθαρό οξυγόνο ως οξειδωτικό και με υδρογόνο ή προϊόντα αναμόρφωσης ως καύσιμο.

Η Ballard κατόρθωσε να πετύχει την ικανοποιητική λειτουργία των PEM χρησιμοποιώντας συνθετικά καύσιμα ικανά να υποστούν αναμόρφωση και εισήγαγε την επιλεκτική οξείδωση ως μέθοδο καθαρισμού του αέριου μίγματος από το μονοξείδιο του άνθρακα [4]. Το 1986 στο Εθνικό Εργαστήριο του Los Alamos (LANL) δημιουργήθηκε ένας ηλεκτροκαταλύτης μεγάλης επιφάνειας που αποτελούνταν από ιονομερές σε μορφή ζελατίνας και αποσκοπούσε στην αύξηση της τριφασικής διεπιφάνειας. Με τον τρόπο αυτό επιτεύχθηκε η αναγωγή του φορτίου του ηλεκτροκαταλύτη χωρίς να μειώνεται η συνολική απόδοση της κυψελίδας [1].

Το 1991 η Ballard ανέπτυξε τα κανάλια ροής με μορφή σερπαντίνας προκειμένου να πετύχει την αποτελεσματική απομάκρυνση του νερού από την περιοχή της καθόδου. Με αυτόν τον τρόπο πέτυχε τη βελτίωση της απόδοσης της κυψελίδας, αφού επιτεύχθηκε η καλύτερη κατανομή του οξειδωτικού πάνω στον ηλεκτροκαταλύτη.

Από τη δεκαετία του 1990 έως σήμερα έχει πραγματοποιηθεί σημαντικός αριθμός προγραμμάτων με κύρια αυτά των αυτοκινητοβιομηχανιών όπως της General Motors (GM), της Toyota, της Daimler –Benz, της Honda, της Nissan και της Ford που στην προσπάθειά τους να μειώσουν τα καυσαέρια των αυτοκινήτων σε μονοξείδιο του



άνθρακα (CO), υδρογονάνθρακες (HC) και οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>) και να αυξήσουν την απόδοσή τους, επένδυσαν στην έρευνα και ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου. Η Ballard χρησιμοποίησε στην πράξη τις κυψελίδες καυσίμου δημιουργώντας ένα λεωφορείο που λειτουργούσε με κυψελίδα καυσίμου και η προσπάθεια αυτή ακολουθήθηκε από τη Ford, τη Toyota και τη Daimler/Benz με την κατασκευή αυτοκινήτων με κυψελίδες καυσίμου.

Παρόλα αυτά, ακόμα και τα αυτοκίνητα με κυψελίδες καυσίμου παρουσιάζουν τεχνολογικές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν όπως η επιλογή και η αποθήκευση του καυσίμου στην περίπτωση του υδρογόνου και η εσωτερική αναμόρφωση των υδρογονανθράκων στην περίπτωση που ως καύσιμο χρησιμοποιείται κάποια αλκοόλη όπως η μεθανόλη ή η αιθανόλη.

Από όλα τα τεχνικά χαρακτηριστικά, βασική πρόκληση αποτελεί το κόστος και η απόδοση της κυψελίδας. Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM) είναι οι πιο ελκυστικές από άποψη δυνατότητας μείωσης του κόστους. Παρά την εκτεταμένη έρευνα που γίνεται παγκοσμίως για την ανάπτυξη των πολυμερικών μεμβρανών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις συγκεκριμένες κυψελίδες, η μεμβράνη που χρησιμοποιείται σήμερα είναι η μεμβράνη πολυφθορικού οξέος τύπου Nafion. Οι προσπάθειες ανάπτυξης νέων ηλεκτρολυτών για τα PEM εστιάζονται: α) στη βελτίωση της αγωγιμότητάς τους, β) στη δραματική μείωση του κόστους, γ) στη βελτιστοποίηση της χρήσης τους σε ειδικές εφαρμογές, δ) στη λειτουργία κάτω από συνθήκες μειωμένης ή ακόμα και μηδαμινής εξωτερικής υγρασίας, ε) στη λειτουργία τους σε υψηλές θερμοκρασίες και στ) στον περιορισμό της διαπερατότητας του καυσίμου.

## 2.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Ο συνηθέστερος τρόπος ταξινόμησης των κυψελίδων καυσίμου γίνεται βάσει της θερμοκρασίας λειτουργίας τους και του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη. Ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας τους οι κυψελίδες καυσίμου διακρίνονται σε κυψελίδες υψηλής, ενδιάμεσης και χαμηλής θερμοκρασίας. Ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται οι κυψελίδες καυσίμου διακρίνονται σε πέντε βασικές κατηγορίες:

- Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (*Solid Oxide Fuel Cells, SOFC*),
- Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (*Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC*),

- Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (*Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC*),
- Κυψελίδες Καυσίμου Αλκαλικού Ηλεκτρολύτη (*Alkaline Fuel Cell, AFC*) και
- Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικού Ηλεκτρολύτη (*Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC*) στις οποίες επικεντρώνεται η παρούσα διδακτορική διατριβή.

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων κυψελίδων καυσίμου φαίνονται στον πίνακα 2.1 που ακολουθεί.

**Πίνακας 2.1:** Βασικοί τύποι κυψελίδων καυσίμου

Τύπος Ηλεκτρολύτη	Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	Καύσιμο	Απόδοση
Στερεό Οξειδίο (SOFC)	600-1000	Υδρογόνο Προϊόντα Αναμόρφωσης Μονοξειδίου του άνθρακα	>50%
Τηγμένα ανθρακικά άλατα (MCFC)	600-700	Υδρογόνο Προϊόντα Αναμόρφωσης	>50%
Φωσφορικό Οξύ (PAFC)	120-250	Υδρογόνο Προϊόντα Αναμόρφωσης	40%
Αλκαλικός (AFC)	65-220	Υδρογόνο	35-55%
Πολυμερικός Ηλεκτρολύτης (PEFC)	<120	Υδρογόνο Προϊόντα Αναμόρφωσης Μεθανόλη, Αιθανόλη	35-45%

### 2.2.1 Κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (*Solid Oxide Fuel Cells, SOFC*)

Οι συγκεκριμένες κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 600 και 1000°C. Ο ηλεκτρολύτης τους αποτελείται από στερεό, μη πορώδες, μεταλλικό οξείδιο, με συνηθέστερο τη ζirkονία σταθεροποιημένη σε ύττρια ( $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$ ). Ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου. Ο στερεός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στα SOFC παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα συγκριτικά με τις κυψελίδες καυσίμου υγρού ηλεκτρολύτη (π.χ. MCFC). Τα SOFC είναι διφασικά συστήματα αερίου-

στερεού με αποτέλεσμα να μην παρουσιάζονται προβλήματα με τη διαχείριση του νερού, όπως το πλημμύρισμα των καταλυτικών επιπέδων ή η χαμηλή κινητική της αναγωγής του οξυγόνου. Από την άλλη πλευρά, είναι δύσκολο να βρεθούν κατάλληλα υλικά που να έχουν τις απαραίτητες ιδιότητες και να παρουσιάζουν θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στις κυψελίδες αυτού του τύπου είναι δυνατή η εσωτερική αναμόρφωση πάνω στον ανοδικό καταλύτη και επίσης είναι δυνατές οι αντιδράσεις μερικής και απευθείας οξείδωσης του καυσίμου [5-10]. Για τις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου έχουν αναπτυχθεί διάφορα σχεδιαστικά πρότυπα τα τελευταία χρόνια. Οι επίπεδες πλάκες δίνουν μεγαλύτερη δυνατότητα για τη δημιουργία συστοιχιών ενώ οι κυλινδρικού τύπου κυψελίδες παρουσιάζουν λιγότερα προβλήματα στεγανοποίησης. Επιπλέον, έχουν ερευνηθεί και μονολιθικές πλάκες για χρήση στα SOFC, καθώς και κυψελίδες απλού θαλάμου (Single Chamber SOFC, SC-SOFC) [11, 12]. Στις κυψελίδες απλού θαλάμου η άνοδος και η κάθοδος είναι εκτεθειμένες στο ίδιο μίγμα οξειδωτικού και καυσίμου με αποτέλεσμα να αποφεύγεται το πρόβλημα της στεγανοποίησης, αφού δεν υπάρχει ανάγκη διαχωρισμού ανάμεσα στο καύσιμο και στον αέρα. Επιπρόσθετα, εξαιτίας της παρουσίας μεγαλύτερης ποσότητας οξυγόνου είναι μικρότερη η παρατηρούμενη εναπόθεση άνθρακα [13].

Από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των SOFC είναι η δυνατότητα εσωτερικής αναμόρφωσης του καυσίμου. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας των καυσαερίων είναι επίσης δυνατός ο συνδυασμός των κυψελίδων αυτών με συστήματα παραγωγής ισχύος, όπως αεροστροβίλους, οι οποίοι μπορούν να προσφέρουν υψηλή ηλεκτρική απόδοση, που φτάνει έως και το 70%.

Από την αρχή της ανάπτυξης των SOFC βρέθηκε ότι τα ηλεκτρόδια  $\text{LaSrMnO}_3$  (LSM) παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα για την αναγωγή του οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες και επίσης μεγάλη σταθερότητα στις συνθήκες λειτουργίας τους. Οι συγκεκριμένες κάθοδοι (LSM) έχουν βελτιωθεί τα τελευταία χρόνια και έχει αποδειχθεί ότι η σταθεροποίησή τους με ύττρια βελτιώνει ακόμα περισσότερο την απόδοση της κυψελίδας. Οι μονοφασικές κάθοδοι LSM αποδίδουν ένα χαμηλό συντελεστή διάχυσης οξειδίου, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι προτιμότερη η χρήση διφασικών καθόδων που ευνοούν την ανάπτυξη χαμηλών υπερτάσεων για την αναγωγή του οξυγόνου. Τα περοβσκίτικα υλικά επίσης έχουν μελετηθεί διεξοδικά ως κάθοδοι για τα SOFC. Οι περοβσκίτες του λανθανίου παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα αλλά και υψηλή αγωγιμότητα για την

αντίδραση του οξυγόνου. Η εφαρμογή ενός λεπτού, πορώδους επιπέδου από σωματίδια ύττριας σταθεροποιημένης σε ζirkονία πάνω στα ηλεκτρόδια LSM, επίσης αυξάνει την απόδοση καθώς μειώνεται η αντίσταση πόλωσης. Η απόδοση της καθόδου είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη λειτουργία των SOFC σε χαμηλές θερμοκρασίες (650-700°C) [14]. Η βελτιστοποίησή της μπορεί να επιτευχθεί με τη αντικατάσταση των παραδοσιακών LSM ηλεκτροδίων με άλλα οξειδία μικτής αγωγιμότητας [15].

Οι άνοδοι που χρησιμοποιούνται στα SOFC βασίζονται κατά κύριο λόγο στα κεραμικά υλικά με βάση το νικέλιο (Ni) τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα από το καθαρό νικέλιο. Οι άνοδοι από οξείδιο του νικελίου (NiO) είναι ελαφρώς διαλυτές στον ηλεκτρολύτη YSZ. Η διαλυτότητα βοηθάει στη σταθεροποίηση της κυβικής φάσης του ηλεκτρολύτη. Όταν σκόνη NiO αναμιγνύεται με σκόνη ζirkονίας σταθεροποιημένης σε ύττρια και ενισχυμένη με ρητίνη, παράγεται ένα σύνθετο επίπεδο πάνω στο οποίο μπορεί να εναποτεθεί και να στερεωθεί ο ηλεκτρολύτης. Στη συνέχεια, η κάθοδος εναποτίθεται πάνω στον ηλεκτρολύτη σχηματίζοντας ένα επίπεδο, υποστηριζόμενο ηλεκτρόδιο στο SOFC.

Τα περισσότερα κεραμικά υλικά είναι αρκετά αγωγίμα σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας και μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλή απόδοση της κυψελίδας. Οι συνθετέστεροι ηλεκτρολύτες γι' αυτού του είδους τις κυψελίδες καυσίμου είναι οι υποστηριζόμενοι ηλεκτρολύτες από διοξείδιο του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ) [16], οι οποίοι εκτός από το γεγονός ότι παρουσιάζουν ικανοποιητική σταθερότητα δίνουν και αρκετά ικανοποιητική αγωγιμότητα. Για χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας έχουν μελετηθεί τόσο μεταλλικά όσο και κεραμικά υλικά. Σ' αυτές τις θερμοκρασίες λειτουργίας όμως είναι απαραίτητη η χρήση καλύτερων και σταθερότερων καθόδων αλλά και περισσότερο αγωγίμων ηλεκτρολυτών. Οι ηλεκτρολύτες  $CeO_2$  παρουσιάζουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από τη ζirkονία σταθεροποιημένη σε ύττρια και σε συνδυασμό με το φερριτικό χάλυβα, που χρησιμοποιείται στα υπόλοιπα στοιχεία της κυψελίδας, δημιουργεί ένα ιδιαίτερα ανταγωνιστικό μοντέλο κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου [17].

Από τα βασικά πλεονεκτήματα των ηλεκτρολυτών που βασίζονται στο  $ZrO_2$  είναι η θερμική διόγκωση όλων των συστατικών του συστήματος, τα οποία μπορούν να συνδυαστούν με προσεκτική ανάπτυξη και να οδηγήσουν στη δημιουργία νέων κεραμικών συστημάτων.

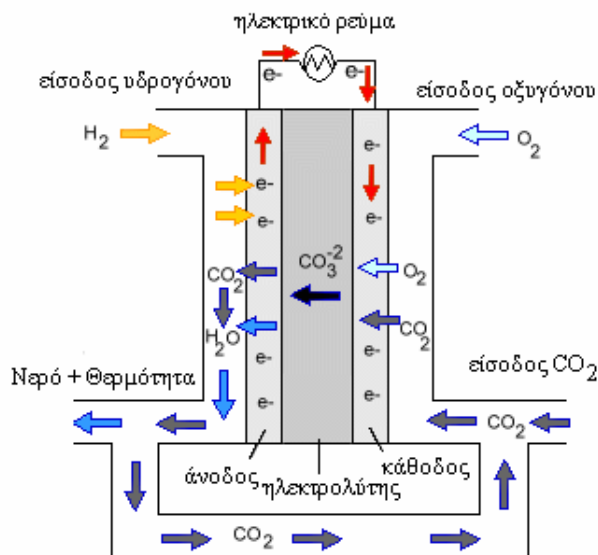
Ένα άλλο επίσης σημαντικό κομμάτι για την ανάπτυξη των SOFC είναι τα στοιχεία διασύνδεσης της ανόδου της μιας κυψελίδας με την κάθοδο της επόμενης

στην περίπτωση των συστοιχιών. Τα στοιχεία διασύνδεσης θα πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγωγίμα και επιπλέον να προσφέρουν στεγανοποίηση για την τροφοδοσία του οξυγόνου και των αέριων καυσίμων είτε πρόκειται για την άνοδο είτε για την κάθοδο. Η επιλογή των υλικών εξαρτάται από το είδος της συστοιχίας στην οποία θα χρησιμοποιηθούν. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τα κράματα του νικελίου αλλά έχουν αναφερθεί και φθηνότερες επιλογές υψηλά αγωγιμών μεταλλικών οξειδίων.

### **2.2.2 Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (*Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC*):**

Η ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου με ηλεκτρολύτη τηγμένων ανθρακικών αλάτων ξεκίνησε περίπου στα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα [18]. Βασικό πλεονέκτημα αυτών των κυψελίδων είναι ότι έχουν τη δυνατότητα εσωτερικής αναμόρφωσης γεγονός που οφείλεται στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους (600-700°C). Επιπλέον, η θερμότητα που αποβάλλουν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυαστικούς κύκλους παραγωγής ισχύος. Οι υψηλές θερμοκρασίες βελτιώνουν την κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου γεγονός που ελαχιστοποιεί δραματικά την ανάγκη για τη χρήση ευγενών μετάλλων, με υψηλές τιμές φορτίου, στο ρόλο καταλυτών. Τα τηγμένα ανθρακικά άλατα (συνήθως πρόκειται για τα ανθρακικά άλατα του LiK ή του LiNa) σταθεροποιούνται σε ένα πλέγμα  $\text{LiAlO}_2$  το οποίο μπορεί να υποστηριχτεί με  $\text{Al}_2\text{O}_3$  για τη διασφάλιση της μηχανικής σταθερότητας [18].

Οι συγκεκριμένες κυψελίδες καυσίμου μπορούν να πετύχουν ηλεκτρικές αποδόσεις μεγαλύτερες από 50% ή μεγαλύτερες από 70% όταν χρησιμοποιούνται σε συστήματα συμπαραγωγής ισχύος [18]. Οι κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων μπορούν να λειτουργήσουν με ένα εύρος διαφορετικών καυσίμων και δεν κινδυνεύουν από τη δηλητηρίαση με ποσότητες CO ή CO<sub>2</sub> όπως συμβαίνει με τις κυψελίδες χαμηλής θερμοκρασίας.



**Σχήμα 2.2:** Αρχή λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων.

Ως κάθοδοι στις κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων χρησιμοποιούνται συνήθως οξειδία του νικελίου (NiO) που προέρχονται από την ανοδική οξείδωση του Ni ή από την επιτόπου (in-situ) οξείδωση του μεταλλικού Ni κατά το ξεκίνημα της κυψελίδας [18]. Το NiO ως κάθοδος στην κυψελίδα τηγμένων ανθρακικών αλάτων παρουσιάζει ιδιαίτερη ενεργότητα για την αναγωγή του οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες, έτσι ώστε να μην είναι απαραίτητη η χρήση του Pt ως καταλύτη. Ένα μειονέκτημα της καθόδου από NiO είναι ότι τα σωματίδια του διογκώνονται και τήκονται καθώς κινούνται μέσα στα τηγμένα ανθρακικά άλατα με αποτέλεσμα το βραχυκύκλωμα της κυψελίδας. Το συγκεκριμένο πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί με την αντικατάσταση του οξειδίου του νικελίου από ένα νέο καθοδικό υλικό όπως το λιθιούχο οξείδιο του κοβαλτίου ή το φερρικό λίθιο [19].

Ως άνοδοι στα MCFC χρησιμοποιούνται συνήθως τα μέταλλα Ni-Al και Ni-Cr τα οποία επιλέγονται προκειμένου να διασφαλιστεί μεγαλύτερη σταθερότητα στις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας, κάτι που το μεταλλικό Ni από μόνο του δε μπορεί να το διασφαλίσει. Τα κεραμικά υλικά εμποδίζουν τη συμπίεση, την ανάπτυξη των πόρων και τη μείωση του μεταλλικού φορτίου του Ni. Κατά συνέπεια, εμποδίζουν τη μείωση της ενεργής επιφάνειας του καταλύτη [20].

Όπως ήδη αναφέρθηκε στα MCFC ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται κάποιο τηγμένο ανθρακικό άλας σταθεροποιημένο σε πλέγμα αλουμίνας. Αρχικά ως ηλεκτρολύτες στις συγκεκριμένες κυψελίδες χρησιμοποιήθηκαν τα ανθρακούχα υλικά  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3(\text{Li}/\text{K})$ . Το βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι προκαλούν την

υποβάθμιση των ηλεκτροδίων. Τα τήγματα Li/Na προβάλλουν το πλεονέκτημα ενός ελαφρώς περισσότερου αλκαλικού περιβάλλοντος που μειώνει την δενδριτική ανάπτυξη του μεταλλικού νικελίου, καθώς και τη διάλυση της ανόδου και της καθόδου. Οι ηλεκτρολύτες Li/Na αναμένεται να έχουν μεγαλύτερη διάρκεια και μικρότερο ρυθμό υποβάθμισης από τα τήγματα Li/K. Το πλέγμα που σταθεροποιεί τον ηλεκτρολύτη αποτελείται είτε από αλουμίνα είτε από δημήτρια. Συνήθως χρησιμοποιείται μια φάση  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, ενώ παρατηρείται ένας επιπλέον μετασχηματισμός κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψελίδας. Η μελέτη της σταθερότητας διαφοροποιημένων ειδών απέδειξε πως παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα για πολύωρη λειτουργία της κυψελίδας από τη φάση της  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>. Τα υλικά με βάση τη δημήτρια είναι ακόμα πιο σταθερά από τα υλικά που βασίζονται στην αλουμίνα αλλά έχουν και μεγαλύτερο κόστος.

Η επιλογή των κατάλληλων υλικών για τις κυψελίδες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερα σημαντική εξαιτίας της απαιτούμενης ανθεκτικότητας, στεγανοποίησης και θερμικής αγωγιμότητας που πρέπει να παρουσιάζουν. Για αυτές τις εφαρμογές προτιμούνται συνήθως κράματα χάλυβα που είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα κράματα νικελίου (Ni), κοβαλτίου (Co) και σιδήρου (Fe) ή τα κράματα χρωμίου/αλουμινίου (Cr/Al) αποδείχθηκε ότι είναι περισσότερο σταθερά από το ατσάλι. Η φερριτική μορφή του Fe-Cr που χρησιμοποιήθηκε ως υλικό στα MCFC έχει χαμηλό μεν κόστος αλλά δεν παρουσιάζει ανθεκτικότητα στη διάβρωση. Επίσης χρησιμοποιήθηκε η ωστενιτική μορφή Fe-Ni-Cr η οποία παρόλο που είναι ιδιαίτερα ανθεκτική στην καθοδική αντίδραση δεν ενδίκνυται για την ανοδική αντίδραση. Για τον περιορισμό της διάβρωσης στην άνοδο απαιτείται η χρήση επικάλυψης νικελίου. Τέλος έχει αποδειχθεί ότι τη μεγαλύτερη επίδραση στην διάβρωση των στοιχείων σε μια κυψελίδα MCFC παρουσιάζει η ενίσχυση του χάλυβα με Cr [21].

### **2.2.3 Κυψελίδες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέος (*Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC*):**

Οι κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι από τα πλέον ανεπτυγμένα στοιχεία που γνωρίζουν εμπορική ανάπτυξη και τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως σε στατικές εφαρμογές. Παγκοσμίως έχουν δημιουργηθεί μονάδες παραγωγής ισχύος της τάξης των 5-20 MW που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία πόλεων, καταστημάτων ή νοσοκομείων με ηλεκτρική ενέργεια, θερμότητα και ζεστό νερό [18].



Τα πλεονεκτήματα των PAFC εντοπίζονται στην απλή κατασκευή τους και στη θερμική, χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητά τους καθώς και στη χαμηλή πτητικότητα του ηλεκτρολύτη για τις θερμοκρασίες λειτουργίας της συγκεκριμένης κυψελίδας (150-200°C).

Στην αρχή της ανάπτυξης των PAFC ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διαλυμένο φωσφορικό οξύ προκειμένου να αποφευχθεί η διάβρωση των στοιχείων της κυψελίδας [22]. Σήμερα, με τα διαθέσιμα βελτιωμένα υλικά που υπάρχουν για την κατασκευή των κυψελίδων καυσίμου, η συγκέντρωση του οξέος στον ηλεκτρολύτη φτάνει κοντά στο 100%. Το οξύ συνήθως σταθεροποιείται πάνω σε πλέγμα SiC και η υψηλή του συγκέντρωση από τη μια αυξάνει την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και από την άλλη μειώνει την πιθανότητα διάβρωσης των ηλεκτροδίων άνθρακα.

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στα PAFC είναι γενικά καταλύτες Pt πάνω σε φορέα άνθρακα. Στην περίπτωση της καθόδου απαιτείται μεγάλο φορτίο Pt για την προώθηση της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου ενώ, η αντίδραση οξειδωσης του υδρογόνου πραγματοποιείται απευθείας πάνω στον καταλύτη Pt/C.

Στα PAFC είναι ιδιαίτερα σημαντικό να υπάρχει ένα υδροφοβο επίπεδο που θα παίζει το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Προκειμένου να ενισχυθεί η υδροφοβικότητα το στρώμα επικάλυψης μπορεί να εμβαπτιστεί σε διάλυμα πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE). Επιπλέον, το καταλυτικό επίπεδο πρέπει να εμποδίζει την πλημμύριση των πόρων, γεγονός που μπορεί να επιτευχθεί με το γέμισμα του ηλεκτροδίου με PTFE. Παρόλα αυτά, είναι δύσκολο να επιτευχθεί το βέλτιστο ποσό PTFE που πρέπει να προστεθεί στο ηλεκτρόδιο δεδομένου ότι είναι πολύ λεπτή η διαφορά μεταξύ της χαμηλής υγρασίας/καλή διάχυση αερίου, με την υψηλή υγρασία/κακή διάχυση του αερίου [23-25]. Για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου μελετήθηκαν κράματα λευκοχρυσού- κοβαλτίου (Pt-Co), βρέθηκε όμως ότι το Co αποσπάται από το κράμα του σε δύο στάδια. Στα σωματίδια της επιφάνειας πραγματοποιείται μια ταχεία διάλυση ύστερα από την οποία μια πιο αργή διάλυση απομακρύνει το Co από το μέσο. Επίσης, επιτυγχάνεται μια πλήρης ανάπτυξη των σωματιδίων Pt γεγονός που μειώνει την απόδοση του καταλύτη [26]. Βρέθηκε ότι ο καταλύτης λευκόχρυσος με τριοξείδιο του βολφραμίου (Pt-WO<sub>3</sub>) αυξάνει την απόδοση πάνω σε επίπεδα ηλεκτρόδια λευκόχρυσου σε άνθρακα (Pt/C) αποδίδοντας για το ίδιο δυναμικό περίπου διπλάσια πυκνότητα ρεύματος. Η αύξηση της απόδοσης με την προσθήκη WO<sub>3</sub> οδηγεί στην αύξηση της ηλεκτροχημικής καταλυτικής επιφάνειας [27]. Στη



βιβλιογραφία περιγράφονται μοντέλα για την κάθοδο των PAFC [28-30]. Οι καταλύτες Pt-Ru βρέθηκαν ότι είναι καλύτεροι από τους καταλύτες Pt για την οξείδωση του υδρογόνου. Στην περίπτωση που ως καύσιμο χρησιμοποιείται αναμορφωμένο υδρογόνο που περιέχει CO, αποδεικνύεται ότι η οξείδωση πραγματοποιείται πιο εύκολα πάνω στο Ru. Η αντοχή του συστήματος μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με την προσθήκη W και Pd.

#### **2.2.4 Κυψελίδες καυσίμου με αλκαλικό ηλεκτρολύτη (*Alcaline Fuel Cell, AFC*):**

Οι κυψελίδες καυσίμου με αλκαλικό ηλεκτρολύτη παρουσιάζουν μεγαλύτερες ηλεκτρικές αποδόσεις σε σχέση με τις υπόλοιπες κυψελίδες, αλλά λειτουργούν μόνο με υψηλής καθαρότητας αέρια καύσιμα, γεγονός που στις περισσότερες εφαρμογές αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για τη χρήση τους. Το καυστικό κάλιο (KOH) που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης στα AFC (συνήθως σε συγκεντρώσεις 30-45% κ.β) πλεονεκτεί έναντι των κυψελίδων καυσίμου με όξινο ηλεκτρολύτη στο ότι αποδίδει μεγάλη ταχύτητα στην αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, γεγονός που τα καθιστά ως ιδιαίτερα ελκυστική επιλογή για ειδικές εφαρμογές. Δεν είναι τυχαίο ότι τα AFC ήταν οι πρώτες κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν σε διαστημικές εφαρμογές όπως στην αποστολή του Apollo και το διαστημικό πρόγραμμα Space Shuttle, ενώ σχεδιάζόταν να χρησιμοποιηθεί και στο Ευρωπαϊκό Σχέδιο Hermes [18].

Η πρώτη τεχνολογική εφαρμογή των AFC πραγματοποιήθηκε το 1950 από την ομάδα του Bacon στο πανεπιστήμιο του Cambridge αποδίδοντας ηλεκτρική ισχύ ίση με 5 kW. Στη συγκεκριμένη εφαρμογή ως άνοδος χρησιμοποιήθηκε καθαρό νικέλιο (Ni), ως κάθοδος οξείδιο του νικελίου (NiO) και ως ηλεκτρολύτης διάλυμα 30% κ.β. KOH. Η θερμοκρασία λειτουργίας της συγκεκριμένης κυψελίδας ήταν 200°C ενώ η πίεση λειτουργίας ήταν 5 MPa. Για το διαστημικό πρόγραμμα Apollo χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο PC3A-2 στο οποίο το ρόλο του ηλεκτρολύτη είχε διάλυμα KOH 85% σε θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας 200-230°C. Στα διαστημικά Shuttles οι κυψελίδες καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν ταυτόχρονα για την παραγωγή ενέργειας, τη ψύξη των διαμερισμάτων και για την παραγωγή πόσιμου νερού. Συνεπώς, χρησιμοποιήθηκαν τρεις μονάδες παραγωγής μέγιστης ισχύος ίσης με 12 kW. Σήμερα τα AFC λειτουργούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100°C αφού η κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου είναι ικανοποιητική στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες, παρά το γεγονός ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την κινητική της αντίδρασης της οξείδωσης του υδρογόνου.

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στα AFC είναι συνήθως καταλύτες σε φορέα νικέλιο (Ni) ενεργοποιημένο μερικές φορές με λευκόχρυσο (Pt). Τα ηλεκτρόδια διάχυσης του αερίου από Pt/C, χρησιμοποιούνται σήμερα τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο παρά το γεγονός ότι έχουν προταθεί και εναλλακτικές λύσεις, όπως για παράδειγμα τα κράματα Pt-Co τα οποία παρουσιάζουν καλύτερη νεργότητα από το Pt στην αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου εξαιτίας της μεγαλύτερης πυκνότητας ρεύματος που αποδίδουν.

Οι Kyros και Schwartz [31] μελέτησαν ως προς τη σταθερότητά τους καταλύτες Pt-Pd ως ανόδους στα AFC και τους σύγκριναν με το Ni. Είναι γνωστό ότι τα ηλεκτρόδια Ni παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενεργότητα για την αντίδραση οξειδωσης του υδρογόνου αλλά εξαιτίας της υγρασίας των εσωτερικών πόρων και των αλλαγών που υφίσταται η χημική δομή τους κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας, η χρήση τους οδηγεί σε μείωση της απόδοσης της. Παρά το γεγονός ότι η ενεργότητα του Pt/Pd μειώνεται αρχικά, μετά από ένα σύντομο χρονικό διάστημα η μείωση σταματάει και η απόδοση σταθεροποιείται.

Η χρήση του KOH ως ηλεκτρολύτη στα AFC, σε ένα σταθεροποιημένο πλέγμα, αποτελεί μειονέκτημα για τις διαστημικές εφαρμογές. Έχει αποδειχθεί ότι η χρήση ανακυκλωμένου KOH δίνει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής [32-34] στις συγκεκριμένες κυψελίδες. Ένας ανακυκλωμένος ηλεκτρολύτης έχει την ικανότητα να παρεμποδίζει πιο αποτελεσματικά τις διαρροές του αερίου και μπορεί επίσης να έχει το ρόλο του ψυκτικού υγρού στην κυψελίδα ή στην συστοιχία. Ο Kordesch και οι συνεργάτες του [33] στα τέλη της δεκαετίας του 1990 χρησιμοποίησαν τον ανακυκλωμένο ηλεκτρολύτη σε κυψελίδα καυσίμου τύπου AFC. Συγκεκριμένα, συνδύασαν ένα AFC υδρογόνου/αέρα με μια μπαταρία οξέος και το εφάρμοσαν σε ένα υβριδικό αυτοκίνητο. Καθώς αυτό λειτουργούσε, η κυψελίδα σταματούσε να λειτουργεί υποβαθμίζοντας τον ηλεκτρολύτη KOH. Αυτό βελτίωνε σημαντικά την αναμενόμενη διάρκεια ζωής καθώς σε φυσιολογικές συνθήκες λειτουργίας, όταν δηλαδή η κυψελίδα είναι σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, το δυναμικό της είναι ιδιαίτερα υψηλό. Τα υψηλά δυναμικά όμως μπορούν να προκαλέσουν την οξείδωση των ανθρακούχων στοιχείων παράγοντας με αυτόν τον τρόπο ανθρακικά άλατα που μπορούν να οδηγήσουν στην καταστροφή του πλέγματος/ ηλεκτρολύτη.

Ο σχηματισμός ανθρακικών αλάτων, τα οποία μπορούν να καταστρέψουν τον ηλεκτρολύτη, αποτελεί το βασικό μειονέκτημα των AFC και αναστέλλει την εμπορευματοποίησή τους. Είναι γενικά αποδεκτό ότι το CO<sub>2</sub> που περιέχεται στον

αέρα, όπως και αυτό που σχηματίζεται από την αντίδραση του φορέα άνθρακα, αλληλεπιδρά με τον ηλεκτρολύτη σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο σχηματισμός των ανθρακικών αλάτων είναι καταστροφικός για τον ηλεκτρολύτη και μειώνει δραματικά την απόδοση της κυψελίδας. Η απομάκρυνση του  $\text{CO}_2$  από την τροφοδοσία του υδρογόνου και από τη ροή του αέρα μπορεί να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά με χρήση σιδήρου σε σπογγοειδή μορφή, που αποτελεί μια διαδικασία παρόμοια με την αντίδραση μετατόπισης που πραγματοποιείται στον αναμορφωτή. Η συγκεκριμένη διαδικασία χρησιμοποιείται επίσης στις διαδικασίες παραγωγής  $\text{NH}_3$  και μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά και στα AFC. Άλλοι τρόποι απομάκρυνσης του  $\text{CO}_2$  είναι η εξαναγκασμένη προσρόφηση και η αντίδραση μετατόπισης του νερού, μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως στις κυψελίδες καυσίμου [18].

### **2.2.5 Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικού Ηλεκτρολύτη (*Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC*):**

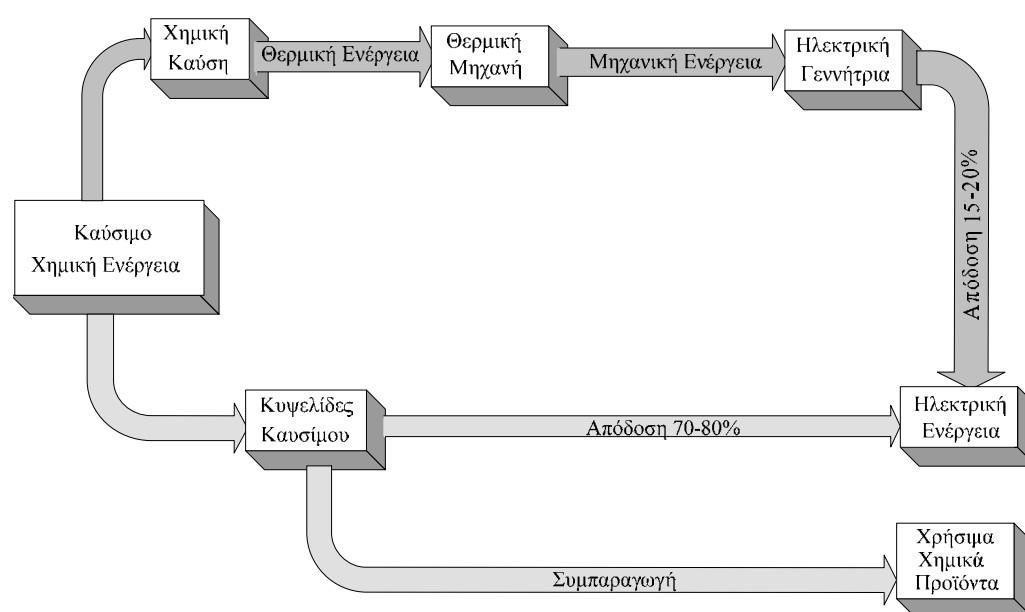
Τα PEFC χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη μια πρωτονιακά αγωγίμη μεμβράνη που απαιτεί την ύπαρξη νερού για την επίτευξη μέσω των τιμών αγωγιμότητας. Η θερμοκρασία λειτουργίας των συγκεκριμένων κυψελίδων δεν υπερβαίνει τους  $120^\circ\text{C}$  γεγονός που καθιστά απαραίτητη τη χρήση ευγενών μετάλλων ως ηλεκτροκαταλύτες ενώ παράλληλα η ανθεκτικότητα τους σε μονοξείδιο του άνθρακα περιορίζεται σε χαμηλά επίπεδα της τάξης των ppm ( $<100$  ppm) [35]. Τις τελευταίες δεκαετίες η έρευνα επικεντρώνεται στην άμεση τροφοδοσία αυτών των κυψελίδων με αλκοόλες (*Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC*) με κύρια τη μεθανόλη (*Direct Methanol Fuel Cell, DMFC*), ενώ το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται και στην αιθανόλη (*Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC*) εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τη μεθανόλη και το υδρογόνο. Οι κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης είναι το αντικείμενο της παρούσας διατριβής.

## **2.3 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ**

Οι κυψελίδες καυσίμου όπως ήδη αναφέρθηκε είναι ηλεκτροχημικοί μετατροπείς υψηλής απόδοσης που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου κατευθείαν σε

ηλεκτρική. Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται η απλότητα της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου σε σχέση με τη συμβατική διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι κυψελίδες καυσίμου μοιάζουν με τις μπαταρίες ως προς την αρχή λειτουργίας τους αλλά σε αντίθεση με αυτές, δεν αποθηκεύουν το καύσιμο, ενώ βρίσκονται σε συνεχή λειτουργία όσο εφαρμόζεται σε αυτές καύσιμο, πλησιάζοντας με αυτόν τον τρόπο τη λειτουργία των μηχανών εσωτερικής καύσης. Επιπλέον, οι κυψελίδες καυσίμου δεν χρειάζονται επαναφόρτιση όπως οι μπαταρίες απλά απαιτείται ο ανεφοδιασμός της δεξαμενής καυσίμου, διαδικασία αρκετά πιο γρήγορη από την επαναφόρτιση της μπαταρίας. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου είναι η δυνατότητά τους να παράγουν υψηλής ποιότητας ηλεκτρική ενέργεια με μεγάλες ηλεκτρικές αποδόσεις και χαμηλές απώλειες. Επιπλέον, δεν υπόκεινται στους περιορισμούς του Carnot καθιστώντας εφικτή την επίτευξη θεωρητικών αποδόσεων ακόμα και ως 70%.

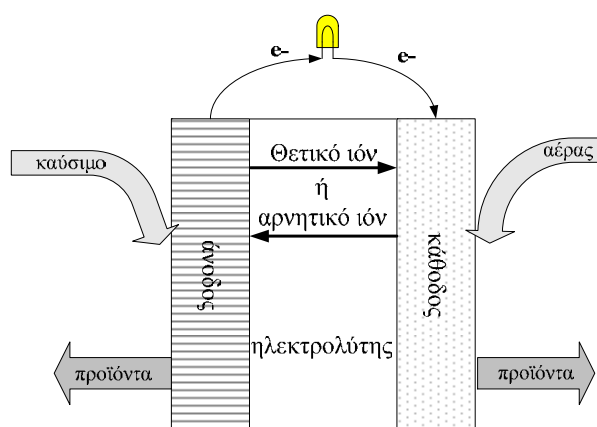


**Σχήμα 2.3:** Η αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου συγκρητικά με τις συμβατικές θερμικές μηχανές.

Παρά το γεγονός πως οι κυψελίδες καυσίμου είναι ενεργειακοί μετατροπείς όπως ακριβώς και οι θερμικές μηχανές, η βασική τους διαφορά εντοπίζεται στο γεγονός πως οι κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν ισόθερμα για συγκεκριμένες θερμοκρασίες και η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται σε ένα βήμα χωρίς να υπάρχει ενδιάμεσο στάδιο μετατροπής [36].

Η τυπική δομή μιας κυψελίδας καυσίμου παρουσιάζεται στο Σχήμα.2.4. Τα τρία βασικά συστατικά των κυψελίδων καυσίμου είναι τα δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και

κάθοδος) ανάμεσα στα οποία βρίσκεται ο ιοντικά αγώγιμος ηλεκτρολύτης. Ο ηλεκτρολύτης διαχωρίζει το οξειδωτικό από το καύσιμο εμποδίζοντας την πραγματοποίηση της αντίδρασης καύσης. Ο ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι διττός. Από τη μια λειτουργεί ως φράγμα στη διάχυση του αερίου από την άνοδο στην κάθοδο και προς την αντίθετη κατεύθυνση, ενώ παράλληλα επιτρέπει την κίνηση των ιόντων μέσα από το εσωτερικό του. Κατά συνέπεια οι ημιαντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα δύο ηλεκτρόδια είναι αυτές που παράγουν ιόντα τα οποία μεταφέρονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη.



**Σχήμα 2.4:** Τυπική δομή κυψελίδας καυσίμου.

Στην περίπτωση της κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM το καύσιμο τροφοδοτείται συνεχώς στην άνοδο και το οξειδωτικό τροφοδοτείται συνεχώς στην κάθοδο. Στην επιφάνεια του ανοδικού καταλύτη το καύσιμο μετατρέπεται σε πρωτόνια ( $H^+$ ) και ηλεκτρόνια ( $e^-$ ). Τα πρωτόνια μεταφέρονται μέσα από τη μεμβράνη στην κάθοδο ενώ, τα ηλεκτρόνια ωθούνται για να κινηθούν σε εξωτερικό κύκλωμα, για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Στην κάθοδο τα μεταφερόμενα πρωτόνια και η ενέργεια που μεταφέρεται από τα ηλεκτρόνια συνδυάζονται με το οξυγόνο για την παραγωγή νερού. Θεωρητικά, στην άνοδο της κυψελίδας ως καύσιμο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε χημικό στοιχείο ικανό να υποστεί χημική οξείδωση και με δυνατότητα συνεχούς τροφοδοσίας. Παρομοίως, ως οξειδωτικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε ρευστό που μπορεί να αναχθεί με ικανοποιητικό ρυθμό. Οι βασικοί παράγοντες επιλογής τόσο του καυσίμου όσο και του οξειδωτικού είναι το κόστος, η διαθεσιμότητά τους και η ενεργότητά τους. Συνήθως για τις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM, ως καύσιμο επιλέγεται το υδρογόνο, η μεθανόλη και η αιθανόλη εξαιτίας της υψηλής τους ενεργότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ το οξυγόνο και ο αέρας είναι οι

συνηθέστερες επιλογές οξειδωτικού εξαιτίας της άμεσης και οικονομικής διαθεσιμότητάς τους.

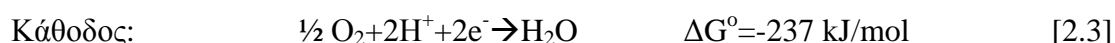
Η ηλεκτροχημική αντίδραση πραγματοποιείται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε επαφή με ίνες ή φύλλα άνθρακα. Ο άνθρακας είναι αγωγίμος και πορώδης και επιτρέπει τόσο τη ροή των αερίων όσο και των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό του.

Η συνηθέστερη μεμβράνη που χρησιμοποιείται στα PEM είναι η μεμβράνη Nafion<sup>®</sup> που είναι ένα πολυμερές πολυφθωροσουλφονικού οξέος κατασκευασμένο από την εταιρεία DuPont. Η συγκεκριμένη μεμβράνη επιτρέπει να κινούνται στο εσωτερικό της τα πρωτόνια αλλά όχι και τα ηλεκτρόνια.

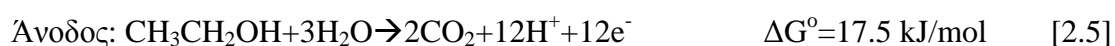
Ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο καύσιμο τα PEM διακρίνονται σε κυψελίδες υδρογόνου, άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (DAFC), μεθανόλης (DMFC) ή αιθανόλης (DEFC). Στις κυψελίδες υδρογόνου ως καύσιμο χρησιμοποιείται αέριο υδρογόνο ενώ στις κυψελίδες άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης το καύσιμο τροφοδοτείται σε υγρή μορφή. Η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου με υδρογόνο είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη απόδοση των κυψελίδων άμεσης τροφοδοσίας με αλκοόλη.

Οι ημιαντιδράσεις που πραγματοποιούνται στις κυψελίδες καυσίμου υδρογόνου και άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη παρουσιάζονται στη συνέχεια [1]:

*Κυψελίδα Καυσίμου Υδρογόνου:*



*Κυψελίδα άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης:*



## 2.4 ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Η χημική κινητική μιας αντίδρασης αναφέρεται στη μελέτη του ρυθμού και του μηχανισμού μέσω του οποίου ένα χημικό είδος μετατρέπεται σε ένα άλλο. Ο μηχανισμός θεωρείται ως μια ακολουθία χημικών γεγονότων σε ατομική κλίμακα, το συνολικό αποτέλεσμα των οποίων παράγει τη χημική αντίδραση [37].

Γενικά θεωρώντας τη χημική αντίδραση:



ο ρυθμός μετατροπής του αντιδρώντος A μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$r_A = - \frac{dC_A}{dt} = k C_A^a C_B^b \quad [2.9]$$

Η σταθερά αναλογίας  $k$  αποτελεί την κινητική σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης και είναι ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις ενώ εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Η εξάρτηση της σταθεράς  $k$  από την θερμοκρασία περιγράφεται από την εξίσωση του Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT} \quad [2.10]$$

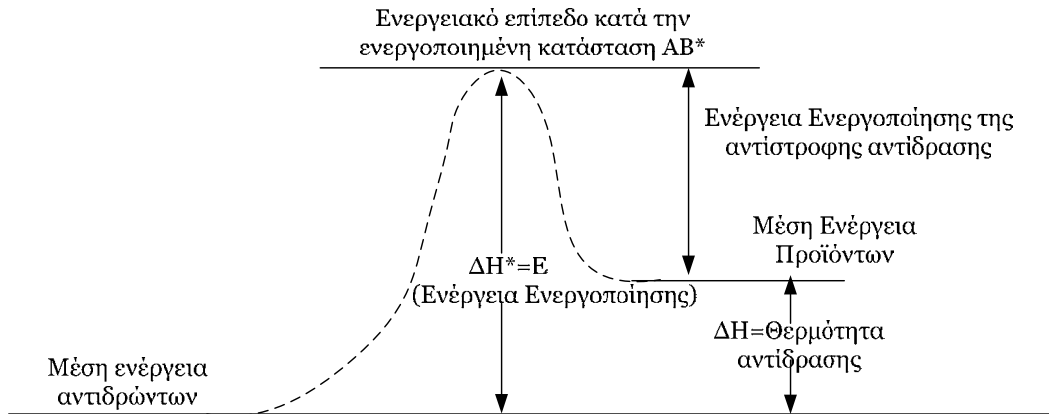
όπου  $E$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και  $A$  ένας προεκθετικός συντελεστής.

Η εξίσωση του Arrhenius δεν επιτρέπει τον άμεσο προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης. Παρόλα αυτά στο Σχήμα 2.5. γίνεται φανερό ότι η ενέργεια ενεργοποίησης στην περίπτωση μιας ενδόθερμης αντίδρασης πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη θερμότητα  $\Delta H$  της συνολικής αντίδρασης ενώ, η θερμότητα της αντίστροφης αντίδρασης πρέπει να είναι μικρότερη από την θερμότητα της αντίδρασης που πραγματοποιείται προς τα δεξιά. Το αντίστροφο ισχύει για την περίπτωση της εξώθερμης αντίδρασης.

Η αριθμητική τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μπορεί να προκύψει από τη γραφική παράσταση πειραματικών αποτελεσμάτων των διαφορετικών ρυθμών που μετριοούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Η Εξίσωση [2.10] μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη λογαριθμική της μορφή:

$$\ln k = - \frac{E}{RT} + \ln A \quad [2.11]$$



**Σχήμα 2.5:** Ενεργειακά επίπεδα του αρχικού, του ενεργοποιημένου και του τελικού σταδίου μιας ενδόθερμης αντίδρασης.

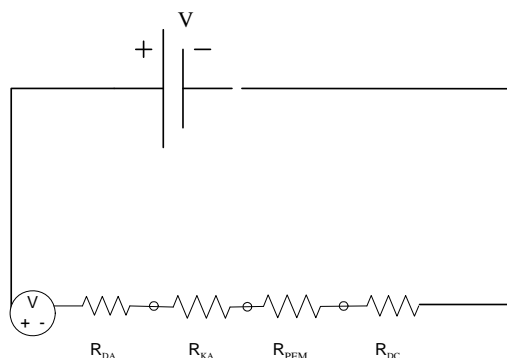
Η γραφική παράσταση του  $\ln k$  με το  $1/T$  η οποία ονομάζεται και παράσταση Arrhenius έχει κλίση ίση με  $-E/R$ . Αν δεν είναι γνωστή η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τη συγκέντρωση αλλά είναι διαθέσιμα τα πειραματικά δεδομένα του ρυθμού ως προς τη θερμοκρασία η τιμή του  $E$  προκύπτει από την παράσταση Arrhenius.

## 2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ, ΑΝΤΙΣΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΤΑΣΗ

Η κινητική των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην άνοδο και στην κάθοδο της κυψελίδας προσεγγίζονται ικανοποιητικά από την εξίσωση Butler-Volmer [1]:

$$i = i_0 [\exp(\alpha_A F \eta / RT) - \exp(-\alpha_C F \eta / RT)] \quad [2.12]$$

όπου με  $i_0$  συμβολίζεται η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, με  $\alpha_A$  και  $\alpha_C$  οι συντελεστές μεταφοράς για τις αντιδράσεις στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα και με  $\eta$  η υπέρταση για την διεξαγωγή της αντίδρασης. Η κυψελίδα καυσίμου μπορεί να αναπαρασταθεί σαν ένας συνδυασμός αντιστάσεων όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6



**Σχήμα 2.6:** Αναπαράσταση της κυψελίδας καυσίμου με τη μορφή αντιστάσεων σε σειρά.



Μ' αυτόν τον τρόπο και λαμβάνοντας υπόψη το νόμο του Ohm η συσχέτιση ρεύματος – δυναμικού μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$V=V_o-iR_A-iR_M-iR_c-iR_l \quad [2.13]$$

όπου η ειδική ανοδική αντίσταση είναι συνδυασμός της αντίστασης διάχυσης και της αντίστασης λόγω κινητικής της αντίδρασης:

$$R_A=R_{D,A}+R_{K,A} \quad [2.14]$$

και ομοίως για την καθοδική αντίσταση ισχύει:

$$R_C=R_{DC}+R_{KC} \quad [2.15]$$

με  $R_M$  συμβολίζεται η αντίσταση της μεμβράνης και με  $iR$  οι διεπιφανειακές αντιστάσεις στην κυψελίδα.

Το ρεύμα  $i$  που παράγεται εξαρτάται από την πυκνότητα ρεύματος του εξωτερικού φορτίου. Σε μια ιδανική κυψελίδα καυσίμου δεν υπάρχουν αντιστρεπτότητες, δηλαδή απώλειες και κατά συνέπεια ισχύει για το δυναμικό ότι  $V_o=V$  ανεξάρτητα από το παραγόμενο ρεύμα. Στην πραγματικότητα όμως κατά τη λειτουργία μια κυψελίδας καυσίμου υπάρχουν απώλειες που οδηγούν σε πτώση του δυναμικού και οι οποίες οφείλονται στις υπάρχουσες αντιστάσεις λόγω της διάχυσης, της κινητικής των αντιδράσεων και των ωμικών αντιστάσεων:

$$V=V_o-|\eta_A|-|\eta_M|-|\eta_c|-|\eta_l| \quad [2.16]$$

όπου  $V_o$  είναι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος,  $\eta_A$  είναι η ανοδική υπέρταση,  $\eta_c$  η καθοδική υπέρταση,  $\eta_l$  η υπέρταση λόγω ωμικών απωλειών και  $\eta_M$  η υπέρταση που αναπτύσσεται λόγω αντίστασης πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης. Οι υπερτάσεις που ορίζονται στην επόμενη παράγραφο μπορούν να υπολογιστούν από τις σχέσεις:

$$\eta_A = \frac{RT}{\alpha_A F} \sinh^{-1} \left\{ \frac{1}{2} \left[ \frac{i_A / i_{A,0}}{1 - i_A / i_{A,L}} \right] \right\} = \eta_{DA} + \eta_{KA} \quad [2.17]$$

όπου  $i_A$  είναι η πυκνότητα ρεύματος στην άνοδο της κυψελίδας,

$i_{A,0}$  είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής στην άνοδο και

$i_{A,L}$  είναι η οριακή πυκνότητα ρεύματος στην άνοδο.

$\eta_{DA}$  είναι η υπέρταση εξαιτίας της διάχυσης του καυσίμου στην άνοδο και

$\eta_{KA}$  είναι η υπέρταση εξαιτίας της κινητικής των αντιδράσεων στην επιφάνεια της ανόδου.

$$\eta_C = \frac{RT}{\alpha_c F} \sinh^{-1} \left\{ \frac{1}{2} \left[ \frac{i_C / i_{C,0}}{1 - i_C / i_{C,L}} \right] \right\} = \eta_{DC} + \eta_{KC} \quad [2.18]$$

Οι σχέσεις [2.17] και [2.18] δίνουν μια μη γραμμική εξάρτηση του ρεύματος με τις απώλειες δυναμικού. Για την περίπτωση της κυψελίδας τύπου PEM στην οποία εστιάζεται η παρούσα διατριβή ο νόμος του Ohm μπορεί να εφαρμοστεί και δίνει:

$$i = -\sigma_B \frac{d\Phi_B}{dz} \quad [2.19]$$

Από την ολοκλήρωση της [2.19] σε όλο το πάχος της μεμβράνης προκύπτει η υπέρταση της μεμβράνης:

$$\eta_M = i \left( \frac{L_B}{\sigma_B} \right) \quad [2.20]$$

όπου  $\sigma_B$  και  $L_B$  είναι η αγωγιμότητα και το πάχος της μεμβράνης στο PEM αντίστοιχα. Η σχέση ρεύματος – δυναμικού για  $i_A = i_C = i$  γράφεται:

$$V = V_o - \frac{RT}{a_A F} \sinh^{-1} \left\{ \frac{1}{2} \left[ \frac{i / i_{A0}}{1 - i / i_{AL}} \right] \right\} - \frac{RT}{a_C F} \sinh^{-1} \left\{ \frac{1}{2} \left[ \frac{i / i_{C0}}{1 - i / i_{LC}} \right] \right\} - i \left( \frac{L_B}{\sigma_B} \right) - i R_L \quad [2.21]$$

Η ανοδική υπέρταση που αναπτύσσεται στις κυψελίδες καυσίμου έχει χαμηλότερη τιμή από την καθοδική. Στην περίπτωση της κυψελίδας καυσίμου  $H_2/O_2$  η τυπική τιμή της υπέρτασης στην άνοδο είναι  $\eta_A \approx 0,05$  V ενώ για την περίπτωση της καθόδου η αντίστοιχη τιμή είναι:  $\eta_C \approx -0.4$  V. Η υπέρταση της μεμβράνης αυξάνεται όσο μεγαλύτερο είναι το πάχος της μεμβράνης ενώ μειώνεται όσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα της μεμβράνης.

Η ισχύς της κυψελίδας μπορεί να υπολογιστεί πολλαπλασιάζοντας το ρεύμα με το δυναμικό στην εξίσωση [2.21] δηλαδή  $P=Vi$ . Σε αναλογία με το γραμμικό νόμο του

Ohm, για τη μη γραμμική σχέση ρεύματος/δυναμικού, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της αναπτυσσόμενης αντίστασης σε διαφορική μορφή.

$$R \equiv \frac{\partial(\Delta\Phi)}{\partial I} \quad [2.22]$$

Η συνολική αντίσταση που αναπτύσσεται στη μεμβράνη δίνεται από τη σχέση:

$$R \equiv \frac{d(V_0 - V)}{di} \quad [2.23]$$

Αντικαθιστώντας την τιμή του  $V$  από την εξίσωση [2.16] προκύπτει:

$$R = -\frac{d\eta_C}{di} + \frac{d\eta_A}{di} + \frac{d\eta_M}{di} + \frac{d\eta_T}{di} \quad [2.24]$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές των υπερτάσεων από τις εξισώσεις [2.13], [2.14] και [2.16] και παραγωγίζοντας ως προς  $i$  προκύπτει τελικά ότι η αντίσταση στην άνοδο της κυψελίδας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$R_A = \frac{RT}{(2a_A Fi_{A_0})(1 - i/i_{AL})^2 \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{i/i_{A_0}}{1 - i/i_{AL}}\right)^2\right]^{1/2}} \quad [2.25]$$

και για την κάθοδο από τη σχέση:

$$R_C = \frac{RT}{(2a_c Fi_{C_0})(1 - i/i_{Ci})^2 \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{i/i_{C_0}}{1 - i/i_{Ci}}\right)^2\right]^{1/2}} \quad [2.26]$$

Η αντίσταση της μεμβράνης δίνεται από τη σχέση:

$$R_M = \frac{L_M}{\sigma_M} \quad [2.27]$$

Η αντίσταση που αναπτύσσεται λόγω της κινητικής των αντιδράσεων, ειδικά στην κάθοδο, επικρατεί σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, ενώ για μέσες τιμές

πυκνότητας ρεύματος είναι κυρίαρχη η αντίσταση της μεμβράνης. Για μεγάλες όμως τιμές ρεύματος η αντίσταση καθορίζεται από τους περιορισμούς της διάχυσης.

Κατά συνέπεια για τις αναπτυσσόμενες αντιστάσεις που δεν υπόκεινται στον νόμο του Ohm η σχέση [2.21] γίνεται:

$$V_0 - V = \int_0^L R_A di + \int_0^L R_C di + iR_M + iR_i \quad [2.28]$$

## 2.6 ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑ ΣΤΗΝ ΥΠΕΡΤΑΣΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ

Η απλούστερη αντίδραση οξειδωσης που μπορεί να πραγματοποιηθεί στις κυψελίδες καυσίμου είναι της μορφής:



όπου  $k_b$  και  $k_f$  είναι οι σταθερές των χημικών αντιδράσεων προς τα μπρος και προς τα πίσω αντίστοιχα. Με Ox και Red συμβολίζονται τα οξειδωμένα και τα αναγόμενα είδη που συμμετέχουν στην συνολική αντίδραση αναγωγής. Οι συγκεκριμένες αντιδράσεις αναγωγής αποτελούνται από διάφορες ενδιάμεσες διαδικασίες με πιο συνηθισμένες τις ακόλουθες:

- (i) μεταφορά των Ox στην επιφάνεια
- (ii) προσρόφηση των Ox στην επιφάνεια
- (iii) μεταφορά φορτίου σύμφωνα με την [2.24]
- (iv) εκρόφηση των ειδών Red από την επιφάνεια.
- (v) μεταφορά των ειδών Red μακριά από την επιφάνεια.

Τα βήματα (ii) έως (iv) συνοψίζονται συνήθως στην υπέρταση ενεργοποίησης ενώ οι διαδικασίες (i) και (iv) συνεισφέρουν στις υπερτάσεις διάχυσης και συγκέντρωσης.

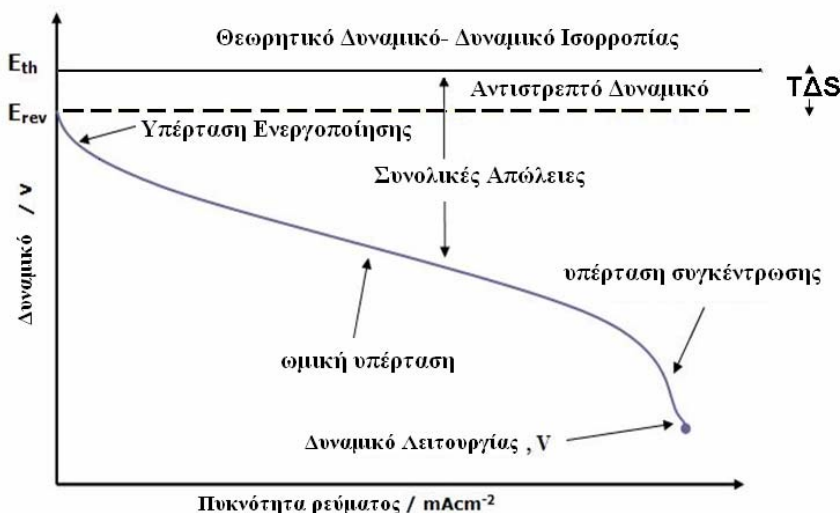
Γενικά, οι σταθερές του ρυθμού  $k_b$  και  $k_f$  εξαρτώνται από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs και εκφράζονται μαθηματικά από τη σχέση:

$$k \propto \left( \frac{\Delta G_{act}}{RT} \right) \quad [2.30]$$

Το ρεύμα που γενικά περιγράφει το ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται μια ηλεκτροχημική αντίδραση είναι θετικό, όταν η φορά του είναι από το ηλεκτρόδιο προς το διάλυμα και αντίστροφα. Η καθαρή πυκνότητα ρεύματος του ηλεκτροδίου δίνεται από το άθροισμα του ανοδικού ( $i_{ox}$ ) και του καθοδικού ρεύματος ( $i_{red}$ ) που μπορούν να συσχετιστούν άμεσα με τις συγκεντρώσεις των οξειδωμένων ( $c_{ox}$ ) και των αναγόμενων ( $c_{red}$ ) συστατικών αντίστοιχα.

$$i = i_{ox} + i_{red} = zF(k_b c_{red} - k_f c_{ox}) \quad [2.31]$$

Επιπλέον, οι σταθερές του ρυθμού εξαρτώνται από την ωθούσα δύναμη στην οποία οφείλεται η αντίδραση και κατά συνέπεια σχετίζεται με την αναπτυσσόμενη υπέρταση στο ηλεκτρόδιο και τη σύσταση του διαλύματος στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου- ηλεκτρολύτη και τη θερμοκρασία. Όπως έχει ήδη αναφερθεί η εξίσωση Butler-Volmer δίνει μια ικανοποιητική συσχέτιση της καθαρής πυκνότητας ρεύματος με την υπέρταση (εξ. 2.12). Ένα τυπικό διάγραμμα δυναμικού- ρεύματος φαίνεται στο Σχήμα 2.7.



**Σχήμα 2.7:** Διάγραμμα δυναμικού –ρεύματος

Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 2.7 και έχει ήδη αναφερθεί, υπάρχουν τρεις βασικές περιοχές που διακρίνονται στη συμπεριφορά του δυναμικού ως προς το ρεύμα. Κατά συνέπεια στην περιοχή των μικρών πυκνοτήτων ρεύματος παρατηρείται απότομη πτώση του δυναμικού εξαιτίας της υπέρτασης ενεργοποίησης, στις περιοχές μέσων τιμών ρεύματος είναι κυρίαρχες οι ωμικές απώλειες ενώ για μεγάλες τιμές

πυκνότητας ρεύματος κυρίαρχο ρόλο παίζουν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας για τις παρατηρούμενες απώλειες της κυψελίδας.

#### *Υπέρταση ενεργοποίησης*

Η υπέρταση ενεργοποίησης στην ουσία αποτελεί τη διαφορά μεταξύ του πραγματικού δυναμικού, που αναπτύσσεται στο ηλεκτρόδιο και του πραγματικού δυναμικού ισορροπίας, που επιτυγχάνεται κάτω από αναγωγικές συνθήκες, αν οποιαδήποτε βαθμίδα συγκέντρωσης ανάμεσα στο μέσο και στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Το καλύτερο μέτρο για τους περιορισμούς στην κινητική της αντίδρασης αποτελεί η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, η οποία προσδιορίζεται όταν η αντίδραση αναγωγής πραγματοποιείται στο δυναμικό ισορροπίας. Στις συνθήκες αυτές, η υπέρταση είναι μηδενική και τα ρεύματα οξειδωσης και αναγωγής έχουν την ίδια τιμή με το ρεύμα ανταλλαγής. Για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος επιτυγχάνεται μια μικρή υπέρταση ενεργοποίησης για μεγάλες τιμές του  $i_0$  που συνήθως αναφέρεται ως γρήγορη αντίδραση. Κατά συνέπεια το  $i_0$  αποτελεί σημαντικό μέτρο για το χαρακτηρισμό των ηλεκτροκαταλυτών στις αντιδράσεις αναγωγής.

#### *Υπέρταση διάχυσης*

Αν ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής περιορίζεται από τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων στην επιφάνεια ηλεκτροδίου- ηλεκτρολύτη, τότε οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων στη συγκεκριμένη διεπιφάνεια προσεγγίζουν το μηδέν. Η υπέρταση διάχυσης  $\eta_{diff}$  και η πυκνότητα ρεύματος  $i$  συνδέονται με τη σχέση:

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad [2.32]$$

όπου με  $i_L$  συμβολίζεται η οριακή πυκνότητα ρεύματος, δηλαδή το ρεύμα που αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση αντιδρώντων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Η οριακή πυκνότητα ρεύματος περιγράφει τη μεταφορά των αντιδρώντων στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου- ηλεκτρολύτη.

### Ωμική Υπέρταση

Η περιορισμένη πρωτονιακή αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, οι εσωτερικές αντιστάσεις που αναπτύσσονται στα ηλεκτρόδια και στους διπολικούς δίσκους σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες αντιστάσεις επαφής συνοψίζονται σε μια συνολική αντίσταση της κυψελίδας  $R_{ohm}$  που οδηγεί σε πτώση του δυναμικού. Η επίδραση της ωμικής αντίστασης φαίνεται στο Σχήμα 2.7 με την περισσότερο ή λιγότερο γραμμική μείωση του δυναμικού ταυτόχρονα με την αντίστοιχη αύξηση του ρεύματος.

## 2.7 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

### 2.7.1 Μηχανισμός αντίδρασης οξειδωσης του καυσίμου

Η αντίδραση της καταλυτικής οξειδωσης του υδρογόνου πάνω σε καταλύτες λευκοχρύσου έχει μελετηθεί εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία. Από τους πιο κοινούς μηχανισμούς που έχουν προταθεί είναι ο μηχανισμός Tafel – Volmer που αποτελείται από δύο βήματα: ένα βήμα Tafel που αφορά στη διαχωριστική χημειορόφηση του υδρογόνου και ένα βήμα Volmer κατά το οποίο το διαχωρισμένο άτομο του υδρογόνου πάνω στον καταλύτη σχηματίζει ένα πρωτόνιο και ένα ηλεκτρόνιο από την ηλεκτροχημική αντίδραση:

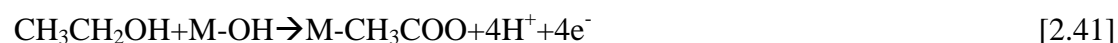


όπου  $Pt_{(s)}$  είναι η ελεύθερη επιφάνεια πάνω στο Pt και  $Pt_{ads}-H$  είναι τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου πάνω στις ενεργές περιοχές του Pt. Η υπέρταση της αντίδρασης οξειδωσης του υδρογόνου είναι σχετικά μικρή και εμφανίζεται σε μικρές πρακτικά πυκνότητες ρεύματος. Όμως στην περίπτωση που η άνοδος τροφοδοτείται με υδρογόνο που προέρχεται από την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, ακόμα και μετά από τον καθαρισμό του αερίου, υπάρχει η πιθανότητα της ύπαρξης ελάχιστης ποσότητας, έως 100ppm, CO. Ακόμα και σ' αυτά τα μικρά επίπεδα το μονοξείδιο του άνθρακα προσροφάται πάνω στην επιφάνεια του λευκόχρυσου καταλαμβάνοντας τους ενεργούς πόρους του καταλύτη. Για τα αέρια που προέρχονται από τη διαδικασία της αναμόρφωσης και περιέχουν και μονοξείδιο του άνθρακα, οι καταλύτες PtRu/C θεωρούνται ως οι πλέον κατάλληλοι για την αντίδραση οξειδωσης του υδρογόνου.

Για το μηχανισμό ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης υπάρχουν αρκετές αναφορές στη βιβλιογραφία [38-40]. Ένα γενικά αποδεκτό μοντέλο για το μηχανισμό ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης είναι [41]:



όπου με M συμβολίζεται η ενεργή φάση του καταλύτη. Επιπλέον, η αιθανόλη μπορεί να αντιδράσει με τα προσροφημένα είδη υδροξυλίου δίνοντας άλατα του ανθρακικού οξέος διαμέσου μιας αντίδρασης μεταφοράς τεσσάρων ηλεκτρονίων:



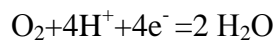
Ένας αποτελεσματικός ηλεκτροκαταλύτης για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης θα πρέπει να διευκολύνει τις διεργασίες της αφυδρογόνωσης (αντιδράσεις [2.35]-[2.39]), το σπάσιμο του δεσμού C-C [2.40] καθώς και την οξείδωση των  $CO_{ads}$  για την πλήρη μετατροπή της αιθανόλης σε  $CO_2$ .

Ο λευκόχρυσος θεωρείται ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης για την προσρόφιση μικρών οργανικών μορίων περιλαμβάνοντας και την αιθανόλη [35]. Όμως η ηλεκτροκαταλυτική του ενεργότητα είναι περιορισμένη ως προς το σπάσιμο του δεσμού C-C γι' αυτό η έρευνα προσανατολίζεται στην ανάπτυξη διμεταλλικών και τριμεταλλικών καταλυτών προκειμένου να ενισχυθεί η απόδοση της αντίδρασης ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης.

### 2.7.2 Αντίδραση αναγωγής οξυγόνου

Στη συνολική αντίδραση στην κάθοδο η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου περιγράφεται ως μια απευθείας αντίδραση αναγωγής σε νερό, διαδικασία που περιλαμβάνει τη μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων. Κάτω από συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας (θερμοκρασία ίση με 298 K και πίεση 1.013 bar), το δυναμικό που μπορεί να επιτευχθεί στην κάθοδο ισούται με 1.229 V.

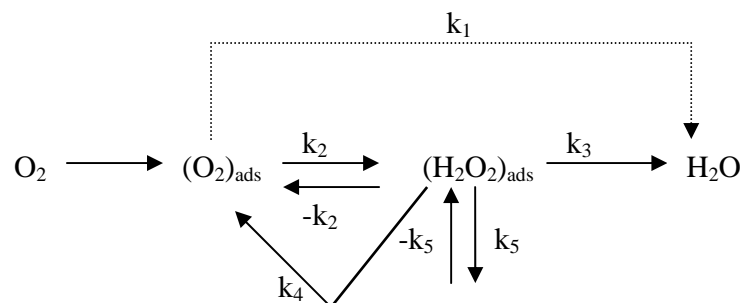




$$E^0 = 1.229\text{ V}$$

[2.42]

Πρακτικά το δυναμικό που μετρείται στα ηλεκτρόδια είναι ίσο με 1V και η τιμή αυτή εκφράζει τους διάφορους μηχανισμούς που μπορούν να πραγματοποιηθούν κατά την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στις μεταλλικές επιφάνειες. Οι διάφορες πιθανές αντιδράσεις που οδηγούν στη συνολική αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου συνοψίζονται στο Σχήμα 2.8.



**Σχήμα 2.8:** Σχήμα αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου [1].

Σε πρώτη φάση το οξυγόνο μπορεί να αναχθεί ηλεκτροχημικά είτε απευθείας σε νερό με σταθερό ρυθμό  $k_1$  είτε παράγοντας ενδιάμεσα  $\text{H}_2\text{O}_2$  με σταθερό ρυθμό  $k_2$  με μια ενδιάμεση αντίδραση. Ταυτόχρονα, το προσροφημένο υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί ηλεκτροχημικά να αναχθεί σε νερό με σταθερό ρυθμό  $k_3$ , να εκροφηθεί με σταθερό ρυθμό  $k_5$  ή να διασπαστεί καταλυτικά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με ρυθμό ( $k_4$ ).

Το δυναμικό θερμοδυναμικής ισορροπίας για την αναγωγή του οξυγόνου σε  $\text{H}_2\text{O}_2$  είναι ίσο με 0.695V. Επομένως, κατά την ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου πετυχαίνεται ένα μικτό δυναμικό, γεγονός που εξηγεί τη μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (1V) σε μια κυψελίδα καυσίμου  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Όμως το δυναμικό στην κάθοδο της κυψελίδας παρουσιάζεται ακόμα χαμηλότερο στις κυψελίδες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας με αιθανόλη. Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί στις επιπλέον αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην κάθοδο, εξαιτίας του ότι η αιθανόλη περνάει από την άνοδο στην κάθοδο μέσα από τον ηλεκτρολύτη (φαινόμενο crossover).

## 2.8 ΑΠΟΔΟΣΗ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η σχέση μεταξύ της χημικής και της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να εξαχθεί από τη θερμοδυναμική ανάλυση. Η εφαρμογή του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου σε μια κυψελίδα καυσίμου συσχετίζει τη μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος με τη θερμότητα που προσδίδεται στο σύστημα και το παραγόμενο έργο χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η μεταβολή του δυναμικού και της κινητικής των αντιδράσεων.

$$\Delta H = Q - W \quad [2.43]$$

Ως παραγόμενο έργο  $W$ , στις κυψελίδες καυσίμου, θεωρείται το ηλεκτρικό έργο και η μέγιστη τιμή του μπορεί να υπολογιστεί εφαρμόζοντας την εξίσωση [2.43] σε μια αντιστρεπτή διαδικασία.

$$W_{rev} = \Delta H_{rev} - Q \quad [2.44]$$

Για μια αντιστρεπτή διαδικασία, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση η μεταφερόμενη θερμότητα στο σύστημα καθορίζεται από το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής

$$Q_{rev} = T\Delta S \quad [2.45]$$

Επιπλέον, από τη θερμοδυναμική ισχύει η σχέση:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [2.46]$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις [2.41]-[2.42] προκύπτει:

$$W_{rev} = -\Delta G \quad [2.47]$$

Είναι δηλαδή προφανές ότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs σε μια αντιστρεπτή διαδικασία ισούται με το μέγιστο ηλεκτρικό έργο που πετυχαίνεται σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης.

Το μέγιστο ηλεκτρικό έργο ισοδυναμεί με τον αριθμό των μεταφερόμενων φορτίων πολλαπλασιασμένο με την μέγιστη αντιστρεπτή διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στο σύστημα.

$$W_{rev} = -nFV_o \quad [2.48]$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των φορτίων,  $F$  η σταθερά του Faraday που είναι ίση με 96484 Cb/mol και  $V_o$  είναι η αντιστρεπτή τάση που αναπτύσσεται στο κελί.

Κατά συνέπεια:

$$V_o = nF\Delta G \quad [2.49]$$

Η μέγιστη απόδοση της κυψελίδας μπορεί να υπολογιστεί τελικά από τη σχέση:

$$n = -\frac{W_{rev}}{\Delta H} = -\frac{\Delta G}{\Delta H} \quad [2.50]$$

Με δεδομένο ότι το πραγματικό ηλεκτρικό έργο είναι  $W_E = nFV$ , με  $V$  να συμβολίζεται το πραγματικό δυναμικό της κυψελίδας, η πραγματική απόδοση θα δίνεται από τη σχέση:

$$n = -\frac{W_E}{\Delta H} \quad [2.51]$$

και συνεπώς ισχύει:

$$\frac{n_{rev}}{n} = -\frac{V}{V_o} \quad [2.52]$$

Από τη σχέση [2.52] γίνεται εμφανής η αναγκαιότητα για τη μεγιστοποίηση του δυναμικού λειτουργίας της κυψελίδας στην επιθυμητή πυκνότητα ρεύματος.

Η μέγιστη απόδοση μιας ηλεκτροχημικής διαδικασίας καθορίζεται από την αντίστοιχη θερμική απόδοση:

$$n_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad [2.53]$$

Κατά συνέπεια, η μέγιστη απόδοση που μπορεί να επιτευχθεί από έναν ηλεκτροχημικό μετατροπέα, στην ιδανική κατάσταση λειτουργίας του, ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται σ' αυτόν, προς τη μεταβολή της ενθαλπίας.

Στην πράξη όμως, η απόδοση για την ηλεκτροχημική μετατροπή της ενέργειας είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη θεωρητική εξαιτίας των απωλειών που προαναφέρθηκαν. Η απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου,  $n_{FC}$  μπορεί να συσχετιστεί με την απόδοση του δυναμικού  $n_v$  που παρατηρείται στην κυψελίδα. Η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου δίνεται από τη σχέση:

$$n_{FC} = n_{th} n_v = n_{th} \frac{U}{U^0} \quad [2.54]$$

Αν η εξίσωση [2.54] χρησιμοποιηθεί για το σύστημα της κυψελίδας καυσίμου  $H_2/O_2$  περιγράφει τη συνολική απόδοση της κυψελίδας. Βέβαια στην περίπτωση της κυψελίδας καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης, DEFC, πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι θεωρούμενες απώλειες της κυψελίδας στην κάθοδο αφού και αυτές επηρεάζουν την απόδοση της. Συνεπώς στην εξίσωση [2.50] πρέπει να προστεθεί και ο όρος της απόδοσης του καυσίμου που αποτελεί μέτρο για την ποσότητα του καυσίμου, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικού έργου, σε σχέση με τη συνολική ποσότητα του καυσίμου που απαιτείται για τη λειτουργία της κυψελίδας.

$$n_{Fuel} = \frac{\dot{n}_{electricity}}{\dot{n}_{crossover} + \dot{n}_{electricity}} = \frac{i}{i_{crossover} + i}$$

[2.55]

Το  $\dot{n}_{electricity}$  σχετίζεται με την ποσότητα του καυσίμου που καταναλώνεται για την παραγωγή ηλεκτρικού έργου. Το  $\dot{n}_{crossover}$  αναφέρεται στην ποσότητα της αιθανόλης που χάνεται στην κάθοδο μέσω της μεμβράνης (crossover) χωρίς να συμμετέχει στην παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Γενικά, η απόδοση μπορεί να εκφραστεί σε όρους

πυκνότητας ρεύματος, αφού η γραμμομοριακή ροή του καυσίμου είναι ανάλογη με την πυκνότητα του παραγόμενου ρεύματος. Στην εξίσωση [2.55] με  $i$  συμβολίζεται η πυκνότητα ρεύματος που παράγεται από την κυψελίδα και με  $i_{\text{crossover}}$  η «διαρροή» του ρεύματος που οφείλεται στη διαπερατότητα του καυσίμου μέσα από τον ηλεκτρολύτη από την άνοδο στην κάθοδο και το οποίο παράγεται από την ολική οξείδωση της ποσότητας που διαπερνάει τον ηλεκτρολύτη. Αξίζει να αναφερθεί ότι το  $i_{\text{crossover}}$  δεν είναι μια πραγματική μετρήσιμη ποσότητα αλλά θεωρητική.

## 2.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι κυψελίδες καυσίμου όπως είναι φανερό παράγουν ηλεκτρική ενέργεια κατά απαίτηση, δηλαδή, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν όταν οι άλλες μέθοδοι παραγωγής ενέργειας αδυνατούν να καλύψουν ειδικές απαιτήσεις για ακόμα πιο ειδικές εφαρμογές. Η εν δυνάμει εμπορική αγορά για τις κυψελίδες καυσίμου είναι αυτή των σταθερών εφαρμογών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Στις εφαρμογές αυτές περιλαμβάνονται:

- οι οικιακές εφαρμογές με απαιτούμενη ισχύ 1-5 kW, που λειτουργούν σήμερα με φυσικό αέριο. Εκτός από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας η αποβαλλόμενη θερμότητα των κυψελίδων καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη θέρμανση του νερού ή τη θέρμανση των χώρων.
- οι μεγάλες μονάδες συμπαραγωγής ισχύος που λειτουργούν σε εύρος από περίπου 200 kW έως 1 MW. Αυτή πιθανόν να είναι η πιο προσιτή εμπορική εφαρμογή για τις κυψελίδες καυσίμου.
- Οι μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος για παραγωγή της τάξης των 2-20 MW. Αυτές οι εφαρμογές θα αποτελέσουν πιθανόν το επόμενο βήμα στην εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου.

Η εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου στον τομέα των μεταφορών βρίσκεται σε ανάπτυξη. Οι περισσότερες αυτοκινητοβιομηχανίες έχουν ήδη κατασκευάσει αστικά λεωφορεία όπως και επιβατικά αυτοκίνητα με κυψελίδες καυσίμου. Το πιο διάσημο λεωφορείο είναι αυτό της εταιρείας Ballard Power Systems που κινείται καθημερινά στους δρόμους του Βανκούβερ και του Σικάγο για τρία ολόκληρα χρόνια, ενώ από τα επιβατικά αυτοκίνητα ξεχωρίζει η σειρά επιβατικών αυτοκινήτων Necar της Daimler/ Chrysler. Ο χώρος των μεταφορών σε όλον τον κόσμο αποτελεί μια τεράστια αγορά, γεγονός που επιβεβαιώνεται αν

λάβει κανείς υπόψη ότι περίπου 600 εκατομμύρια αυτοκίνητα κινούνται παγκοσμίως και ο αριθμός αυτός συνεχώς αυξάνεται.

Οι μηχανές εσωτερικής καύσης που κινούν τα αυτοκίνητα σήμερα είναι ανεπαρκής δεδομένου ότι από τη μια οι τυπικές ενεργειακές αποδόσεις τους φτάνουν στο 25% και από την άλλη έχουν μεγάλες εκπομπές ρύπων. Οι μηχανές εσωτερικής καύσης καταναλώνουν περίπου 600 εκατομμύρια λίτρα καυσίμου σε καθημερινή βάση [36]. Αντίθετα οι κυψελίδες καυσίμου παρουσιάζουν 40% ενεργειακή απόδοση στις συγκεκριμένες εφαρμογές και μηδενικές εκπομπές ρύπων στο περιβάλλον.

Παρά το γεγονός πως οι κυψελίδες καυσίμου έχουν εφαρμοστεί κυρίως σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας τα τελευταία χρόνια εφαρμόζονται και σε μικρές κινητές εφαρμογές όπως κινητά τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές κτλ. Εξαιτίας της υψηλής τους απόδοσης, τις μηδενικές τους απώλειες στο περιβάλλον και την αθόρυβη λειτουργία τους οι κυψελίδες καυσίμου στο μέλλον θα βρουν περισσότερες εφαρμογές παραγωγής ισχύος.

## 2.10 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Choi P., “*Investigation of Thermodynamic and Transport Properties of Proton-Exchange Membranes in Fuel Cell Applications*”. PhD Thesis, 2004. Worcester Polytechnic Institute.
2. Mond L., Langer C., “*A new form of gas battery*”. Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905), 1889. 45:p. 296.
3. Bacon F.T., “*Fifth world hydrogen energy conference 15–19 July 1984 division D “conversion and utilization” . The development and practical application of fuel cells: Keynote address*”. International Journal of Hydrogen Energy, 1985. 10; p. 423.
4. Watkins D., Epp D., Harkness A., Proc. 32nd International Power Source Symposium, IEEE Publications, Piscataway, NJ, 1986. p. 590.
5. Hamakawa S., Shiozaki R., Hayakawa T., Suzuki K., Murata K., Takehira K., Koizumi M., Nakamura J., Uchijima T., “*Partial oxidation of methane to synthesis gas using Ni/Ca<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> anode catalyst*”. Journal of Electrochemical Society, 2000. 147; p.839.
6. Ihara M., Yokohama C., Abudula A., Kato R., Kamiyama H., Yamada K., “*Effect of the steam-methane ratio on reactions occurring on Ni/Yttria stabilized Zirconia Cermet Anodes used in Solid Oxide Fuel Cells*”. Journal of Electrochemical Society, 1999. 146; p.2481.
7. Mc Nicol B.D., Short R.T., Chapman A.G., “*Methanol electrooxidation catalysts: Platinum promoted by Tin*”. Journal of Chemical Society Faraday I, 1976. 72; p.2735.
8. Park S., Cranus R., Vohs J.M., Gorte R.J., “*Oxidation of hydrocarbons in a Solid Oxide Fuel Cell I: Methane oxidation*”. Journal of the Electrochemical Society, 1996. 146; p.3603.
9. Park S., Vohs J.M., Gorte R.J., “*Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell*”. Nature 2000. 404; p.265.
10. Ren X., Wilson M.S., Gottesfield S., “*High performance direct methanol fuel cells*”. Journal of the Electrochemical Society, 1996. 143; p.2600.
11. Hibino T., Tsunekawa H., Takimoto S., Sano M., “*Improvement of a single chamber solid oxide fuel cell and evaluation of new cell designs*”. Journal of Electrochemical Society 2000. 147; p.1338.
12. Hogarth M.P., Hards G.A., “*Technological advances and further requirements*”. Platinum Metal Review, 1996. 40; p.150.
13. Yano M., Tomita A., Samo M., Hibino T., “*Recent advances in single chamber solid oxide fuel cells: a review*”. Solid State Ionics 2007. 177; p.3351.

14. Juhl M., Prinidahl S., Manon S., Mogensen M., “*Performance structure correlation for composite SOFC for electric vehicles*”. Journal of Power Sources, 1996. 61;p.173.
15. Liu Y., Hashimoto S., Nishino H., Taka K., Mori M., “*Fabrication and characterization of a co fired  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}O_{3-d}$  cathode supported  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  thin film for IT – SOFC*”. Journal of Power Sources, 2007. 164; p. 56.
16. Yamamoto O., “*Solid oxide fuel cells fundamental aspects and prospects*”. Electrochimica Acta, 2000. 45; p. 2423.
17. Hui S., Ruller J., Yick S., Zhang X., Deces Petit C., Xie Y., Maric R., Ghosh D., “*A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes*”. Journal of Power Sources 2007. 172; p.493.
18. Carrete L., Friedrich K.A., Stimming V., “*Fuel cells fundamental and applications*”. Fuel Cells, 2001. 1; p. 5.
19. Bergaglio E., Capobianco P., Dellepiane S, Durante G., Scagliotti M., Valli C., “*MCFC cathode dissolution: an alternative approach to face the problem*”. Journal of Power Sources, 2006. 160; p. 796.
20. Frangini S., “*Corrosion of metallic stack components in molten carbonates. Critical issues and recent findings*”. Journal of Power Sources, 2008. 182; p. 462.
21. Schoeler A.C., Kaun T.D., Bloom I., Lanagan M., Krumpelt M., “*Corrosion Behavior and Interfacial Resistivity of Bipolar Plate Materials under Molten Carbonate Fuel Cell Cathode Conditions*”. Journal Electrochemical Society, 2000. 147; p. 916.
22. O’Hayre P.R., Cha S.W., Collela W., Printz F. “*Fuel Cell Fundamentals*”, John Willey & Sons, 2006.
23. Chan D.S., Wan C.C., “*Influence of PTFE dispersion in the catalyst layer of porous gas diffusion electrodes for phosphoric acid fuel cells*”. Journal of Power Sources, 1994. 50; p. 163.
24. Sammes N., Bove R., “*Phosphoric Acid Fuel cells: Fundamental and applications*”. Current opinion in solid state and materials science, 2004. 8; p. 372.
25. Chan D.S., Wan C.C., “*Influence of PTFE dispersion in the catalyst layer of porous gas diffusion electrodes for phosphoric acid fuel cells*”. Journal of Power Sources, 1994. 50; p.163.
26. Watanabase M., Tsurumi K., Mizujami T., Nakamura T., Stonehart P., “*Activity and stability of ordered and disordered Co-Pt Alloy for Phosphoric Acid Fuel Cells*”. Journal of Electrochemical Society 1994. 141; p. 2659.
27. Savadogo O., Beck P., “*Five percent platinum - tungsten oxide based electrocatalysts for phosphoric acid fuel cell cathodes*”. Journal of Electrochemical Society 1996. 143; p.3842.



28. Kiros Y., "Electrocatalytic properties of Co, Pt and Pt-Co on carbon for the reduction of oxygen in Alkaline Fuel cells". Journal Electrochemical Society, 1996. 143; p.2152 .
29. Qunghfeng L., Gang X., Hjuler H.A., Berg R.W., Bjerrum N.J., "Hydrogen oxidation on gas diffusion electrodes for PAFC in presence of CO and O<sub>2</sub>". Journal Electrochemical Society, 1995. 141; p.3250 .
30. Qunghfeng L., Gang X., Hjuler H.A., Berg R.W., Bjerrum N.J., "Oxygen reduction on gas diffusion electrodes for phosphoric acid fuel cells by a potential decay method". Journal Electrochemical Society 1995. 142; p.3250.
31. Kiros Y., Schwartz S., "Long Term hydrogen oxidation catalysts in alkaline fuel cell applications". Journal of Power Sources 2000. 86; p.101.
32. Kordesch K., Simander G., "Fuel cells and their applications". First Edition VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, Germany, 1996.
33. Kordesch K., Gsellmann J., Cifrain M., Voss S., Hacker V., Aronson R.R., Fabjan C., Hejze T., Daniel Ivad J., "Intermittent use of a low cost alkaline fuel cell hybrid system for electric vehicle". Journal of Power Sources 1999. 80; p.190.
34. Kordesch K., Hacker V., Gselman J., Gifraim M., Faleschini G., Enzinger P., Fankhauser R., Murh M., Aronson R.R., "Alkaline Fuel Cells Applications". Journal of Power Sources 2000. 86; p.162.
35. Song S., Tsiakaras P., "Recent Progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)". Applied Catalysis B: Environmental, 2006. 63; p. 187.
36. Li X., "Fuel Cells", 2008.
37. Smith J.M., «Μηχανική Χημικών Διεργασιών». Εκδόσεις Τζιόλα, 3η Έκδοση, 1997. Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>: p. 57.
38. Samidt V., Iammela R., Pastor E., Gonzalez S., "Electrochemical reactivity of ethanol porous Pt and Pt-Ru: Oxidation / reduction reactions in 1M HClO<sub>4</sub>". Journal of Physical Chemistry 1996. 100; p.1790 .
39. Viger F., Countanceau C., Hahn, Belger E.M., Lamy C., "On the mechanism of ethanol electrooxidation on Pt and PtSn catalysts electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy study". Journal of Electroanalytical Chemistry 2004. 563; p.81.
40. Wing L., Leung H., Chang S.C., Weaver M.J., "Real Time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe: Electrooxidation of ethanol and related species on well". Journal of Electroanalytical Chemistry, 1989. 266; p. 317.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

---

### ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ PEM

---

#### 3.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκε η τυπική δομή των κυψελίδων καυσίμου καθώς και τα βασικά ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά τους. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αναλύεται λεπτομερώς η κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (*Polymer Electrolyte Fuel Cells*). Παρουσιάζονται τα συστατικά της κυψελίδας και αναφέρονται οι πρόσφατες εξελίξεις στην παγκόσμια έρευνα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η καρδιά μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη είναι η διάταξη μεμβράνης/ηλεκτροδίου (*Membrane Electrode Assembly, MEA*) που αποτελείται από τα ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, τη μεμβράνη που έχει το ρόλο του ηλεκτρολύτη καθώς και τους διπολικούς δίσκους ανάμεσα στους οποίους βρίσκεται το MEA. Λεπτομερής περιγραφή των στοιχείων αυτών ακολουθεί στη συνέχεια του κεφαλαίου.

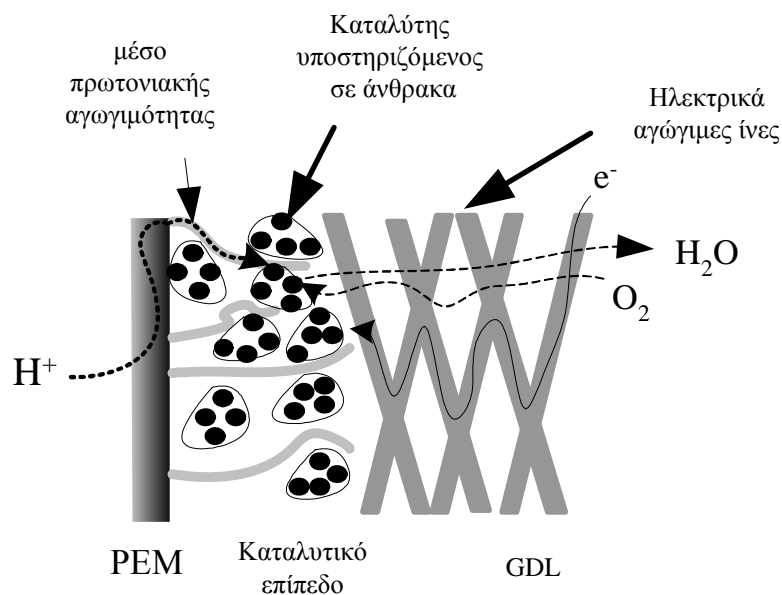
### 3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η πρώτη εφαρμογή της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων πραγματοποιήθηκε στη διαστημική πτήση του Gemini, το 1960. Ύστερα από αυτό, η πρόοδος στην τεχνολογία ήταν στάσιμη μέχρι τη δεκαετία του 1980, όπου ο θεμελιώδης σχεδιασμός υπέστη σημαντική αναμόρφωση. Επιπλέον, υιοθετήθηκαν νέες μέθοδοι παρασκευής που σήμερα θεωρούνται πλέον ως συμβατικές. Η πιο σημαντική πρόκληση που έπρεπε να αντιμετωπιστεί για την ανάπτυξη των κυψελίδων πολυμερικής μεμβράνης, ήταν η μείωση της ποσότητας του λευκόχρυσου που χρησιμοποιείται ως καταλύτης. Οι μεγάλες ποσότητες λευκοχρύσου, που απαιτούνται για τη λειτουργία της αυθεντικής κυψελίδας PEM, είναι ένας από τους βασικούς λόγους καθυστέρησης της εμπορευματοποίησής τους. Γι' αυτό η διαμόρφωση των PEM στοχεύει στη βελτιστοποίηση των ηλεκτροδίων και ειδικότερα στη μείωση της χρήσης του λευκοχρύσου [1].

Στην καρδιά της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη βρίσκεται η διάταξη της μεμβράνης – ηλεκτροδίου (*Membrane Electrode Assembly, MEA*). Το MEA βρίσκεται ανάμεσα σε δύο δίσκους πεδίου ροής και αποτελείται από την πρωτονιακή μεμβράνη, το καταλυτικό στρώμα και το στρώμα διάχυσης των αερίων (*gas diffusion layer, GDL*) για την άνοδο και την κάθοδο. Συνήθως, τα τρία αυτά συστατικά κατασκευάζονται ξεχωριστά και στη συνέχεια, συμπιέζονται κάτω από συνθήκες μεγάλης πίεσης και θερμοκρασίας. Το ηλεκτρόδιο θεωρείται ως το κομμάτι που εκτείνεται από την επιφάνεια της μεμβράνης στο κανάλι αερίου και στο συλλέκτη ρεύματος. Μια σχηματική αναπαράσταση του απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1.

Για να θεωρείται αποτελεσματικό το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να εξισορροπεί τις διαδικασίες μεταφοράς που απαιτούνται για τη λειτουργία της κυψελίδας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Οι τρεις διαδικασίες μεταφοράς που απαιτούνται αφορούν στη:

1. μεταφορά των πρωτονίων από τη μεμβράνη στον καταλύτη,
2. στη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το συλλέκτη ρεύματος στα επίπεδα διάχυσης του αερίου και
3. στη μεταφορά των αντιδρώντων και των προϊόντων προς και από τον καταλύτη μέσα από το στρώμα διάχυσης του αερίου και των καναλιών ροής των αερίων.



**Σχήμα 3.1:** Μεταφορά πρωτονίων, αερίου και ηλεκτρονίων σε μια κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM

Τα πρωτόνια, τα ηλεκτρόνια και τα αέρια αποτελούν τις τρεις φάσεις που παρατηρούνται στο καταλυτικό στρώμα [1]. Η προσπάθεια για τη σωστή κατανομή του όγκου στο στρώμα του καταλύτη, ανάμεσα στα μέσα μεταφοράς για κάθε μία από τις τρεις φάσεις, αποτελεί μέρος της βελτιστοποίησης του ηλεκτροδίου. Η βελτιστοποίηση του ηλεκτροδίου αποσκοπεί στη μείωση των απωλειών που προκύπτουν από τα φαινόμενα μεταφοράς. Επιπρόσθετα, οι διαδικασίες μεταφοράς στα σωματίδια του καταλύτη είναι σημαντικές για την αποτελεσματική λειτουργία της κυψελίδας.

Το στρώμα του καταλύτη βρίσκεται σε άμεση επαφή με τη μεμβράνη και το στρώμα διάχυσης του αερίου. Τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο το ηλεκτρόδιο είναι το μέρος στο οποίο πραγματοποιούνται οι ημιαντιδράσεις της κυψελίδας. Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θα πρέπει να υπάρχει ένα σημείο ταυτόχρονης συνάντησης α) ενός ηλεκτρονίου που κινείται από την άνοδο προς την κάθοδο μέσα από εξωτερικό κύκλωμα, β) ενός πρωτονίου που κινείται από την άνοδο στην κάθοδο μέσα από την πολυμερική μεμβράνη και γ) ενός ατόμου οξυγόνου το οποίο τροφοδοτείται στην κάθοδο. Το καταλυτικό στρώμα, είτε εφαρμόζεται πάνω στη μεμβράνη, είτε πάνω στο στρώμα διάχυσης του αερίου. Σε κάθε περίπτωση, το ζητούμενο είναι να τοποθετηθούν τα σωματίδια του καταλύτη, που είναι συνήθως ο λευκόχρυσος ή κράματα του, όσο το δυνατόν πλησιέστερα στη μεμβράνη [2]. Στις πρώτες εφαρμογές των PEM ως ηλεκτροκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο Pt με τετραφθοροαιθυλένιο

(PTFE), που παρουσίαζε μεγάλη διάρκεια ζωής αλλά είχε πολύ μεγάλο κόστος [3]. Αυτά τα συμβατικά καταλυτικά στρώματα γενικά αναφέρονταν σε μεγάλα φορτία λευκοχρύσου της τάξης των  $4 \text{ mg/cm}^2$ . Κάποιες ερευνητικές ομάδες προσανατολίστηκαν στη μείωση του φορτίου του ηλεκτροκαταλύτη κάτω από τα  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  [2,4]. Η μείωση του φορτίου επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μεθόδων που αυξάνουν την ενεργή επιφάνεια του εναποτιθέμενου Pt. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται φορτία Pt της τάξης των  $0.014 \text{ mg/cm}^2$ , τα οποία προέκυψαν χρησιμοποιώντας μεθόδους διασποράς των σωματιδίων [5, 6]. Η μείωση του φορτίου του καταλύτη οδηγεί στη μείωση του κόστους δεδομένου ότι ο λευκόχρυσος ως ευγενές μέταλλο είναι ιδιαίτερα ακριβός. Επιπλέον, το φορτίο του καταλύτη σχετίζεται με ένα σημαντικό αριθμό ιδιοτήτων του καταλυτικού στρώματος. Η βελτιστοποίησή των συγκεκριμένων ιδιοτήτων είναι απαραίτητη προκειμένου να επιτευχθεί η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη αξιοποίηση του καταλύτη και η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του [7].

Η διάβρωση του καταλύτη αποτελεί έναν από τους βασικούς παράγοντες υποβάθμισης του ηλεκτροδίου και, κατά συνέπεια, επηρεάζει την απόδοση της κυψελίδας [7-9]. Η διάβρωση του ηλεκτροδίου μπορεί να οφείλεται είτε στη διάβρωση των σωματιδίων του καταλύτη είτε στη διάβρωση του φορέα. Σε κάθε περίπτωση μειώνεται η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου και κατά συνέπεια, η απόδοση της κυψελίδας.

Οι δύο πιο συνηθισμένοι τύποι ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται είναι τα ηλεκτρόδια με PTFE και τα ηλεκτρόδια λεπτού στρώματος. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι παρασκευής των ηλεκτροδίων είναι η μέθοδος της ηλεκτροαπόθεσης και η εναπόθεση με ψεκασμό σε συνθήκες κενού.

Το πολύ λεπτά ηλεκτρόδια χαρακτηρίζονται από ένα πολύ λεπτό στρώμα Nafion που δεσμεύει τα καταλυτικά σωματίδια που βρίσκονται πάνω στο φορέα άνθρακα. Το λεπτό στρώμα Nafion προωθεί την απαραίτητη πρωτονιακή μεταφορά στο καταλυτικό επίπεδο. Το βασικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου εντοπίζεται στη μικρή ανθεκτικότητά που παρουσιάζουν τα παρασκευασμένα ηλεκτρόδια [1]. Η εναπόθεση των σωματιδίων με ψεκασμό πάνω στο καταλυτικό στρώμα ευνοεί τη χρήση χαμηλών φορτίων όπως επίσης και τη δημιουργία λεπτών στρωμάτων. Η απόδοση του ψεκασμένου στρώματος είναι ελαφρώς μικρότερη από τα συμβατικά λεπτά στρώματα. Η απόδοση των ηλεκτροδίων μπορεί να εξεταστεί σε συσχέτισμό με τη μέθοδο παρασκευής τους και τη δομή τους. Η απόδοση της κυψελίδας εκφράζεται σε όρους πυκνότητας ισχύος δηλαδή με το γινόμενο της πυκνότητας ρεύματος και του

δυναμικού της κυψελίδας. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος μπορεί να φτάσει στα 200 mA/cm<sup>2</sup> στα 0,6 V [1]. Η συγκεκριμένη πυκνότητα ισχύος αποτελεί σημείο αναφοράς και οι συγκεκριμένες τιμές ρεύματος- δυναμικού, τυπικά αναπαριστούν δύο από τα βασικότερα χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου. Στα 200 mA/cm<sup>2</sup> οι απώλειες σχετίζονται με την υπέρταση ενεργοποίησης δηλαδή, με αναντιστρεπτότητες που παρουσιάζονται κατά τη χημική αντίδραση. Η τιμή των 0,6 V περιγράφει τα ωμικά συστατικά της κυψελίδας και την ικανότητά τους να προωθούν ικανοποιητικά τη μεταφορά των αερίων, των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων στα στρώματα του καταλύτη. Μαζί τα δύο αυτά σημεία αναφοράς βοηθούν στη σκιαγράφηση της συνολικής απόδοσης των ηλεκτροδίων σε μια κυψελίδα PEM. Παρόλα αυτά, η σύγκριση του σχεδιασμού των ηλεκτροδίων απαιτεί τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών λειτουργίας της κυψελίδας όπως τη θερμοκρασία, την πίεση και την καθαρότητα των αερίων τροφοδοσίας, τα οποία μπορούν να έχουν σημαντική επίδραση στην απόδοση της κυψελίδας.

### **3.2.1 Μέθοδοι παρασκευής με τετραφθοροαιθυλένιο (PTFE)**

Πριν την ανάπτυξη των λεπτοκαταλυτικών στρωμάτων [10], χρησιμοποιούνταν τα στρώματα με πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) [5, 6, 11, 12]. Στο συγκεκριμένο καταλυτικό στρώμα, τα σωματίδια του καταλύτη δεσμεύονται πάνω στη δομή του PTFE που συνήθως εναποτίθεται πάνω στο στρώμα διάχυσης του αερίου. Η μέθοδος αυτή μπόρεσε να μειώσει έως και 10 φορές το φορτίο του λευκόχρυσου από 4 σε 0.4 mg/cm<sup>2</sup> [1]. Προκειμένου να ενισχυθεί η μεταφορά των πρωτονίων, τα καταλυτικά στρώματα PTFE συνήθως εμποτίζονται με διάλυμα Nafion είτε με τη μέθοδο της σάρωσης είτε με τη μέθοδο του ψεκασμού. Το φορτίο του λευκόχρυσου που χρησιμοποιείται στα καταλυτικά στρώματα με PTFE παραμένει περίπου στο 20% [13].

Ο Cheng και οι συνεργάτες του [13] παρασκεύασαν συμβατικά ηλεκτρόδια PTFE που τα σύγκριναν άμεσα με την ισχύουσα μέθοδο παρασκευής λεπτοκαταλυτικών στρωμάτων. Ο Lee με τους συνεργάτες του [12] μελέτησαν την επίδραση του εμποτισμού, με υγρό διάλυμα Nafion, στα εμπορικά ηλεκτρόδια λευκόχρυσου που χρησιμοποιούνται στα PEM. Παρασκεύασαν μια συμβατική διάταξη μεμβράνης-ηλεκτροδίου με στρώμα καταλύτη PTFE και φορτίο λευκόχρυσου ίσο με 0,4mg/cm<sup>2</sup>. Η δομή των ηλεκτροδίων εμβαπτίστηκε με υγρό διάλυμα Nafion του οποίου το φορτίο κυμαινόταν από 0 έως 2.7 mg/cm<sup>2</sup>. Τα αποτελέσματα του Lee [7] αποδεικνύουν μια μη γραμμική εξάρτηση της απόδοσης από το φορτίο του Nafion.

Επιπλέον, οι καμπύλες υπέρτασης έδειξαν την επίδραση που έχει η σύσταση του οξειδωτικού στο βέλτιστο φορτίο του Nafion. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ο αέρας ως οξειδωτικό, παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση της απόδοσης με την αύξηση του Nafion στα  $0.6 \text{ mg/cm}^2$ , ενώ η περαιτέρω προσθήκη του διαλύματος Nafion οδήγησε σε μείωση της απόδοσης. Αποδείχθηκε επίσης ότι η ποσότητα των  $0.6 \text{ mg/cm}^2$  ήταν το ιδανικό φορτίο Nafion για λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου με τον αέρα στο ρόλο του οξειδωτικού. Επιπλέον, όταν στο ρόλο του οξειδωτικού χρησιμοποιήθηκε το καθαρό οξυγόνο η αύξηση της απόδοσης πραγματοποιήθηκε για ποσότητα Nafion ίση με  $1.9 \text{ mg/cm}^2$ . Η διαφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα, στην περίπτωση που ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται ο αέρας, είναι η μεταφορά μάζας δεδομένου ότι η μερική πίεση του οξυγόνου είναι πολύ μικρότερη σ' αυτή την περίπτωση. Χωρίς την προσθήκη του Nafion μεγάλο μέρος των καταλυτικών κέντρων παραμένουν ανενεργά. Όμως, η προσθήκη μεγάλης ποσότητας Nafion έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του πορώδους του καταλύτη και τον περιορισμό των φαινομένων μεταφοράς μάζας.

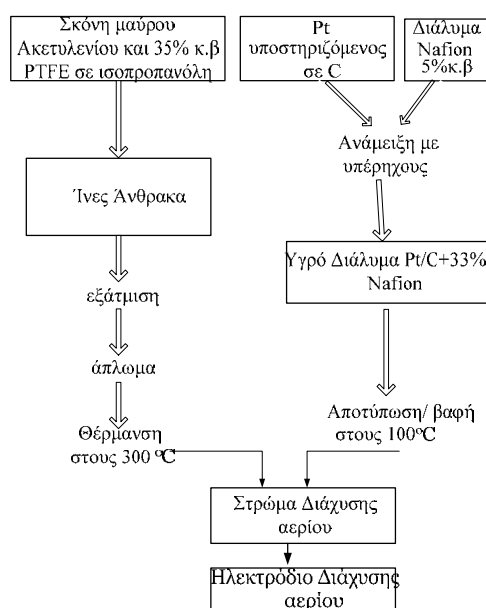
Ο Giorgi και οι συνεργάτες του [14] αναφέρουν ότι όταν το PTFE εναποτίθεται πάνω στο στρώμα διάχυσης μεταβάλλεται με δύο τρόπους η μικροδομή του ηλεκτροδίου. Αρχικά η εναπόθεση του PTFE μειώνει το συνολικό πορώδες του ηλεκτροδίου και όσο μεγαλύτερη ποσότητα προστίθεται τόσο μεγαλύτερη είναι και η μείωση του πορώδους. Επιπλέον, επηρεάζεται και η καταλυτική επιφάνεια, η οποία εξαρτάται από το μικροπορώδες του στρώματος διάχυσης.

### **3.2.2 Μέθοδος παρασκευής λεπτοκαταλυτικού στρώματος (thin catalyst layer)**

Ο Wilson [10] στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας του, που κατοχύρωσε το 1993, περιγράφει τη μέθοδο παρασκευής λεπτοκαταλυτικού στρώματος για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEM), με φορτίο καταλύτη μικρότερο από  $0.35 \text{ mg/cm}^2$ . Στη συγκεκριμένη μέθοδο το συμβατικό PTFE που χρησιμοποιείται για τη δέσμευση του καταλυτικού στρώματος αντικαθίσταται από πολυφθοροσουλφονικό ιονομερές (Nafion). Με αυτόν τον τρόπο, το συνδετικό υλικό στο στρώμα του καταλύτη αποτελείται από το ίδιο υλικό με τη μεμβράνη. Παρά το γεγονός ότι το PTFE αποδίδει αποτελεσματικές ιδιότητες και πλεονεκτεί ως προς την υδροφοβικότητα των στρωμάτων διάχυσης των αερίων, η παρουσία του στο καταλυτικό στρώμα δεν παρουσιάζει κανένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα [15].



Αποδείχθηκε ότι τα λεπτοκαταλυτικά στρώματα λειτουργούν σε διπλάσια πυκνότητα ισχύος από τα PTFE. Ένας τρόπος εφαρμογής του συγκεκριμένου στρώματος είναι η μέθοδος μεταφοράς και αποτύπωσης στην οποία το καταλυτικό στρώμα εφαρμόζεται πάνω σε στρώμα PTFE. Στην περίπτωση αυτή, το στρώμα του καταλύτη επικαλύπτεται πάνω στη μεμβράνη. Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόζεται κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα. Οι μέθοδοι απευθείας επικάλυψης (το καταλυτικό στρώμα εφαρμόζεται κατευθείαν πάνω στη μεμβράνη) δείχνουν πως οδηγούν σε καλύτερες αποδόσεις, γεγονός που οφείλεται στην καλύτερη ιοντική διασύνδεση της μεμβράνης και του ιονομερούς που βρίσκεται πάνω στο στρώμα του καταλύτη [11]. Προκειμένου να βελτιστοποιήσουν τη χρήση του λευκόχρυσου, οι Qi και Kaufman [16] παρασκεύασαν πολύ λεπτά ηλεκτρόδια χρησιμοποιώντας ως τελευταίο βήμα στη διαδικασία παρασκευής την εξάτμιση ή το βρασμό. Τα ηλεκτρόδιά που παρασκεύασαν υπέστησαν εξάτμιση ή βρασμό για 10 min και παρουσίασαν σημαντικά αυξημένη απόδοση, σε όρους πυκνότητας ρεύματος. Οι Gamburzen και Appleby [17] επίσης εφάρμοσαν ένα πολύ λεπτό καταλυτικό στρώμα στο στρώμα διάχυσης του αερίου που αποτελούνταν από ίνες άνθρακα. Η μεθοδολογία τους περιγράφεται σχηματικά στο Σχήμα 3.2



**Σχήμα 3.2:** Παρασκευή ηλεκτροδίου διάχυσης εφαρμόζοντας τη μέθοδο παρασκευής των Gamburzen and Appleby [17].

Ο Paganin και οι συνεργάτες του [18] παρουσίασαν τα αποτελέσματα της διερεύνησης της κυψελίδας καυσίμου με ένα λεπτό στρώμα καταλύτη. Εναλλακτικά ως προς την



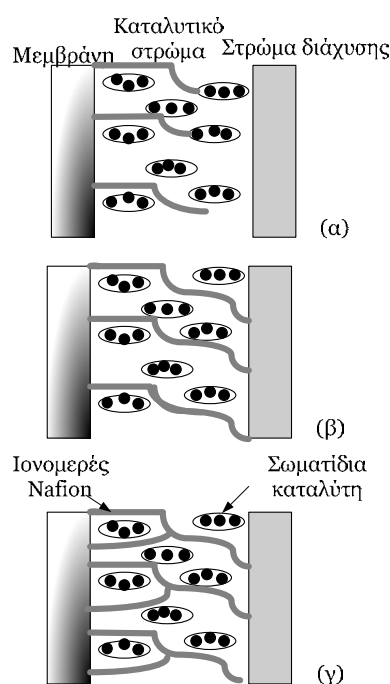
εργασία του Wilson [10], οι συγκεκριμένοι ερευνητές απλώνουν τη σκόνη του καταλύτη που περιέχει ισοπροπανόλη αντί για γλυκερόλη προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή πυκνότητα πάνω στο στρώμα διάχυσης του αερίου, αντί για πάνω στη μεμβράνη. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνουν ικανοποιητική απόδοση με φορτία Pt και Nafion 0.4 και 1.1 mg/cm<sup>2</sup> αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας σωματίδια καταλύτη Pt 20% κ.β.

Μια άλλη μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων αφορά στην τεχνική ξηρών στρωμάτων που συνορεύουν είτε με στρώμα πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) είτε με στρώμα Nafion [19, 20]. Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει την ξηρή ανάμειξη είτε υποστηριζόμενων, είτε μη υποστηριζόμενων καταλυτών με σκόνη PTFE ή Nafion και ψέκασμα του ξηρού μίγματος σε ρεύμα αζώτου μέσα στους πόρους του στρώματος διάχυσης άνθρακα ή στη μεμβράνη. Στη συνέχεια, η διασύνδεση υφίσταται θερμή συμπίεση. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η απλότητα της που προκύπτει από την απουσία των βημάτων εξάτμισης και η ικανότητά της να δημιουργεί διαβαθμισμένα στρώματα με πολλαπλά ρεύματα μίγματος. Επιπλέον, το φορτίο του λευκόχρυσου στο ηλεκτρόδιο που δημιουργείται μπορεί να είναι αρκετά χαμηλό έως και 0.08 mg/cm<sup>2</sup>.

Οι Qi και Kaufman [20] αναφέρονται σε χαμηλά φορτία Pt σε καθόδους με υψηλή απόδοση που χρησιμοποιήθηκαν σε PEM. Η μέθοδος που χρησιμοποίησαν ήταν μια παραλλαγή της μεθόδου παρασκευής λεπτοκαταλυτικού στρώματος στην οποία οι υποστηριζόμενοι καταλύτες αναμίχθηκαν με υδατικό διάλυμα Nafion χωρίς την προσθήκη οργανικών στοιχείων. Οι πυκνότητες ρεύματος που επιτεύχθηκαν ήταν της τάξης των 0.72 W/cm<sup>2</sup> στους 75°C [20]. Γενικά, παρουσιάζεται σημαντική αύξηση στις αποδόσεις της κυψελίδας όταν το στρώμα του καταλύτη σχηματίζεται με τη μέθοδο του λεπτοκαταλυτικού στρώματος. Επιπλέον, οι καμπύλες υπέρτασης δείχνουν ότι επιτυγχάνεται αύξηση στην απόδοση της κυψελίδας όταν το καταλυτικό στρώμα εναποτίθεται απευθείας πάνω στην μεμβράνη αντί να αποτυπώνεται πάνω σε ένα στρώμα PTFE. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό μιας στενής τριεπιφάνειας, η οποία σχηματίζεται ανάμεσα στο Nafion, στο καταλυτικό ίχνος και στη μεμβράνη και οφείλεται στην απευθείας επικάλυψη της μεμβράνης.

Ο Paganin και οι συνεργάτες του [18] μελέτησαν επίσης την επίδραση του φορτίου του λευκόχρυσου σε κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με ηλεκτρόδια κατασκευασμένα με τη μέθοδο του λεπτοκαταλυτικού στρώματος με καταλύτη Pt/C 20% κ.β. Απέδειξαν ότι η απόδοση στην κάθοδο βελτιώνεται σημαντικά όταν το φορτίο αυξάνεται από 0.1 σε 0.3 mg/cm<sup>2</sup> γεγονός που οφείλεται στην αύξηση της ενεργής

επιφάνειας του καταλυτικού στρώματος. Αντίθετα, παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση στην απόδοση όταν το φορτίο αυξήθηκε στα  $0.4 \text{ mg/cm}^2$ . Παρά το γεγονός ότι δεν δόθηκε εξήγηση γι' αυτό το φαινόμενο θα μπορούσε να αποδοθεί στη μειωμένη μεταφορά αντιδρώντων στις περιοχές που βρίσκονται πλησιέστερα στη μεμβράνη [1]. Επιπλέον, διατύπωσαν την άποψη ότι στον καταλύτη που παρασκεύασαν με τη συγκεκριμένη μέθοδο αυξήθηκε σημαντικά η απόδοση καθώς το φορτίο του Nafion αυξήθηκε από τα  $0.87$  στα  $1.75 \text{ mg/cm}^2$ . Η απόδοση μειώθηκε σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, όταν το φορτίο του Nafion αυξήθηκε πάνω από τα  $2.2 \text{ mg/cm}^2$ . Το συγκεκριμένο φορτίο ισοδυναμεί με το βέλτιστο ποσοστό Nafion στο ηλεκτρόδιο που είναι 33%. Οι συγκεκριμένες τιμές αναφέρονται και σε άλλες μελέτες [17, 20, 21]. Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται σχηματικά η επίδραση του φορτίου του Nafion στο καταλυτικό στρώμα.



**Σχήμα 3.3:** Σχηματική αναπαράσταση του καταλυτικού στρώματος α) Πολύ μικρή περιεκτικότητα Nafion: δεν υπάρχουν πολλά καταλυτικά σωματίδια με ιοντική σύνδεση στη μεμβράνη, β) Βέλτιστη περιεκτικότητα σε Nafion: ισοδύναμη ηλεκτρονιακή και ιοντική σύνδεση, γ) Πολύ μεγάλη περιεκτικότητα σε Nafion: τα καταλυτικά σωματίδια είναι απομονωμένα από το στρώμα διάχυσης.

Ο Song και οι συνεργάτες του [22] μελέτησαν την επίδραση του φορτίου του Nafion στην απόδοση της κυψελίδας, μεταβάλλοντας το περιεχόμενο του στο καταλυτικό στρώμα από  $0.2$  έως  $2 \text{ mg/cm}^2$ . Στη συγκεκριμένη εργασία, το φορτίο του λευκόχρυσου ήταν ίσο με  $0,4 \text{ mg/cm}^2$  και αποδείχθηκε ότι η αύξηση του φορτίου του Nafion από  $0.2$  σε  $0.8 \text{ mg/cm}^2$  αυξάνει δραματικά την πυκνότητα ισχύος. Η αύξηση του φορτίου του Nafion σε

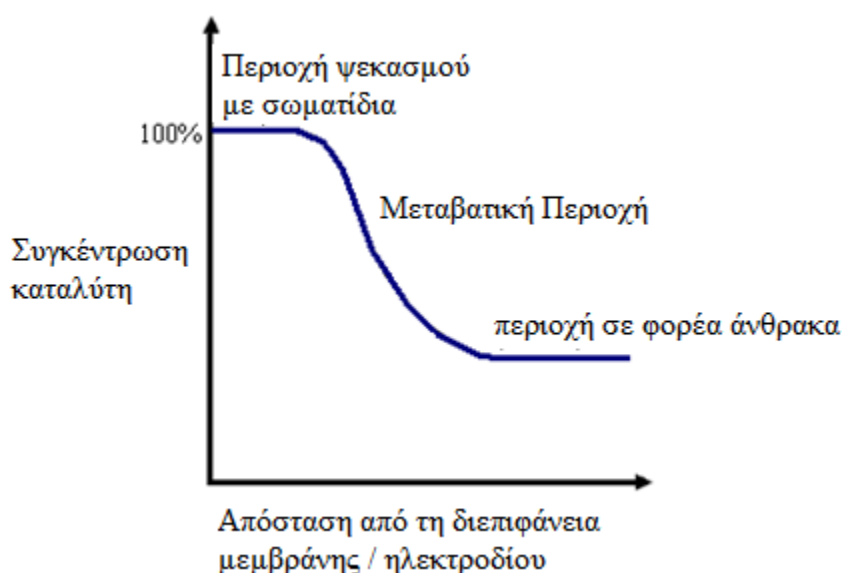
τιμές μεγαλύτερες από  $2 \text{ mg/cm}^2$  επέφερε ως μόνη αλλαγή μια μικρή πτώση στην πυκνότητα ισχύος, η οποία παρατηρήθηκε για μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας Nafion παρεμποδίζει τα αντιδρώντα αέρια. Κατά συνέπεια, το υδρόφιλο Nafion λειτουργεί ως παγίδα για τα μόρια του νερού στο καταλυτικό στρώμα.

Ο Park και οι συνεργάτες του [23] παρασκεύασαν ένα λεπτό ηλεκτρόδιο και μελέτησαν την επίδραση της περιεκτικότητας του PTFE, στην απόδοση της κυψελίδας χρησιμοποιώντας μετρήσεις διαπερατότητας και την τεχνική της ηλεκτροχημικής πόλωσης. Απέδειξαν ότι η εναπόθεση του PTFE στο μικροσκοπικό καταλυτικό στρώμα αυξάνει το πορώδες του λεπτού στρώματος του καταλύτη. Κατά συνέπεια, μειώνεται η αντίσταση του στρώματος διάχυσης στη ροή του νερού και αυξάνεται το ογκομετρικό κλάσμα των υδρόφοβων πόρων. Η μέγιστη απόδοση της κυψελίδας παρατηρήθηκε για σύσταση 20% κ.β. πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) και οξειδωτικό τον αέρα. Επιπλέον, από τις μετρήσεις της ηλεκτροχημικής υπέρτασης που πραγματοποίησαν απέδειξαν ότι η συγκέντρωση του PTFE σχετίζεται άμεσα με τη διαχείριση του νερού στις συγκεκριμένες κυψελίδες.

### **3.2.3 Μέθοδος παρασκευής με εναπόθεση σε συνθήκες κενού**

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι εναπόθεσης σε συνθήκες κενού περιλαμβάνουν τη χημική εναπόθεση ατμού, τη φυσική ή θερμική εναπόθεση ατμού και τη μέθοδο εναπόθεσης με ψεκασμό σωματιδίων. Ο ψεκασμός με σωματίδια χρησιμοποιείται για το σχηματισμό των καταλυτικών στρωμάτων και είναι διαδεδομένος κυρίως επειδή οδηγεί σε δημιουργία πυκνότερων στρωμάτων σε σχέση με τις υπόλοιπες εναλλακτικές μεθόδους [24]. Η συγκεκριμένη μέθοδος για την παρασκευή του καταλυτικού στρώματος περιλαμβάνει τη διαδικασία εξάτμισης σε συνθήκες κενού, η οποία απομακρύνει μέρος του υλικού επικάλυψης (στόχος) και εναποθέτει ένα λεπτό και ανθεκτικό υμένα του υλικού επικάλυψης πάνω σε ένα ρυθμιστικό επίπεδο. Στην περίπτωση των καταλυτικών στρωμάτων, το υλικό επικάλυψης αποτελεί το καταλυτικό υλικό ενώ, το υπόστρωμα είναι είτε το στρώμα διάχυσης του αερίου είτε η μεμβράνη. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατός ο συνδυασμός υψηλών αποδόσεων με μικρά φορτία Pt. Το εσωτερικό καταλυτικό στρώμα βρίσκεται σε τόσο στενή επαφή με τη μεμβράνη που δεν είναι απαραίτητη η προσθήκη ιοντικών αγωγών στην επιφάνειά του [5]. Επιπλέον, με τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι εύκολη η εναπόθεση τόσο του λευκοχρύσου όσο και των κραμάτων του.

Η παρασκευή με μεθόδους πολλαπλής εναπόθεσης αναφέρεται στη δημιουργία σύνθετων καταλυτικών στρώματων. Τυπικός σχηματισμός αυτής της κατηγορίας είναι ένα υποστηριζόμενο καταλυτικό στρώμα με PTFE ή ένα λεπτοκαταλυτικό στρώμα με επιπρόσθετη διασπορά σωματιδίων λευκόχρυσου στην επιφάνεια της μεμβράνης ή του στρώματος διάχυσης. Στόχος της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η μείωση του πάχους του υποστηριζόμενου στρώματος του καταλύτη και η αύξηση της συγκέντρωσης του στη διεπιφάνεια ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και στην πολυμερική μεμβράνη. Η μείωση του πάχους του καταλυτικού στρώματος είναι σημαντική για το στρώμα του καταλύτη με PTFE, καθώς το Nafion μπορεί να εμποτιστεί σε βάθος έως και 10μm [25]. Οι καταλύτες με πάχος μεγαλύτερο από 10 μm είναι απροσπέλαστοι από τα πρωτόνια και κατά συνέπεια μη ενεργοί. Η κατανομή της συγκέντρωσης του καταλύτη σε ένα διαβαθμισμένο επίπεδο παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4.



**Σχήμα 3.4:** Μεταβολή της συγκέντρωσης του καταλύτη σε σχέση με την απόσταση από τη μεμβράνη [25].

Ο Ticianelli και οι συνεργάτες του [26], μελέτησαν το ψεκασμό με σωματίδια καταλύτη πάνω στα ηλεκτρόδια με ή χωρίς στρώμα PTFE. Η μελέτη τους βασίστηκε στην παρατήρηση της απόδοσης ενός συμβατικού ηλεκτροδίου με PTFE, η οποία συγκρίθηκε με την απόδοση μιας κυψελίδας με σύνθετο καταλυτικό στρώμα που συνδυάζει ένα στρώμα διασποράς με πάχος 50nm και ένα επίπεδο PTFE. Απέδειξαν ότι η προσθήκη του στρώματος διασποράς έχει την ικανότητα να αυξήσει την πυκνότητα ισχύος από 100-150%.

Ο Mukerjee και οι συνεργάτες του [27] πραγματοποίησαν μια παρόμοια σύγκριση επικεντρώνοντας στην κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου. Απέδειξαν ότι η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια ήταν διπλάσια για το ηλεκτρόδιο PTFE με την προσθήκη ενός στρώματος με διασπαρμένα σωματίδια. Διαπιστώθηκε επίσης ότι, η υπέρταση της αναγωγής του οξυγόνου ήταν μικρότερη στην κυψελίδα με τα διασπαρμένα συστατικά.

Ο Alvisti και η ομάδα του [28] εφάρμοσαν τη συγκεκριμένη μέθοδο για την εναπόθεση σωματιδίων Pt πάνω σε μη καταλυτικά επίπεδα διάχυσης αερίου και παρασκεύασαν με αυτόν τον τρόπο έναν καταλύτη με μικρότερα σωματίδια από τους εμπορικούς.

Σε μια πρόσφατη εργασία τους ο Cho και οι συνεργάτες του [29] χρησιμοποίησαν τη μέθοδο ψεκασμού προκειμένου να παρασκευάσουν λεπτά ηλεκτρόδια για κυψελίδες καυσίμου PEM και εναπόθεσαν 0.1 και 0.01 mg/cm<sup>2</sup> λευκόχρυσου πάνω στο στρώμα διάχυσης. Απέδειξαν ότι, με τη συγκεκριμένη μέθοδο, δημιουργείται ένα στρώμα σωματιδίων λευκόχρυσου με μεγαλύτερο πορώδες, γεγονός που οδηγεί στην καλύτερη αξιοποίηση του καταλύτη Pt. Επιπλέον, απέδειξαν ότι αν το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο χρησιμοποιηθεί και στην άνοδο και στην κάθοδο της κυψελίδα, βελτιώνεται αισθητά η απόδοσή της.

### **3.2.4 Μέθοδος παρασκευής με ηλεκτροεναπόθεση**

Ο Reddy και οι συνεργάτες του [30] ήταν οι πρώτοι που εισήγαγαν τη μέθοδο της ηλεκτροεναπόθεσης του καταλυτικού στρώματος στα PEM. Στη συγκεκριμένη εργασία περιγράφουν λεπτομερώς την παρασκευή ηλεκτροδίων με χαμηλό φορτίο Pt, το οποίο εναποτέθηκε σε μη καταλυτικά στρώματα. Το μη καταλυτικό στρώμα αποτελούταν από ένα υδρόφοβο, πορώδες φύλλο άνθρακα εμποτισμένο με διασπαρμένα σωματίδια άνθρακα και τετραφθοροαιθυλενίου (PTFE). Το Nafion, εμποτίστηκε στην πλευρά του καταλυτικού στρώματος και το τυπικό φορτίο του δεν ξεπερνούσε τα 1.5 mg/cm<sup>2</sup>. Με τη μέθοδο αυτή, παρασκευάστηκαν ηλεκτρόδια με φορτία λευκόχρυσου της τάξης των 0.05 mg/cm<sup>2</sup>. Το φορτίο αυτό είναι σημαντικά μικρότερο από το αντίστοιχο που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο παρασκευής λεπτοκαταλυτικού στρώματος.

Ο Verbugge [31] μελέτησε την ηλεκτροεναπόθεση του λευκόχρυσου πάνω σε πορώδη υποστρώματα. Η διαφορά της μεθόδου του από την προηγούμενη είναι η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας θειικού οξέος καθώς και η χρήση μεμβράνης αντί ενός

στρώματος εμποτισμένου με Nafion. Χρησιμοποιώντας την επιφάνεια που προωθείται από το κανάλι εναπόθεσης, ο λευκόχρυσος εναποτίθεται επιλεκτικά μέσω της μεμβράνης στη διεπιφάνεια μεμβράνης/ηλεκτροδίου. Ο Verbrugge πρότεινε ότι η μέθοδος αυτή έχει τη δυνατότητα να αυξήσει το ποσοστό αξιοποίησης του λευκόχρυσου, εξαιτίας των συγκεντρωμένων σωματιδίων που βρίσκονται στη διεπιφάνεια μεμβράνης/ηλεκτροδίου. Τα αποτελέσματά του όμως δεν επιβεβαιώθηκαν με τη χρήση των συγκεκριμένων ηλεκτροδίων σε κυψελίδες καυσίμου.

Ο Hogarth και οι συνεργάτες του [32] και ο Gloaguen και οι συνεργάτες του [33] προσπάθησαν να βελτιώσουν την κινητική της αντίδρασης της οξείδωσης της μεθανόλης χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια κατασκευασμένα με ηλεκτροεναπόθεση. Οι πρώτοι [32] τοποθέτησαν ηλεκτρόδια σε μεταλλικό λουτρό που περιείχε 0.02 M χλωροπλατινικού οξέος και εκθέσαν μόνο το 1 cm<sup>2</sup> του εμποτισμένου ηλεκτροδίου σε PTFE. Απέδειξαν ότι η χρήση ιών άνθρακα ως συλλέκτες ρεύματος ενισχύει σημαντικά τη μηχανική αντοχή του ηλεκτροδίου συγκριτικά με τα ηλεκτρόδια που παρασκευάζονται με φύλλα άνθρακα. Από τα σημαντικότερα συμπεράσματα του Gloaguen [33] είναι ότι η ενεργότητα του Pt σχετίζεται λιγότερο με το μέγεθος των σωματιδίων και περισσότερο με τη δομή της επιφάνειας του λευκόχρυσου.

Ο Choi και οι συνεργάτες του [34] μελέτησαν την ηλεκτροεναπόθεση του λευκόχρυσου για την παρασκευή ηλεκτροδίων στα PEM εστιάζοντας στην επίδραση της πυκνότητας του ρεύματος και της συχνότητας που χρησιμοποιείται για τη διαδικασία ηλεκτροαπόθεσης στην παρασκευή των ηλεκτροδίων. Τα μη καταλυτικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποίησαν κατασκευάστηκαν με εφαρμογή μίγματος: γλυκερίνης, PTFE, άνθρακα και ισοπροπυλικής αλκοόλης πάνω σε ίνες άνθρακα. Για τον έλεγχο του ρεύματος που περνούσε μέσα από τα ηλεκτρόδια που ήταν τοποθετημένα σε ένα λουτρό H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O χρησιμοποιήθηκε παλμική γεννήτρια. Στη συγκεκριμένη εργασία προσδιορίστηκε η βέλτιστη πυκνότητα ρεύματος (25 mA/cm<sup>2</sup>) και αποδείχθηκε ότι για μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος σχηματίζονται δενδριτικοί κρύσταλλοι που μειώνουν σημαντικά την απόδοση της κυψελίδας.

Ο Kim και οι συνεργάτες του [35] παρασκεύασαν MEA με τη μέθοδο της παλμικής ηλεκτροεναπόθεσης. Απέδειξαν ότι η τοποθέτηση των σωματιδίων του λευκόχρυσου πάνω σε ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα με τη συγκεκριμένη μέθοδο, οδηγεί σε μείωση του καταλυτικού στρώματος και σε αύξηση του ωφέλιμου φορτίου του καταλύτη. Επιπλέον, από τις πειραματικές τους μετρήσεις προέκυψε ότι η αύξηση της



πυκνότητας ρεύματος έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του λευκόχρυσου και οδηγεί ταυτόχρονα, σε αύξηση της απόδοσης του ΜΕΑ.

Σε μια πρόσφατη έρευνά τους ο Rajalakshmi και η ομάδα του [36] χρησιμοποίησαν την παλμική ηλεκτροεναπόθεση για την παρασκευή νανοκαταλυτικών στρωμάτων με ομοιόμορφη διασπορά σωματιδίων λευκόχρυσου. Τα ηλεκτρόδια που παρασκεύασαν είχαν πολύ χαμηλό φορτίο λευκόχρυσου σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο παρασκευής εναπόθεσης χωρίς να επηρεάζεται αρνητικά η απόδοση της κυψελίδας. Συγκεκριμένα, αναφέρουν ότι η κυψελίδα καυσίμου υδρογόνου στην οποία δοκιμάστηκαν τα συγκεκριμένα ηλεκτρόδια έδωσε πυκνότητα ισχύος ίση με 350 mA/cm<sup>2</sup> σε δυναμικό λειτουργίας 0.6V στους 60°C.

Ο Lee και οι συνεργάτες του [37] παρασκεύασαν ηλεκτρόδια λευκόχρυσου χαμηλού φορτίου, με γαλβανοστατική παλμική ηλεκτροεναπόθεση πάνω σε στρώμα άνθρακα-Nafion. Συγκεκριμένα, το φορτίο του λευκόχρυσου που επιτεύχθηκε με τη συγκεκριμένη μέθοδο ήταν ίσο με 0.025 mg/cm<sup>2</sup> και έδωσε παρόμοια απόδοση με το λεπτοκαταλυτικό ηλεκτρόδιο που είχε φορτίο 0.3 mg/cm<sup>2</sup>, γεγονός που αποδεικνύει πως η συγκεκριμένη μέθοδος δίνει καλύτερη απόδοση αξιοποίησης του καταλύτη.

### 3.3 ΦΟΡΕΙΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Οι πιο συνηθισμένοι καταλύτες είναι οι καταλύτες λευκόχρυσου υποστηριζόμενοι από μεγάλη επιφάνεια άνθρακα, οι οποίοι χρησιμοποιούνται τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Όταν στο ρεύμα του καυσίμου υπάρχει CO, που προέρχεται από τη διαδικασία της αναμόρφωσης, ο λευκόχρυσος χρησιμοποιείται με τη μορφή κραμάτων με άλλα υλικά όπως για παράδειγμα το ρουθίνιο (Ru). Η χρήση των κραμάτων του λευκόχρυσου αποσκοπεί στην αποφυγή της δηλητηρίασης του καταλύτη και στη βελτιστοποίηση της απόδοσης της κυψελίδας.

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες στα PEM επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση της κυψελίδας αλλά δεν δίνουν εναλλακτικές λύσεις στο σχεδιασμό και την παρασκευή των ηλεκτροδίων. Οι φορείς των καταλυτών δεν σχετίζονται με τη μέθοδο εναπόθεσης σε κενό και με τις μεθόδους ηλεκτροαπόθεσης για την κατασκευή του καταλυτικού στρώματος. Σε αυτές τις μεθόδους ο μεταλλικός καταλύτης εναποτίθεται κατευθείαν πάνω στη μεμβράνη ή στο στρώμα διάχυσης του αερίου και γι' αυτό δεν είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενδιάμεσης υποστήριξης.

Ο πιο συνηθισμένος φορέας για το μεταλλικό καταλύτη είναι ο άνθρακας [38-41]. Ο λόγος λευκόχρυσου προς άνθρακα (Pt/C) είναι ο λόγος του βάρους του

λευκόχρυσου που εναποτίθεται πάνω στον φορέα άνθρακα προς το βάρος του φορέα. Ο Paganin και οι συνεργάτες του [18] απέδειξαν ότι η απόδοση της κυψελίδας με λεπτοκαταλυτικά ηλεκτρόδια δεν παρουσίασε αλλαγή, καθώς ο λόγος Pt/C μεταβαλλόταν από 10 έως 40% κ.β. με φορτίο λευκόχρυσου ίσο με  $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ . Η απόδοση της κυψελίδας μειώνονταν σημαντικά καθώς ο λόγος αυξήθηκε πάνω από 40%. Κατά τον Paganin αυτό υποδηλώνει μια αμελητέα μεταβολή στην ενεργή επιφάνεια του καταλύτη για λόγους ανάμεσα στο 10 και 40% ενώ, για μεγαλύτερες από αυτές τις τιμές μειώνεται σημαντικά. Τα ηλεκτρόδια των Qi και Kaufman [20] παρουσίασαν μεγαλύτερες αποδόσεις όταν ο λόγος Pt/C αυξανόταν από 20-40% με φορτίο λευκόχρυσου ίσο με  $0.2\text{ mg}/\text{cm}^2$ .

Ο Wang και οι συνεργάτες του [42] αναφέρουν τη χρήση του διφασικού φορέα άνθρακα σε καταλύτες. Τα λεπτά στρώματα που χρησιμοποίησαν καταλύονται με λευκόχρυσο υποστηριζόμενο σε άνθρακα Vulcan XC-72 με καταλυτική επιφάνεια ίση με  $254\text{ m}^2/\text{g}$  και μέγεθος σωματιδίων ίσο με 30 nm. Ο καταλύτης αναμίχθηκε σε λόγο 9:1 ενώ το φορτίο του λευκόχρυσου ήταν  $0.20\text{ mg}/\text{cm}^2$ . Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις της κυκλικής βολταμετρίας έδειξαν ότι οι διμεταλλικοί υποστηριζόμενοι καταλύτες έχουν μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια και αυξάνουν την απόδοση της κυψελίδας κατά 14%. Επιπλέον, απέδειξαν ότι η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στα  $200\text{ mA}/\text{cm}^2$  ευνοεί την αύξηση της κινητικής της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου.

Η ομάδα του Yoshitake [43] εναπόθεσε καταλύτη λευκόχρυσου πάνω σε μικροράβδους άνθρακα μεγάλης επιφάνειας προκειμένου να τα χρησιμοποιήσει ως καταλυτικά στρώματα σε κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Οι φορείς του καταλύτη παρασκευάστηκαν με διάσπαση του  $\text{CO}_2$  με ακτίνες laser. Ο λευκόχρυσος εναποτέθηκε με τη μέθοδο των κολλοειδών ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι με τη συγκεκριμένη μέθοδο επιτεύχθηκε φορτίο λευκοχρύσου 20-40% και μέγεθος σωματιδίων ίσο με 2 nm.

Ο Qi και οι συνεργάτες του [44] παρασκεύασαν υποστηριζόμενους καταλύτες με την εναπόθεση πλατίνας πάνω σε πρωτονιακά και ηλεκτρονιακά αγώγιμα πολυμερή. Οι συγκεκριμένοι φορείς αναπτύχθηκαν προκειμένου να ενισχυθούν οι ρόλοι τόσο της ηλεκτρονιακά αγώγιμης σκόνης του άνθρακα όσο και του Nafion σε ένα συμβατικό καταλυτικό στρώμα. Η ανάπτυξη των συγκεκριμένων στρωμάτων ελαχιστοποιεί την ανάγκη για τη χρήση του Nafion ή του εμποτισμού της μεμβράνης. Για την παρασκευή των ηλεκτροδίων ο καταλύτης, υποστηριζόμενος σε αγώγιμο



πολυμερές, αναμίχθηκε σε διάλυμα με PTFE 15% και εφαρμόστηκε σε στρώμα διάχυσης αερίου από φύλλο άνθρακα. Οι ερευνητές διατήρησαν μέγιστες πυκνότητες ρεύματος, ίσες με  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Παρά το γεγονός ότι ο συγκεκριμένος τύπος φορέα δεν ανταποκρίνεται στην παρούσα κατάσταση για τα ηλεκτρόδια των PEM, παρουσιάζει μελλοντικές δυνατότητες σε αυτόν τον τομέα με απαραίτητη προϋπόθεση τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας παρασκευής των σύνθετων αγωγίμων φορέων.

Για την κάθοδο της κυψελίδας καυσίμου, ο Seger με την ομάδα του [45] χρησιμοποίησαν ως φορέα το οξείδιο του πυριτίου δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο ένα σύνθετο ηλεκτρόδιο Pt/SiO<sub>2</sub>, το οποίο έδειξε ικανοποιητική απόδοση για την αντίδραση ηλεκτροαναγωγής του οξυγόνου. Γενικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η αλληλεπίδραση των ατόμων του μεταλλικού καταλύτη με τα άτομα του φορέα επηρεάζουν σημαντικά τη δομή του ηλεκτροδίου και κατά συνέπεια την απόδοση της κυψελίδας.

### **3.4 ΣΤΡΩΜΑ ΔΙΑΧΥΣΗΣ (*Gas Diffusion Layer, GDL*)**

Τα στρώματα διάχυσης έχουν πολλαπλό ρόλο στη διάταξη μεμβράνης/ηλεκτροδίων. Αρχικά, αποτελούν τους ηλεκτρονιακούς αγωγούς μεταξύ του συλλέκτη ρεύματος, των διπολικών δίσκων και του καταλυτικού στρώματος. Κατά συνέπεια, για την επίτευξη καλής ηλεκτρικής απόδοσης είναι επιθυμητή η χρήση ενός λεπτού στρώματος διάχυσης με υψηλή αγωγιμότητα. Επιπλέον, το στρώμα διάχυσης του αερίου παρασκευάζεται με τη μορφή πορώδους μέσου, έτσι ώστε να επιτρέπει τη ροή των αντιδρώντων και των προϊόντων στην κυψελίδα. Για τη βελτίωση της μεταφοράς μάζας μπορούν να παρασκευαστούν με μεγαλύτερο πορώδες, γεγονός όμως που θα αυξήσει σημαντικά την ηλεκτρική αντίσταση της κυψελίδας. Επιπλέον, το στρώμα διάχυσης του αερίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν υπόστρωμα για την εναπόθεση του καταλυτικού επιπέδου.

Μια άλλη σημαντική λειτουργία του στρώματος διάχυσης του αερίου στη διάταξη μεμβράνης-ηλεκτροδίου είναι η αποβολή του υγρού νερού από το εσωτερικό του ΜΕΑ. Αν το νερό συλλέγεται κοντά ή μέσα στο καταλυτικό στρώμα ένα πολύ μεγάλο μέρος του καταλύτη θα παραμείνει αχρησιμοποίητο. Συνήθως πάνω στο καταλυτικό στρώμα εφαρμόζεται Teflon (PTFE) με διάφορες μεθόδους προκειμένου να απομακρύνεται ευκολότερα το νερό. Παρόλα αυτά, το PTFE δεν είναι ηλεκτρικά αγωγίμο και μειώνει το πορώδες, επιβραδύνοντας με αυτόν τον τρόπο τη ροή των

αντιδρώντων. Η συνήθης περιεκτικότητα του διαλύματος Nafion που εφαρμόζεται στο στρώμα διάχυσης είναι 33%.

Ο Antolini και οι συνεργάτες του [46] μελέτησαν την επίδραση της επικάλυψης τόσο του στρώματος διάχυσης όσο και του καταλυτικού στρώματος με σκόνη άνθρακα διαφόρων τύπων και απέδειξαν ότι η καλύτερη απόδοση της κυψελίδας επιτυγχάνεται όταν το ηλεκτρόδιο επικαλύπτεται με σκόνη άνθρακα τύπου Shewingan.

Ο Paganin και οι συνεργάτες του [18] έδειξαν ότι η απόδοση των λεπτοκαταλυτικών ηλεκτροδίων αυξάνεται όταν αυξάνεται το πάχος του στρώματος διάχυσης. Η αύξηση του πάχους οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης δεδομένου ότι τα πολύ λεπτά στρώματα παρουσιάζουν αυξημένη ηλεκτρική επαφή ανάμεσα στο καταλυτικό στρώμα και στο δίσκο συλλογής ρεύματος. Επιπλέον, είναι δυνατόν τα λεπτότερα στρώματα διάχυσης του αερίου να μην παρουσιάζουν την απαραίτητη μηχανική αντοχή για να αντέχουν τη συμπίεση που υφίστανται από τους διπολικούς δίσκους.

Η ανάπτυξη των σύνθετων στρωμάτων διάχυσης θεωρείται ως μια μέθοδος βελτιστοποίησης της διάταξης μεμβράνης/ηλεκτροδίων. Ένα σύνθετο στρώμα διάχυσης συνήθως αποτελείται από ίνες άνθρακα ενισχυμένες με τεφλόν και ένα ενισχυτικό φύλλο με υπόστρωμα υδρόφοβων πόρων, το οποίο βρίσκεται ανάμεσα στο υπόστρωμα του άνθρακα και το καταλυτικό επίπεδο. Ο βασικός ρόλος του υδρόφοβου υποστρώματος είναι η βελτίωση του μηχανισμού μεταφοράς κατά μήκος της διεπιφάνειας του καταλυτικού στρώματος και του πορώδους φορέα [1].

Ο Lufrano και οι συνεργάτες του σε εργασία τους [47], παρουσιάζουν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση ηλεκτροδίων λεπτού στρώματος με την εισαγωγή ενός ενδιάμεσου υδρόφοβου στρώματος άνθρακα. Το συγκεκριμένο υπόστρωμα παρασκευάστηκε από άνθρακα και PTFE που ψεκάστηκε πάνω στο φορέα. Οι Qi και Kaufman [16] μελέτησαν ένα στρώμα διάχυσης στο οποίο ένα μικροπορώδες υπόστρωμα τοποθετήθηκε ανάμεσα στις ίνες άνθρακα και το στρώμα διάχυσης του αερίου προκειμένου να βελτιωθεί η διαχείριση του νερού.

Ο Kong και η ομάδα του [48] εξέτασαν την επίδραση της κατανομής του μεγέθους των πόρων στο στρώμα διάχυσης που αποτελούταν από ένα μίγμα ιλύος άνθρακα, ισοπροπυλικής αλκοόλης και ανθρακικού άλατος λιθίου που εφαρμόστηκε πάνω σε ίνες άνθρακα.

### 3.5 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Ο πλέον χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης για τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης είναι η μεμβράνη Nafion, ένα προϊόν της εταιρείας Du Pont. Η συγκεκριμένη μεμβράνη αποτελεί τη βάση ανάπτυξης των καταλυτικών στρωμάτων υψηλής ενεργότητας, του σχεδιασμού των στοιχείων της κυψελίδας και γενικότερα της ανάπτυξης του συστήματος. Καθώς όμως τα PEM εξελίσσονται προς την εμπορευματοποίησή τους γίνεται όλο και περισσότερο αντιληπτό πως η χρήση εναλλακτικών πολυμερικών υλικών μπορεί να αποφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς την απόδοση των συγκεκριμένων κυψελίδων καυσίμου.

Τα βασικά στοιχεία στα οποία επικεντρώνεται η έρευνα για τα PEM τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια είναι από τη μια, η βελτιστοποίηση της μεμβράνης Nafion σε ρόλο πολυμερικού ηλεκτρολύτη στα PEM και από την άλλη, η διαμόρφωση νέων πολυμερικών υλικών και η σύγκρισή τους με το Nafion. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει εκτεταμένη αναφορά στη δομή και στις ιδιότητες τόσο του Nafion [49-51] όσο και άλλων πολυμερικών υλικών [52-55] με το μεγαλύτερο όγκο να επικεντρώνεται είτε στη δομή είτε στις ιδιότητές τους, χωρίς όμως να υπάρχουν συνδυαστικές αναφορές.

Οι βασικές απαιτήσεις που πρέπει να ικανοποιεί μια πολυμερική μεμβράνη ώστε να θεωρείται ικανοποιητικός ηλεκτρολύτης για τις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM είναι η πολύ καλή πρωτονιακή αγωγιμότητα, η χαμηλή διαπερατότητα σε αντιδρώντα, η χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, η χημική της σταθερότητα και οι καλές μηχανικές της ιδιότητες. Επιπλέον, είναι σημαντικές και άλλες ιδιότητες όπως η διαπερατότητα του νερού μέσα από τον ηλεκτρολύτη, που πραγματοποιείται είτε με διάχυση είτε με ηλεκτροόσμωση [56] αλλά και ο τρόπος διασύνδεσης μεμβράνης-ηλεκτροδίου που έχει σημαντική επίδραση στην απόδοση της κυψελίδας.

Για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες υπάρχει περιορισμένη ανησυχία ως προς την ηλεκτρονιακή τους αγωγιμότητα αφού εξ' ορισμού στα συγκεκριμένα υλικά η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα είναι αμελητέα. Το σημαντικότερο κομμάτι που επηρεάζει σημαντικά την απόδοση των κυψελίδων είναι η μέθοδος παρασκευής της διασύνδεσης μεμβράνης-ηλεκτροδίων στην οποία γίνεται εκτενής αναφορά στη συνέχεια του κεφαλαίου.

Εξετάζοντας το ρόλο της χημικής σύνθεσης και της δομής στις ιδιότητες μιας κυψελίδας καυσίμου είναι σκόπιμο να θεωρηθεί ότι ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης αποτελείται από δυο φάσεις σε μικροσκοπική κλίμακα. Η μια αφορά στο πεδίο της

δομής (πολυμερές) και η άλλη στο λειτουργικό πεδίο (νερό). Η συγκεκριμένη υπόθεση είναι αρκετά ικανοποιητική για τους τυπικούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες που βρίσκονται κάτω από τις πρακτικές συνθήκες λειτουργίας μιας κυψελίδας, παρά το γεγονός ότι φαινομενικά δεν λαμβάνει υπόψη μηχανισμούς μεταφοράς, όπως για παράδειγμα τη διάχυση των χημικών στοιχείων που λαμβάνουν μέρος στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια. Με βάση αυτή τη γενική υπόθεση, υπάρχουν κάποιες ιδιότητες που μπορούν να αποδοθούν σε κάποιο ειδικό τμήμα. Για παράδειγμα, οι χημικές και μηχανικές ιδιότητες του υμένα της μεμβράνης μπορούν να αποδοθούν στο βασικό τμήμα του πολυμερούς, ενώ οι ιδιότητες μεταφοράς μπορούν να αποδοθούν στο τμήμα που κυρίαρχο είναι το νερό. Τα τμήματα όμως αυτά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και κατά συνέπεια δεν είναι εντελώς ανεξάρτητα. Οι ιδιότητες μεταφοράς καθώς και οι δομικές ιδιότητες των πολυμερών κατηγοριοποιούνται όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1. Οι ρυθμιστικές παράμετροι που αναφέρονται στον πίνακα αφορούν στις ιδιότητες εκείνες που μπορούν να διαμορφωθούν ή να ελεγχθούν κατά τη σύνθεση των υλικών.

**Πίνακας 3.1:** Ιδιότητες μεταφοράς και πρωταρχικοί ρυθμιστικοί παράγοντες για τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

<b>Παράμετροι μεταφοράς</b>	<b>Ρυθμιστικές παράμετροι</b>	<b>Παράμετροι Δομής</b>
Πρωτονιακή αγωγιμότητα	Χαρακτηριστικά κορμού	Μέγεθος τμήματος νερού, σχήμα και διεπιφάνεια
Ιδιότητες μεταφοράς νερού	Χαρακτηριστικά ομάδων οξέος	Αποστάσεις μεταξύ των ιόντων
Διαπερατότητα αντιδρώντων	Ικανότητα ιοντικής ανταλλαγής	Εκρόφηση νερού

Τα χαρακτηριστικά του κορμού του πολυμερούς, προσφέρουν ίσως το μεγαλύτερο αριθμό ελεγχόμενων μεταβλητών εξαιτίας των απεριόριστων επιλογών που υπάρχουν για τη σύνθεση των πολυμερών. Για τα μονομερή, χαρακτηριστικά μεγάλης σημασίας αποτελούν το μέγεθος, η ακαμψία, η υδροφοβικότητα, η απόσπαση των ηλεκτρονίων και τα φαινόμενα που επηρεάζουν την ισχύ των οξέων και εξαρτώνται από το μέγεθος και το μήκος της αλυσίδας. Άλλα χαρακτηριστικά που μπορούν να επηρεάσουν τη δομή του πλέγματος, τις μηχανικές ιδιότητες και την εκρόφηση του νερού είναι τα χαρακτηριστικά που οφείλονται στον πολυμερισμό όπως το μοριακό βάρος, η πολυδιασπορά, η διασύνδεση και η τυχαία διάταξη του συμπολυμερούς.

Οι ομάδες οξέος που υπάρχουν στα πολυμερή αποτελούν μια άλλη ομάδα διαμορφούμενων συστατικών. Οι περισσότεροι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες περιέχουν

ομάδες οξέος που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς με τον κορμό του πολυμερούς, είτε σε μια πλευρά της αλυσίδας, είτε κατευθείαν με τη δημιουργία χημικού δεσμού [57]. Τα βασικά χαρακτηριστικά των ομάδων του οξέος αναφέρονται στη μέθοδο διασύνδεσης του κορμού του πολυμερούς με την αλυσίδα του οξέος, που επιδρά εξίσου στο τμήμα του οξέος και στο χημικό της περιβάλλον. Στην περίπτωση των πλευρικών αλυσίδων χαρακτηριστικά όπως το μήκος της αλυσίδας, η ευκαμψία της και η υδρόφοβη φύση της έχουν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο. Οι διαφορές ανάμεσα στις όξινες ομάδες και στα χημικά χαρακτηριστικά του κορμού προσδιορίζουν τη φάση διαχωρισμού η οποία περιορίζεται από την ευκαμψία των συστατικών, το μέγεθος, το μήκος και τις ειδικές αλληλεπιδράσεις με το πολυμερές.

Η χημική δομή του πολυμερούς παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της μορφολογίας της μεμβράνης, όμως μπορεί να επηρεάζεται εξίσου από την «ιστορία» ή αλλιώς την κατεργασία που υφίσταται η εκάστοτε θεωρούμενη μεμβράνη. Με τον όρο διαφορετική κατεργασία ή «ιστορία» μιας μεμβράνης εννοούνται οι διαφορετικές μέθοδοι παρασκευής της και προεπεξεργασίας της, καθώς και οι επιδράσεις που δέχεται λόγω των συνθηκών λειτουργίας της κυψελίδας.

Στον Πίνακα 3.1 εκτός από τις ρυθμιστικές παραμέτρους αναφέρονται και οι παράμετροι που αφορούν στο τμήμα που κυρίαρχο είναι το νερό, όπως το μέγεθος και το σχήμα του, οι αποστάσεις μεταξύ των ιόντων και η συνολική ποσότητα εκροφούμενου νερού. Τα δομικά χαρακτηριστικά, που καθορίζουν τη συμπεριφορά του νερού στο εσωτερικό της μεμβράνης, είναι το μέγεθος του τμήματος του νερού, το σχήμα και η φύση της διεπιφάνειας του τομέα. Το μέγεθος του τομέα του νερού μπορεί να οριστεί σαν η μέση απόσταση ανάμεσα σε ένα μόριο νερού και στο κοντινότερο τμήμα του πολυμερούς. Όσο μεγαλύτερα είναι τα τμήματα νερού, τόσο μικρότερη είναι η αλληλεπίδραση του με το πολυμερές και το νερό συμπεριφέρεται περισσότερο σαν το κύριο σώμα. Το σχήμα καθορίζει την αρχιτεκτονική του τμήματος του νερού, για παράδειγμα τον τρόπο διασύνδεσης των κολλοειδών, και το εύρος της δομής τους. Η φύση της διεπιφάνειας του τμήματος του νερού είναι ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας αφού τα μόρια του νερού συμπεριφέρονται διαφορετικά, ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται. Για παράδειγμα, το νερό όταν βρίσκεται κοντά σε θεϊκές ομάδες συμπεριφέρεται εντελώς διαφορετικά απ' ό,τι όταν βρίσκεται κοντά στον υδροφοβικό κορμό.

Οι αποστάσεις μεταξύ των ιόντων αποτελούν ένα συνδυαστικό παράγοντα που επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του τομέα του νερού και κυρίως την πρωτονιακή

αγωγιμότητα της μεμβράνης. Τα ενεργειακά ισοζύγια που σχετίζονται με την μεταφορά των πρωτονίων εξαρτώνται από την απόσταση μεταξύ των πλευρών των ανιόντων. Κατά συνέπεια, όσο μεγαλύτερη είναι η πλευρική απόσταση τόσο μεγαλύτερες είναι οι ωμικές απώλειες που σχετίζονται με τη μεταφορά των πρωτονίων [58]. Αξίζει να σημειωθεί ότι, στα συστήματα, στα οποία είναι μεγαλύτερες οι αποστάσεις μεταξύ των ιόντων, οι ωμικές απώλειες αντισταθμίζονται με τη χρήση περισσότερων παράλληλων καναλιών. Τα κανάλια αυτά αποτελούν ένα σημαντικό γεωμετρικό παράγοντα, ανεξάρτητο από τα χαρακτηριστικά του τμήματος της μεμβράνης, που καλύπτεται με νερό αλλά και που έχει σημαντική επίδραση στην εκρόφιση του. Η συνολική ποσότητα του νερού που εκροφάται έχει άμεση σχέση με το σχήμα και το μέγεθος του τμήματος της μεμβράνης που καλύπτεται από αυτό, ενώ επιπλέον ενσωματώνεται στον αριθμό των καναλιών μεταφοράς. Με τον ίδιο τρόπο η στροβιλότητα επηρεάζει ταυτόχρονα τις ιδιότητες μεταφοράς και τη μηχανική σταθερότητα της μεμβράνης. Οι ιδιότητες μεταφοράς επηρεάζονται από τη στροβιλότητα αφού η τελευταία καθορίζει τη δομική φάση και περιγράφει το μήκος των καναλιών μέσα από τα οποία πραγματοποιείται η μεταφορά των ιόντων. Εξαιτίας αυτού του παράγοντα, οι περισσότεροι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται σε πρακτικές εφαρμογές παρουσιάζουν το φαινόμενο του συμπολυμερισμού σε συνδυασμό με τις υγρές φάσεις και κατά συνέπεια οι μηχανικές τους ιδιότητες αλλά και οι ιδιότητες αγωγιμότητάς τους είναι επαρκείς. Αξίζει στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι, ο ρόλος του ηλεκτρολύτη στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης είναι ιδιαίτερα σύνθετος και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Κατά συνέπεια, είναι δύσκολο να μεταβληθεί μια παράμετρος χωρίς να επηρεαστούν και οι άλλες.

Το βασικό ζητούμενο από τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες είναι η πρωτονιακή αγωγιμότητα η οποία είναι και το πρώτο πράγμα που καθορίζει αν μια μεμβράνη είναι κατάλληλη για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου. Σε όλες τις κυψελίδες καυσίμου οι ωμικές απώλειες είναι ανάλογες ως προς την ιοντική αντίσταση που παρουσιάζει η μεμβράνη, ενώ η υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα θεωρείται απαραίτητη για την επίτευξη της επιθυμητής απόδοσης ειδικά για υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Στα συγκεκριμένα συστήματα, η πρωτονιακή αγωγιμότητα εξαρτάται άμεσα από το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης. Ο συνηθέστερος τρόπος μέτρησης της πρωτονιακής αγωγιμότητας είναι η φασματογραφία ηλεκτροχημικής εμπέδησης αλλά μπορεί επίσης να μελετηθεί με μεθόδους διακοπής του ρεύματος ή απλές μετρήσεις αντίστασης.



Οι βασικές παράμετροι μεταφοράς νερού που επηρεάζουν την απόδοση της κυψελίδας είναι ο συντελεστής διάχυσης ( $D_{H_2O}$ ) και ο συντελεστής ηλεκτροδόσμωσης ( $E_D$ ) [56]. Ο συντελεστής διάχυσης του νερού αποτελεί ένα μέτρο για τον αριθμό μορίων του νερού, που μεταφέρονται μέσα από τη μεμβράνη, ανά πρωτόνιο. Οι ιδιότητες αυτών των υλικών είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τη διαχείριση του νερού τόσο σε γενικό όσο και σε τοπικό επίπεδο. Σε τοπικό επίπεδο επηρεάζουν την υγρασία του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων βελτιώνοντας την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, την κινητική των ηλεκτροδίων και/ή τη μεταφορά μάζας. Σε γενικότερο επίπεδο, επηρεάζουν τους ρυθμούς ροής των αερίων, τις πιέσεις λειτουργίας και τις απαιτήσεις για υγρασία και ψύξη. Οι συντελεστές ηλεκτροδόσμωσης δεν είναι τόσο εύκολο να μετρηθούν αλλά προσδιορίζονται με τη βοήθεια διαφόρων τεχνικών όπως για παράδειγμα, με τη μέτρηση της ενεργότητας του νερού, την ηλεκτροχημική μικροσκοπία σάρωσης και τη διάχυση ραδιοϊχθων.

Η διαπερατότητα (crossover) των αντιδρώντων αποτελεί μια ακόμα ιδιότητα μεταφοράς ιδιαίτερα σημαντική για τα εν λόγω συστήματα. Ενώ η διαπερατότητα του υδρογόνου και του οξυγόνου στα πολυμερή υλικά είναι αρκετά χαμηλή, παραμένει σημαντική παράμετρος ειδικά όταν η συζήτηση αφορά στις πολύ λεπτές μεμβράνες. Η διαπερατότητα των αερίων σε συνδυασμό με τις μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης και τις διεργασίες στις οποίες αυτή συμμετέχει, οριοθετεί το ελάχιστο πάχος που πρέπει να έχει η μεμβράνη στις πρακτικές εφαρμογές. Μεγάλη διαπερατότητα αερίων, οδηγεί σε χαμηλό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και κατά συνέπεια, σε μικρότερο χρόνο ζωής της μεμβράνης. Οι λεπτές μεμβράνες μπορούν να θεωρηθούν ως οι πιο κατάλληλες για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου εφόσον ελαχιστοποιούν τις ωμικές απώλειες, βελτιώνουν την ενυδάτωση με τη διαδικασία της αντίστροφης διάχυσης και έχουν μικρότερο κόστος. Στις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αλκοόλη η διαπερατότητα της αλκοόλης αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα αφού είναι μεγαλύτερη από τη διαπερατότητα των αντιδρώντων αερίων (οξυγόνου, υδρογόνου) και κατά συνέπεια, οδηγεί σε σημαντικές απώλειες επιδρώντας στην κινητική της καθόδου και στη συνολική απόδοση της κυψελίδας. Επειδή το Nafion παρουσιάζεται ιδιαίτερα διαπερατό, τόσο σε μεθανόλη όσο και σε αιθανόλη, η ανάπτυξη νέων πολυμερών υλικών που θα είναι λιγότερο διαπερατά στις υγρές αλκοόλες και θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ηλεκτρολύτες στις κυψελίδες καυσίμου αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση των συγκεκριμένων κυψελίδων. Παρά το γεγονός πως ο

ηλεκτρολύτης σε μια κυψελίδα καυσίμου πρέπει να είναι όσο το δυνατόν λιγότερο διαπερατός, τα ηλεκτρόδια πρέπει να έχουν υψηλή διαπερατότητα προκειμένου να αποφεύγονται οι περιορισμοί λόγω της μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανόν, απαιτούνται διαφορετικά πολυμερή υλικά για το καταλυτικό στρώμα των ηλεκτροδίων και τον ηλεκτρολύτη σε μια κυψελίδα τύπου PEM. Η διαπερατότητα των συγκεκριμένων υλικών μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας μελέτες μικροηλεκτροδίων, κελιά διαπερατότητας και μετρήσεις της διαπερατότητας σε κυψελίδες καυσίμου.

Δύο ακόμη βασικά χαρακτηριστικά που εξετάζονται ως προς την καταλληλότητα ενός πολυμερικού ηλεκτρολύτη είναι η χημική του σταθερότητα και οι μηχανικές του ιδιότητες, που επηρεάζονται άμεσα από τη χημεία και τη δομή του πολυμερούς. Παρά το γεγονός ότι η χημική και δομική σταθερότητα του ηλεκτρολύτη περιορίζει την επιλογή εναλλακτικών πολυμερών, τα συστήματα που έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι τα πολυφθοριούχα και τα αρωματικά πολυμερή, τα οποία έχουν επιλεγεί ακριβώς εξαιτίας της καλής χημικής τους σταθερότητας και έχουν παρασκευαστεί με επίπεδα θείου παρουσιάζοντας εξίσου καλές μηχανικές ιδιότητες κάτω από τις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας.

Από τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης είναι η μεμβράνη Nafion της εταιρείας Du Pont στην οποία γίνεται λεπτομερής αναφορά στη συνέχεια του κεφαλαίου.

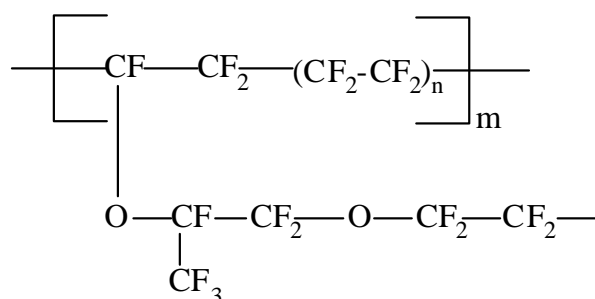
### **3.6. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΦΥΣΗ ΤΟΥ NAFION**

#### **3.6.1 Ιδιότητες**

Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων αποτελεί την «καρδιά» των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης και αυτός είναι ο βασικός λόγος που έχει προσελκύσει έντονα το ερευνητικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες. Ο ρόλος της είναι διττός, δεδομένου ότι από τη μια λειτουργεί ως ηλεκτρολύτης άγοντας πρωτόνια από την άνοδο στην κάθοδο, ενώ από την άλλη, λειτουργεί ως διαχωριστής των αντιδρώντων αερίων. Η ιδέα για τη χρήση μεμβράνης σε ρόλο στερεού ηλεκτρολύτη, ανήκει στον Grubbi που την εισήγαγε το 1959 ενώ εκτεταμένη έρευνα διεξήχθη από την General Electric (GE) και άλλες εταιρείες στις αρχές της δεκαετίας του 1960 [58]. Στη δεκαετία του 1960, παρασκευάστηκε για πρώτη φορά η πολυφθοριούχα μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων Nafion από την εταιρεία Du Pont που γρήγορα καθιερώθηκε ως η μεμβράνη των κυψελίδων καυσίμου. Το Nafion αποτελείται στο



εσωτερικό του από έναν υδρόφοβο κορμό (-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-) με υδρόφιλες ομάδες (-SO<sub>3</sub>H<sup>+</sup>) που επιτρέπουν τη ρόφηση του νερού και του αποδίδουν ικανοποιητική πρωτονιακή αγωγιμότητα [59]. Η χημική δομή του Nafion παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5 ενώ οι ιδιότητές του παρατίθενται στον πίνακα 3.2.



Σχήμα 3.5: Χημική Δομή της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων Nafion.

Πίνακας 3.2: Ιδιότητες Μεμβράνης Nafion

<i>Πάχος και Βάρος<sup>1</sup></i>		
<i>Τύπος Μεμβράνης</i>	<i>Τυπικό Πάχος (μm)</i>	<i>Βάρος Βάσης (g/cm<sup>2</sup>)</i>
NE-112	51	100
NE-135	89	190
N-115	127	250
N-117	183	360
<i>Φυσικές Ιδιότητες</i>		
<i>Ιδιότητες<sup>2</sup></i>	<i>Τυπική Τιμή</i>	<i>Μέθοδος Δοκιμής</i>
<i>Συντελεστής Τάσης (MPa)</i>		
50 RH, 23°C	249	ASTM D 882
Βύθιση σε νερό, 23° C	114	ASTM D 882
Βύθιση σε νερό, 100° C	64	ASTM D 882
<i>Μέγιστη Δύναμη Τάσης (MPa)</i>		
50 RH, 23°C	249	ASTM D 882
Βύθιση σε νερό, 23° C	34 στη MD, 26 στη TD	ASTM D 882
Βύθιση σε νερό, 100° C	25 στη MD, 24 στη TD	ASTM D 882
Ειδικό Βάρος (N/m <sup>3</sup> )	1,98	
Αγωγιμότητα (S/cm)	0,083	<sup>3</sup>
Χωρητικότητα Οξέος	0,89	<sup>4</sup>
% Ποσότητα νερού στη μεμβράνη <sup>5</sup>	5	ASTM D 570
% Ποσότητα νερού που εκροφάται <sup>6</sup>	38	ASTM D 570
<i>% Γραμμική διόγκωση του πάχους<sup>7</sup></i>		
50% RH, βύθιση σε νερό 23° C	10	ASTM D 75
<b>50%RH, βύθιση σε νερό 100° C</b>	<b>15</b>	<b>ASTM D 75</b>

<sup>1</sup> Οι μετρήσεις αναφέρονται σε μεμβράνες που βρίσκονται σε θερμοκρασία 23° C και έχουν σχετική υγρασία (RH) 50%..

<sup>2</sup>MD- διεύθυνση μηχανισμού, TD-αντίστροφη διεύθυνση. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για συνθήκες μεμβράνης: θερμοκρασία-23°C, 50 %RH.

<sup>3</sup>Μετρήσεις αγωγιμότητας από τους Zawodzinski et al [46].Η μεμβράνη διατηρείται βυθισμένη σε νερό στους 100°C για 1h.

<sup>4</sup>Μια βασική διαδικασία για τη μέτρηση του ισοδύναμου του θεϊκού οξέος στο πολυμερές και χρησιμοποιεί τη μέτρηση για τον υπολογισμό της χωρητικότητας του οξέος ή το ισοδύναμο βάρος της μεμβράνης.

<sup>5</sup>% περιεχόμενο νερό στη μεμβράνη στους 23°C, 50%RH, βύθιση σε νερό στους 23°C, συγκρινόμενο με τη ξηρή μεμβράνη

<sup>6</sup> Η ποσότητα του νερού εκροφάται από ξηρή μεμβράνη που υφίσταται βύθιση σε νερό στους 100°C για 1h.

<sup>7</sup>Μέσες τιμές για MD και TD. Η διόγκωση για MD είναι ελαφρώς μικρότερη από την αντίστοιχη TD.

Στα βασικά πλεονεκτήματα του Nafion, συγκαταλέγονται η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η υψηλή μηχανική, θερμική και χημική σταθερότητα, τα οποία το καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές όπως είναι: α) οι κυψελίδες καυσίμου [60], και β) η ηλεκτρόλυση του νερού [61,62]

Για την επίτευξη μεγαλύτερης απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου PEM πρέπει ο ηλεκτρολύτης να συγκεντρώνει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα προκειμένου να αποδίδονται μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος με ελάχιστες απώλειες αντίστασης και μηδενική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.
- Ανάλογη μηχανική αντοχή και σταθερότητα
- Χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα στις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας
- Ελεγχόμενη υγρασία στη συστοιχία.

Τα βασικά μειονεκτήματα του Nafion μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα:

- Το υψηλό κόστος της μεμβράνης
- Την έλλειψη ασφάλειας κατά την παρασκευή αλλά και τη χρήση της
- Τις απαιτήσεις για μηχανισμούς υποστήριξης και τους σχετικούς περιορισμούς στη θερμοκρασία λειτουργίας.

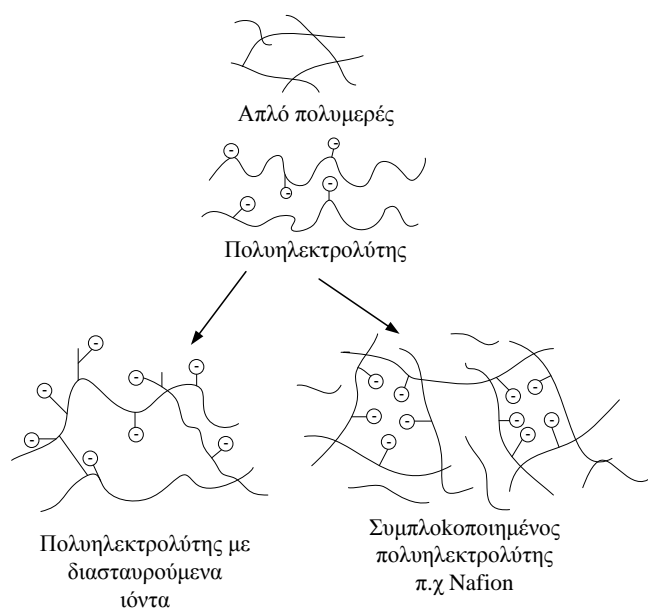
Ένα από τα βασικά μειονεκτήματα του Nafion αποτελεί η υποβάθμιση των ιδιοτήτων του σε μέσες θερμοκρασίες. Οι Rikukawa και Sanui [63], αναφέρουν ότι η αγωγιμότητα στους 80°C μπορεί να μειωθεί περισσότερο και από 10 φορές σε σχέση με τους 60°C. Επιπλέον, τα φαινόμενα που σχετίζονται με την αφύγρυνση της μεμβράνης, τη μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας, τη μειωμένη ικανότητα δέσμευσης του νερού, καθώς και τη μείωση της μηχανικής αντοχής εξαιτίας του μαλακώματος του πολυμερικού κορμού και οι παρασιτικές απώλειες, εξαιτίας της υψηλής διαπερατότητας του καυσίμου μέσα από τη μεμβράνη, είναι φαινόμενα που παρατηρούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80°C.

### **3.6.2 Μοντέλα για τη Δομή του Nafion**

Για τον καλύτερο σχεδιασμό και τη μείωση του κόστους των μεμβρανών πρωτονιακής αγωγιμότητας για τις κυψελίδες καυσίμου, είναι ιδιαίτερα σημαντική η κατανόηση της δομής του Nafion και ο συσχετισμός των διαφόρων δομικών ιδιοτήτων του. Η βασική προσπάθεια που γίνεται τα τελευταία χρόνια είναι να

ξεπεραστεί το όριο θερμοκρασίας λειτουργίας των 100°C στα PEM, απαραίτητη προϋπόθεση για το οποίο, αποτελεί η βελτίωση του Nafion ή η εύρεση εναλλακτικών μεμβρανών. Στην πραγματικότητα, η μεταφορά των πρωτονίων και η ρόφηση των διαλυμένων μορίων στα PEM καθορίζεται από τη μικροδομή της μεμβράνης. Παρά το γεγονός ότι η ακριβής μικροδομή του Nafion δεν είναι γνωστή, έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα που προσπαθούν να περιγράψουν τη νανοδομή του και η ανάπτυξη των οποίων έχει ξεκινήσει από τη δεκαετία του 1970. Στη συνέχεια, παρατίθεται μια σύντομη ανασκόπηση των διαφόρων μοντέλων που έχουν προταθεί για την ιονομερή δομή της μεμβράνης Nafion.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1960 η άποψη της ύπαρξης ιοντικών συμπλόκων στα οργανικά πολυμερή αναφερόταν σε αρκετές μελέτες. Με τον όρο «ιοντικά σύμπλοκα» εννοείται το άθροισμα των ιόντων που υπάρχουν συγκεντρωμένα σε ένα ιονομερές. Οι πολυφθωρικές μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων ταξινομούνται στην κατηγορία των ιονομερών και διαφέρουν από τις συμβατικές μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων στο ότι δεν είναι πολυηλεκτρολύτες με διασταυρούμενα άτομα στο πολυμερές, αλλά θερμοελαστικά πολυμερή με ομάδες οξέων που εξουδετερώνονται ολικά ή μερικά σχηματίζοντας άλατα. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται μια απλή δομή ενός πολυηλεκτρολύτη με διασταυρωμένα άτομα στο πολυμερές καθώς και η δομή ενός συμπλοκοποιημένου πολυηλεκτρολύτη όπως για παράδειγμα είναι το Nafion.



**Σχήμα 3.6:** Απλοποιημένη αναπαράσταση πολυηλεκτρολύτη με διασταυρωμένα άτομα στο πολυμερές και με σύμπλοκα ιόντων σε πλευρική ανιονική αλυσίδα.

Το 1970, ο Eisenberg [64] ανέπτυξε μια θεωρία για τη δομή του ιονομερούς που περιλάμβανε το σχηματισμό ιοντικών πλεγμάτων σε οργανικά πολυμερή. Στη συγκεκριμένη θεωρία λαμβάνεται υπόψη ο συσχετισμός των ιόντων και διατυπώνονται δύο είδη ιοντικών συμπλόκων: α) τα μικρά σύμπλοκα που περιέχουν λίγα ιοντικά ζεύγη και που αποτελούνται από σωματίδια διαφορετικού φορτίου και β) τα μεγαλύτερα σύμπλοκα που αποτελούνται από ένα μη ιοντικό κορμό και από αρκετά ιοντικά ζεύγη. Η μικροδομή του ιονομερούς σε ένα οργανικό πολυμερές μπορεί να περιγραφεί σαν μια διαχωριστική νανοφάση συστήματος στην οποία ένα πλέγμα με χαμηλό ιοντικό περιεχόμενο είναι εσωτερικά διασκορπισμένο σε περιοχές με πλούσιο ιοντικό φορτίο.

Ο σχηματισμός της ιοντικής περιοχής ή του συμπλόκου, θεωρείται ως η βασική αιτία της ασυμβατότητας μεταξύ των ιοντικών ομάδων και του οργανικού πλέγματος, που παρουσιάζει χαμηλή διηλεκτρική σταθερά. Τόσο οι αποστάσεις των συμπλόκων όσο και το μέγεθός τους καθορίζονται από το έργο που καταναλώνεται για το σπάσιμο των πολυμερικών αλυσίδων, την απαιτούμενη ηλεκτροστατική ενέργεια για το σχηματισμό των συμπλόκων και τα όρια της θερμοκρασίας, στα οποία οι ελαστικές και ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται βρίσκονται σε ισορροπία.

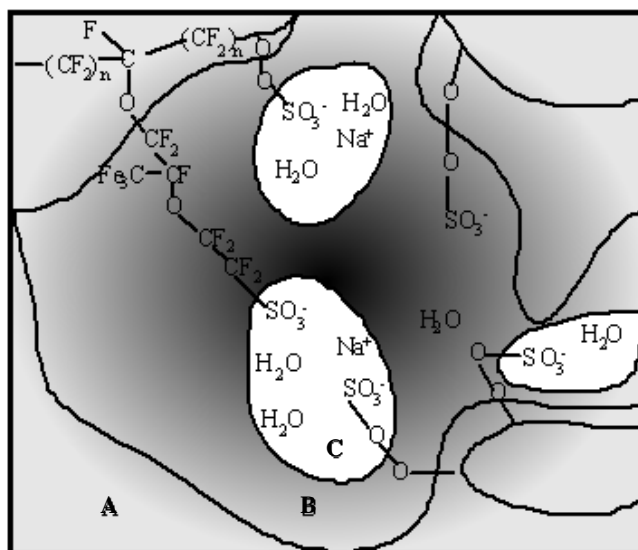
Ο σχηματισμός των συμπλόκων δεν είναι εφικτός όταν οι ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στα αντίθετα φορτισμένα σωματίδια είναι μικρότερες από τις ελαστικές δυνάμεις που τα αποτρέπουν να πλησιάσουν μεταξύ τους.

Το 1977 ο Gierke, πρότεινε ένα φαινομενολογικό μοντέλο δικτύου συμπλόκων. Το συγκεκριμένο μοντέλο υιοθέτησε την ιδέα των συμπλόκων με την προσθήκη ότι τόσο τα ιόντα όσο και οι προσροφημένες διαλυμένες ουσίες βρίσκονται μέσα στα συμπλέγματα.

Στο συγκεκριμένο μοντέλο οι περιοχές της διαχωριστικής φάσης θεωρούνται ως σφαιρικές αντιστρεπτές δομές που συνδέονται μεταξύ τους με μικρά, φυσικά σχηματιζόμενα κανάλια. Αν τα σύμπλοκα είναι πράγματι σφαιρικά το μέγεθος τους μπορεί να προσεγγιστεί με απλούς υπολογισμούς χρησιμοποιώντας τα δεδομένα προσρόφησης στο διογκωμένο πολυμερές.

Το 1981 οι Yeager και Steck [66] παρουσίασαν ένα μοντέλο δομής με τρεις περιοχές, το οποίο συμπεριλάμβανε το συσχετισμό των αποτελεσμάτων φασματογραφίας και της ιοντικής διάχυσης. Η σχηματική αναπαράσταση του

συγκεκριμένου μοντέλου παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7 με τις τρεις φάσεις να διακρίνονται καθαρά.



**Σχήμα 3.7** Μοντέλο τριφασικής δομής για το Nafion. A.φθωροάνθρακας, B. διεπιφανειακή ζώνη, C. Ιοντικά σύμπλοκα [66].

Η περιοχή A αποτελείται από τον υδρόφοβο κορμό φθωροάνθρακα, μέρος του οποίου είναι σε κρυσταλλική μορφή. Η περιοχή B είναι μια διεπιφανειακή ζώνη που περιλαμβάνει ανοικτές πλευρικές αλυσίδες, μια μικρή ποσότητα νερού, μερικές πλευρικές θειϊκές ομάδες που δεν ενσωματώνονται σε κανένα σύμπλοκο και μια σημαντική αναλογία αντίθετων ιόντων. Η περιοχή C είναι η υδρόφιλη περιοχή στην οποία σχηματίζονται τα ιοντικά σύμπλοκα στα οποία συνυπάρχουν οι θειϊκές ομάδες ανταλλαγής, τα αντίθετα ιόντα και το προσροφημένο νερό.

Το 1982 οι Hsu και Gierke [65] πρότειναν μια σχεδόν ελαστική θεωρία για τη δημιουργία ιοντικών συμπλόκων που μπορεί ικανοποιητικά να περιγράψει την απόκλιση της διαμέτρου των συμπλόκων, όπως αυτή προκύπτει πειραματικά, με βάση το σχηματισμό κατιόντων της μεμβράνης, το ισοδύναμο βάρος της και το περιεχόμενο νερό που υπάρχει σε αυτήν. Επιπλέον, απέδειξαν ότι τα μικρά κανάλια που συνδέουν τα γειτονικά συμπλέγματα είναι θερμοδυναμικά σταθερά.

### 3.7 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ

Για τη μελέτη των πολυμερικών μεμβρανών ως ηλεκτρολύτες σε κυψελίδες καυσίμου ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει τόσο η ρόφηση των μορίων του νερού και οι αλληλεπιδράσεις τους με τη μεμβράνη, όσο και ο συσχετισμός τους με τις ιδιότητες μεταφοράς των πρωτονίων.

Στην ξηρή τους κατάσταση οι μεμβράνες παρουσιάζουν πολύ μικρό πορώδες και τα αντίθετα ιόντα συνδέονται με τα γειτονικά ζεύγη ιόντων με ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Καθώς η μεμβράνη απορροφάει νερό, διογκώνεται και τα μόρια του νερού διαπερνούν τις πορώδεις περιοχές που υπάρχουν σε αυτήν.

Όταν η μεμβράνη βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας το χημικό δυναμικό των διαλυμένων ουσιών μέσα στη μεμβράνη  $\mu_{iM}$  μπορεί να είναι ίσο με το χημικό δυναμικό των διαλυμένων ουσιών στο εξωτερικό της μεμβράνης  $\mu_{iL}$ :

$$\mu_{iM} = \mu_{iL} \quad [3.1]$$

Απουσία αλληλεπιδράσεων ή εξωτερικών δυνάμεων ισχύει:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P \bar{V}_i dP + RT \ln a_i \quad [3.2]$$

όπου με  $P^\circ$  συμβολίζεται η πίεση αναφοράς και με  $V_i$  ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της διαλυμένης ουσίας  $i$ .

Ο συνδυασμός των εξισώσεων [3.1] και [3.2] δίνει:

$$\mu_i^\circ(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^{P^M} \bar{V}_{iM} dP + RT \ln a_{iM} = \mu_i^\circ(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^{P^L} \bar{V}_{iL} dP + RT \ln a_{iL} \quad [3.3]$$

όπου  $V_{iM}$  και  $V_{iL}$  είναι οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι των διαλυμένων ειδών που βρίσκονται στη μεμβράνη και των εξωτερικών υγρών φάσεων αντίστοιχα. Θεωρώντας ότι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του εσωτερικού διαλύματος είναι ο ίδιος με τον αντίστοιχο της κύριας μάζας ισχύει:

$$\int_{P^L}^{P^M} \bar{V}_{iM} dP = -RT \ln \frac{a_{iM}}{a_{iL}} \quad [3.4]$$

Επιπλέον, κάνοντας την υπόθεση ότι το  $V_i$  είναι ανεξάρτητο από την πίεση,

$$\bar{V}_i \Pi = -RT \ln \frac{a_{iM}}{a_{iL}} \quad [3.5]$$

όπου  $\Pi = P_M - P_L$  είναι ο συντελεστής διόγκωσης της μεμβράνης. Στην περίπτωση πλήρους ρόφησης ενός συστατικού στη μεμβράνη ισχύει ότι  $a_{iL} = 1$  και η εξίσωση [3.5] γίνεται:

$$\bar{V}_i \Pi = -RT \ln a_{iM} \quad [3.6]$$

Η διαφορά ενεργότητας της διαλυμένης ουσίας στο εσωτερικό ( $a_{iM}$ ) και στο εξωτερικό ( $a_{iL}=1$ ) της μεμβράνης έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της εσωτερικής πίεσης της μεμβράνης και προκαλεί την αλλοίωση του δικτύου της πολυμερικής αλυσίδας. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του υγρού που προσροφάται, μπορεί στην πραγματικότητα να είναι διαφορετικός από τον αντίστοιχο όγκο στο εξωτερικό και επιπλέον να μην είναι ομοιόμορφα κατανεμημένος στη μεμβράνη, γεγονός που οφείλεται στο ότι τα προσροφημένα υγρά μόρια αλληλεπιδρούν με τη μεμβράνη. Είναι δηλαδή δυνατόν μερικά από τα μόρια του διαλύτη, που βρίσκονται κοντά στα ιόντα, να μπορούν να παγιδευτούν και να προσανατολίζονται στο ηλεκτροστατικό πεδίο. Τα υπόλοιπα μόρια που βρίσκονται μακριά από τα ιόντα δεν επηρεάζονται από το ηλεκτροστατικό πεδίο και διατηρούν τη φυσιολογική τους δομή. Η αλλοίωση του δικτύου της αλυσίδας του πολυμερούς, όπως και η διόγκωσή της εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη σταθερά διαχωρισμού των ιοντικών ομάδων των προσροφημένων διαλυτών ομάδων, την πυκνότητα των ιοντικών ομάδων και τη φύση των αντίθετων ιόντων. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά στη ρόφηση και οτιδήποτε σχετίζεται με την ισορροπία ανταλλαγής ιόντων και τη διόγκωση των πολυμερικών μεμβρανών που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες.

Το 1948, ο Gregor [67] διατύπωσε μια γενική θερμοδυναμική θεωρία, που αφορούσε στην ισορροπία ανταλλαγής ιόντων με όρους περιγραφής ενός δομικού μηχανισμού. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός μπορεί να εφαρμοστεί τόσο στις μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων όσο και σε μη υγρά συστήματα. Σε μεταγενέστερες εργασίες του [68, 69] ανέπτυξε ένα μηχανικό μοντέλο που μπορούσε ικανοποιητικά να εξηγήσει τη προσρόφηση στον ηλεκτρολύτη, το φαινόμενο της διόγκωσης και την ισορροπία της ανταλλαγής ιόντων.

Ο Mauritz και οι συνεργάτες του [70] πρότειναν ένα μοντέλο για τη ρόφηση το οποίο υπολογίζει τις ενυδατωμένες καταστάσεις των μορίων του νερού στη μεμβράνη Nafion. Το συγκεκριμένο μοντέλο βασίζεται στην υπόθεση ότι όλα τα προσροφημένα μόρια νερού είναι συγκροτημένα σε σφαιρικά ιοντικά σύμπλοκα ενώ επιπλέον, θεωρείται ότι όλα τα σύμπλοκα είναι από χημικής άποψης ισοδύναμα και ίσα προς το μέγεθός τους.



Κατά τη ρόφηση στις πρωτονιακές μεμβράνες η ποσότητα του υγρού που προσροφάται είναι διαφορετική από την ποσότητα του κορεσμένου ατμού. Αυτό έρχεται σε διαφωνία με τη θερμοδυναμική, δεδομένου ότι το χημικό δυναμικό του κορεσμένου ατμού και του υγρού νερού είναι ίσα. Κατά συνέπεια, θα περίμενε κανείς να προσροφάται η ίδια ποσότητα και στις δύο περιπτώσεις [71]. Η παρατήρηση αυτή έχει επικρατήσει με την ονομασία «παράδοξο του Schroeder» και παραμένει ένα φαινόμενο ανεξήγητο στην επιστήμη των πολυμερών.

Το παράδοξο του Schroeder παρατηρείται στις μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων και θεωρείται ως ένα φαινόμενο εξαιρετικού ενδιαφέροντος για την περιοχή των κυψελίδων καυσίμου [72, 73]. Με βάση το συγκεκριμένο φαινόμενο υπάρχει ασυμφωνία μεταξύ της ποσότητας του νερού που προσροφάται στη μεμβράνη Nafion από το καθαρό υγρό και της ποσότητας που προσροφάται από τον κορεσμένο υδρατμό. Ο αριθμός των μορίων νερού που προσροφώνται ανά μονάδα οξέος στο Nafion είναι ίσος με 22 στην περίπτωση της ρόφησης σε υγρή φάση ενώ είναι μόλις 14 για τη ρόφηση στη φάση του υδρατμού [56, 72, 73]. Μια πιθανή εξήγηση γι' αυτή τη διαφορά μπορεί να θεωρηθεί το γεγονός πως η προσρόφηση του νερού γίνεται πιο δύσκολη, εξαιτίας της υδρόφοβης φύσης του πολυμερούς, όταν η μεμβράνη βρίσκεται σε επαφή με τον υδρατμό. Δεδομένου όμως ότι η αγωγιμότητα των πρωτονίων στη μεμβράνη εξαρτάται άμεσα από την ποσότητα του νερού που υπάρχει στο Nafion, τα χαρακτηριστικά της ρόφησης του νερού παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της κυψελίδας. Ο Freger και οι συνεργάτες του [74] αναφέρουν ότι υπάρχει διαφορά στις ποσότητες ρόφησης όταν το πολυμερές βρίσκεται σε επαφή με διαφορετικές φάσεις. Παρά το γεγονός ότι δεν είναι διαθέσιμη μια ακριβής εξήγηση γι' αυτή τη διαφορά πρότειναν ότι η συγκεκριμένη επίδραση οφείλεται στις μεταβολές των διαφασικών ενεργειών ανάμεσα στο διαλύτη και στο πλέγμα της φάσης.

### **3.10 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΩΝ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ**

Για τη βελτιστοποίηση των ήδη υπάρχουσων μεμβρανών και την ανάπτυξη νέων, πιο αποτελεσματικών ηλεκτρολυτών για τα PEM είναι απαραίτητη η κατανόηση του μηχανισμού αγωγιμότητας. Τα πρωτόνια όπως και τα ηλεκτρόνια αποτελούν το βασικό στοιχείο της ηλεκτροχημείας των διαλυμάτων, αφού είναι η βάση για τη μελέτη τόσο του pH των διαλυμάτων όσο και των οξέων και των βάσεων. Τα πρωτόνια



αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα γειτονικά τους μόρια, ιόντα ή άτομα χωρίς να παρουσιάζουν χωρικούς περιορισμούς.

Η φύση του νερού που υπάρχει στο μικρών διαστάσεων ενυδατωμένο ηλεκτρολύτη είναι εντελώς διαφορετική από το νερό που υπάρχει στην ευρύτερη περιοχή [75-77]. Μερικά από τα μόρια του νερού στο Nafion είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με τις ομάδες  $\text{SO}_3^-$  με αποτέλεσμα να υπάρχει λιγότερο υδρογόνο δεσμευμένο κοντά στην πορώδη επιφάνεια σε σχέση με το νερό που υπάρχει στην ευρύτερη περιοχή της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μικρότερη επαφή των μορίων του νερού όπως επίσης και στην υδρόφοβη περιοχή του κορμού PTFE του Nafion. Τα μόρια του νερού που βρίσκονται στο κέντρο του ενυδατωμένου πόρου αναμένεται να έχουν παρόμοια συμπεριφορά με το νερό που βρίσκεται εξωτερικά του πόρου. Οι ιδιότητες μεταφοράς στα PEM καθορίζονται τόσο από το περιεχόμενο νερό στην υδρόφιλη περιοχή, όσο και από την αλληλεπίδρασή του με τις ομάδες οξέος, που αποκτούν ιδιαίτερη σημασία όσο λιγότερο ενυδατωμένος είναι ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης. Η καλύτερη κατανόηση της διαλυτότητας των μορίων στο εσωτερικό των πρωτονιακών μεμβρανών επιτυγχάνεται με μελέτες της μηχανικής των μορίων αλλά και με μελέτες δυναμικής προσομοίωσης που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια.

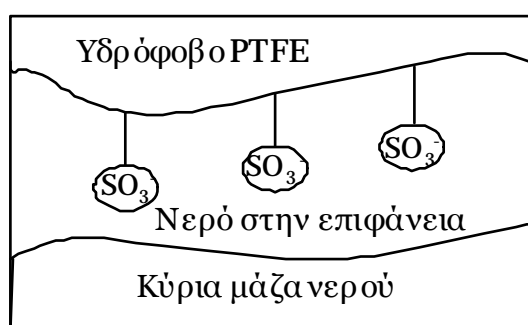
Τα μοριακά τμήματα από τα οποία αποτελείται το Nafion όπως για παράδειγμα, το τριφθοροθειικό οξύ ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), ο διφθορομεθανικός αιθέρας ( $\text{CF}_3\text{OCF}_3$ ), το παρατολουενικό θειικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ), τα πολυφθοροσουλφονικά ολιγομερή και οι πλευρικές αλυσίδες ( $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των ηλεκτροχημικών καταστάσεων των διαλυμένων μορίων που υπάρχουν στη μεμβράνη [77]. Από την άλλη μεριά, η μοντελοποίηση της δομής των συστατικών της μεμβράνης μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση των υπολογισμών της ηλεκτρονιακής δομής, ενώ η διάσταση και η ενυδάτωση του οξέος είναι άμεση συνάρτηση της δομής και της χημικής σταθερότητας των ομάδων  $\text{SO}_3^-$ .

Η προσθήκη των μορίων του νερού στο  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  σχηματίζει με τα πρωτόνια του οξέος δεσμούς υδρογόνου μικρότερου μεγέθους από το συνηθισμένο ( $\sim 2.8 \text{ \AA}$ ). Έχει αποδειχθεί ότι η πλήρης απόσπαση του πρωτονίου από το  $\text{SO}_3^-$  πραγματοποιείται μετά από την προσθήκη τουλάχιστον έξι μορίων νερού, ενώ η μελέτη των ολιγομερών του Nafion δείχνει ότι οι ομάδες  $\text{SO}_3^-$  σχηματίζουν πέντε δεσμούς υδρογόνου στα μόρια του διαλύτη νερού [78]. Για μικρές περιεκτικότητες νερού η επαφή μεταξύ των μορίων του νερού μειώνεται σημαντικά και κατά συνέπεια, οι

δεσμοί υδρογόνου αναμένεται να είναι πιο ισχυροί γεγονός που μειώνει τη διηλεκτρική σταθερά αλλά και τη διαδικασία διάσπασης/σχηματισμού του δεσμού που είναι απαραίτητη για τη μεταφορά των πρωτονίων.

Η αλληλεπίδραση του νερού με τις ομάδες οξέος δημιουργεί πόλωση στα πρωτόνια που υπάρχουν στους δεσμούς υδρογόνου και γι' αυτό αναμένεται και η αύξηση στην ενέργεια των πρωτονίων, που οδηγεί με τη σειρά της στην αύξηση της ενθαλπίας ενεργοποίησης και στη μείωση του ρυθμού μεταφοράς των πρωτονίων. Η κατανομή των φορτίων των πρωτονίων και το θεωρούμενο ηλεκτροστατικό δυναμικό στην περιοχή των γειτονικών λειτουργικών ομάδων επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τη χημική αλληλεπίδραση των πρωτονίων με τα όξινα ανιόντα, την τοπική διηλεκτρική σταθερά του νερού στην περιοχή των ομάδων οξέος και το χωρικό διαχωρισμό των ακίνητων ανιόντων οξέος που συνήθως κυμαίνεται στα 6-12 Å.

Παρά το γεγονός ότι η ακριβής εικόνα του πρωτονιωμένου νερού στο Nafion δεν είναι γνωστή, όλα τα μόρια νερού που περιέχονται στο Nafion θεωρείται ότι δεν βρίσκονται στην ίδια κατάσταση. Η μεταφορά των πρωτονίων κοντά στην επιφάνεια του πορώδους, δηλαδή στα 3-4 Å, που είναι το σύνηθες μέγεθος των μορίων του νερού, πραγματοποιείται με τη βοήθεια ισχυρών δεσμών που αναπτύσσονται στα μόρια του νερού, κοντά στις ομάδες  $-\text{SO}_3^-$ . Από την άλλη μεριά, η μεταφορά των πρωτονίων στο κέντρο του πόρου είναι παρόμοια με τη μεταφορά που πραγματοποιείται στην κύρια μάζα του νερού. Η μεταφορά του νερού στην επιφάνεια χαρακτηρίζεται από υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης και χαμηλότερο ρυθμό μεταφοράς πρωτονίων. Τα δύο είδη των μορίων του νερού που συνυπάρχουν στο Nafion φαίνονται στο Σχήμα 3.8.



**Σχήμα 3.8:** Η δομή της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων στην ένυδρη φάση της.

Η επιφανειακή πυκνότητα των ομάδων  $\text{SO}_3^-$ , η δομή και το μέγεθος των πόρων καθορίζουν τη συνεισφορά της πρωτονιακής μεταφοράς από την επιφάνεια στην

κύρια μάζα του νερού. Καθώς η μεμβράνη βρίσκεται σε κατάσταση κορεσμού, το μέγεθος των πόρων αυξάνεται, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερη αναλογία του νερού προσδίδοντας μεγαλύτερο ρυθμό στην πρωτονιακή μεταφορά, στο μέσο των πόρων. Ο συνολικός ρυθμός μεταφοράς των πρωτονίων αυξάνεται με την ακτίνα του πόρου μέχρι η μεμβράνη να φτάσει στην κατάσταση κορεσμού όπου η μέση διάμετρος του πόρου είναι 4-6nm. Ο Paddison και οι συνεργάτες του [77, 79, 80] ανέπτυξαν ένα στατιστικό, μηχανικό μοντέλο στο οποίο η μεταφορά των πρωτονίων κοντά στο πορώδες τοίχωμα (~1.2 nm από το πορώδες τοίχωμα) ήταν εξαιρετικά αργή και καθορίστηκε ως η ταχύτητα του μηχανισμού μεταφοράς, ενώ η μεταφορά των πρωτονίων στις κεντρικές περιοχές ήταν εξαιρετικά γρήγορη επιτρέποντας το χαρακτηρισμό της ως μηχανισμό Grotthuss. Ο Eikerling [81] παρουσίασε ένα φαινομενικό μοντέλο, στο οποίο η συνολική πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι το αποτέλεσμα της συνεισφοράς, της περιοχής που κυριαρχεί στο μέσο του πόρου και η οποία συμπεριφέρεται με παρόμοιο τρόπο με την κύρια μάζα και της συνεισφοράς της περιοχής που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια του πόρου κατά μήκος της περιοχής όπου βρίσκονται οι ομάδες  $\text{SO}_3^-$ . Η αγωγιμότητα στην επιφάνεια είναι σημαντικά μικρότερη, ενώ και η ελεύθερη ενέργεια είναι επίσης μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στην περιοχή της κύριας μάζας. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα των ομάδων  $\text{SO}_3^-$  τόσο μεγαλύτερη είναι και η αγωγιμότητα στην επιφάνεια, ενώ η αύξηση στην ακτίνα του πόρου συνεπάγεται αύξηση της πιθανότητας αποβολής των πρωτονίων. Ο Mafe και οι συνεργάτες του [57] ανέπτυξαν ένα διφασικό μοντέλο για να περιγράψουν την πρωτονιακή αγωγιμότητα του πορώδους για μεμβράνες με δεδομένο φορτίο. Οι ενέργειες ενεργοποίησης και οι συντελεστές διάχυσης εκτιμήθηκαν για τις αγωγιμότητες της επιφάνειας, χρησιμοποιώντας ένα απλό, μικροσκοπικό μοντέλο που θεωρεί ως το ρυθμορυθμιστικό βήμα της διαδικασίας, την αντικατάσταση των αντίθετα φορτισμένων ιόντων από ομάδες με δεδομένο φορτίο. Η αγωγιμότητα του μέσου που περιβάλλει τη μεμβράνη λαμβάνεται από πειραματικά δεδομένα και καθορίζεται η ποιοτική συμπεριφορά της συνεισφοράς των δύο περιοχών για τις μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων. Γενικά, η μακρομοριακή δομή του Nafion καθιστά αδύνατο το χειρισμό των εσωτερικών μορίων και κατά συνέπεια μόνο οι πολυμερικές υποομάδες συμμετέχουν στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις με το νερό.

### 3.11 ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΓΙΑ ΤΟ NAFION®

Όπως ήδη έχει αναφερθεί ένα από τα πλέον σημαντικά θέματα στην ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης αποτελεί η μελέτη της απόδοσης τους συναρτήσει των επιπέδων υγρασίας που υπάρχουν σε αυτές. Οι Anantamaram και Gardner [82] πραγματοποίησαν μετρήσεις αγωγιμότητας για τη μεμβράνη Nafion κάτω από διαφορετικές συνθήκες υγρασίας, χρησιμοποιώντας μια τεχνική ανάκλασης σε ομοαξονικό άξονα. Εξαιτίας του μεγάλου κενού στον άξονα, συγκριτικά με το πάχος της μεμβράνης, έκαναν την υπόθεση ότι η μέτρηση της αγωγιμότητας της μεμβράνης αναπαριστά τη μέση αντίσταση που αναπτύσσεται σε αυτή. Επιπλέον, βρήκαν ότι η αγωγιμότητα αντιστρέφεται όταν η υγρασία είναι κοντά στο 100%, αποδεικνύοντας με αυτόν τον τρόπο ότι τα ακριβά μόρια του νερού, που βρίσκονται σε ασαφείς δεσμούς, παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της υψηλής αγωγιμότητας του Nafion σε υψηλά ποσοστά περιεχόμενης υγρασίας.

Γενικά, η πρωτονιακή αγωγιμότητα του Nafion θεωρείται ότι εξαρτάται άμεσα από τη μικροδομή του και το περιεχόμενο νερό στο εσωτερικό του. Όταν το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης είναι μικρό δεν διαχωρίζονται όλες οι ομάδες του οξέος και η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μόρια του νερού μέσω των δεσμών υδρογόνου, είναι μικρή έχοντας ως αποτέλεσμα χαμηλή διηλεκτρική σταθερά και μικρό ρυθμό μεταφοράς πρωτονίων. Η μεταφορά των πρωτονίων οριοθετείται αρχικά στην περιοχή της επιφάνειας που παρουσιάζει πολύ μικρή αγωγιμότητα. Στην περίπτωση που το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης είναι σε μεγαλύτερα επίπεδα, οι ιδιότητες του νερού στο Nafion προσεγγίζουν τις αντίστοιχες ιδιότητες που έχει το νερό ως διαλύτης. Κατά συνέπεια, μπορεί να θεωρηθεί πως στο εσωτερικό της μεμβράνης Nafion υπάρχουν δυο υδατικά περιβάλλοντα διαφορετικά μεταξύ τους [79-81]. Για παράδειγμα, το νερό που υπάρχει στην ενδιάμεση περιοχή των πόρων αναφέρεται ως κύρια μάζα νερού (bulk water) και θεωρείται ότι σ' αυτό η κινητικότητα των πρωτονίων είναι μεγάλης ταχύτητας. Αντίθετα, το νερό κοντά στην επιφάνεια των πόρων κατά μήκος του τόξου των ομάδων  $\text{SO}_3^-$  [83] αναφέρεται ως «επιφανειακό νερό» και η κινητικότητα των πρωτονίων σε αυτήν την περιοχή είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη κινητικότητα των πρωτονίων που βρίσκονται στο κύριο μέρος της μεμβράνης, γεγονός που αποδίδεται στις ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται στις ομάδες  $\text{SO}_3^-$  [83]. Κατά συνέπεια, η μετρούμενη πρωτονιακή αγωγιμότητα σε δεδομένες τιμές περιεχόμενου νερού μπορεί να θεωρηθεί ως ο μέσος όρος της επιφανειακής αγωγιμότητας και της αγωγιμότητας του κύριου μέρους (bulk), ενώ εξαρτάται από την ακτινική κατανομή των

πρωτονίων και του περιεχόμενου νερού στο Nafion [79]. Επιπλέον, μπορεί να μεταβάλλεται κατά δύο ή και περισσότερες τάξεις μεγέθους καθώς η σχετική υγρασία αυξάνεται καθώς και η μεμβράνη από τη ξηρή κατάσταση περνάει στην κατάσταση κορεσμού.

Ο Choi και οι συνεργάτες του [83], θεωρούν ότι η μεταφορά των πρωτονίων στο Nafion πραγματοποιείται μέσω α) ενός επιφανειακού μηχανισμού διάχυσης που λαμβάνει χώρα κοντά στο τοίχωμα του πόρου ή για χαμηλή ενεργότητα του νερού π.χ σε ένα επίπεδο που απέχει περίπου 1nm από το τοίχωμα του πόρου [83, 84] και β) ενός μηχανισμού διάχυσης του μέσου που κυριαρχεί στην κεντρική περιοχή του πόρου ή για υψηλές ενεργότητες νερού. Στο κύριο μέσο η πρωτονιακή αγωγιμότητα βασίζεται στο μηχανισμό Grotthuss αλλά τα ιόντα  $H_3O^+$  επίσης συμπεριλαμβάνονται στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας [77, 81, 85].

Η θερμοκρασία αποτελεί έναν επίσης καθοριστικό παράγοντα για τον καθορισμό της αγωγιμότητας του Nafion [86]. Ο Carradonia και οι συνεργάτες του [87] μελέτησαν την επίδραση τόσο του νερού όσο και της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα της μεμβράνης Nafion. Απέδειξαν ότι η αγωγιμότητα εμφανίζει δυο διακριτές περιοχές, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για τη συμπεριφορά Arrhenius: μια περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης και μια περιοχή υψηλών θερμοκρασιών με χαμηλές ενέργειες ενεργοποίησης. Η μετάβαση από την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών στις υψηλές, πραγματοποιείται περίπου στους 130°C, ενώ θεωρήθηκε ότι η ασυνέχεια που παρατηρείται στην αγωγιμότητα οφείλεται στην ψύξη του νερού (αλλαγή φάσης) στη μεμβράνη, που πραγματοποιείται σ' αυτήν τη θερμοκρασία.

Ο Zawodzinski και οι συνεργάτες του [88], προσπαθώντας να περιγράψουν τη μεταφορά των κινητών ειδών σε μια κυψελίδα καυσίμου, συγκρίνανε τρεις παρόμοιες μεμβράνες (Nafion 117, Μεμβράνη C και Dow), ως προς το νερό που εκροφάται από την κάθε μια και ως προς τις ιδιότητες μεταφοράς τους. Οι τρεις ιδιότητες μεταφοράς στις οποίες εστιάστηκε η συγκεκριμένη εργασία ήταν η πρωτονιακή αγωγιμότητα, ο συντελεστής διάχυσης του νερού και ο συντελεστής ηλεκτροώσμωσης. Παρά το γεγονός ότι όλες οι μεμβράνες που μελετήθηκαν είχαν σαν κύριο συστατικό το πολυφθοροσουλφονικό οξύ, οι μεμβράνες Dow παρουσίασαν κατά 50% μεγαλύτερη πρωτονιακή αγωγιμότητα στο υγρό νερό για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Το περιεχόμενο νερό σε μια μεμβράνη εμβαπτισμένη σε βάση θειικού οξέος, αποδείχθηκε ότι ήταν 15% περισσότερο για τη μεμβράνη Dow σε σχέση με την

αντίστοιχη ποσότητα του νερού που περιέχονταν στις άλλες δυο μεμβράνες. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το χαμηλότερο ισοδύναμο βάρος της μεμβράνης, που πρακτικά σημαίνει μεγαλύτερο αριθμό ομάδων θεικού οξέος, μπορεί να θεωρηθεί ως παράγοντας που συνεισφέρει στην αυξημένη αγωγιμότητα της. Κατά συνέπεια, αύξηση του περιεχόμενου νερού στη μεμβράνη έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητάς της. Ένας αποτελεσματικός τρόπος για να αυξηθεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα της μεμβράνης χωρίς την προσθήκη επιπρόσθετου οξέος θα μπορούσε να είναι η παρασκευή μιας μεμβράνης με μεγαλύτερη δυνατότητα διόγκωσης, με μηχανισμούς μορφολογικούς ή μοριακού βάρους παρά το γεγονός ότι με αυτόν τον τρόπο θα επηρεαζόταν πιθανώς η μηχανική συμπεριφορά της μεμβράνης.

Ο Cosciola και οι συνεργάτες του [89] πραγματοποίησαν μετρήσεις εμπέδησης, με το ηλεκτρικό πεδίο κάθετο προς την επιφάνεια της μεμβράνης και απέδειξαν ότι υπάρχει μια μη αντιστρεπτή υποβάθμιση της μεμβράνης η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία (RH) [90]. Συγκεκριμένα κατάφεραν να αποδείξουν ότι όσο μεγαλύτερη είναι η σχετική υγρασία στην μεμβράνη τόσο μικρότερη είναι η διακύμανση της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η υποβάθμιση της μεμβράνης. Προκειμένου να προσδιορίσουν αν η υποβάθμιση είναι αποτέλεσμα της μείωσης της αποτελεσματικής επιφάνειας επαφής ανάμεσα στη μεμβράνη και στα ηλεκτρόδια εξαιτίας της διόγκωσης/μαλακώματος της μεμβράνης ή εξαιτίας της διαμόρφωσης των ιδιοτήτων της μεταφοράς της μεμβράνης, εξέτασαν την ανάπτυξη της συχνότητας απόκρισης σε σχέση με τη μείωση της αγωγιμότητας. Τα πειραματικά τους αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει αύξηση στην επιφάνεια επαφής γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως η υποβάθμιση της αγωγιμότητας είναι αποτέλεσμα των μεταβολών των ιδιοτήτων της μεμβράνης.

### 3.12 ΗΛΕΚΤΡΟΟΣΜΩΣΗ

Διάφορες μετρήσεις ηλεκτροόσμωσης έχουν πραγματοποιηθεί σε μεμβράνες πολυφθοροσουλφονικού οξέος και κατά κύριο λόγο στο Nafion που βρίσκεται σε ισορροπία με το νερό στην κατάσταση ατμού [88-90]. Ο Zawodzinski και οι συνεργάτες του παρατήρησαν ότι ο συντελεστής ηλεκτροοσμωτικής πίεσης για διάφορες μεμβράνες πολυφθοροσουλφονικού οξέος (Nafion, Dow και μεμβράνη C) είχε τιμή πολύ κοντά στη μονάδα για ένα μεγάλο εύρος ενεργοτήτων του νερού (περιεχόμενο νερό στη μεμβράνη:  $\lambda=5-14$ ), ενώ για μεμβράνες εμβαπτισμένες σε υγρό νερό ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης αυξανόταν στο 2,5. Εξηγούν τα



αποτελέσματά τους με βάση δύο φαινομενικά ανταγωνιστικούς παράγοντες: το αυξανόμενο περιεχόμενο νερό στη μεμβράνη, που ενισχύει την πρωτονιακή αγωγιμότητα με ένα μηχανισμό μεταπήδησης και το αυξανόμενο περιεχόμενο νερό που οδηγεί σε μεγαλύτερους συντελεστές ηλεκτροδόσμωσης. Καθώς το περιεχόμενο νερό στη μεμβράνη αυξάνεται, το νερό που περιέχεται στη μεμβράνη αποκτά τα χαρακτηριστικά του νερού-διαλύτη ενισχύοντας το μηχανισμό της μεταπήδησης, για την ενίσχυση της πρωτονιακής αγωγιμότητας. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και από τον Zawodzinski [91]. Μια μεγαλύτερη συνεισφορά στη μεταπήδηση θα μπορούσε να υποδηλώνει ένα μικρότερο συντελεστή ηλεκτροδόσμωσης αλλά αυτό δεν αποτελεί τον κανόνα. Αυξάνοντας το περιεχόμενο νερό στις διογκωμένες μεμβράνες ενισχύεται η μεταπήδηση των πρωτονίων αλλά στη συγκεκριμένη κατάσταση το νερό είναι πιο εύκολο να μεταφερθεί κατά μήκος της μεμβράνης ταυτόχρονα με την κίνηση των πρωτονίων.

Τα αποτελέσματα αυτά υπογραμμίζουν το πρόβλημα της ηλεκτροδόσμωσης στις κυψελίδες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (DAFC). Επειδή οι περισσότερες από αυτές τις κυψελίδες τροφοδοτούνται με υγρό καύσιμο, στην άνοδο οι συνθήκες λειτουργίας είναι παρόμοιες με εκείνες των μεμβρανών με υψηλή ηλεκτροσμωτική πίεση. Αντίθετα, τα προβλήματα της ηλεκτροδόσμωσης δεν εμφανίζονται στις κυψελίδες καυσίμου υδρογόνου ή στις κυψελίδες στις οποίες ως καύσιμο χρησιμοποιούνται αναμορφωμένα καύσιμα, γιατί το καύσιμο στην άνοδο τροφοδοτείται σε κατάσταση ατμού.

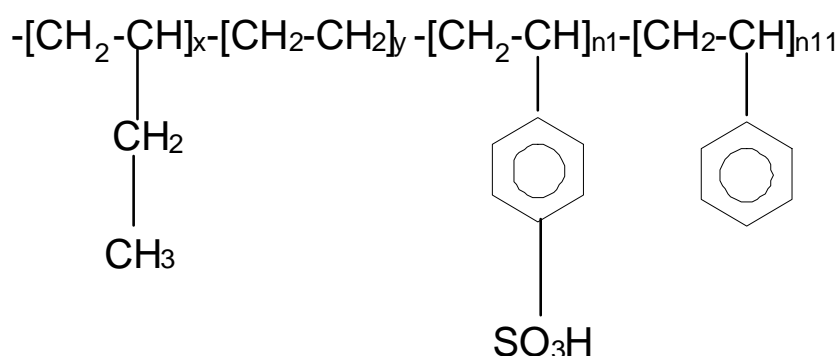
Οι Ren και Gottesfield [92] υποστηρίζουν ότι ο συντελεστής ηλεκτροδόσμωσης είναι παρόμοιος για τις διάφορες μεμβράνες που εξέτασαν. Επιπλέον, απέδειξαν ότι ο συντελεστής ηλεκτροδόσμωσης μεταβάλλεται κατά  $1 \text{ H}_2\text{O}/\text{H}^+$  σε ένα ευρύ πεδίο μεμβρανών με διαφορετικά ισοδύναμα βάρη. Η σύγκριση των συντελεστών αυτών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον όταν γίνεται συγκριτικά με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης. Δεδομένου ότι όλες οι μεμβράνες έχουν τον ίδιο χημικό τύπο ο μεγαλύτερος συντελεστής ηλεκτροδόσμωσης υποδηλώνει μεγαλύτερες υδρόφιλες περιοχές.

### **3.13 Άλλες μεμβράνες για PEM**

#### **3.13.1 Μεμβράνες υδρογονανθράκων**

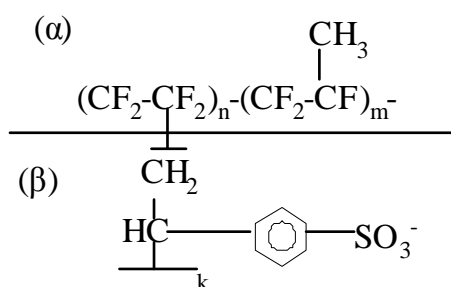
Οι μεμβράνες υδρογονανθράκων παρουσιάζουν αδιαμφισβήτητα πλεονεκτήματα έναντι των μεμβρανών πολυφθωροσουλφονικού οξέος [93]. Έχουν μικρότερο

κόστος, είναι εμπορικά διαθέσιμες και η δομή τους επιτρέπει την εισαγωγή πολικών τμημάτων, με τη μορφή ελεύθερων ομάδων προκειμένου να αυξάνεται η ποσότητα του εκροφούμενου νερού. Σε συνεργασία με τους Rikukawa και Sanui, οι Gilra και Hogarth [63, 93] καθόρισαν 60 υλικά εναλλακτικά των PFSA μεμβρανών, από τα οποία σχεδόν τα 15 θεωρούνται πως μπορούν να αντικαταστήσουν ικανοποιητικά το Nafion®. Οι δομές των κυριότερων μεμβρανών αυτής της κατηγορίας παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.9 και 3.10.



**Σχήμα 3.9:** Χημική δομή του συμπολυμερούς του πολύβουταδιενίου στυρενίου

Ο Pivolar και οι συνεργάτες του [94] μελέτησαν την εφαρμογή των μεμβρανών προεξάτμισης στις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με μεθανόλη. Οι μεμβράνες πολυβινυλικών αλκοολών (PVA) θεωρούνται καλοί διαχωριστές της μεθανόλης. Βασίζόμενοι σ' αυτήν την παρατήρηση προτάθηκε μια μέθοδος με διασταυρωτή σύνδεση των PVA έτσι ώστε να ελεγχθεί η εκτεταμένη τους διόγκωση στο νερό. Επιπλέον, διατύπωσαν την άποψη ότι η υψηλή διαπερατότητα του νερού συνεπάγεται και μεγάλη πρωτονιακή αγωγιμότητα όταν οι συγκεκριμένες μεμβράνες βρίσκονται σε ισορροπία με φωσφορικό οξύ.



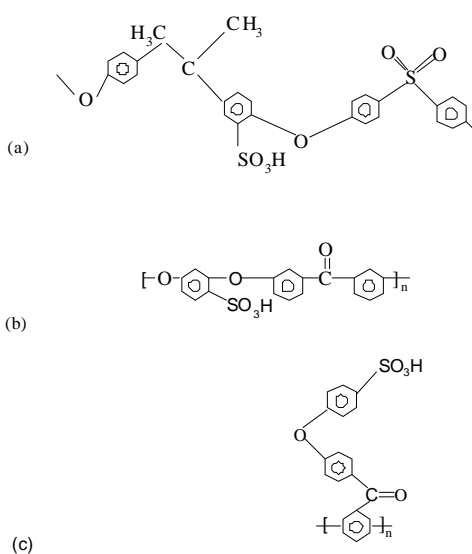
**Σχήμα 3.10:** Δομή μεμβρανών γραφίτη α) FEP β) πλευρική αλυσίδα θειούχου πολυστυρενίου.



### 3.13.2 Αρωματικά πολυμερή

Προκειμένου να διασφαλιστεί η σταθερότητα των μεμβρανών σε μέσες θερμοκρασίες, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες μπορούν να ενσωματωθούν α) κατευθείαν στον κορμό του πολυμερικού υδρογονάνθρακα ή β) στα διαμορφωμένα πολυμερή με τις ογκώδεις ομάδες που βρίσκονται στον κορμό, για να τις καταστήσουν ικανές στην αγωγή πρωτονίων. Τα πολυαρυλένια είναι στερεά πολυμερή, υψηλής θερμοκρασίας ( $T_g > 200^\circ\text{C}$ ) στα μόρια των οποίων υπάρχουν άκαμπτες ογκώδεις αρωματικές ομάδες [95]. Οι αρωματικοί δακτύλιοι προσφέρουν την πιθανότητα της ηλεκτροφιλικότητας όπως και της νουκλεοφιλικής αντικατάστασης. Τα πολυαιθεροσουλφίδια (PEFS), οι πολυαιθερικές κετόνες (PEK) με διαφορετικό αριθμό αιθέρων και κετονών (π.χ PEEK, PEKK, PEKEKK κτλ), οι πολυεστέρες και τα πολυαμίδια (PI) είναι μερικά από τα σχετικά παραδείγματα που περιγράφουν την κύρια αλυσίδα των πολυαρυλενίων [95]. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι οι πολυεστέρες πρέπει να αποφεύγονται αφού η εστερική ομάδα προκαλεί αστάθεια στα υγρά οξέα, ενώ συχνά για τις κυψελίδες καυσίμου προτιμώνται οι πολυαρωματικές ομάδες εξαιτίας της υψηλής θερμικής τους σταθερότητας.

Διάφορες ερευνητικές ομάδες ασχολούνται με διάφορα θειούχα πολυμερή που περιέχουν δισουλφονικές ομάδες [96-98]. Ο Asensio και οι συνεργάτες του [99, 100] μελέτησαν τα θειούχα πολυβενζιμιναζόλια και απέδειξαν ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση από το Nafion σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο Schuters και οι συνεργάτες του απέδειξαν ότι τα ολιγομερή των αιθυλενικών οξειδίων με ακραία μόρια ιμιδαζόλης μπορούν να πετύχουν αγωγιμότητες ίσες με  $10^{-5}$  S/cm στους  $120^\circ\text{C}$  [100]. Οι δομές των χαρακτηριστικών πολυμερών αυτής της κατηγορίας φαίνονται στο Σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11: Δομή των a) SPSU b)SPEEK c) SPBPP

### 3.13.3 Σύνθετες μεμβράνες οξέος

Οι σύνθετες μεμβράνες οξέος μπορούν να θεωρηθούν ως ιδανικά εναλλακτικά υλικά των κλασικών μεμβρανών αφού μπορούν να διατηρούν υψηλή αγωγιμότητα σε μέσες θερμοκρασίες χωρίς να κινδυνεύουν από φαινόμενα αφυδάτωσης. Γενικά, τα συγκεκριμένα υλικά περιλαμβάνουν την ενσωμάτωση των όξινων συστατικών σε αλκαλικά πολυμερή προωθώντας με αυτόν τον τρόπο την πρωτονιακή αγωγιμότητα. Από τα υλικά αυτά αρκετά υποσχόμενο και ιδιαίτερα ανθεκτικό είναι το PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> που αποτελεί ένα ιδιαίτερα ελκυστικό υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Ο Oinfeng και οι συνεργάτες του έχουν χαρακτηρίσει το φωσφορικό οξύ που είναι ενισχυμένο με PBI [116], θεωρώντας ότι το ενισχυμένο επίπεδο ορίζεται ως το μοριακό ποσοστό του οξέος ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς. Με δεδομένο ότι το ενισχυμένο PBI είναι ένα σύνθετο οξύ, η αγωγιμότητα του δεν εξαρτάται από την υγρασία αντίθετα δηλαδή με ότι ισχύει για το Nafion. Τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά όμως είναι ευαίσθητα τόσο στο ενισχυμένο επίπεδο όσο και στη θερμοκρασία. Για ποσοστό ενίσχυσης 450% και θερμοκρασία ίση με 165°C η αγωγιμότητα της μεμβράνης PBI μετρήθηκε περίπου ίση με  $4,6 \times 10^{-2}$ , ενώ παρατηρήθηκε ότι για πολύ μεγάλα ποσοστά ενίσχυσης (~1600%) η αγωγιμότητα μπορεί να φτάσει και ως 0,13 S/cm. Μια κυψελίδα καυσίμου με σύνθετη μεμβράνη PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> στους 190°C και σε ατμοσφαιρική πίεση αποδίδει ισχύ ίση με 0,55W/cm<sup>2</sup> και πυκνότητα ρεύματος περίπου ίση με 1,2 A/cm<sup>2</sup> [101]. Σε αυτές τις μέσες θερμοκρασίες η αντοχή στη δηλητηρίαση του καταλύτη του ηλεκτροδίου είναι σημαντικά βελτιωμένη συγκριτικά με ότι συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Ένα άλλο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων μεμβρανών όπως αναφέρθηκε από την ομάδα του Oinfeng [102] είναι ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης (EODC). Για μεμβράνες οξέος ντοπαρισμένες με PBI ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης ήταν μηδέν ενώ για το Nafion ο αντίστοιχος συντελεστής είναι ίσος με 3.2. Από τα δεδομένα της ηλεκτροόσμωσης και την εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από τα ενισχυτικά στοιχεία που προστίθενται στη μεμβράνη, ως υπεύθυνος για την πρωτονιακή αγωγιμότητα στο ενισχυμένο PBI θεωρείται ο μηχανισμός Grotthuss. Καθώς αυξάνεται το ντοπαρισμένο τμήμα της μεμβράνης μειώνεται η απόσταση μεταξύ των συμπλεγμάτων των ομάδων οξέος και τα τμήματα των ανιόντων υποστηρίζουν τη μεταπήδηση των πρωτονίων ανάμεσα στις πλευρές της ιμιδαζόλης, δεδομένα που επιβεβαιώνονται και από τον Bouchet και τους συνεργάτες του [103]. Επιπλέον, τα δεδομένα της αγωγιμότητας του ενισχυμένου PBI σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία μεταβολής του γυαλιού και η σχετική μεταβολή

της εντροπίας (που μπορεί να οφείλεται στις ανακατατάξεις των μορίων που είναι απαραίτητες για το μηχανισμό Grotthuss) δείχνουν την πιθανότητα ύπαρξης του συγκεκριμένου μηχανισμού.

Μια κυψελίδα καυσίμου που λειτουργεί με 500% ενισχυμένο PBI παράγει μέγιστη ισχύ ίση με  $25\text{W}/\text{cm}^2$  σε πυκνότητα ρεύματος ίση με  $700\text{mA}/\text{cm}^2$  στους  $150^\circ\text{C}$ . Η συγκεκριμένη μεμβράνη παρουσιάζει ακόμα χαμηλή διαπερατότητα αερίου, πολύ καλή οξειδωτική και θερμική σταθερότητα και πολύ καλή ευκαμψία στους  $200^\circ\text{C}$  [93]. Παρόλα αυτά το σύστημα ήταν σταθερό για μια περίοδο πειραματικών μετρήσεων που διήρκεσε 200h και το νερό που παράχθηκε από την αντίδραση ήταν αρκετό για να διατηρήσει την απόδοση της κυψελίδας καυσίμου. Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί ότι το PEFC που λειτουργεί με ενισχυμένες μεμβράνες PBI μπορεί να λειτουργεί ικανοποιητικά ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα υγρασίας αντίθετα με τη μεμβράνη Nafion.

### 3.14. ΔΙΠΟΛΙΚΟΙ ΔΙΣΚΟΙ

Εκτός από τον ηλεκτρολύτη σημαντικό ρόλο στη λειτουργία και στην απόδοση των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη έχουν και οι διπολικοί δίσκοι (bipolar plates), στους οποίους επικεντρώνεται η έρευνα βελτιστοποίησης των PEM τα τελευταία χρόνια. Η βελτιστοποίηση στο σχεδιασμό των κυψελίδων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, συντελεί στην αύξηση της απόδοσης ισχύος της κυψελίδας, ενώ παράλληλα μειώνει το κατασκευαστικό κόστος που αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα των κυψελίδων καυσίμου στη σύγκρισή τους με τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Ειδικά, για τις συστοιχίες των κυψελίδων καυσίμου η απόδοσή τους με συγκεκριμένη διάταξη μεμβράνης/ηλεκτροδίου μπορεί να αυξηθεί σημαντικά μειώνοντας το μέγεθος των διπολικών δίσκων. Η βασικότερη πρόκληση για πολλές εφαρμογές ισχύος είναι η παραγωγή σύνθετων και ελαφριών συστοιχιών κυψελίδων καυσίμου που μπορούν να επιτευχθούν με την κατάλληλη επιλογή υλικών.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι διπολικοί δίσκοι χρησιμοποιούνται στο εσωτερικό της συστοιχίας και κατά συνέπεια είναι επιθυμητή η κατασκευή πλακών με τις μικρότερες δυνατές διαστάσεις (<3mm πάχος). Με τη διευθέτηση των διπολικών δίσκων για τη συλλογή του ηλεκτρικού ρεύματος, κάθε ένα από τα MEA βρίσκεται τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο ημιδιαπερατές, ηλεκτρικά αγώγιμες πλάκες που η μια συμπεριφέρεται ως άνοδος και η άλλη ως κάθοδος της κυψελίδας. Όταν τα κανάλια ροής σχηματίζονται στις δύο πλευρές της ίδιας πλάκας, τότε η μια πλευρά έχει το ρόλο της ανόδου και η άλλη της καθόδου ενώ η πλάκα χαρακτηρίζεται ως διπολική



μπορεί να είναι ευθεία, σερπαντινοειδής, ή αλληλοσυνδεόμενη, με εσωτερική ύγρανση και ολοκληρωμένο σύστημα ψύξης.

Οι βασικές απαιτήσεις για τους διπολικούς δίσκους με βάση τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους είναι:

- η ομοιόμορφη κατανομή των αντιδρώντων αερίων πάνω στην αντίστοιχη ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων ούτως ώστε να ελαχιστοποιείται η υπέρταση συγκέντρωσης
- οι υψηλές τιμές ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας προκειμένου να είναι αποδοτικοί συλλέκτες ρεύματος
- η υψηλή μηχανική σταθερότητα
- η ημιδιαπερατότητα στα αντιδρώντα αέρια προκειμένου να εξασφαλίζεται η ασφαλής λειτουργία τους
- η αντίσταση στη διάβρωση για τις διάφορες συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας προκειμένου να εξασφαλίζεται η μεγάλη διάρκεια ζωής
- τα φθηνά υλικά κατασκευής και
- η αυτοματοποιημένη και εύκολη κατασκευή τους σε μικρό κόστος.

Παρά το γεγονός ότι έχουν μελετηθεί διάφορες μορφές καναλιών ροής, όπως για παράδειγμα η τραπεζοειδής, η τριγωνική ή η ημισφαιρική, η επικρατέστερη μορφή είναι η τετραγωνική σε εγκάρσια διατομή. Οι τυπικοί συμβατικοί τύποι που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν τα ακιδοειδή, τα ευθύγραμμα ή τα σερπαντινοειδή κανάλια ροής. Οι κατασκευαστές των κυψελίδων καυσίμου έχουν χρησιμοποιήσει και εναλλακτικούς σχεδιασμούς όπως τα πεδία ροής με μορφή ακίδας, τα παράλληλα εν σειρά πεδία ροής, τα σερπαντινοειδή, τα ολοκληρωμένα πεδία ροής, τα αλληλοσυμπλοκόμενα πεδία ροής και τους σχεδιασμούς πεδίων ροής που έχουν κατασκευαστεί από μεταλλικά φύλλα.

Για μεγάλης κλίμακας, εμπορικές κυψελίδες καυσίμου ένα από τα βασικά στοιχεία αποτελεί ο σχεδιασμός του πεδίου ροής των αερίων και των διπολικών δίσκων. Ο σχεδιασμός αυτός συμπεριλαμβάνει την ανάπτυξη ελαφρών και χαμηλού κόστους υλικών, τις μεθόδους βέλτιστου σχεδιασμού και κατασκευής καθώς επίσης και τη βελτίωση της απόδοσης των PEM. Παρά τις βιομηχανικές προσπάθειες, ο αποτελεσματικός σχεδιασμός και η βελτιστοποίηση του πεδίου ροής στους διπολικούς δίσκους παραμένει ένα από τα πλέον προκλητικά σημεία στο σχεδιασμό των PEM τόσο για τη μείωση του κόστους τους όσο και για τη βελτίωση της απόδοσής τους.

### 3.15 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Litster S., Mc Lean G., "*PEM Fuel Cell electrodes*". Journal of Power Sources, 2004. 130; p. 61.
2. Petterson J., Ramse B., Harrison P., "*A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells*". Journal of Power Sources, 2006. 157; p. 28.
3. Wilson M.S., Valerio J.A., Gottesfield S., "*Low Platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers*". Electrochimica Acta, 1995. 40; p. 355.
4. Kumar G.S., Raja M., Parthasarathy S., "*High Performance electrodes with very low platinum loading for polymer electrolyte fuel cells*". Electrochimica Acta, 1995. 40; p. 385.
5. Cha S.Y., Lee W.M., "*Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct decomposition of ultrathin platinum on the membrane surface*". Journal of Electrochemical Society, 1999. 146; p. 4055.
6. Hayre R.O., Lee S.J., Cha S.W., Prinz F.B., "*A sharp peak, in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra low platinum loading*". Journal of Power Sources, 2002. 109; p. 483.
7. Schmittiger W., Vahidi A., "*A review of the main parameters influencing long term performance and durability of PEM fuel cells*". Journal of Power Sources, 2008. 180; p. 1.
8. Borap R.L., Davey J.R., Garzon F.H. Wood D.L., Inbody M.A., "*PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements*". Journal of Power Sources, 2006. 163; p. 76.
9. Faghri A., Guo Z., "*Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling*". Journal of Heat Mass Transfer, 2005. 48; p.3891.
10. Wilson M.S., "*Membrane catalyst layer for fuel cells*". US Patent, 1993. No. 5.234.777.
11. Chun Y.G., Kim C.S., Peck D.H., Shin D.R., "*Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes*". Journal of Power Sources, 1998. 71; p. 174.
12. Lee S.J., Mukertjee S., McBreen J., Rho Y.W., Kho Y.T., Lee T.H., "*Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes*". Electrochimica Acta, 1998. 43; p. 3693.
13. Cheng X., Yi B., Han M., Zhang Z., Quao Y., Yu J., "*Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells*". Journal of Power Sources, 1999. 79; p. 75.
14. Gorgi L., Antolini E., Pozio A., Passalacqua E., "*Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells*". Electrochimica Acta, 1998. 43; p. 3675.



15. Wilson M.S., Gottesfield S., *"Thin film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes"*. Journal of Power Sources, 2002. 109: p. 1.
16. Qi Z., Kaufman A., *"Enhancement of PEM fuel cell performance by steaming or boiling the electrodes"*. Journal of Power Sources, 2002. 109; p. 227.
17. Garhburzev, S., Appleby A.J., *"Recent Progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell"*. Journal of Power Sources, 2002. 109; p. 227.
18. Paganin V.A., Ticcianelli E.A., Gonzalez E.R., *"Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells"*. Journal of Applied Electrochemistry, 1996. 26; p. 297.
19. Gultzow E., Kaz T., *"New results of PEFC electrodes produced by DLR dry preparation technique"*. Journal of Power Sources, 2002. 106; p. 122.
20. Qi Z., Kaufmann A., *"Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells"*. Journal of Power Sources 2003. 113; p. 37.
21. Passalacqua E., Lufrano F., Squadrito S., Patti A., Giorgi L., *"Nafion content in the catalyst layer on structure and performance"*. Electrochimica Acta, 2001. 46; p. 799.
22. Song J.M., Cha S.Y., Lee W.M., *"Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the ac impedance method"*. Journal of Power Sources, 2001. 94; p.78.
23. Park S., Lee J-W, Popov B.N, *"Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells"*. Journal of Power Sources, 2008. 177; p. 457.
24. Shin S.J., Lee J.K., Ha H.Y., Hong S.A., Chun H.S., Oh I.H. , *"Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells"*. Journal of Power Sources, 2002. 106; p. 146.
25. Cavalca C.A., Arps J.H., Murthy M., *"Fuel cell membrane electrode assemblies with improved power outputs and poison resistance"*. U.S. Patent, 2001. No, 6.300.000.
26. Ticcianelli, E.A., Derouin C.R., Srinivasan S., *"Localization of platinum ice low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells"*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988. 251; p. 275.
27. Mukertjee S., Srinivasan S., Appleby J., *"Effect of sputter film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells"*. Electrochimica Acta, 1993. 38; p. 1661.
28. Alvisti M., Galtieri G., Giorgi L., Serra E., Signore M.A., *"Sputter deposition of Pt nanoclusters and thin films on PEM fuel cell electrodes"*. Surface & Coating Technology, 2005. 200; p. 1325.
29. Cho Y.H., Yoo S.J., Park H.S., Park I.S., Lee J.K., Sung Y.E., *"Enhanced performance and improved interfacial properties of polymer electrolyte membrane"*



- fuel cells fabricated using sputter-deposited Pt thin layers*" *Electrochimica Acta*, 2008. 53; p. 6111.
30. Reddy N.R.K., Anderson E.B., Taylor E.J., "High utilization supporting catalytic metal containing gas diffusion electrode process for making and cells utilizing it". US Patent, 1992. No 5.084.144.
  31. Verbugge M., "Selective electrodeposition of catalyst within membrane electrode structures". *Journal of Electrochemical Society*, 1994. 141; p. 46.
  32. Hogarth M.P., Munk J., Shukla A.K., Hammnett A., "Performance of carbon cloth bound porous-carbon electrodes containing an electrode posited platinum catalyst towards the electrooxidation of methanol in sulfuric acid electrolyte". *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994. 24; p. 85.
  33. Gloaguen F., Leger J.M., Lamy C., "Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates". *Journal of Electrochemical Society*, 1997. 27; p. 1052.
  34. Choi K.H., Kim H.S., Lee T.H., "Electrode fabrication for proton exchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition". *Journal of Power Sources*, 1998. 75; p. 230.
  35. Kim H., Subramanian N.P., Popov B.N., "Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition". *Journal of Power Sources*, 2004. 138; p. 14.
  36. Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S., "Nanostructured platinum catalyst layer prepared by pulsed electrodeposition for use in PEM fuel cells". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33; p. 5672.
  37. Lee, J., Seo J., Han K., Kim H., "Preparation of low Pt loading electrodes on Nafion (Na<sup>+</sup>)-bonded carbon layer with galvanostatic pulses for PEMFC application". *Journal of Power Sources*, 2006. 163; p. 349.
  38. Ambrosio E.P., Francia C., Gerbaldi C., Penazzi N., Spinelli P., Manzoli M., Ghiotti G., "Mesoporous carbons as low temperature fuel cell platinum catalyst supports". *Journal of Applied Electrochemistry* 2008. 38; p. 1019.
  39. Job N., Marie J., Lambert S., Berthon-Fabry S., Achard P., "Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode". *Energy Conversion and Management* 2008. 49; p. 2461.
  40. Lefèvre M., Dodelet J.-P., "Fe-based electrocatalysts made with microporous pristine carbon black supports for the reduction of oxygen in PEM fuel cells". *Electrochimica Acta*, 2008. 53; p. 8269.
  41. Maheshwari P.H., Mathur R.B., Dhama T.L., "The influence of the pore size and its distribution in a carbon paper electrode on the performance of a PEM Fuel cell". *Electrochimica Acta* 2008. 54; p. 655.

42. Wang X., Hsing I.M., Yue P.L., *"Electrochemical characterization of binary carbon supported electrode in polymer electrolyte fuel cells"*. Journal of Power Sources, 2001. 96; p. 282.
43. Yoshitake T., Shimakawa Y., Kuroshima S., Kimura H., Kubo Y., Kasuya D., Takahashi K., Kokai F., Yudasakai M., Lijima S., *"Preparation of fine platinum catalysts supported on single wall carbon nanohorns for fuel cell application"*. Physica B, 2002. 325; p. 124.
44. Qi Z., Lefebvre M.C., Pickup P.G., *"Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton exchange polymers"* Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. 459; p. 9.
45. Seger B., Kongkanand A., Vinodgopal K., Kamat P.V., *"Platinum dispersed on silica nanoparticle as electrocatalyst for PEM fuel cell"*. Journal of Electroanalytical Chemistry 2008. 621; p. 198.
46. Antollini E., Passos R.R., Ticcianelli E.A., *"Effect of the carbon powdered characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells"*. Journal of Power Sources, 2002. 109; p. 477.
47. Lufrano F., P.E., Squadrito G., Patti A., Giorgi L., *"Improvement in the diffusion characteristics in the gas diffusion layer on the performance of a pem fuel cell"*. Journal of Power Sources, 2002. 109; p. 477.
48. Kong C.S., Kim D.Y., Lee H.K., Shul Y.G., Lee T.H., *"Influence of pore size distribution of diffusion layer on mass transport problems of proton exchange membrane fuel cells"*. Journal of Power Sources, 2002. 108; p. 158.
49. Moilanen, D.E., Piletic I.R., Fayer M.D., *"Tracking water's response to structural changes in nafion membranes"*. Journal of Physical Chemistry A 2006. 110; p. 9084.
50. Moilanen D.E., Piletic I.R., Fayer M.D., *"Water dynamics in nafion fuel cell membranes: The effects of confinement and structural changes on the hydrogen bond network"*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111; p. 8884.
51. Seeliger D., Hartnig C., Spohr E., *"Aqueous pore structure and proton dynamics in solvated Nafion membranes"*. Electrochimica Acta 2005. 50; p. 4234.
52. Navarro A., D.R.o.C., Acosta J.L., *"Pore-filling electrolyte membranes based on microporous polyethylene matrices activated with plasma and sulfonated hydrogenated styrene butadiene block copolymer. Synthesis, microstructural and electrical characterization"*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2008. 46; p.1684.
53. Tavares A.C., Ballabio O., Di Blasi A., Pedicini R., Passalacqua E., Antonucci V., Tverskoy V.A., Zaopo A., *"Membranes of mixed aliphatic -aromatic structure for low temperature direct methanol fuel cells"*. Meeting Abstracts, 2005; p. 824.

54. Truffier-Boutry D., De Geyer A., Guetaz L., Diat O., Gebe G., " *Structural study of zirconium phosphate-nafion hybrid membranes for high-temperature proton exchange membrane fuel cell applications*". *Macromolecules* 2007. 40: p. 8259.
55. Uma, T., Nogami M., " *Properties of PWA/ZrO<sub>2</sub>-doped phosphosilicate glass composite membranes for low-temperature H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell applications*". *Journal of Membrane Science* 2008. 323; p. 11.
56. Zawodzinski T.A., Newman J.M., Sillerud L.O., Gottesfeld S., " *Determination of water diffusion coefficients in perfluorinated membranes*". *Journal of Physical Chemistry A*, 1991. 95; p. 6040.
57. Choi P., " *Investigation of Thermodynamic and Transport Properties of Proton-Exchange Membranes in Fuel Cell Applications*". PhD Thesis, 2004.
58. Cairns E.J., Douglas D.L., Niedrach L.W., " *Performance of functional Watt Ion Exchange Membrane Fuel Cells*". *AICHE Journal*, 1968. 7; p. 551.
59. Wirguin C.H., " *Present development in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications*". *Journal of Membrane Science*, 1996. 120; p. 1.
60. *Fuel Cell Handbook*. U.S. Department of Energy, 2002.
61. Kondoh M., Nishimura Y., Oguro K., Inazumi C, Maezawa S., Fujiwara N., Takenaka H., " *Development of solid polymer electrolyzers*". *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000. 3; p. 61.
62. Kato M., Maezawa S., Sato K., " *Polymer Electrolyte Water Electrolysis*". *Applied Energy*, 1998. 59; p. 261.
63. Rikukawa M., Sanui K., " *Proton conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers*". *Progress in Polymer Science*, 2000. 25: p. 1463.
64. Eisenberg A., " *Clustering of Ions in organic Polymers, A theoretical approach*". *Macromolecules*, 1970. 3; p. 147.
65. Hsu W.Y., Gierge T.D., " *Elastic Theory for ionic clustering in Perfluorinated Ionomers*". *Macromolecules*, 1982. 15; p. 101.
66. Yeager H.L., Steck A., " *Cation and Water Diffusion in Nafion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure*" *Journal of Electrochemical Society*, 1980. 128.
67. Gregor H.P., " *On the dynamic state of antibodies*" *Journal American Chemical Society*, 1948. 70; p. 1293.
68. Gregor H.P., " *Studies on ion exchange resins IV. Selectivity of various cation exchangers towards univalent cations*". *Journal American Chemical Society*, 1951. 72; p. 3689.
69. Gregor H.P., " *Gibbs-Domain Equilibria in Ion Exchange Resin Systems*". *Journal American Chemical Society*, 1951. 73; p. 642.

70. Mauritz K.A., Rogers C.E., "A water sorption isotherm model for ionomer membranes with cluster morphologies". *Macromolecules* 1985. 18; p.483.
71. Onishi L.M., Prausnit J.M., Newman J., "Water-Nafion Equilibria. Absence of Schroeder's Paradox". *Journal Physics Chemistry B*, 2007. 111; p. 10166.
72. Weber A.Z., Newman J., "Transport in Polymer Electrolytes Membranes". *Journal of Electrochemical Society*, 2003. 150; p. A1008.
73. Zawodzinski T.A., Derouin, C., Radzinski, S., Sherman, R.J., Smith, V.T., Springer T.E., "Water uptake by and Transport through Nafion 117 membranes". *Journal Electrochemical Society*, 1993. 140; p. 1041.
74. Freger V., Korn E., Winiak J., Kolnrgold E., "Measurements of sorption in hydrophilic prevaporation: sorption modes and consistency of the data". *Journal of Membrane Science*, 2000. 164; p. 251.
75. Lebedev K., Mafe S., Alcaraz A., P.Ramirez, "Effect of dielectric saturation on the space-charge junction of a fixed - charged bipolar membrane". *Chemical Physics Letters*, 2000. 326; p. 87.
76. Paddison S., Reagor D.W., Zawodzinski T.A., "High frequency dielectric studies of hydrated Nafion". *Journal Electroanalytical Chemistry*, 1998. 459; p. 91.
77. Paddison S.J., "The modeling of molecular structure and ion transport and sulfonic acid based ionomer membranes". *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2001. 4; p. 197.
78. Vishyakov A., Neimark A.V., "Molecular Simulation Study of a Nafion Membrane salvation in Water and Methanol". *Journal Physical Chemistry B*, 2000. 104; p. 4471.
79. Paddison S.J., Paul R., "The nature of proton transport in fully hydrated Nafion". *Physics Chemistry Chemical Physics* 2002. 4; p. 1158.
80. Paddison, S.J., "Proton conduction mechanism at low degrees of hydration in sulfonic acid based polymer electrolyte",. *Annual Review Material Residue*, 2003. 33; p. 289.
81. Eikerling, M., Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Ulstrup M., Walbran S., "Mechanism of proton conductance in Polymer Electrolyte" *Journal Physical Chemistry B*, 2001. 105; p. 3646.
82. Antamaran, A.V., Gardner G.L. , "Studies of ion exchange membranes, Part I: Effect of humidity on the conductivity of Nafion". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996. 414; p. 115.
83. Choi, P., Jalani N.H., Datta R., "Thermodynamics and proton transport in Nafion. II. Proton diffusion mechanisms and conductivity". *Journal of Electrochemical Society*, 2005. 152; p. E123.

84. Commer P., Chestvy A.G., Spohr E., Kornshev A.A., "The nature of water content electrolyte membrane". *Fuel Cells*, 2002. 2; p. 127.
85. Ennari J., Ebmaa M., Sundhoui F., "Modeling of a polyelectrolyte system in water to estimate the ionic conductivity" *Polymer*, 1999. 40; p. 5035.
86. Ivanhen S.S., *Fluorinated Proton-Conduction Nafion-Type Membranes, the Past and the Future*. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008. 81; p. 529.
87. Cappadonia M., Erning J.W., Waki S.M., Stimming U., "Conductance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content". *Solid State Ionics* 1995. 77; p. 65.
88. Zawodzinski T.A., Springer T.E., Donvey J., Jestel R., Lopez C., Valerio J., Gottesfield S., "A Comparative Study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes". *Journal of Electrochemical Society*, 1995. 140; p. 1981.
89. Cosciola M., Alberti G., Sgannapa M., Mardussi R., "Factors affecting the stability of Nafion conductivity at high temperature and relative humidity". *Desalination*, 2006. 200; p. 239.
90. Alberti G., Cosciola M., Massinelli L., Bauer B., "Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells, (110-160°C)". *Journal of Membrane Science*, 2001. 185; p. 73.
91. Zawodzinski T.A., Davey J., Valerio J., Gottesfield S., "The water dependence of electroosmotic drag in proton conducting polymer electrolytes". *Electrochimica Acta*, 1995. 40; p. 297.
92. Ren X., Gottesfield S., "Electroosmotic drag of water in Poly (perfluorosulfonic acid) membranes". *Journal of Electrochemical Society*, 2001. 148: p. A87.
93. Smitha B., Schridar S., Khan A.A., "Solid Polymer Electrolyte Membranes for fuel cell applications- a review". *Journal of Membrane Science*, 2005. 259; p. 10.
94. Pivolar S.B., Wang Y., Cussler E.L., "Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells". *Journal of Membrane Science*, 1999. 154; p. 155.
95. Wang F., Hickner M., Kim Y.S., Zawodzinski T.A., Mc Garth T.E., "Direct polymerization of sulphonated poly (arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers candidates for new proton exchange membranes". *Journal of Membrane Science*, 2002. 197; p. 231.
96. Laffitte B., Karlson L.E., Jannasch P., "Sulfophenylation of polysulfones, for proton conducting fuel cell membranes". *Rapid Macromolecules Communication*, 2002. 23; p. 896.
97. Poppe D., Frey H., Kreuer K.D., Heinzl A., Milhaupt R., "Carboxylated and sulfonated poly(arylene)-co-arylene sulfone thermostable polyelectrolytes for fuel cell applications". *Macromolecules*, 2002. 35: p. 896.

98. Zhang L., Wang J., "Sulfonated Poly (ether, ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell". *Journal of Membrane Science*, 2003. 226; p. 159.
99. Assenso, J.A., Borros S., Gomez R., "Proton conductivity polymers based on benzimidazole and sulfonated benzimidazoles". *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2002. 40; p. 3703.
100. Vogel, C., Meier J., Taeger A., Lehmann D., "On the stability of selected monomeric acid polymeric arylene sulfonic acids on heating in water (Part I)". *Fuel Cells*, 2004. 4; p. 320.
101. Fuller T.F., Newman J., "Experimental determination of the transport number of water in Nafion 117 membrane", *Journal Electrochemical Society*, 1992. 139; p. 1332.
102. Qinfeng L., Hjicker H.A., Bjerrum N.J., "Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes". *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001. 31; p. 773.
103. Bouchet R. Miller S., Denlot M., Sonquet J.L., "A thermodynamic approach to proton conductance in acid doped polybenzimidazole". *Solid State Ionics*, 2001. 145; p. 69.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

---

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

---

#### 4.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο περιγράφονται οι βασικές τεχνικές μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τις πειραματικές μετρήσεις της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής και οι οποίες παρουσιάζονται στα επόμενα κεφάλαια. Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής αφορούσαν στην παρασκευή και στο χαρακτηρισμό διμεταλλικών και τριμεταλλικών καταλυτών Pt οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ως άνοδοι για τη λειτουργία κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρολύτη πολυμερική μεμβράνη Nafion–115. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις απόδοσης της κυψελίδας καθώς και μετρήσεις διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού μέσα από τη μεμβράνη Nafion.



## 4.2 ΦΥΣΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Η ανάλυση της δομής και της χημικής σύνθεσης των καταλυτών πραγματοποιείται με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, με τη μέθοδο περίθλασης ακτινών X και με την ηλεκτρονική φασματοσκοπία.

### 4.2.1 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 ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας για την παρατήρηση αντικειμένων σε πολύ μικρή κλίμακα. Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

1. Δημιουργείται μια δέσμη που επιταχύνεται προς το δείγμα με τη βοήθεια ενός θετικού δυναμικού.
2. Δημιουργείται μια λεπτή μονοχρωματική δέσμη ηλεκτρονίων με τη βοήθεια μεταλλικών φραγμάτων και μαγνητικών φακών.
3. Η δέσμη εστιάζεται πάνω στο δείγμα με τη βοήθεια μαγνητικών φακών.
4. Το δείγμα αλληλεπιδρά με τη δέσμη.
5. Οι συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις ανιχνεύονται και μεταμορφώνονται σε εικόνα.

Συγκεκριμένα, όταν σε κάποιο υλικό προσπέσει η δέσμη των 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 πλευρά χωρίς να το διασχίζουν τα ηλεκτρόνια. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιείται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Transmission Electron Microscope, TEM) ενώ στη δεύτερη χρησιμοποιείται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (*Scanning Electron Microscope, SEM*).

### 4.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) ανταποκρίνεται στην ανάγκη δημιουργίας ενός συστήματος μεγαλύτερης διακριτικής ικανότητας από το απλό μικροσκόπιο. Κατά συνέπεια, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι το μοναδικό εργαλείο της σύγχρονης επιστήμης με το οποίο μπορεί κανείς να δει λεπτομερώς την

εικόνα ενός δείγματος και να μελετήσει τη δομή καθώς και τις ατέλειες της σε μικροσκοπική κλίμακα.

Οι δομικές ιδιότητες του δείγματος λαμβάνονται από την TEM ανάλυση χρησιμοποιώντας τη διερχόμενη δέσμη καθώς και τις δέσμες των ηλεκτρονίων που υφίστανται περίθλαση. Σημειώνεται ότι η ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι 60-150 keV ή 200 keV -2 MeV στην περίπτωση των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων μεσαίας ή υψηλής τάσης αντίστοιχα.

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, ακολουθώντας το νόμο της περίθλασης του Bragg. Τα ηλεκτρόνια που υφίστανται περίθλαση εστιάζονται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών και δημιουργούν μια εικόνα με κηλίδες (εικόνα περίθλασης).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελείται από το σύστημα φωτισμού, το σύστημα μεγέθυνσης και τον αντικείμενο φακό. Το σύστημα φωτισμού αποτελείται από την πηγή των ηλεκτρονίων και τους φακούς συμπίκνωσης που χρησιμοποιούνται για την εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα. Ο αντικείμενος φακός είναι το βασικό τμήμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που σχηματίζει την εικόνα ενός δείγματος με μεγέθυνση 50-100 φορές. Το σύστημα μεγέθυνσης αποτελείται από τρεις φακούς, τον πρώτο, τον ενδιάμεσο και τον φακό προβολής. Με το σύστημα μεγέθυνσης είναι εφικτό η τελική μεγέθυνση να φτάσει στο 1,5 εκατομμύριο φορές. Στην πορεία της δέσμης συναντά διάφορα διαφράγματα όπου η τοποθέτησή τους ή η αφαίρεσή τους ρυθμίζει ενίοτε την εστιακή απόσταση των φακών.

Η περίθλαση ενός ηλεκτρονίου είναι δυνατή λόγω της κυματικής μεταφοράς του και ακολουθεί το νόμο του Bragg:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad [4.2]$$

όπου  $\theta$  είναι η γωνία πρόσπτωσης της δέσμης πάνω στα παράλληλα ατομικά επίπεδα που απέχουν απόσταση  $d$  και είναι γνωστή ως γωνία Bragg. Η παραπάνω σχέση αποδεικνύει ότι η περίθλαση συμβαίνει όταν οι διαδρομές των ακτινών μεταξύ των επιπέδων διαφέρουν μεταξύ τους κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος.

Στην παρούσα διατριβή η ηλεκτρονική μικροσκοπία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των διαστάσεων των νανοσωματιδίων των διμεταλλικών και

τριμεταλλικών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν ως ανοδικοί καταλύτες στην κυψελίδα καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη.

#### **4.2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας των υλικών με ιδιαίτερα υψηλή ανάλυση (~6nm). Η αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας (10-20keV). Η ένταση των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας.

Όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων με αρκετά μεγάλη ενέργεια προσπίπτει σε ένα υλικό ένα μέρος τους αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού και με τον τρόπο αυτό υφίστανται ανελαστική σκέδαση. Αυτά τα σωματίδια χάνουν ένα μέρος της αρχικής τους ενέργειας, ιονίζοντας ταυτόχρονα τα άτομα και απελευθερώνοντας κάποια ηλεκτρόνια που ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Η εικόνα της επιφάνειας του δείγματος παράγεται με τη βοήθεια των οπισθοσκεδαζόμενων και των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λειτουργεί σε δυναμικό που κυμαίνεται από τα 2 έως τα 50kV καθώς η ηλεκτρονική δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Κοντά στο δείγμα υπάρχουν δυο ανιχνευτές που συλλέγουν τόσο τα οπισθοσκεδαζόμενα όσο και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που παράγονται.

Τα δείγματα που μπορούν να απεικονιστούν από το συγκεκριμένο μικροσκόπιο είναι υλικά που η επιφάνειά τους είναι αγώγιμη. Στην περίπτωση των μη αγώγιμων υλικών η επιφάνειά τους καλύπτεται από στρώμα μετάλλου, συνήθως χρυσό. Η διακριτική ικανότητα της ανάλυσης SEM είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ικανότητα της TEM ανάλυσης αλλά παρουσιάζει μεγαλύτερο βάθος πεδίου γεγονός που την καθιστά ιδανική για μικρές μεγεθύνσεις.

Η πληροφορία που μεταφέρεται από 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 εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού σήματος που φτάνει από τον ενισχυτή. Η διαδικασία αυτή είναι τόσο γρήγορη ώστε η σάρωση της επιφάνειας του

δείγματος από την δέσμη των ηλεκτρονίων και η σάρωση της οθόνης του καθοδικού σωλήνα για τη σύνθεση της εικόνας να θεωρείται ότι πραγματοποιούνται ταυτόχρονα.

Η χημική μικροανάλυση της επιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί σε ένα μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων με τη μέτρηση της διασποράς των κυμματαριθμών ή της ενέργειας των ακτινών X που δημιουργούνται από την προσπίπτουσα δέσμη. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της ενεργειακής διασποράς των ακτινών X μπορεί να ληφθεί η ημιποσοτική ή και η ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

#### 4.2.4 Περίθλαση ακτινών X (XRD)

Η τεχνική XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτινών X από ένα κρυσταλλικό υλικό επιτυγχάνοντας την ταυτοποίηση του υλικού, τον προσδιορισμό των κρυσταλλογραφικών του χαρακτηριστικών και την εκτίμηση του μεγέθους του κρυστάλλου τους. Η διάταξη στην οποία υλοποιείται η μέτρηση καθώς και οι ρυθμίσεις του μετρητικού συστήματος είναι οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ακρίβεια της μεθόδου.

Ο κρύσταλλος σε ένα υλικό ενεργεί ως φυσικό φράγμα και είναι μια τρισδιάστατη πλεγματική διάταξη όμοιων ατόμων που αποτελείται από άπειρες ομάδες παράλληλων δικτυωτών επιπέδων με που ισαπέχουν μεταξύ τους ( $hkl$ ).

Η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου όπου και σκεδάζεται κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης σχηματίζοντας γωνία  $\theta$  με το επίπεδο και ανακλάται με την ίδια γωνία. Δεδομένου ότι στον κρύσταλλο υπάρχουν άπειρα παράλληλα επίπεδα που ισαπέχουν μεταξύ τους, η εξερχόμενη δέσμη προϋποθέτει την ενισχυτική συμβολή όλων των ανακλώμενων δεσμών. Κατά συνέπεια οι δέσμες που ανακλώνται από δύο γειτονικά επίπεδα έχουν διαφορετική πορεία κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Από τη συμβολή των ανακλώμενων δεσμών προκύπτει η σχέση του Bragg (εξ. 4.2) η οποία παρουσιάστηκε παραπάνω.

Η παράμετρος  $n$  ( $n=1.2.3\dots$ ) καθορίζει την τάξη της ανάκλασης ενώ η γωνία  $2\theta$  που σχηματίζεται μεταξύ της ανακλώμενης και της προσπίπτουσας δέσμης καθορίζεται από τη σταθερά του πλέγματος. Η ένταση των ανακλώμενων δεσμών καθορίζεται από την ικανότητα σκέδασης των ατόμων καθώς και από τη θέση που κατέχουν στο πλέγμα. Κατά συνέπεια κάθε κρυσταλλική, πολύμορφη ή άμορφη φάση που περιέχεται σε ένα μίγμα χημικών ενώσεων αποδίδει ένα περίγραμμα διάθλασης  $I-2\theta$  που τη 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.

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

Για τη μελέτη των κρυσταλλικών υλικών που βρίσκονται σε μορφή σκόνης ή λεπτών και υπέρλεπτων υμένων χρησιμοποιείται το περιθλασιόμετρο. Η λήψη και η μέτρηση των ανακλάσεων την κρυσταλλικής ουσίας γίνεται βάσει των περιστροφικών κινήσεων γύρω από τον άξονα του οργάνου.

Ένα τυπικό διαθλασιόμετρο αποτελείται από το γωνιόμετρο, τη λυχνία ακτινών X, το κάτοπτρο, το χώρο ανάρτησης των δειγμάτων, τα διαφράγματα και τον ανιχνευτή. Το δείγμα τοποθετείται στο χώρο ανάρτησης των δειγμάτων με τέτοιο τρόπο ώστε ο άξονας του περιθλασιόμετρου να εφάπτεται συνεχώς στην επιφάνεια του. Προκειμένου να ληφθούν οι ανακλάσεις των διαφόρων κρυσταλλικών επιπέδων το δείγμα περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του περιθλασιόμετρου κατά τις αντίστοιχες γωνίες Bragg γράφοντας κύκλο  $\theta$ . Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με βάση τη γεωμετρία Bragg – Brentano που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.4. Με τη βοήθεια του ανιχνευτή λαμβάνεται ένα ακτινογράφημα I-2 $\theta$  το οποίο χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της φάσης του κρυστάλλου. Η απόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων προσδιορίζεται από το νόμο του Bragg.

Στη συγκεκριμένη διατριβή η τεχνική XRD χρησιμοποιείται για την ανάλυση της δομής δηλαδή τον προσδιορισμό των διαστάσεων των σωματιδίων και της σύνθεσης των δειγμάτων. Για τις συγκεκριμένες μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε περιθλασιόμετρο ακτινών X (Rigaku X-3000).

Η γωνιακή ανάλυση στη διεύθυνση 2 $\theta$  είναι 0,05° ενώ το εύρος ανίχνευσης κυμαίνεται από 20° έως τις 85° με ρυθμό ανίχνευσης 4°/min ενώ για εύρος από 60° έως 75° ο ρυθμός ανίχνευσης είναι ίσος με 0,5°/min λαμβάνοντας την ανίχνευση των κορυφών Pt(220) στους διάφορους καταλύτες. Η ανάλυση της κορυφής Pt(220) γίνεται με μεγάλη ακρίβεια και με τη βοήθεια της γκαουσιαννής συνάρτησης χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό τόσο του μεγέθους του σωματιδίου όσο και της πλεγματικής σταθεράς.

#### 4.2.5 Ηλεκτρονική φασματογραφία με ακτίνες X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*)

Η ανάλυση XPS χρησιμοποιείται για την ανάλυση της χημικής κατάστασης της επιφάνειας ακατέργαστων υλικών ή υλικών που έχουν υποστεί κάποια επεξεργασία όπως κοπή και διαμόρφωση στον αέρα.

Ένα τυπικό φάσμα XPS στην ουσία είναι ένα διάγραμμα που απεικονίζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που ανιχνεύονται συναρτήσει της ενέργειας σχηματισμού δεσμών των ανιχνεύσιμων ηλεκτρονίων. Κάθε στοιχείο παράγει μια ομάδα κορυφών XPS για χαρακτηριστικές τιμές ενέργειας που καθορίζουν ακριβώς το είδος του συστατικού που υπάρχει στην εξεταζόμενη επιφάνεια. Ο αριθμός των ανιχνεύσιμων ηλεκτρονίων που αντιστοιχεί σε κάθε χαρακτηριστική κορυφή σχετίζεται επακριβώς με τη ποσότητα του συστατικού που ακτινοβολεί στο συγκεκριμένο όγκο. Για να εξαχθούν τα ποσοστά των ατόμων που παράγονται κάθε σήμα που αντιστοιχεί σε μια ακτίνα XPS θα πρέπει να διορθωθεί. Η διόρθωση αυτή πραγματοποιείται με τη διαίρεση της πυκνότητας του σήματος, δηλαδή του αριθμού των ηλεκτρονίων που ανιχνεύονται, με έναν «σχετικό συντελεστή ευαισθησίας» και μπορεί να κανονικοποιηθεί για όλα τα στοιχεία που ανιχνεύονται.

Για να προσδιοριστεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε δείγμα με το ελάχιστο δυνατό λάθος θα πρέπει οι μετρήσεις XPS να γίνουν κάτω από συνθήκες απόλυτου κενού. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέθοδος XPS ανιχνεύει μόνο εκείνα τα ηλεκτρόνια που έχουν ελευθερωθεί στο κενό της συσκευής. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται στο κενό της συσκευής είναι αυτά που προέρχονται από τη σάρωση του υλικού σε βάθος 10-12nm

Τα βασικά συστατικά που περιλαμβάνει ένα τυπικό σύστημα XPS είναι:

- Μια πηγή ακτίνων X
- Ένας θάλαμος δημιουργίας απόλυτου κενού
- Ένας φακός συλλογής ηλεκτρονίων
- Ένας αναλυτής ενέργειας των ηλεκτρονίων
- Ένα σύστημα δημιουργίας μαγνητικού πεδίου
- Ένα σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων

Οι μονοχρωματικές ακτίνες X τύπου K συνήθως παράγονται με διάθλαση και εστίαση μιας δέσμης μη μονοχρωματικών ακτίνων X πάνω σε ένα δίσκο φυσικού κρυσταλλικού quartz με πλέγμα <1010>. Το μήκος του κύματος που δημιουργείται είναι 0.83386nm και αντιστοιχεί σε ενέργεια φωτονίων ίση με 1486.7 eV. Η ενέργεια

των μονοχρωματικών ακτίνων X έχει εύρος 0.16eV αλλά ο κοινός αναλυτής ενέργειας παράγει μια σύνθετη ανάλυση ενέργειας της τάξης των 0.25eV που είναι αποτέλεσμα της ανάλυσης της ενέργειας των πιο εμπορικών συστημάτων.

Οι μη μονοχρωματικές ακτίνες X μαγνησίου έχουν μήκος κύματος 0.989nm που αντιστοιχούν σε ενέργεια φωτονίων ίση με 1253eV. Το ενεργειακό εύρος των μονοχρωματικών ακτίνων X είναι περίπου 0.70eV σε ένα σύστημα που χρησιμοποιεί μη μονοχρωματική ακτινοβολία ακτίνων X.

Η ακρίβεια στην ποσοτικοποίηση με τη συγκεκριμένη μέθοδο εξαρτάται από πολλές παραμέτρους όπως την ισχύ των κορυφών, την ακρίβεια με την οποία προσδιορίζονται οι σχετικοί συντελεστές ευαισθησίας, την ομοιογένεια της υπό εξέτασης επιφάνειας και το βαθμό κατεργασίας που έχει υποστεί το δείγμα που εξετάζεται.

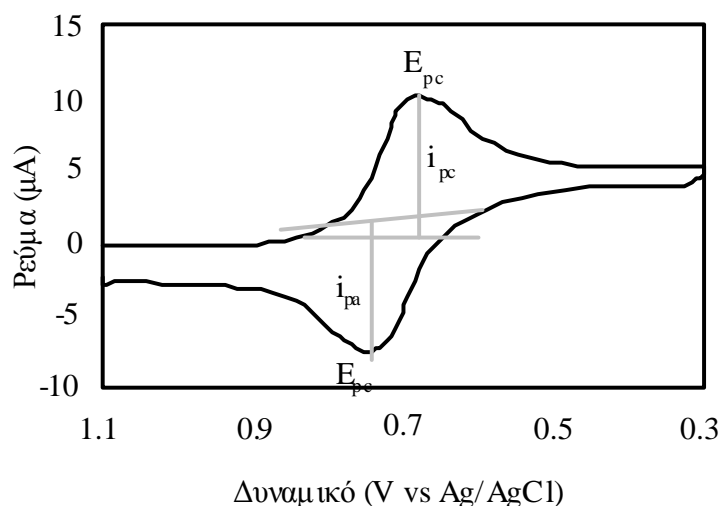
Κάτω από βέλτιστες συνθήκες η ποσοτική ακρίβεια του ποσοστού των ατόμων που υπολογίζεται από τις κύριες κορυφές XPS ανέρχεται στο 90-95% της τιμής των ατόμων που αντιστοιχούν σε κάθε κορυφή. Η ακρίβεια της ποσοτικοποίησης για τα πιο αδύναμα σήματα XPS που η πυκνότητα ισχύος τους δεν ξεπερνά το 10-20% της ισχύος του δυνατότερου σήματος αντιστοιχεί στο 60-80% της πραγματικής τιμής.

## 4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

### 4.3.1 Κυκλική Βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια σημαντική μέθοδος ηλεκτροχημικών μετρήσεων που συνήθως χρησιμοποιείται για τη μελέτη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και την κατανόηση των ενδιάμεσων προϊόντων που παράγονται σε μια τέτοια αντίδραση. Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στη μέτρηση του ρεύματος καθώς μεταβάλλεται το εφαρμοζόμενο δυναμικό στο ηλεκτρόδιο εργασίας και προς τις δύο κατευθύνσεις, με συγκεκριμένο ρυθμό σάρωσης. Το ρεύμα που δημιουργείται στο ηλεκτρόδιο εργασίας παριστάνεται γραφικά συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού και με αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται το διάγραμμα της κυκλικής βολταμετρίας. Η κυκλική βολταμετρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των ειδών σε ένα διάλυμα αλλά και στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη.





**Σχήμα 4.1:** Τυπικό Διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας

Στα πειράματα της κυκλικής βολταμετρίας εφαρμόζεται σταθερό δυναμικό στο σύστημα και μετράται η απόκριση του φαρανταϊκού ρεύματος. Με τον όρο φαρανταϊκό ρεύμα εννοείται το ρεύμα που προκαλείται από την αντίδραση αναγωγής. Η απόκριση του ρεύματος πάνω σε ένα εύρος δυναμικών μετριέται ξεκινώντας από μια αρχική τιμή και μεταβάλλοντας το δυναμικό με ένα γραμμικό τρόπο μέχρι μια προκαθορισμένη τιμή. Στη συγκεκριμένη τιμή του δυναμικού η φορά σάρωσης μεταβάλλεται και το ίδιο εύρος δυναμικών σαρώνεται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Αυτό σημαίνει για παράδειγμα, ότι τα είδη που σχηματίζονται από την οξείδωση κατά την πρώτη σάρωση μπορούν στην αντίστροφη να οξειδωθούν ξανά. Η τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιείται ευρέως αφού δίνει χρήσιμες πληροφορίες για το ρυθμό μεταφοράς ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και την αναλυόμενη ουσία καθώς και για την σταθερότητα που παρουσιάζει η συγκεκριμένη ουσία κατά την ηλεκτρολυτική οξείδωση.

Συνήθως τα ηλεκτροενεργά είδη που πρόκειται να εξεταστούν είναι στη μορφή διαλύματος. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται συνήθως είναι η μέθοδος των τριών ηλεκτροδίων. Κατά την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου το δυναμικό αναφοράς παραμένει ιδιαίτερα σταθερό και είναι δύσκολο να μεταβληθεί κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Στη συγκεκριμένη μέθοδο χρησιμοποιούνται τρία ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο αναφοράς, εργασίας και το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Προκειμένου να εξασφαλιστεί ικανοποιητική αγωγιμότητα ο ηλεκτρολύτης συνήθως προστίθεται στο δοκιμαστικό διάλυμα. Το πεδίο του εφαρμοζόμενου δυναμικού καθορίζεται από το συνδυασμό του διαλύτη, του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου εργασίας.

Οι σημαντικές παράμετροι για τη συγκεκριμένη μέθοδο είναι οι μέγιστες κορυφές δυναμικού ( $E_{pc}, E_{pa}$ ) και οι μέγιστες κορυφές ρεύματος ( $i_{pa}, i_{pc}$ ) για τις περιοχές της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα. Αν η διαδικασία μεταφοράς των ηλεκτρονίων είναι πιο γρήγορη συγκριτικά με τις άλλες διαδικασίες που πραγματοποιούνται τότε η αντίδραση είναι θερμοδυναμικά αντιστρεπτή και η κορυφή διαχωρισμού υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 2.303 \quad [4.4]$$

Κατά συνέπεια για μια ηλεκτροχημική αντίδραση στους 25°C κατά την οποία λαμβάνει χώρα μεταφορά  $n$  ηλεκτρονίων θα πρέπει να είναι  $\Delta E_p = 0.052/n$  ή διαφορετικά περίπου ίση με 60mV/ηλεκτρόνιο. Πρακτικά η τιμή αυτή δεν είναι εύκολο να διατηρηθεί εξαιτίας των αναντιστρεπτοτήτων που υπάρχουν στην κυψελίδα.

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου ακολουθεί μια κυματοειδή μεταβολή συναρτήσει του χρόνου. Η μέτρηση του δυναμικού πραγματοποιείται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο εργασίας ενώ το ρεύμα μετριέται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και στο ηλεκτρόδιο μέτρησης. Η γραφική παράσταση των δεδομένων γίνεται σε διαγράμματα ρεύματος-δυναμικού. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.1 η προς τα εμπρός σάρωση παράγει μια κορυφή ρεύματος για κάθε ουσία που αναλύεται η οποία μπορεί και να μειωθεί στο εκάστοτε εύρος σάρωσης του δυναμικού. Το ρεύμα θα αυξηθεί καθώς η τιμή του δυναμικού φτάνει στην τιμή του δυναμικού αναγωγής του είδους που εξετάζεται αλλά στη συνέχεια μειώνεται ενώ παράλληλα μειώνεται και η συγκέντρωση του στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό αντιστρέφεται θα φτάσει στην τιμή εκείνη στην οποία τα είδη που έχουν υποστεί αναγωγή μπορούν να ξαναοξειδωθούν. Το ρεύμα που παράγεται στην περίπτωση αυτή είναι αντίθετης φοράς από το αντίστοιχο ρεύμα που παράγεται στην προς τα εμπρός σάρωση.

Η κορυφή οξειδωσης έχει συνήθως ίδιο σχήμα με την κορυφή αναγωγής. Από την όλη διαδικασία της κυκλικής βολταμετρίας μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με το δυναμικό αναγωγής και την ηλεκτροχημική αντίδραση. Για παράδειγμα αν η ηλεκτρονιακή μεταφορά στην επιφάνεια είναι γρήγορη και το ρεύμα περιορίζεται από τη διάχυση των ειδών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου τότε η κορυφή του ρεύματος θα είναι ανάλογη με το τετράγωνο του ρυθμού σάρωσης.

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας μπορούν να είναι είτε στατικά είτε περιστρεφόμενα. Με την περιστροφή των ηλεκτροδίων πετυχαίνεται η συναγωγή ενώ αντίθετα περιορίζεται το φαινόμενο της διάχυσης. Τα συνηθέστερα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται είναι από υαλοειδή άνθρακα, λευκόχρυσο και χρυσό.

#### **4.3.2 Μετρήσεις καμπύλων ρεύματος δυναμικού**

Κατά τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την εξαγωγή των καμπύλων ρεύματος- δυναμικού χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός σταθμός τύπου AMEL της σειράς 5000. Ο συγκεκριμένος σταθμός αποτελεί ένα ολοκληρωμένο ηλεκτροχημικό μετρητικό σύστημα, ικανό να καλύψει όλες τις ανάγκες για απλές ή σύνθετες μετρήσεις. Χρησιμοποιείται στη διάβρωση, στη μέτρηση δυναμικού, στην πολαρογραφία, στη χημική ποσοτική ανάλυση, σε μετρήσεις αντίστασης κλπ. Επικοινωνεί με Η/Υ μέσω των πρωτοκόλλων: α) σειριακή θύρα RS-232C και β) παράλληλη θύρα IEEE-488 [1]. Η επικοινωνία με σειριακή θύρα προτιμάται εκτενώς, εξαιτίας της απλότητάς της, του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητας σχεδόν σε κάθε PC. Η παράλληλη θύρα IEEE-488 επιτρέπει υψηλότερες ταχύτητες μεταφοράς δεδομένων, αλλά μειονεκτεί λόγω του ότι απαιτεί περιορισμένο μήκος καλωδίου επικοινωνίας με το PC.

### **4.4 ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ**

#### **4.4.1 Αντλία υγρού**

Για την τροφοδοσία των υδατικών μιγμάτων αιθανόλης στην άνοδο της κυψελίδας χρησιμοποιήθηκε αντλία διπλής σύρριγγας (Σχήμα 4.2).



**Σχήμα 4.2:** Αντλία Σύρριγγας

Η συγκεκριμένη αντλία αποτελείται από δύο σύριγγες που τοποθετούνται πάνω στις ειδικές υποδοχές της συσκευής και ο προγραμματισμός της ροής είναι ψηφιακός. Ο ειδικός βραχίονας προσαρμόζεται στα άκρα της σύριγγας και τροφοδοτεί το μίγμα σε σταθερό ρυθμό.

#### **4.4.2 Ψηφιακά ροόμετρα μάζας**

Για τον έλεγχο της ροής των αερίων χρησιμοποιήθηκαν ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Digital Mass Flow Controllers) Brooks 5850S της εταιρείας Brooks Instrument B.V.

Η επιλογή ψηφιακών ροομέτρων, σε σύγκριση με αυτή των αναλογικών, εξασφαλίζει υψηλότερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων, ευκολία στο χειρισμό τους κι άμεση επικοινωνία με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω σειριακής θύρας. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Brooks Smart DDE, συμβατό με πλατφόρμα MS-Windows 95/98.

Το ψηφιακό ροόμετρο αποτελείται από έναν μετρητή μάζας και τον αναλογικό ρυθμιστή που ρυθμίζει τη ροή ηλεκτρομαγνητικά μέσω βαλβίδας.

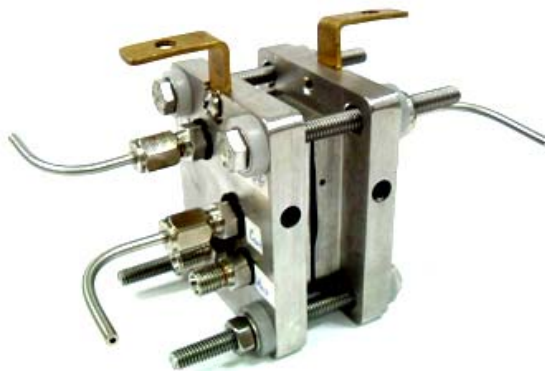
#### **4.5 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ**

Σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη διατριβή η τροφοδοσία του υδατικού διαλύματος της αιθανόλης πραγματοποιείται στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας δηλαδή σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 30-90°C προκειμένου να εισέρχεται το μίγμα στην επιθυμητή θερμοκρασία. Η έξοδος τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου οδηγούταν στον αέριο χρωματογράφο μέσω δικτύου σωληνώσεων που διατηρούνταν σε σταθερή θερμοκρασία 150°C με τη βοήθεια θερμαντικού μανδύα. Η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας του μανδύα γίνεται μέσω κατάλληλου τροφοδοτικού και ο έλεγχος της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με τη βοήθεια θερμοστοιχείου τύπου K.

Η θερμοκρασία της κυψελίδας ρυθμίζεται μέσω θερμαντικών ράβδων που τοποθετούνται στο εσωτερικό της και ελέγχεται από ειδικό θερμορυθμιστή (Jumo dTron 04.1).

#### **4.6 ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ.**

Η κυψελίδα καυσίμου (Σχήμα 4.3) που χρησιμοποιήθηκε είναι κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM που αποτελείται από πολυμερικό ηλεκτρολύτη Nafion-115 ο οποίος παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψελίδας είναι 2x2 cm<sup>2</sup>.



**Σχήμα 4.3:** Κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης

Η διάταξη ηλεκτροδίου/μεμβράνης παρεμβάλλεται μεταξύ δυο 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 τη διασφάλιση της στεγανότητας της διάταξης, του κελιού και την αποφυγή διαρροών, το ΜΕΑ περιβάλλεται από μια μορφή πολυεστέρα.

#### **4.7 ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ -ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ**

Ο αέριος χρωματογράφος είναι μια συσκευή χημικής ανάλυσης για το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των χημικών ουσιών σε ένα σύνθετο δείγμα. Στην αέρια χρωματογραφία, το δείγμα που βρίσκεται σε αέρια μορφή περνάει μέσα από τη χρωματογραφική στήλη. Τα συστατικά του δείγματος μεταφέρονται μέσα στη στήλη με τη βοήθεια του φέροντος αερίου που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το ήλιο και αποτελεί τη κινητή φάση. Η ταχύτητα των συστατικών του δείγματος εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες καθώς και την αλληλεπίδρασή τους με το πληρωτικό υλικό της στήλης (στάσιμη φάση). Καθώς τα συστατικά του δείγματος εξέρχονται από τη στήλη ανιχνεύονται και καθορίζονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Ο ρόλος της στάσιμης φάσης στη στήλη είναι να διαχωρίσει τα διάφορα συστατικά εξάγοντας το καθένα από αυτά σε συγκεκριμένο χρόνο. Οι παράμετροι λειτουργίας του χρωματογράφου που επηρεάζουν το χρόνο εξαγωγής ενός συγκεκριμένου συστατικού είναι η θερμοκρασία της στήλης και η ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου.

#### 4.8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. P.Elgar, «Αισθητήρες μέτρησης και ελέγχου», Εκδόσεις Α.Τζιόλα, (1998).
2. J.M.Smith, «Μηχανική Χημικών Διεργασιών», Εκδόσεις Α, Τζιόλα, (1997).
3. Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam, «Σύγχρονες μέθοδοι στη χημική ανάλυση», Αθήνα,1980.
4. Technical Reference Guide, Amel Instruments
5. Moffat R., *Mechanical Engineering Handbook*, Frank Kreith ed. 1999, CRC Press, LIC.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο

### ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΠΑΝΩ ΣΕ ΕΜΠΟΡΙΚΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 5.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης, για την παραγωγή υδρογόνου, πάνω στον εμπορικό καταλύτη Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ειδικότερα, μελετήθηκε η εξάρτηση της καταλυτικής ενεργότητας και της εκλεκτικότητας των προϊόντων από τη θερμοκρασία της αντίδρασης, το λόγο νερού/αιθανόλης και το χρόνο επαφής των αντιδρώντων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Με στόχο να εκτιμηθεί η σταθερότητα του συγκεκριμένου καταλύτη, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεγάλης χρονικής διάρκειας. Βρέθηκε ότι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε υδρογόνο είναι ανάλογη του γραμμομοριακού λόγου νερού/αιθανόλης και η πλήρης μετατροπή της αιθανόλης επιτυγχάνεται ακόμα και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η εκλεκτικότητα του νερού ξεπέρασε το 95% σε θερμοκρασίες κοντά στους 650°C. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι για τους εξεταζόμενους γραμμομοριακούς λόγους νερού/αιθανόλης πάνω στον καταλύτη Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, η συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζει ένα ελάχιστο στη θερμοκρασία των 450°C γεγονός που αποδίδεται σε θερμοδυναμικούς λόγους. Ο σχηματισμός άνθρακα ήταν αμελητέος στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες ακόμα και στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε στοιχειομετρικός λόγος



νερού/αιθανόλη. Αντίθετα, όσο μικρότερος από το στοιχειομετρικό είναι ο λόγος νερού/αιθανόλης που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα, το ποσοστό του σχηματιζόμενου άνθρακα αυξάνεται, οδηγώντας στην απενεργοποίηση του καταλύτη.

## 5.2 ΣΥΝΤΟΜΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που χρησιμοποιείται για την κάλυψη των καθημερινών αναγκών του πλανήτη προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα, δηλαδή από μια μη-ανανεώσιμη πηγή. Η συνεχώς αυξανόμενη εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα έχει οδηγήσει σε έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως την αέρια ρύπανση και το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Συνέπεια των περιβαλλοντικών προβλημάτων είναι η μείωση των φυσικών ενεργειακών πηγών με αποτέλεσμα να καθίσταται επιτακτική η ανάγκη για εξεύρεση εναλλακτικών πηγών ενέργειας.

Το υδρογόνο θεωρείται ως ιδανικός ενεργειακός φορέας που μπορεί να υποστηρίξει τη συντηρητική ενεργειακή ανάπτυξη [1-4]. Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο στις κυψελίδες καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με πολύ υψηλές αποδόσεις. Το βασικό πλεονέκτημα του καυσίμου υδρογόνου είναι ότι αποτελεί ένα «καθαρό» καύσιμο δεδομένου ότι το μόνο παραπροϊόν του είναι το νερό. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία ενεργειακών πηγών όπως είναι τα ορυκτά καύσιμα (φυσικό αέριο, άνθρακα και υδρογονάνθρακες), η βιομάζα (αγροτικά προϊόντα, βιομηχανικά απόβλητα) και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ηλιακή, αιολική ενέργεια μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού) [5-8]. Η αναμόρφωση με υδρατμό των υδρογονανθράκων αποτελεί μία από τις πιο οικονομικές, αλλά και ανταγωνιστικές μεθόδους παραγωγής υδρογόνου [1-3]. Ανάμεσα στα διάφορα καύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή του υδρογόνου, οι αλκοόλες αποτελούν ιδανική επιλογή εφόσον μπορούν εύκολα να διασπαστούν παρουσία νερού, παράγοντας ένα πλούσιο σε  $H_2$  μίγμα.

Η αιθανόλη αποτελεί μια ελκυστική επιλογή δεδομένου ότι παρουσιάζει μεγάλη περιεκτικότητα σε υδρογόνο, μεγάλη διαθεσιμότητα, ευκολία στη διανομή και διαχείριση και επιπλέον, δεν είναι τοξική [9]. Το βασικό πλεονέκτημα της αιθανόλης ως καύσιμο είναι ότι παράγεται από τη ζύμωση πηγών βιομάζας, όπως είναι τα ενεργειακά φυτά, τα αγροτικά απόβλητα καθώς και τα στερεά οργανικά απόβλητα. Η αιθανόλη που παράγεται με αυτόν τον τρόπο ονομάζεται βιοαιθανόλη και στην ουσία είναι ένα μίγμα αιθανόλης/νερού με αναλογία 13:1 (περίπου 12% αιθανόλη) [10-13]. Επιπλέον, η αιθανόλη μπορεί να θεωρηθεί ως ένα «καθαρό» καύσιμο αφού το

διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από τη διεργασία της αναμόρφωσης ή της καύσης της χρησιμοποιείται για την παραγωγή της μέσω του κύκλου του άνθρακα.

Η αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό σε εφαρμογές μικρής κλίμακας μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συνδυασμό με τη μερική οξείδωση και την αυτόθερμη αναμόρφωση (autothermal reforming) [14]. Στην περίπτωση της μερικής οξείδωσης, ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με μίγμα αέρα/καυσίμου με λόγο μικρότερο του στοιχειομετρικού. Αποτέλεσμα της συγκεκριμένης τροφοδοσίας είναι ένα μέρος του καυσίμου να καίγεται παράγοντας θερμότητα και το υπόλοιπο να αναμορφώνεται χρησιμοποιώντας τον υδρατμό που παράγεται από την οξείδωση του καυσίμου. Η προώθηση της αντίδρασης από έναν καταλύτη (καταλυτική μερική οξείδωση) βοηθάει στην αποφυγή της τροφοδοσίας υδρατμού από μια εξωτερική πηγή. Ωστόσο, η απόδοση της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι μικρότερη από την αντίστοιχη της αναμόρφωσης με υδρατμό [15]. Στην αυτόθερμη αναμόρφωση, η μερική οξείδωση και η αναμόρφωση με υδρατμό πραγματοποιούνται ταυτόχρονα προσθέτοντας αέρα στο μίγμα καυσίμου/υδρατμού. Η προσθήκη του αέρα εξυπηρετεί την καύση ενός μέρους του καυσίμου αποδίδοντας την απαιτούμενη θερμότητα για τη διατήρηση της ενδόθερμης αντίδρασης αναμόρφωσης. Η συγκεκριμένη μέθοδος δεν απαιτεί εξωτερική πηγή θερμότητας και επιτρέπει μια πιο συμπαγή διάταξη σε σχέση με την αναμόρφωση με υδρατμό [14, 15].

Για την παραγωγή του υδρογόνου από την αναμόρφωση της αιθανόλης, εκτός από τους συμβατικούς αντιδραστήρες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αντιδραστήρες μεμβράνης. Ο αντιδραστήρας μεμβράνης συγκριτικά με τους συμβατικούς αντιδραστήρες οδηγεί σε μεγαλύτερες μετατροπές αιθανόλης στην αντίδραση αναμόρφωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες [16]. Οι αντιδραστήρες μεμβράνης είναι συσκευές στις οποίες πραγματοποιούνται ταυτόχρονα η αντίδραση της αναμόρφωσης και ένας επιλεκτικός διαχωρισμός των προϊόντων. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η συνεχής απομάκρυνση ενός εκ των προϊόντων, επιτρέποντας την πραγματοποίηση της αντίδρασης σε σημεία υψηλότερα από τη θερμοδυναμική ισορροπία [16-20], που αποτελεί το ανώτερο όριο για την πραγματοποίηση της αντίδρασης στους συμβατικούς αντιδραστήρες. Από πρακτική άποψη, όταν πραγματοποιείται η αντίδραση της αφυδρογόνωσης, μια μεμβράνη που παρουσιάζει εκλεκτική διαπερατότητα στο υδρογόνο λειτουργεί ως αντιδραστήρας για την παραγωγή και το διαχωρισμό καθαρού υδρογόνου, ενώ παράλληλα αποδίδει και υψηλές μετατροπές αντίδρασης.

Οι συνηθέστεροι αντιδραστήρες μεμβράνης, που χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης, είναι οι αντιδραστήρες παλλαδίου (Pd). Οι μεμβράνες του παλλαδίου και των κραμάτων του είναι διαπερατές μόνο στο υδρογόνο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιδραστήρες με στόχο την παραγωγή και το διαχωρισμό του υδρογόνου [18, 21-25]. Ειδικότερα, οι μεμβράνες Pd-Ag επιτρέπουν τη μέγιστη επίδραση της αντίδρασης μετατόπισης, παράγοντας με αυτόν τον τρόπο υδρογόνο υψηλής καθαρότητας χωρίς να απαιτούνται επιπλέον συσκευές καθαρισμού [26]. Η επίδραση διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης όπως ο λόγος τροφοδοσίας αιθανόλης και νερού, η θερμοκρασία και ο τρόπος τροφοδοσίας του φέροντος αερίου έχουν μελετηθεί στους συγκεκριμένους αντιδραστήρες για διαφορετικούς καταλύτες [26, 27].

Τα κανάλια της αντίδρασης αναμόρφωσης με υδρατμό της αιθανόλης, καθώς και η θερμοδυναμική της αντίδρασης έχει μελετηθεί εκτενώς την τελευταία δεκαετία [28-32]. Το κύριο πρόβλημα στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης είναι ο σχηματισμός άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην περίπτωση που η αντίδραση πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ο σχηματισμός άνθρακα είναι η βασική αιτία απενεργοποίησης του καταλύτη [33].

Στον Πίνακα 5.1 συνοψίζονται οι πιθανές αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης. Σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα, η αντίδραση (1) είναι η ιδανική αντίδραση αναμόρφωσης με τη μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου, ενώ αντίθετα, οι αντιδράσεις (2) και (3) είναι οι αντιδράσεις μερικής αναμόρφωσης. Οι αντιδράσεις μερικής αναμόρφωσης οδηγούν στην παραγωγή μη επιθυμητών προϊόντων και κατά συνέπεια στη χαμηλή παραγωγή υδρογόνου. Η αντίδραση αφυδρογόνωσης (4), που πραγματοποιείται συνήθως, αποτελεί το «μονοπάτι» (path) της αντίδρασης για την παραγωγή υδρογόνου, ενώ η αντίδραση (7) είναι μια μη επιθυμητή αντίδραση επειδή οδηγεί κατά κύριο λόγο στο σχηματισμό άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. Στο σχηματισμό άνθρακα και στη χαμηλή παραγωγή υδρογόνου, όμως, οδηγεί και η αντίδραση διάσπασης της αιθανόλης (8). Τέλος, η αντίδραση μετατόπισης του νερού (water gas shift, WGSR) είναι η αντίδραση που μειώνει το σχηματισμό άνθρακα και ενισχύει την παραγωγή υδρογόνου στην όλη διαδικασία.

**Πίνακας 5.1:** Πιθανές αντιδράσεις αναμόρφωσης αιθανόλης με υδρατμό

Πλήρης αναμόρφωση της αιθανόλης	$C_2H_5OH+3H_2O \rightarrow 2CO_2+6H_2$	(1)
Ατελής αναμόρφωση της αιθανόλης	$C_2H_5OH+H_2O \rightarrow 2CO+4H_2$	(2)
	$C_2H_5OH+2H_2 \rightarrow 2CH_4+H_2$	(3)
Αφυδρογόνωση	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O+H_2$	(4)
Διάσπαση της ακεταλδεΐδης	$C_2H_4O \rightarrow CH_4+CO$	(5)
Αναμόρφωση της ακεταλδεΐδης	$C_2H_4O+H_2O \rightarrow 3H_2+2CO$	(6)
Αφυδάτωση	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4+H_2O$	(7)
Διάσπαση αιθανόλης	$C_2H_5OH \rightarrow CO+CH_4+H_2$	(8)
	$2C_2H_5OH \rightarrow C_3H_6O+CO+3H_2$	(9)
	$C_2H_5OH \rightarrow 0.5CO_2+1.5CH_4$	(10)
<b>Αντιδράσεις προϊόντων διάσπασης</b>		
Σχηματισμός μεθανίου	$CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$	(11)
	$CO_2+4H_2 \rightarrow CH_4+2H_2O$	(12)
Διάσπαση μεθανίου	$CH_4 \rightarrow 2H_2+C$	(13)
Αντίδραση Boudouard	$2CO \rightarrow CO_2+C$	(14)
Αντίδραση Water Gas Shift	$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$	(15)

Σε όλες τις παραπάνω αντιστρεπτές αντιδράσεις, ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης επηρεάζει σημαντικά τη μετατροπή της αιθανόλης. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι ο κάθε καταλύτης ευνοεί ένα διαφορετικό «μονοπάτι» στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό για την παραγωγή του υδρογόνου. Η επιλογή του καταλύτη, για τη συγκεκριμένη αντίδραση, πραγματοποιείται με κριτήριο τη μεγιστοποίηση της εκλεκτικότητάς της σε παραγόμενο υδρογόνο και τη μείωση του μονοξειδίου του άνθρακα. Καθοριστικός παράγοντας, επίσης, είναι και ο σχηματισμός άνθρακα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Τα ευγενή μέταλλα είναι γενικότερα γνωστά για την υψηλή καταλυτική τους ενεργότητα. Για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό οι καταλύτες που έχουν ευρέως μελετηθεί είναι το ρόδιο (Rh) [34-41], το ρουθίνιο (Ru)[42], ο λευκόχρυσος (Pt) και το παλλάδιο (Pd). Ο Liguras και οι συνεργάτες του [43] σύγκριναν την απόδοση των καταλυτών ρόδιο (Rh), ρουθίνιο (Ru), λευκόχρυσος (Pt) και παλλάδιο (Pd) σε θερμοκρασιακό εύρος από 600-850°C και για μεταλλικό φορτίο από 0-0.5% κ.β. Στη συγκεκριμένη εργασία αποδεικνύεται ότι ανάμεσα στους συγκεκριμένους καταλύτες, το Rh παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική ενεργότητα σε όρους μετατροπής της αιθανόλης και παραγωγής υδρογόνου. Παρά το γεγονός ότι το ρουθίνιο είναι ανενεργό σε χαμηλές θερμοκρασίες, για υψηλά φορτία καταλύτη η απόδοσή του είναι συγκρίσιμη με αυτήν του Rh. Το Ru σε φορέα αλουμίνας (Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) με φορτίο καταλύτη 5% κ.β μπορεί να μετατρέψει πλήρως την αιθανόλη

σε αέριο σύνθεσης με εκλεκτικότητα σε υδρογόνο μεγαλύτερη από 95%. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι η ενεργότητα του καταλύτη ενισχύεται όσο μεγαλώνει η διασπορά των καταλυτικών ατόμων στην επιφάνεια του φορέα.

Η επιλογή του φορέα του καταλύτη αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης και τη διάρκεια ζωής του καταλύτη. Ο φορέας του καταλύτη ευνοεί τη διάσπαση των μορίων του νερού σε ομάδες OH, επιταχύνοντας με αυτόν τον τρόπο τη μεταφορά των ενεργών σωματιδίων πάνω στα μεταλλικά, σχηματίζοντας προϊόντα H<sub>2</sub> και CO<sub>x</sub> [44-46]. Από τη μια μεριά, ο φορέας μπορεί να δράσει ως καταλύτης των επιμέρους αντιδράσεων [46, 47] επηρεάζοντας την εκλεκτικότητα των προϊόντων [45, 46, 48-50], ενώ από την άλλη, συνεισφέρει στη σταθερότητά τους σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι όξινοι φορείς όπως η γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> προωθούν το σχηματισμό του αιθυλενίου (αντίδραση 7), το οποίο αποτελεί την κύρια πηγή σχηματισμού άνθρακα. Η αφυδάτωση της αιθανόλης μπορεί να περιοριστεί με την προσθήκη καλίου (K), ώστε να μετατραπεί ο όξινος φορέας σε ουδέτερο, ή με τη χρήση βασικών φορέων όπως το La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και MgO. Ο Cavallaro [51] απέδειξε ότι ο σχηματισμός άνθρακα μπορεί να παρεμποδιστεί στην αναμόρφωση της αιθανόλης σε υψηλές θερμοκρασίες (650°C) τόσο χρησιμοποιώντας ικανοποιητικό φορτίο καταλύτη (5% κ.β), όσο και με τη χρήση μεγάλων γραμμομοριακών λόγων νερού/αιθανόλης. Ο Domok και οι συνεργάτες του [52] μελέτησαν το σχηματισμό των επιφανειακών ειδών από την αλληλεπίδραση της αιθανόλης με το νερό κατά την αντίδραση της αναμόρφωσής της πάνω στον Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και στην καθαρή αλουμίνα. Απέδειξαν ότι πάνω στον Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι ανιχνεύσιμα, εκτός από την αιθανόλη, διάφορα είδη αιθοξειδίου, ίχνη ακεταλδεΰδης και άλατα οξικού οξέος. Επιπλέον, διαπίστωσαν ότι στους 723K είναι μεγαλύτερη η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε αιθυλένιο συγκριτικά με την εκλεκτικότητα σε υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα.

Ο Frusteri και οι συνεργάτες του [53] εκτίμησαν την καταλυτική απόδοση του λευκόχρυσου (Pt), του ρόδιου (Rh), του νικελίου (Ni) και του κοβαλτίου (Co) πάνω σε φορέα MgO, για την παραγωγή υδρογόνου από την αναμόρφωση με υδρατμό της αιθανόλης. Διαπίστωσαν ότι το Rh είχε την καλύτερη απόδοση σε όρους μετατροπής αιθανόλης και σταθερότητας, ενώ το Ni/MgO παρουσίασε την καλύτερη εκλεκτικότητα σε υδρογόνο (>95%). Ο ρυθμός σχηματισμού του άνθρακα πάνω στον καταλύτη Rh/MgO ήταν μικρός, καθώς το MgO είναι βασικό, ενώ επιπλέον βρέθηκε ότι η απενεργοποίηση οφείλεται κυρίως στην τήξη που υφίσταται ο καταλύτης.

Σε μια πρόσφατη τους εργασία, ο Erdoheylı και οι συνεργάτες του [54] μελέτησαν και σύγκριναν καταλύτες υποστηριζόμενους σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{CeO}_2$  όπως το λευκόχρυσο (Pt), το ιρίδιο (Ir), το παλλάδιο (Pd), το ρόδιο (Rh) και το ρουθίνιο (Ru). Αναλύοντας τα είδη που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη από την προσρόφηση της αιθανόλης, αποδείχθηκε ότι το νερό ενισχύει τη σταθερότητα των επιφανειακών ειδών αιθοξειδίου, τα οποία σχηματίζονται κατά τη διαδικασία διάσπασης της αιθανόλης.

Μια σημαντική έρευνα πραγματοποιήθηκε από το Roh και τους συνεργάτες του [55], οι οποίοι εξέτασαν το ρόδιο (Rh) ως καταλύτη για την αναμόρφωση της αιθανόλης σε διάφορους φορείς ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  και  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ ), σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για φορτίο Rh ίσο με 1% κ.β. απέδειξαν ότι η ενεργότητα του καταλύτη μειώνεται με την ακόλουθη σειρά:  $\text{Rh/ZrO}_2\text{-CeO}_2 > \text{Rh/Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh/MgAl}_2\text{O}_4 > \text{RhZrO}_2$ . Βρέθηκε επίσης ότι τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε  $\text{CO}_2$  την παρουσίασε ο καταλύτης  $\text{Rh/ZrO}_2\text{-CeO}_2$  σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους  $550^\circ\text{C}$ .

Εκτός από τα ευγενή μέταλλα έχουν μελετηθεί και μη ευγενή ως καταλύτες για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης. Από αυτά, το νικέλιο (Ni) αποτελεί ένα βιομηχανικό καταλύτη χαμηλού κόστους και μεγάλης απόδοσης για πλήθος χημικών διεργασιών. Για την αναμόρφωση της αιθανόλης, το Ni θεωρείται ικανός καταλύτης για το σπάσιμο του δεσμού C-C. Ο Sun και οι συνεργάτες του [56] σύγκριναν την καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών  $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  και  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  για την παραγωγή υδρογόνου από την αναμόρφωση της αιθανόλης. Ως προς τη μετατροπή της αιθανόλης καλύτερος αποδείχθηκε ο καταλύτης  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ , ενώ ως προς την εκλεκτικότητα σε υδρογόνο αποδοτικότερος βρέθηκε ότι είναι ο  $\text{Ni/Y}_2\text{O}_3$ .

Ως φορείς καταλυτών για τη συγκεκριμένη αντίδραση μελετήθηκαν και άλλα οξειδία εκτός από το  $\text{La}_2\text{O}_3$  και την  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ο Yang και οι συνεργάτες του [57] μελέτησαν την επίδραση των φορέων σε καταλύτες νικελίου στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης. Για καταλύτη με φορτίο Ni 10% κ.β., στους  $650^\circ\text{C}$  η μετατροπή της αιθανόλης είναι 100%, ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε υδρογόνο εξαρτάται από το φορέα του καταλύτη. Συγκεκριμένα, αποδείχθηκε ότι η εκλεκτικότητα είναι μεγαλύτερη όταν ως φορέας χρησιμοποιείται το  $\text{ZnO}$  ή το  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ενώ τη μικρότερη εκλεκτικότητα παρουσιάζει ο φορέας  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ο Seker [58] μελέτησε την καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης πάνω σε καταλύτες  $\text{ZnO/SiO}_2$ . Απέδειξε ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι ενεργός στους  $350^\circ\text{C}$ , ενώ το καθαρό οξείδιο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ) είναι ενεργό στους  $450^\circ\text{C}$ . Επιπλέον, διαπίστωσε ότι



η ενεργότητα της μετατροπής της αιθανόλης εξαρτάται άμεσα από την κρυσταλλική δομή του οξειδίου του ψευδαργύρου.

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για διμεταλλικούς και τριμεταλλικούς καταλύτες που είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στην αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης. Σημαντικά είναι τα αποτελέσματα του Barrosο και των συνεργατών του [59], οι οποίοι παρασκεύασαν καταλύτες NiZnAl και τους χρησιμοποίησαν για την αναμόρφωση της αιθανόλης στο θερμοκρασιακό εύρος από 500 έως 600°C. Ο Marino και οι συνεργάτες του [60] μελέτησαν την καταλυτική ενεργότητα καταλυτών Cu-Ni-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και διαπίστωσαν ότι η αφυδρογόνωση της αιθανόλης και το σπάσιμο του δεσμού C-C ευνοείται από το χαλκό (Cu) και το νικέλιο (Ni) αντίστοιχα. Επιπλέον, το κάλιο (K) ουδετεροποιεί τις όξινες πλευρές της γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μειώνοντας την πιθανότητα σχηματισμού άνθρακα. Στην έρευνά τους ο Sarría και η ομάδα του [61] παρασκεύασαν καταλύτες μικτών οξειδίων Ce-Zr-Me με κοβάλτιο, νικέλιο και ρόδιο και διαπίστωσαν ότι η χρήση του μικτού οξειδίου CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ως φορέα ελαχιστοποίησε το σχηματισμό άνθρακα στην επιφάνεια των εξεταζόμενων καταλυτών. Αποδείχθηκε επίσης ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας ροδίου βελτιώνει τη σταθερότητα του καταλύτη με κοβάλτιο, ενώ η προσθήκη του ροδίου στον καταλύτη Ni/CeZr οδηγεί στην αποβολή του οξειδίου του νικελίου από τη δομή του καταλύτη και παράγει ένα μικτό οξείδιο με δύο κρυσταλλικές φάσεις. Στην ίδια εργασία αναφέρεται ότι η σταθερότητα των καταλυτών για την αναμόρφωση της αιθανόλης εξαρτάται από την ενεργή φάση και τον φορέα των καταλυτών.

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η αναμόρφωση της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη παλλάδιο σε φορέα αλούμινας (Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Επιδιώχθηκε η μελέτη της εξάρτησης της καταλυτικής ενεργότητας από την εκλεκτικότητα των προϊόντων, τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση, το λόγο νερού/αιθανόλης και το χρόνο επαφής των αντιδρώντων πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μακράς διάρκειας πειραματικές μετρήσεις, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της σταθερότητας του καταλύτη ως προς το χρόνο.

### 5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές μετρήσεις για τη μελέτη της αναμόρφωσης της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



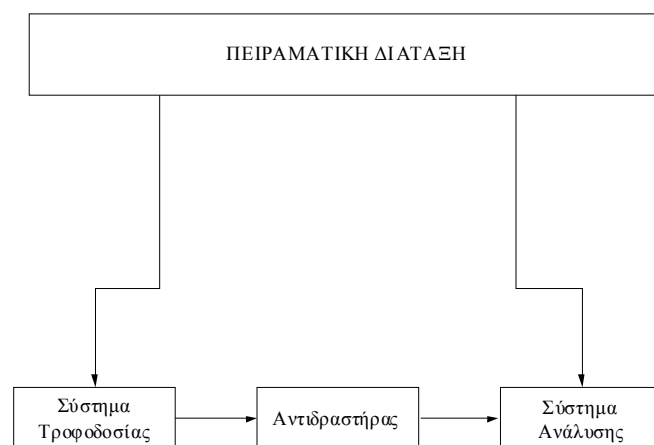
### 5.3.1 Χαρακτηρισμός των καταλυτών

Το περιεχόμενο του παλλαδίου (Pd) στο φρέσκο και στο χρησιμοποιημένο καταλύτη καθορίστηκε με τη χρήση της ανάλυσης της ατομικής προσρόφησης. Η ειδική επιφάνεια καθορίστηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική BET με τη χρήση του Micrometrics Accusorb 21000E. Ως αέριο προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε το άζωτο και ως εσωτερικό αέριο το ήλιο.

Το συνολικό περιεχόμενο σε άνθρακα μετά το πέρας της αντίδρασης μετρήθηκε με CHN-800 (LECO Corporation) αναλυτή στοιχείων με ευαισθησία στον άνθρακα ίση με 0,05%. Η διασπορά του παλλαδίου (Pd) καθορίστηκε με τη μέθοδο χημειορόφησης του μονοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιώντας τη διπλή μέθοδο προσρόφησης [62-65].

### 5.3.2 Πειραματική συσκευή και διαδικασία.

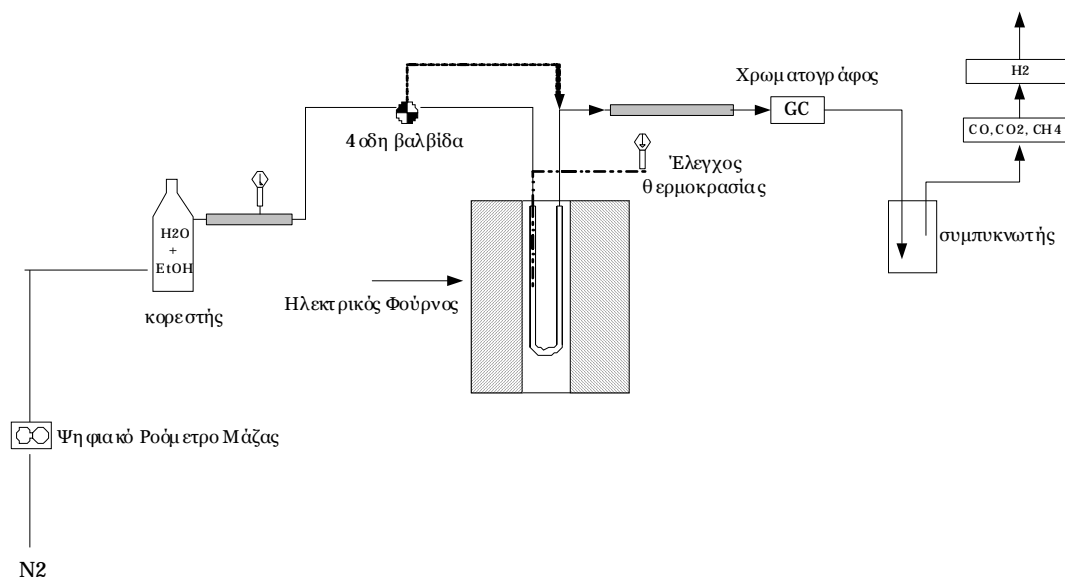
Οι πειραματικές μετρήσεις καταλυτικής απόδοσης πραγματοποιήθηκαν για το θερμοκρασιακό εύρος από 220-700°C σε εμπορικούς καταλύτες Pd (5% κ.β) πάνω σε φορέα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Precious Metal Corporation, PMC). Το μέσο μέγεθος του εξεταζόμενου καταλύτη δεν ξεπερνούσε τα 300-500μm. Η δομή της πειραματικής διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Όπως φαίνεται από το σχήμα, η πειραματική διάταξη αποτελείται από τρία μέρη: το σύστημα τροφοδοσίας, τον αντιδραστήρα, στον οποίο πραγματοποιείται η εξεταζόμενη αντίδραση και το σύστημα ανάλυσης, στο οποίο συλλέγονται τα αποτελέσματα της αντίδρασης.



**Σχήμα 5.1:** Δομή της πειραματικής διάταξης.

Η απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2. Η τροφοδοσία του μίγματος

νερού/αιθανόλης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια κορεστή και ως αέριο μεταφοράς του μίγματος στον αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε το άζωτο. Η διεξαγωγή της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα εμβολικής ροής (PFR).



**Σχήμα 5.2:** Πειραματική Διάταξη για καταλυτικές μετρήσεις σε εμπορικό καταλύτη Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Η καταλυτική κλίνη σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις αποτελούταν από 50mg καταλύτη αραιωμένο με 50mg καταλύτη χαλαζία (quartz). Το μέγεθος των σωματιδίων του χαλαζία ήταν το ίδιο με το μέγεθος σωματιδίων του καταλύτη. Η καταλυτική κλίνη ήταν τοποθετημένη στο μέσο του αντιδραστήρα. Η επιλογή του σημείου αυτού έγινε μετά από μετρήσεις, οι οποίες απέδειξαν ότι στο συγκεκριμένο σημείο επιτυγχάνεται η μέγιστη θερμοκρασία του φούρνου, στον οποίο βρίσκεται τοποθετημένος ο αντιδραστήρας.

Η επιβολή της θερμοκρασίας στην καταλυτική κλίνη πραγματοποιήθηκε με θερμορυθμιστή (Jumo) και ελέγχονταν με τη βοήθεια θερμοστοιχείου. Η παροχή του αζώτου ελεγχόταν από ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Brooks 5800S). Η ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αέριου χρωματογράφου (Shimadzu 14B), με ανιχνευτή ανάλυσης θερμοκικής αγωγιμότητας (TCD) και χρωματογραφική στήλη Porapak Q. Η ανάλυση των αέριων προϊόντων της αντίδρασης (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αναλυτών αερίου (Hartmann & Brown).

#### 5.4 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Οι παράμετροι που εξετάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης αφορούν στη μετατροπή της αιθανόλης, στις εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης καθώς και στο χρόνο επαφής των αντιδρώντων με την επιφάνεια του καταλύτη. Η μετατροπή της αιθανόλης  $X_{EtOH}$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$X_{EtOH} = \frac{100(\%EtOH_{in} - \%EtOH_{out})}{\%EtOH_{in}} \quad [5.1]$$

όπου  $EtOH_{in}$  είναι το ποσοστό της αιθανόλης που μπαίνει ως αντιδρών στον αντιδραστήρα, ενώ με  $EtOH_{out}$  συμβολίζεται η αιθανόλη που δεν έχει αντιδράσει και ανιχνεύεται στο χρωματογράφο στην έξοδο του συστήματος.

Οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$S_{H_2} = \frac{100(\%H_2)}{3(\%EtOH_{in} - \%EtOH_{out}) + (\%H_2O_{in} - \%H_2O_{out})} \quad [5.2]$$

όπου  $\%H_2O_{in} > \%H_2O_{out}$ .

$$S_{CO} = \frac{100(\%CO)}{2(\%EtOH_{in} - \%EtOH_{out})} \quad [5.3]$$

$$S_{CO_2} = \frac{100(\%CO_2)}{2(\%EtOH_{in} - \%EtOH_{out})} \quad [5.4]$$

$$S_{CH_4} = \frac{100(\%CH_4)}{2(\%EtOH_{in} - \%EtOH_{out})} \quad [5.5]$$

$$S_{AcOH} = \frac{100(\%AcOH)}{EtOH_{in} - EtOH_{out}} \quad [5.6]$$

Η ποσότητα του άνθρακα που εναποτίθεται ανά ώρα και ανά γραμμάριο καταλύτη μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$C_{deposited} = \frac{F_{carbon_{in}} - F_{carbon_{out}}}{EtOH_{in} (mol / min)} \quad [5.7]$$

Ο χρόνος επαφής ορίζεται ως ο λόγος ανάμεσα στη μάζα του καταλύτη και στο συνολικό ρυθμό εισόδου της αιθανόλης.

$$t_c = \frac{m_{cat} (kg)}{EtOH_{in} (mol / min)} \quad [5.8]$$

Δεδομένου ότι ο χρόνος επαφής ορίζεται ως ο λόγος ανάμεσα στη μάζα του καταλύτη και στο συνολικό ρυθμό ροής τροφοδοσίας της αιθανόλης, ο συγκεκριμένος ορισμός εστιάζει στο χρόνο επαφής της αιθανόλης πάνω στο χρησιμοποιούμενο καταλύτη, ώστε να υπάρξει μια άμεση εκτίμηση ανάμεσα στη συγκέντρωση των ενεργών κέντρων και στον αριθμό των μορίων της αιθανόλης που μετατρέπονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

## 5.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 5.5.1 Χαρακτηρισμός καταλύτη

Ένα από τα βασικά ζητήματα στην ετερογενή κατάλυση αποτελεί ο συσχετισμός ανάμεσα στην καταλυτική ενεργότητα και στη διασπορά των σωματιδίων του καταλύτη. Η επίτευξη σημαντικών πληροφοριών σχετικά με αυτό το θέμα πραγματοποιείται με τον καθορισμό της ειδικής ενεργότητας, δηλαδή, της ενεργότητας ανά μονάδα επιφάνειας των ενεργών συστατικών του καταλύτη. Στην περίπτωση των υποστηριζόμενων μεταλλικών καταλυτών, το βασικό πρόβλημα είναι ο καθορισμός της ειδικής επιφάνειας του μετάλλου. Προκειμένου να προσδιοριστεί αυτή χρησιμοποιείται η μέθοδος της επιλεκτικής χημειορόφησης των αερίων [65]. Σε αυτήν τη μέθοδο, χρησιμοποιείται ένα αέριο το οποίο μπορεί εύκολα να προσροφηθεί στην επιφάνεια του μεταλλικού καταλύτη, αλλά όχι και στην επιφάνεια του φορέα. Για τους σκοπούς του συγκεκριμένου κεφαλαίου ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο B.E.T (Brunauer, Emmet, Teller). Στον Πίνακα 5.2 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης με ατομική προσρόφηση, B.E.T. όπως και τα αποτελέσματα της χημειορόφησης CO και το περιεχόμενο του άνθρακα στον καταλύτη.

**Πίνακας 5.2:** Αποτελέσματα ατομικής προσρόφησης, ανάλυσης BET, χημειορόφησης CO και περιεχόμενο άνθρακα στον καταλύτη.

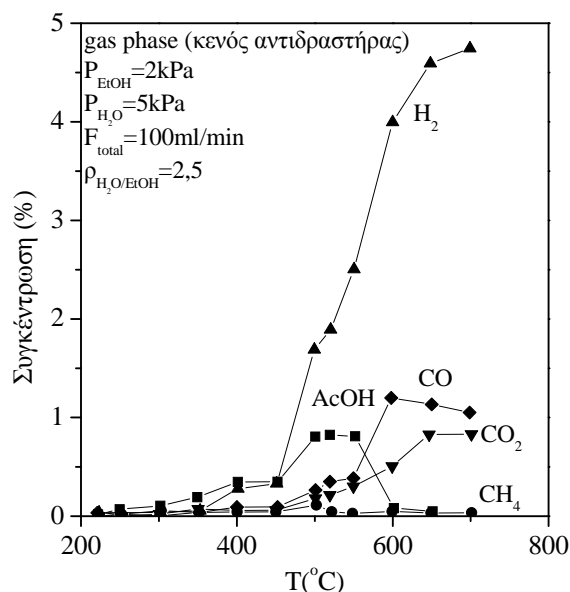
Καταλύτης	Pd (%κ.β)	Ειδική Επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Διασπορά (%)	Άνθρακας (% κ.β)
Αχρησιμοποίητος	5,08	106	23,5	-
Χρησιμοποιημένος (ρ>3)	4,99	101	20,5	0,05
Χρησιμοποιημένος (ρ<3)	4,95	90,3	18	0,95

Από τον παραπάνω πίνακα γίνεται φανερό ότι υπάρχει μια μείωση στην ειδική επιφάνεια του καταλύτη όπως επίσης και στη διασπορά του μετά τη χρήση του. Η μείωση αυτή είναι περισσότερο εμφανής όταν η αντίδραση πραγματοποιείται με μίγμα νερού/αιθανόλης με γραμμομοριακό λόγο μικρότερο του στοιχειομετρικού (ρ<3). Επιπλέον, για τον ίδιο καταλύτη είναι σημαντική η ποσότητα άνθρακα που μετρήθηκε (95%). Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με ανάλογα αποτελέσματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [51, 66-70].

### 5.5.2 Επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης

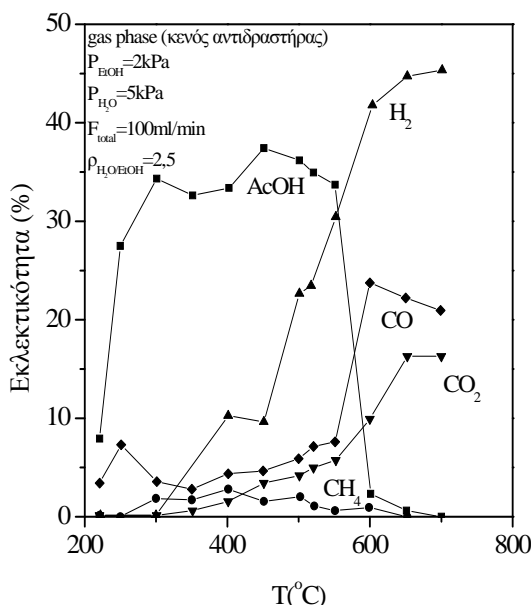
Στις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις εξετάστηκαν διάφοροι γραμμομοριακοί λόγοι νερού/αιθανόλης (H<sub>2</sub>O/EtOH=3, 4, 5, 9, 15) ως μίγματα τροφοδοσίας. Η τροφοδοσία του αέριου μίγματος έγινε με διάφορους ρυθμούς ροής (50, 100, 150 ml/min) του φέροντος αερίου (N<sub>2</sub>) και για θερμοκρασίες από 220 έως 700°C. Τα πλούσια μίγματα σε νερό χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να μεγιστοποιηθεί ο γραμμομοριακός λόγος H<sub>2</sub>/CO και να ελαχιστοποιηθεί ο σχηματισμός άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη.

Αρχικά, μελετήθηκε η ομογενής (μη-καταλυτική) αναμόρφωση με υδρατμό της αιθανόλης. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την ομογενή αντίδραση αναμόρφωσης. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των διαφόρων προϊόντων της αντίδρασης για τις διάφορες θερμοκρασίες. Παρατηρήθηκε ότι σε θερμοκρασίες από 220 έως 550°C το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι η ακεταλδεΐδη που προέρχεται κυρίως από την αντίδραση αφυδρογόνωσης της αιθανόλης (αντίδραση 4).



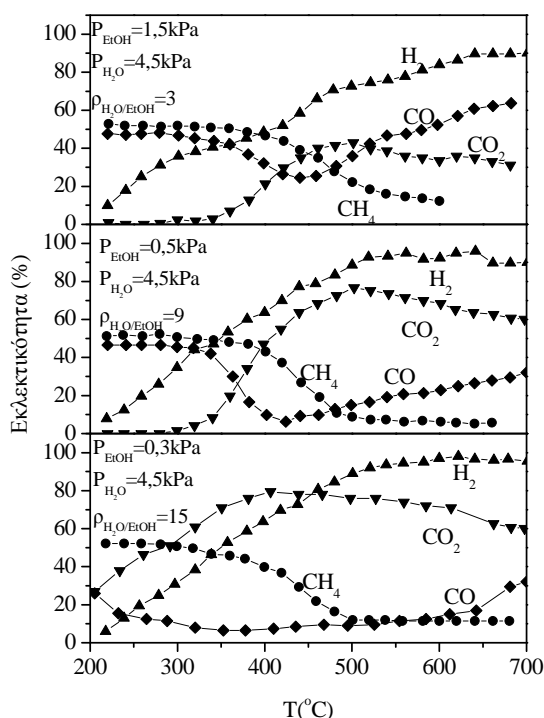
**Σχήμα 5.3:** Συγκεντρώσεις των προϊόντων της ομογενούς (χωρίς την παρουσία καταλύτη) αναμόρφωσης της αιθανόλης παρουσία υδρατμού.

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα των διαφόρων προϊόντων της ομογενούς αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από το Σχήμα 5.4 φαίνεται ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 600°C η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης μειώνεται, ενώ αρχίζει να αυξάνεται η εκλεκτικότητα του υδρογόνου. Για την ίδια θερμοκρασία παρατηρείται μια ελαφριά μείωση στην εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα, ενώ η εκλεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα παραμένει σταθερή.



**Σχήμα 5.4:** Εκλεκτικότητες των προϊόντων της ομογενούς (χωρίς την παρουσία καταλύτη) αναμόρφωσης της αιθανόλης παρουσία υδρατμού.

Στο σχήμα 5.5 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες για το CH<sub>4</sub>, το CO και το CO<sub>2</sub> ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης για την καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μετατροπή της αιθανόλης στα παραπάνω προϊόντα παρατηρείται ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (300-350°C).



**Σχήμα 5.5:** Επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στις εκλεκτικότητες του CO, του CO<sub>2</sub>, του CH<sub>4</sub> και του H<sub>2</sub> σε καταλύτη 5% Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Συνολική ροή αντιδρώντων: 100 ml/min, W<sub>catalys</sub>=50 mg.

Όπως φαίνεται από το σχήμα, η παρουσία του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα καθώς και η οριακή ποσότητα του υδρογόνου στις θερμοκρασίες από 220 έως 350°C ενισχύει την άποψη ότι οι κυρίαρχες αντιδράσεις είναι:



Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει για το συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, οι εκλεκτικότητες τόσο του μονοξειδίου του άνθρακα όσο και του μεθανίου παρουσιάζουν σχεδόν τις ίδιες σταθερές τιμές. Επιπλέον, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται η σύσταση των αέριων προϊόντων ελέγχεται από τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του μεθανίου και την αντίδραση μετατόπισης του νερού (water gas shift (WGS)):





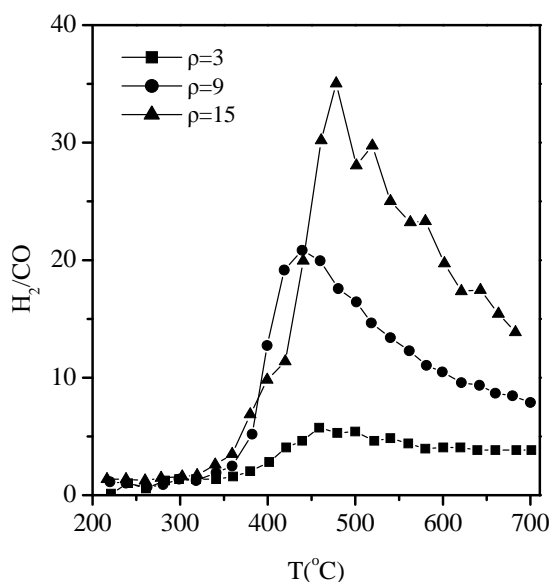
οδηγώντας σε ταυτόχρονη αύξηση τόσο το μονοξειδίο του άνθρακα όσο και το μεθάνιο. Κατά συνέπεια, η παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500°C, όπου η εκλεκτικότητα του παρουσιάζει ένα μέγιστο και στη συνέχεια μειώνεται βαθμιαία.

Η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης έχει σαν αποτέλεσμα την προοδευτική μείωση της εκλεκτικότητας του μεθανίου, η οποία για θερμοκρασίες χαμηλότερες από 650°C μηδενίζεται. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι για θερμοκρασίες κοντά στους 450°C η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα φτάνει σε μια ελάχιστη τιμή. Επιπλέον, για τιμές θερμοκρασίας μεγαλύτερες από τους 620°C οι εκλεκτικότητες του υδρογόνου και του μεθανίου παραμένουν σταθερές, ενώ η εκλεκτικότητα του CO<sub>2</sub> μειώνεται απότομα την ίδια στιγμή που η εκλεκτικότητα του CO αυξάνεται. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί τόσο στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου όσο και στην αντίστροφη της αντίδρασης μετατόπισης, οι οποίες ελέγχουν τη σύσταση του μίγματος των προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν εύκολα να επιβεβαιωθούν λαμβάνοντας υπόψη τη θερμοδυναμική ανάλυση των αντιδράσεων (11) και (15). Με άλλα λόγια, για θερμοκρασίες από 450°C έως και 550°C η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα περνάει από ένα ελάχιστο, το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες η θερμοδυναμική σταθερά της WGS αντίδρασης πλησιάζει τη μονάδα.

Στο θερμοκρασιακό εύρος από 400-480°C οι τιμές χαμηλής εκλεκτικότητας του μονοξειδίου του άνθρακα που παρατηρούνται (περίπου 5-20%), εξαρτώνται κυρίως από το γραμμομοριακό λόγο H<sub>2</sub>O/EtOH στο μίγμα τροφοδοσίας. Για το ίδιο εύρος θερμοκρασιών, οι εκλεκτικότητες του υδρογόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου είναι της τάξης του 70-80%, 40-70% και 30-40% αντίστοιχα. Οι υψηλότερες τιμές για την εκλεκτικότητα του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα παρατηρήθηκαν στη θερμοκρασία των 700°C.

Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζονται οι ρυθμοί παραγωγής H<sub>2</sub> και CO. Όπως είναι φανερό από το σχήμα, ο μεγαλύτερος λόγος H<sub>2</sub>/CO επιτυγχάνεται για θερμοκρασίες 400-480°C και αυξάνεται όσο αυξάνεται ο λόγος νερού/αιθανόλης στο μίγμα τροφοδοσίας.



**Σχήμα 5.6:** Επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης στο γραμμομοριακό λόγο H<sub>2</sub>/CO που επιτυγχάνεται με τη χρήση καταλύτη 5% κ.β Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Μάζα καταλύτη W<sub>catalyst</sub>=50 mg, μέγεθος σωματιδίων =300-500 mg, Συνολική ροή=100 ml/min, p=1 atm.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών η ποσότητα της ακεταλδεΐδης και του αιθυλενίου που ανιχνεύεται είναι πολύ μικρή. Η απουσία του αιθυλενίου από τα προϊόντα της αντίδρασης αποδεικνύει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης αφυδρογόνωσης είναι πολύ μικρός παρά το γεγονός ότι στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η αλουμίνα εξαιτίας της όξινης μορφής της είναι ένας καλός καταλύτης για τη συγκεκριμένη αντίδραση [71]. Η καταλυτική συμπεριφορά που παρουσιάστηκε στις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις μπορεί να αποδοθεί στην ικανοποιητικά μεγάλη ενεργή φάση του καταλύτη Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% κ.β), η οποία καλύπτει πλήρως την επιφάνεια της αλουμίνας με αποτέλεσμα η αφυδάτωση της αιθανόλης να μην πραγματοποιείται ή η αναμόρφωση του αιθυλενίου να είναι γρηγορότερη από την παραγωγή του, ειδικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες [51].

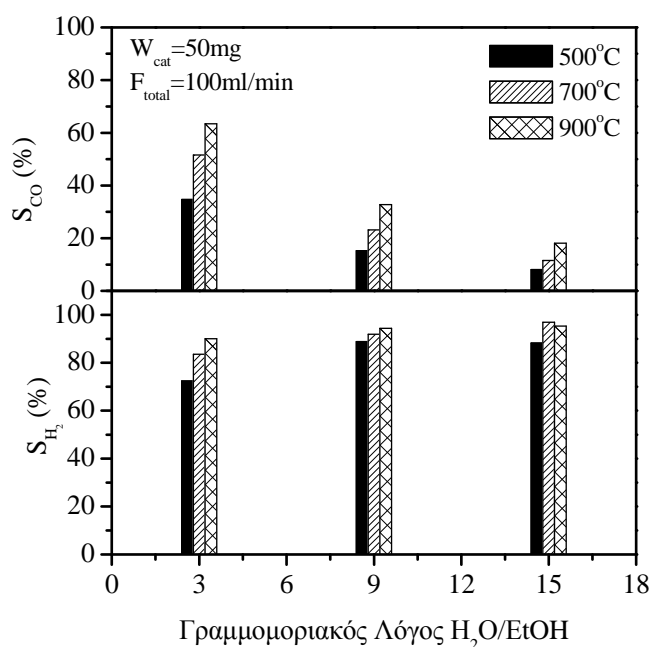
### 5.5.3 Επίδραση του γραμμομοριακού λόγου των αντιδρώντων

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η αιθανόλη μετατρέπεται πλήρως ακόμα και σε σχετικά μικρές τιμές θερμοκρασίας ανεξάρτητα από το λόγο νερού/αιθανόλης που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα, ενώ η εκλεκτικότητα των οξυγονούχων προϊόντων (ακεταλδεΐδης, οξικού οξέος και αιθέρα) είναι αμελητέα.

Αντίθετα, όπως φαίνεται από τα Σχήματα 5.7 και 5.8 ο λόγος των αντιδρώντων επηρεάζει σημαντικά την εκλεκτικότητα των προϊόντων της αντίδρασης.

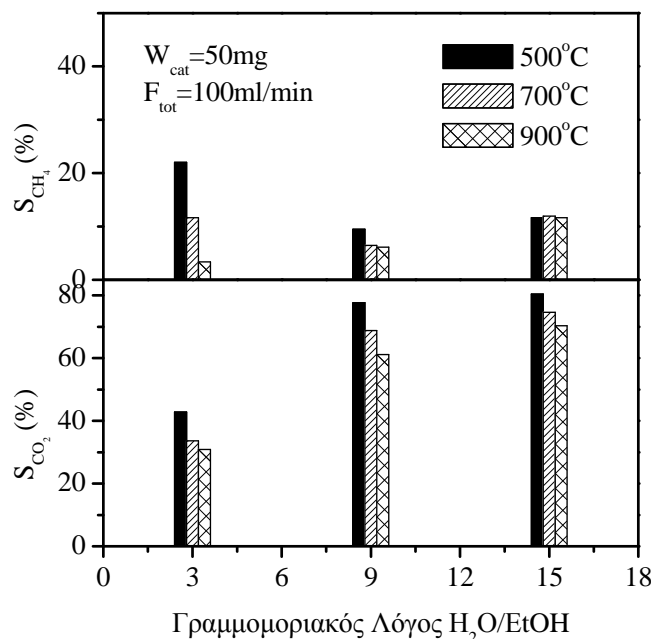
Αποδείχτηκε ότι μειώνοντας το λόγο  $H_2O/EtOH$  η εκλεκτικότητα του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα μειώνεται, ενώ η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται και η εκλεκτικότητα του μεθανίου παραμένει σταθερή [72].

Επιπλέον, η πιο σημαντική επίδραση της αύξησης του νερού στο μίγμα τροφοδοσίας είναι η αύξηση του λόγου  $H_2/CO$  (για παράδειγμα αύξηση του παραγόμενου υδρογόνου και μείωση του μονοξειδίου του άνθρακα), όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.7, ειδικά σε θερμοκρασίες κοντινές με τους  $450^\circ C$ , όπου ο συγκεκριμένος λόγος αποκτά τη μέγιστη τιμή του. Αυτό αποτελεί ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα της μετατόπισης της ισορροπίας της WGS αντίδρασης, η οποία κινείται προς την κατεύθυνση του σχηματισμού του διοξειδίου του άνθρακα και μείωση του CO στο ρεύμα εξόδου.



**Σχήμα 5.7:** Επίδραση του γραμμομοριακού λόγου νερού/αιθανόλη στις εκλεκτικότητες του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα.

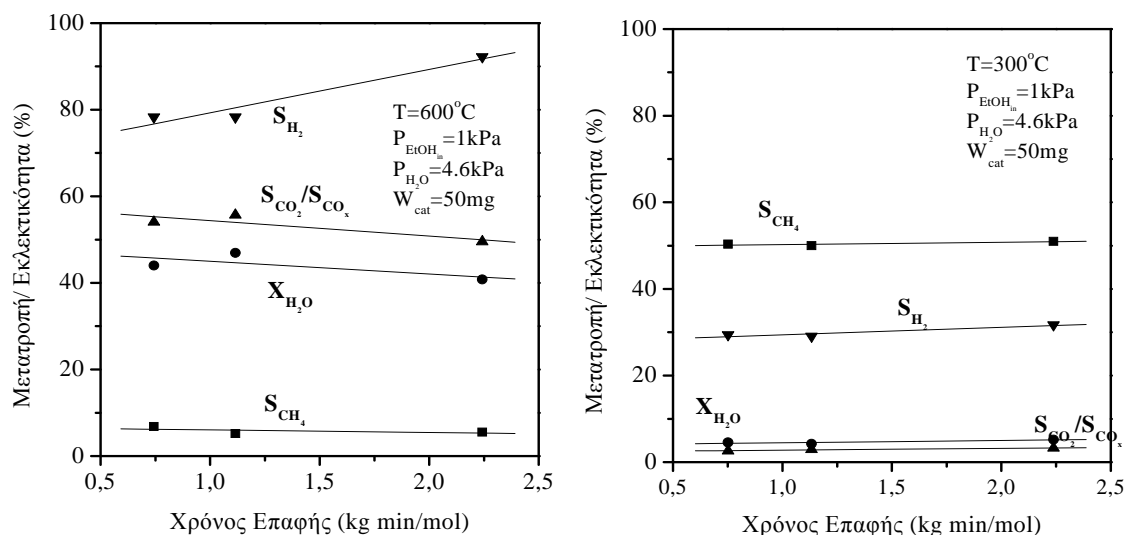
Όπως ήδη αναφέρθηκε, η εναπόθεση του άνθρακα ήταν αμελητέα για λόγους νερού/αιθανόλης στο μίγμα τροφοδοσίας ίσους ή μεγαλύτερους από το στοιχειομετρικό ενώ ο σχηματιζόμενος άνθρακας ήταν σημαντική ποσότητα για τιμές μικρότερες του στοιχειομετρικού.



**Σχήμα 5.8:** Επίδραση του λόγου νερού/αιθανόλη στις εκλεκτικότητες του διοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου.

#### 5.5.4 Επίδραση του χρόνου επαφής

Η επίδραση του χρόνου επαφής στην απόδοση του καταλύτη 5% κ.β Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> για θερμοκρασίες αντίδρασης ίσες με 300 και 600°C παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9.

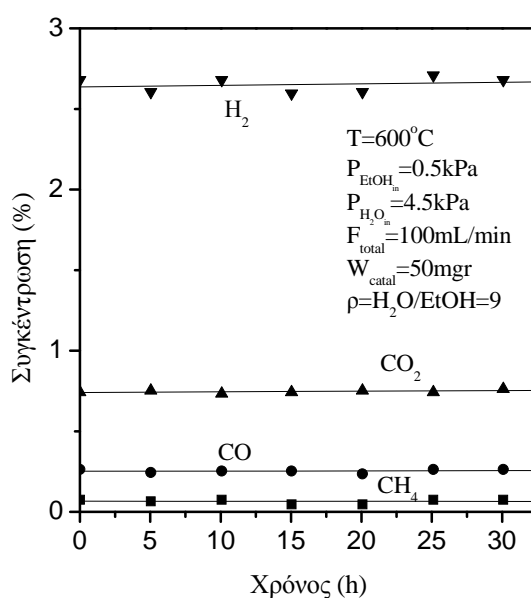


**Σχήμα 5.9:** Επίδραση του χρόνου επαφής στη μετατροπή του νερού (X<sub>H<sub>2</sub>O</sub>), στις εκλεκτικότητες των οξειδίων του άνθρακα (S<sub>CO</sub>/S<sub>CO<sub>2</sub></sub>), του μεθανίου (S<sub>CH<sub>4</sub></sub>), και του υδρογόνου (S<sub>H<sub>2</sub></sub>) που πετυχαίνονται σε καταλύτη 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με μέσο μέγεθος σωματιδίων 300-500 μm, Συνολική ροή: 100 mL/min, P=1 atm.

Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 5.9, για το θεωρούμενο χρόνο επαφής δεν παρουσιάζονται σημαντικές μεταβολές ως προς την εκλεκτικότητα των προϊόντων

και τη μετατροπή του νερού. Παρόλα αυτά, είναι φανερό ότι για θερμοκρασία της αντίδρασης ίση με 600°C και για χρόνους επαφής μεταξύ των 0.5 και 2.5 kg mol/min η αντίδραση παρουσιάζει ιδιαίτερη εκλεκτικότητα σε υδρογόνο (~80%). Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται στους 300°C και για τους ίδιους χρόνους επαφής παρατηρείται μείωση στην εκλεκτικότητα του CO<sub>2</sub> και του H<sub>2</sub> και αντίστοιχα, αύξηση στην εκλεκτικότητα του μεθανίου. Η επίδραση του χρόνου επαφής στην εκλεκτικότητα είναι μια ιδιαίτερα χρήσιμη πληροφορία για την καλύτερη εκτίμηση της κινητικής της αντίδρασης. Ιδιαίτερα το γεγονός ότι ανιχνεύονται πολύ μικρά ίχνη από C<sub>2</sub> ακόμα και για μικρότερες τιμές του χρόνου επαφής, τ, δείχνει ότι η αντίδραση της διάσπασης της ακεταλδεΐδης και η αναμόρφωση του αιθυλενίου πραγματοποιούνται με γρηγορότερη ταχύτητα από τις αντίστοιχες αντιδράσεις σχηματισμού τους.

Η επίδραση της χρονικής διάρκειας των πειραματικών μετρήσεων στις %κ.ο συγκεντρώσεις του H<sub>2</sub>, του CO<sub>2</sub>, του CO, και του CH<sub>4</sub> παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.10 για μίγματα νερού/αιθανόλης με λόγο 9, καταλύτη 50 mg 5% κ.β Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και για συνολική ροή 100ml/min. Κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες υπάρχει πλήρης μετατροπή της αιθανόλης χωρίς να υπάρχουν ενδείξεις απενεργοποίησης του καταλύτη. Βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των προϊόντων στην έξοδο ήταν σταθερές για παραπάνω από 30h.



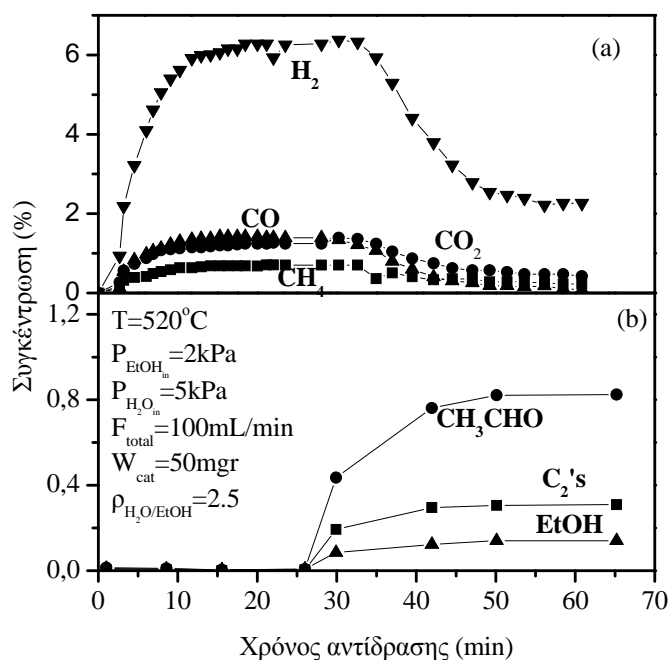
**Σχήμα 5.10:** Επίδραση των προϊόντων της αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου σε καταλύτη 5% κ.β. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με μέσο μέγεθος σωματιδίων 300-500 μm, συνολική ροή 100 mL/min, P=1atm.

Η αντίδραση παρουσίασε υψηλή εκλεκτικότητα σε υδρογόνο και τα μόνα οργανικά είδη που ανιχνεύτηκαν στην έξοδο του αντιδραστήρα ήταν το μονοξειδίο και το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ η ποσότητα του αιθανίου ήταν αμελητέα. Η εναπόθεση του άνθρακα πάνω στον καταλύτη μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα με δεδομένο ότι το ισοζύγιο του άνθρακα δεν παρουσίαζε έλλειμμα σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις.

### 5.5.5 Απενεργοποίηση καταλύτη

Είναι γνωστό ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αναμόρφωσης της αιθανόλης οφείλεται κατά κύριο λόγο στην εναπόθεση άνθρακα πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη και οδηγεί σε μπλοκάρισμα των ενεργών κέντρων του ακόμα και στη φυσική του καταστροφή [66,73-74]. Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν είχαν σαν βασικό στόχο να διερευνήσουν τη διαδικασία σχηματισμού άνθρακα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στους 520°C.

Ο γραμμομοριακός λόγος νερού αιθανόλης ήταν ίσος με 2.5, μικρότερος του στοιχειομετρικού και η συνολική ροή ήταν ίση με 100 mL/min. Η σύσταση του ρεύματος εξόδου από τον αντιδραστήρα καταγραφόταν συνεχώς ως συνάρτηση του χρόνου και παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.11.



**Σχήμα 5.11:** Επίδραση των προϊόντων της αντίδρασης από την πάροδο του χρόνου σε καταλύτη 5% κ.β. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> με μέσο μέγεθος σωματιδίων 300-500μm, συνολική ροή 100mL/min, P=1atm.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.11 (a) αρχικά και περίπου για 10 min οι ρυθμοί σχηματισμού των προϊόντων ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  και  $CH_4$ ) αυξάνονται σταθερά. Στη συνέχεια, για τα επόμενα 20 min ο ρυθμός παραμένει σταθερός. Μετά από τα 30 min αντίδρασης παρατηρείται μια γρήγορη μείωση στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων. Η γρήγορη αυτή μείωση αποδεικνύει ότι ο καταλύτης απενεργοποιείται πιθανώς εξαιτίας της εναπόθεσης άνθρακα πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.

Επιπλέον, στο Σχήμα 5.11(b) παρατηρείται αύξηση στο ρυθμό παραγωγής ακεταλδεΐδης και των  $C_2$  και ταυτόχρονη μείωση στο ρυθμό κατανάλωσης της αιθανόλης. Τελικά, στα 50min, όπου το σύστημα μπαίνει σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, η σύσταση των προϊόντων φτάνει στις τιμές που παρατηρήθηκαν για την περίπτωση του κενού αντιδραστήρα.

Οι ίδιες πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και μετά από την αναγέννηση του καταλύτη. Η αναγέννηση πραγματοποιήθηκε με το πέρασμα οξυγόνου πάνω από τον απενεργοποιημένο καταλύτη. Σε αυτήν την περίπτωση, παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά όπως στο Σχήμα 5.11, στις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη εξαιτίας της εναπόθεσης του άνθρακα είναι αντιστρεπτή κάτω από τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και για το δεδομένο μέγεθος σωματιδίων του καταλύτη.

## 5.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό πάνω στον εμπορικό καταλύτη  $Pd/\gamma-Al_2O_3$ , για διαφορετικές θερμοκρασίες ( $200-700^\circ C$ ) και για διαφορετικούς λόγους νερού/αιθανόλης στο διάλυμα τροφοδοσίας. Η εκτίμηση του συγκεκριμένου καταλύτη στην αναμόρφωση της αιθανόλης πραγματοποιήθηκε με βάση την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα καθώς και τη σταθερότητα του καταλύτη σε συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

Αρχικά εξετάστηκε η ομογενής αντίδραση (απουσία καταλύτη) της αναμόρφωσης της αιθανόλης. Από τις πειραματικές μετρήσεις προέκυψε ότι η εκλεκτικότητα σε υδρογόνο σ' αυτήν την περίπτωση δεν ξεπερνούσε το 45% και η μέγιστη εκλεκτικότητα επιτεύχθηκε στους  $700^\circ C$ .

Στην περίπτωση της καταλυτικής αντίδρασης τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης που ανιχνεύτηκαν, εκτός από το  $H_2$ , ήταν το μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και το μεθάνιο ( $CH_4$ ). Τα συγκεκριμένα προϊόντα



ανιχνεύτηκαν και σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ 300°C). Σε χαμηλές θερμοκρασίες (200-400°C) ανιχνεύτηκε και ποσότητα ακεταλδεΐδης, η οποία προήλθε από την αντίδραση διάσπασης της αιθανόλης. Η ανίχνευση επιπλέον προϊόντων εκτός του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα, επιβεβαίωσε το γεγονός ότι η αναμόρφωση της αιθανόλης είναι το αποτέλεσμα μιας σειράς επιμέρους αντιδράσεων (Πίνακας 5.1) που η καθεμία ευνοήθηκε ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όπου εξετάστηκε ο καταλύτης Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, οι κυρίαρχες αντιδράσεις ήταν η διάσπαση της αιθανόλης και της ακεταλδεΐδης, η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου και η αμφίδρομη αντίδραση μετατόπισης (water gas shift). Συγκεκριμένα, η αντίδραση μετατόπισης έφτασε σε θερμοδυναμική ισορροπία σε εύρος θερμοκρασιών από 400-480°C.

Σημαντική επίδραση στην εκλεκτικότητα των προϊόντων της αντίδρασης, είχε ο γραμμομοριακός λόγος νερού/αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας. Όσο μεγαλύτερος ήταν ο λόγος του διαλύματος τροφοδοσίας τόσο μεγαλύτερη ήταν και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε υδρογόνο. Γενικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η εκλεκτικότητα των επιθυμητών προϊόντων της αντίδρασης, δηλαδή του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα, είναι μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερος είναι και ο λόγος νερού/αιθανόλης στο μίγμα που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα. Αντίθετα, η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα μειώθηκε όσο αυξανόταν ο λόγος στο διάλυμα τροφοδοσίας.

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρέασε την εκλεκτικότητα των προϊόντων είναι ο χρόνος επαφής των αντιδρώντων με τον καταλύτη. Η επίδραση του χρόνου επαφής στην εκλεκτικότητα των προϊόντων αποτελεί μια σημαντική πληροφορία για τον προσδιορισμό της κινητικής της αντίδρασης.

Τέλος, εξετάστηκε η σταθερότητα του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, στους 520°C και για λόγο νερού/αιθανόλης ίσο με 2.5. Η επιλογή του λόγου στο μίγμα τροφοδοσίας έγινε με βάση το γεγονός ότι σε λόγους μικρότερου του στοιχειομετρικού έχει αποδειχθεί ότι είναι θερμοδυναμικά εφικτός ο σχηματισμός άνθρακα [75]. Αποδείχτηκε ότι με την πάροδο 1 ώρας από την έναρξη της αντίδρασης ο καταλύτης είναι δυνατόν να απενεργοποιηθεί πιθανόν εξαιτίας του σχηματισμού άνθρακα πάνω στην επιφάνειά του. Η απενεργοποίηση του καταλύτη πιστοποιήθηκε από το γεγονός ότι οι συστάσεις των αντιδρώντων, αλλά και των προϊόντων της αντίδρασης μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου και φτάνουν τις αντίστοιχες τιμές της αέριας φάσης. Αξίζει, τέλος, να σημειωθεί ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη ήταν αντιστρεπτή διαδικασία εφόσον μετά το πέρασμα οξυγόνου από την επιφάνειά του ξαναποκτούσε την αρχική του ενεργότητα.

## 5.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ni M., Leung MKH, Simathy K, "An overview of hydrogen production from biomass". Fuel Process Technology, 2006. 87; p. 461.
2. Goltsov V.A., Veziroglou T.N, Goltsova L.F, "Hydrogen civilization of the future. A new conception of IACH". International Journal of Hydrogen Energy, 2006. 131; p. 153.
3. Ni M., Leung MKH, Leung DYC, Symmathy K, "A review and recent development in photocatalytic water splitting using TiO<sub>2</sub> for hydrogen production". Renewable Energy Revised, 2002. 59; p. 618.
4. Ni M., Leung MKH, Leung DYC, Symmathy K, "Renewable Energy production supply in Hong Kong", . International Journal of Hydrogen Energy, 2006. 31; p. 1401.
5. Das D., Veziroglu T., "Hydrogen production by biological processes: a survey of literature". International Journal of Hydrogen Energy, 2001. 26; p.13.
6. Momirian T., Veziroglu T., "Recent directions of world hydrogen production". Renewable Sustainable Energy Reviews, 1999. 3; p.219.
7. Pena M.A., Gomez J.P., Fierro L.G., "New catalytic routes for syngas and hydrogen production". Applied Catalysis A, 1996. 144; p.7.
8. Silva A.M., Barandas A.P.M.G., Costa L.O.O, Borges L.E.P., Mattos L.V., Noronha F.B., "Partial oxidation of ethanol on Ru/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogen production". Catalysis Today 2007. 129; p.297.
9. Song S., Tsiakaras P., "Recent Progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)". Applied Catalysis B: Environmental, 2006. 63; p. 187.
10. Dien B., Cotta MA, Jeffries TW, "Bacteria engineered for fuel ethanol production current status". Applied Microbiology Technology, 2003. 63; p. 258.
11. Galbe M., Zachi GA, "A review of the production of ethanol from softwood". Applied Microbiology Biotechnology, 2002. 59; p. 618.
12. Ni M., Leung DYC, Leung MKH, "A review of reforming bioethanol for hydrogen production". International Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32; p. 32.
13. Sun Y., Chen J.Y, "Hydrolysis of lignocellulosic material for ethanol production a review". Bioresource Technology, 2002. 83; p. 1.
14. Gallucci F., Basile A, "Pd-Ag membrane reactor for steam reforming reactions: A comparison between different fuels". International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 33; p. 1671.
15. Biswas P., Kuzru D., "Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>". Chemical engineering Journal 2008. 136; p. 41.
16. Gallucci F., Basile S., Tossi A., Iullianeli A., Driolli E., "Methanol steam reforming and ethanol steam reforming in membranes reactors: An experimental Study. Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32; p.1201.

17. Armor J.N., "Application of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products". *Journal of Membrane Science*, 2000. 147; p.217.
18. Bassile A., Gallucci F., Tosti S., "Synthesis Characterization and Application of palladium membranes". R.Malada and M. Menendez (Eds), *Inorganic Membranes Synthesis Characterization and Applications*, 2007. Chapter 8.
19. Kikushi E., "Membrane reactor application to hydrogen production". *Catalysis Today* 2000. 56; p. 97.
20. Shu J., Grandjean B.P.A., Van Neste A., Kalaguine S., "Catalytic Palladium based membrane reactors: a review". *Canadian Journal of Chemistry Engineering*, 1991. 69; p.1036.
21. Amandusson H., Ekedabl H., Dannetun H., "Alcohol dehydrogenation over Pd versus PdAg membranes". *Applied Catalysis A: General*. 2001. 217; p.157.
22. Bassile A., Gallucci F., Paturzo L., "A dense PdAg membrane reactor for methanol steam reforming: Experimental study". *Catalysis Today*. 2005. 104; p.244.
23. Lin Y.M., Rci M.H., "Study on the hydrogen production from methanol steam reforming to supported palladium membrane reactor". *Catalysis Today*, 2001. 67; p.77.
24. Paturzo L., Bassile A., Drioli E., "High temperature membrane reactors and integrated membrane operations". *Review Chemistry Engineering* 2002. 18; p.511.
25. Wieland S., Melin T., "Membrane reactor for hydrogen production". *Chemical Engineering Science*, 2002. 57; p.1571.
26. Tosti S., Basile A., Borgognoni F., Capaldo V., Cordiner S., Di Cave S., Gallucci F., Rizzello C., Santucci A., Traversa E., "Low Temperature ethanol steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor. Part I: Ru-based catalysts". *Journal of Membrane Science*, 2008. 308; p. 250.
27. Tosti S., Basile A., Borgognoni F., Capaldo V., Cordiner S., Di Cave S., Gallucci F., Rizzello C., Santucci A., Traversa E., "Low Temperature ethanol steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor Part 2: Pt based and Ni based catalysts and general comparison". *Journal of Membrane Science*, 2008. 308; p. 258.
28. Benito M., Sanz J.L., Isabel R, Pachlla R, Arjona R, Daza L, "Bioethanol steam reforming insights, on the mechanism for hydrogen production". *Journal of Power Sources*, 2005. 151; p. 11.
29. Fatsikostas A.N., Verykios XE, "Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts". *Journal Catalysis*, 2004. 225; p. 439.
30. Freni S., Maggio S, Cavallaro S, "Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach". *Journal of Power Sources*, 1996. 62; p. 67.
31. Ioannides T., "Thermodynamic analysis of ethanol processes for fuel cell applications". *Journal of Power Sources*, 1996. 62; p.67.

32. Vayida P., Rodrigues A.E, "*Insights into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells*". Journal Chemical Engineering, 2006. 117; p. 39.
33. Yaseneva P., Pavlona S., Sadykov V., Alikina G., Lykashevich A., Rogov V., Belochapkin S., Ross J., "*Combinatorial approach to the preparation and characterization of catalysts for biomass steam reforming into syngas*". Catalysis Today, 2008. 137; p.23.
34. Aupretre F., Descorme C., Duprez D., Casanave D., Uzio D., "*Ethanol steam reforming over  $Mg_xNi_{1-x}Al_2O_3$  spinel oxide-supported Rh catalysts*". Journal of Catalysis, 2005. 233; p. 464.
35. Campos-Skrobot F.C., Rizzo-Domingues R.C. P.,Fernandes-Machado N.R. C.,Cantao M.P., "*Novel zeolite-supported rhodium catalysts for ethanol steam reforming*". Journal of Power Sources, 2008. 183; p. 713.
36. De Rogatis, L.M., Tiziano C., Maria F., Fornasiero P., "*Design of Rh@Ce<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite for ethanol steam reforming*". Journal of Alloys and Compounds, 2008. 451; p. 516.
37. Montini T., De Rogatis L.,Gombac V.,Fornasiero P.,Graziani M., "*Rh(1%)@Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: Active and stable catalysts for ethanol steam reforming*". Applied Catalysis B: Environmental, 2007. 71; p. 125.
38. Palmeri N., Cavallaro S., Chiodo V., Freni S., Frusteri F., Bart J.C.J., "*Hydrogen production from ethanol on Rh/MgO based catalysts: The influence of rhodium precursor on catalytic performance*". International Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32; p. 3335.
39. Pereira E.B., Homs, N. M., S., Ferro J. L. G.Ramvrez de la Piscina P., "*Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO<sub>2</sub>, Co-Rh/SiO<sub>2</sub> and Co-Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes*". Journal of Catalysis, 2008. 257; p. 206.
40. Valant A., Garron A., Bion N., Epron F.,Duprez D., "*Hydrogen production from raw bioethanol over Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst: Impact of impurities: Heavy alcohol, aldehyde, ester, acid and amine*". Catalysis Today, 2008. 138; p. 169.
41. Virginie, M., Araque M.,Roger A.C.,Vargas J.C.,Kiennemann A., "*Comparative study of H<sub>2</sub> production by ethanol steam reforming on Ce<sub>2</sub>Zr<sub>1.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>8</sub>-[delta] and Ce<sub>2</sub>Zr<sub>1.5</sub>Co<sub>0.47</sub>Rh<sub>0.07</sub>O<sub>8</sub>-[delta]: Evidence of the Rh role on the deactivation process*". Catalysis Today, 2008. 138; p. 21.
42. Koh A.C.W., Leong, Weng K.C., Luwei A., Thiam P., Lin J., Johnson B.F. G.,Khimyak T., "*Highly efficient ruthenium and ruthenium-platinum cluster-derived nanocatalysts for hydrogen production via ethanol steam reforming*". Catalysis Communications, 2008. 9; p. 170.

43. Liguras D., Kondarides D.I, Verykios X.E, "*Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*". Applied Catalysis B: Environmental, 2000. 43; p. 345.
44. Duprez D., "*Selective steam reforming of aromatic compounds on metal catalysts*". Applied Catalysis 1992. 82; p.111.
45. Rostrup-Nielsen J.R., "*Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons*". Journal of Catalysis, 1973. 31; p.173.
46. Sun J., Luo D., Xiao P., Jigang L., Yu S., "*High yield hydrogen production from low CO selectivity ethanol steam reforming over modified Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at low temperature for fuel cell applications*". Journal of Power Sources 2008. 184; p.335.
47. Amandusson H., Ekedahl H., Dannetun H., "*Alcohol dehydrogenation over Pd versus PdAg membranes*". Applied Catalysis A: General, 2001. 217; p.157.
48. Auprette F., Descorme C., Duprez D., "*Hydrogen Production for Fuel Cells from the Catalytic Ethanol Steam Reforming*". Topics in catalysis, 1992. 30; p.483.
49. Fatsikostas A.N., Verykios X.E., "*Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*". Journal Catalysis, 2004. 225; p.439.
50. Marino F., Boveri M., Baronnetti G., Laborde M., "*Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Effect of Ni*". International Journal Hydrogen Energy, 2001.26; p. 665.
51. Cavallaro S., "*Steam reforming on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*". Energy Fuels, 2000. 14; p. 1195.
52. Domok M., Toth M., Rasko J., Erdohelyi A., "*Adsorption and reactions of ethanol and ethanol -water mixture on alumina supported Pt catalysts*". Applied Catalysis B: Environmental, 2007. 69; p. 262.
53. Frusteri F., Freni S., Spadaro L., Chiodo V., Bonura G., Donato S., Cavallaro S., "*H<sub>2</sub> Production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Ni and Co catalysts*". Catalysis Communication, 2004. 5; p. 611.
54. Eroheylı A., Rasko J., Kecakes T., Toth M., Domok M., Baan K., "*Hydrogen formation in ethanol steam reforming on supported noble metal catalysts*". Catalysis Today, 2006. 116; p. 367.
55. Roh H.S., Wang Y., King D.L., "*Selective production of H<sub>2</sub> from Ethanol at low temperatures over Rh/ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> Catalysts*". Topics in Catalysis, 2008. 49; p.32.
56. Sun J., Qin X.P., Wu F., Zhu W.T., "*H<sub>2</sub> from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for fuel cell applications*". International Journal of Hydrogen Energy, 2005. 30; p. 437.
57. Yang Y., Ma J.X., Wu F., "*Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ ZnO catalyst*". International Journal of Hydrogen Energy, 2006. 31; p. 877.

58. Seker E., "The catalytic reforming of bio-ethanol over SiO<sub>2</sub> supported ZnO catalysts: The role of ZnO loading and the steam reforming of acetaldehyde". *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008. 33; p.2044.
59. Baroso M.N., Gomez M.F, Arrua L.A, Abello M.C., "Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts". *Applied Catalysis A: General*, 2006. 304; p.116.
60. Marino F., Baronneti G., Jobbagy M., Laborde M., "CuNiK/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported catalysts for ethanol steam reforming of bioethanol". *Applied Catalysis A: General*, 2003. 238; p. 41.
61. Romero-Sarria, F., Vargas J.C., Roger A.C., Kiennemann A., "Hydrogen production by steam reforming of ethanol. Study of mixed oxide catalysts Ce<sub>2</sub>Zr<sub>1.5</sub>Me<sub>0.5</sub>O<sub>8</sub>: Comparison of Ni/Co and effect of Rh". *Catalysis Today*, 2008. 133-135: p. 149.
62. Lambert S., C.C., Grange P., Pirard J.P., Heinricho B., "Synthesis of Pd/SiO<sub>2</sub>, Ag/SiO<sub>2</sub>, and Cu/SiO<sub>2</sub> cogelled xerogel catalysts: study of metal dispersion and catalytic activity". *Journal Catalysis*, 2004. 221; p. 335.
63. Scholten J.J.F., Konvalninka J.H., Beeckman F.W., "Reaction of nitrous oxide and oxygen with silver surfaces, and application to the determination of free-silver surface areas of catalysts". *Journal of Catalysis*, 1973. 28; p. 209.
64. Seyedmonir S.R., Stronbnayer D.E., Geoffray G.L., Vannice M.A., "Characterization of supported silver catalysts I: Adsorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and the H<sub>2</sub>-titration of adsorbed oxygen on well-dispersed Ag on TiO<sub>2</sub>". *Journal Catalysis*. 1984.87; p. 424.
65. Yates D., Simfeh J.H., "The catalytic activity of rhodium in relation to its state of dispersion". *Journal Catalysis*, 1967. 8; p.348.
66. Fatsikostas A.N., K.I., Verykios X.E., "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol". *Catalysis Today*, 2002. 75; p. 145.
67. Freni S., Cavallaro S., Mondello N., Spadaro L., "Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H<sub>2</sub> production for MCFC". *Journal of Power Sources*, 2002. 108; p.53.
68. Klouz V., Fierro V., Denton D., Katz H., Lisse J.P., Bouvot-Maudnit S., Mirodatos C., "Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation". *Journal of Power Sources*, 2002. 105; p. 26.
69. Liguras D., Kondarides DI, Verykios XE, "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts". *Applied Catalysis B: Enviromental*, 2003. 43; p. 345.
70. Lorca J., Ramirez de la Piscina P., Dalmon J.A.D, Sales J., Horns N., "CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor". *Applied Catalysis B: Enviromental*, 2003. 43; p. 355.



71. Marino F., Boveri M., Baronnetti G., Laborde M., " *Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Effect of Ni*". International Journal Hydrogen Energy, 2001. 26; p. 665.
72. Klouz V., Fierro V., Denton D., Katz H., Lisse J.P., Bouvot-Maudnit S., Mirodatos C., " *Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation*". Journal of Power Sources. 2002. 105; p.26.
73. Lorca J., Ramirez de la Piscina P., Dalmon J.A.D, Sales J., Horns N., " *CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor*". Applied Catalysis B: Environmental.2003. 43; p.355 .
74. Seyedmonir S.R., Stronbnayer D.E., Geoffray G.L., Vannice M.A., " *Characterization of supported silver catalysts : I. Adsorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and the H<sub>2</sub>-titration of adsorbed oxygen on well-dispersed Ag on TiO<sub>2</sub>*". Journal Catalysis. 1984,87; p.424.
75. Tsiakaras P., Demin A., " *Thermodynamic Analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol*". Journal of Power Sources, 2001.102; p.210.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>

---

### ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΡΤ ΓΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ.

---

#### 6.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η παρασκευή και η μελέτη διμεταλλικών καταλυτών της μορφής PtM/C, όπου M=Pd, Ru, Sn, W. Για τον προσδιορισμό της δομής των καταλυτών και της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι περίθλασης με ακτίνες X (*X-Ray Diffraction, XRD*) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*Transmission Electronic Microscopy, TEM*). Επιπλέον, οι συγκεκριμένοι καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν ως ανοδικοί καταλύτες σε κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη και συγκρίθηκαν ως προς την απόδοσή τους. Αποδείχθηκε ότι ο καταλύτης PtSn/C παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι ενώ ο καταλύτης PtRu/C θεωρείται ένας ιδιαίτερα ενεργός καταλύτης για την αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της μεθανόλης, δεν συμβαίνει το ίδιο και για την περίπτωση της αιθανόλης. Η σειρά με βάση την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα των συγκεκριμένων καταλυτών είναι:



## 6.2 ΣΥΝΤΟΜΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗ

Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης παρουσιάζουν όλο και μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες. Ιδιαίτερα ελκυστικές παρουσιάζονται οι κυψελίδες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η αιθανόλη σαν καύσιμο. Σ' αυτά περιλαμβάνονται η χαμηλή της τοξικότητα, το γεγονός ότι είναι ανανεώσιμο καύσιμο και κυρίως ότι η παραγωγή της είναι μια ιδιαίτερα εύκολη διεργασία δεδομένου ότι παράγεται από τη ζύμωση σακχάρων [1-6]. Η τιμή της θεωρητικής πυκνότητας μάζας της αιθανόλης είναι ιδιαίτερα υψηλή και υπολογίζεται περίπου ίση με 8kWh/kg. Επιπλέον, η αιθανόλη είναι ένα «καθαρό» καύσιμο, αφού το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την οξείδωσή της χρησιμοποιείται μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης για την παραγωγή της [4, 7].

Η αντίδραση ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης αποτελεί το τελικό αποτέλεσμα μιας σειράς επιμέρους αντιδράσεων [2, 8]. Το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ αναφέρονται και άλλα προϊόντα και παραπροϊόντα της αντίδρασης, όπως η ακεταλδεΰδη και το οξικό οξύ. Τα συγκεκριμένα παραπροϊόντα της αντίδρασης μειώνουν σημαντικά τη συνολική απόδοση της κυψελίδας. Η ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης παρουσιάζει δύο βασικές προκλήσεις. Η μία αφορά στην απομάκρυνση των ειδών που περιέχουν μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και η άλλη στο σπάσιμο του δεσμού C-C στο μόριο της αιθανόλης. Και τα δύο αυτά σημεία αποτελούν το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης και έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου.

Η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας αλλά και η υιοθέτηση περισσότερο ηλεκτροενεργών καταλυτών είναι οι δύο επιλογές προς τις οποίες προσανατολίζεται η επιστημονική κοινότητα προκειμένου να αυξήσει την απόδοση στην αντίδραση ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης [8]. Η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας δεν μπορεί να θεωρηθεί ως η βέλτιστη επιλογή εξαιτίας του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στις συγκεκριμένες κυψελίδες είναι η μεμβράνη Nafion η οποία θέτει ως ανώτατο όριο λειτουργίας της κυψελίδας τη θερμοκρασία των 100°C. Το όριο αυτό είναι απαραίτητο να διατηρείται προκειμένου η μεμβράνη να διατηρεί την απαιτούμενη υγρασία για την αποτελεσματική λειτουργία της [8]. Κατά συνέπεια, για το συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη θα πρέπει να αναπτυχθούν περισσότερο ηλεκτροενεργοί

καταλύτες που θα παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή ανθεκτικότητα στα είδη του CO που παράγονται από την αντίδραση της ηλεκτροοξειδωσης του καυσίμου.

Η ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης περιλαμβάνει περισσότερα από ένα στάδια και περισσότερα ενδιάμεσα προϊόντα από την ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης. Η φύση και η δομή των ηλεκτροκαταλυτών που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη αντίδραση παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στην προσρόφηση όσο και στην ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης. Από την άλλη πλευρά, η διαδικασία παρασκευής τους επηρεάζει όχι μόνο τη δομή του καταλύτη αλλά και την αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφορετικών στοιχείων που τους αποτελούν.

Για τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης αλλά και τις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη, ο καταλύτης Pt/C είναι ένας ευρέως διαδεδομένος καταλύτης, όχι μόνο για την άνοδο της κυψελίδας αλλά και για την κάθοδο, εφόσον διευκολύνει την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η καταλυτική ενεργότητα του συγκεκριμένου καταλύτη εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, το σχήμα τους και την κατανομή τους [9].

Παρά το γεγονός ότι η ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης έχει εκτενώς μελετηθεί πάνω στα ηλεκτρόδια του λευκόχρυσου (Pt) [10-12] υπάρχουν αρκετά προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν προκειμένου ο λευκόχρυσος να θεωρηθεί ως ο ιδανικός καταλύτης για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης. Εκτός από το μεγάλο κόστος του, που οφείλεται στο γεγονός ότι είναι ένα ευγενές μέταλλο, το κύριο πρόβλημα είναι ότι παρουσιάζει ευπάθεια στο μονοξείδιο του άνθρακα. Ακόμα και στην περίπτωση που το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται σε πολύ μικρές ποσότητες επηρεάζει δραστικά την καταλυτική ενεργότητα του λευκόχρυσου ως ανοδικού καταλύτη σε κυψελίδες τύπου PEM ή DAFC.

Το μονοξείδιο του άνθρακα προσροφάται στα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα για την ηλεκτροοξειδωση του καυσίμου. Παρά το γεγονός ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα:



είναι θερμοδυναμικά εφικτή, στην πράξη, προτού αυτή πραγματοποιηθεί, απαιτείται η ανάπτυξη μεγάλων υπερτάσεων στην επιφάνεια του Pt. Ο βαθμός δηλητηρίασης του λευκόχρυσου από το μονοξείδιο του άνθρακα εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας όσο και από τη συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα.

Στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη ο λευκόχρυσος φαίνεται πως είναι ο πλέον ικανός καταλύτης για το σπάσιμο των δεσμών C-H στο μόριο της αιθανόλης. Δυστυχώς, η διαχωριστική χημειορόφηση της αλκοόλης στην επιφάνεια του καταλύτη οδηγεί στο σχηματισμό ισχυρά δηλητηριωδών ειδών που μπλοκάρουν τα ηλεκτροενεργά κέντρα του καταλύτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών υπερτάσεων κατά την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης. Παρόλα αυτά, έχει αποδειχτεί ότι η δηλητηρίαση με CO είναι λιγότερο σημαντική στην περίπτωση του λευκόχρυσου με μεγάλη διασπορά παρά στον «λείο» καταλύτη [13].

Η κραμάτωση αποτελεί έναν τρόπο μεταβολής της ενεργότητας ενός συγκεκριμένου μετάλλου [14]. Η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου μπορεί να έχει τα ακόλουθα αποτελέσματα: α) τη μεταβολή της πιθανής γεωμετρίας των προσροφημένων ειδών και των σύνθετων προϊόντων της αντίδρασης, β) τη μεταβολή της ηλεκτρονιακής δομής του κράματος σε σχέση με αυτά των καθαρών μεταλλικών επιφανειών και των συστατικών του κράματος και γ) τον επιφανειακό διαχωρισμό του ενός στοιχείου. Υπάρχει εκτενής βιβλιογραφία σχετικά με την επίδραση της κραμάτωσης στην ενεργότητα ενός μετάλλου όπως επίσης δίνονται και δεδομένα για το φαινόμενο του διαχωρισμού [15, 16]. Ειδικότερα, η δυνατότητα ενός μετάλλου να διασπάται πάνω στην επιφάνεια ενός άλλου μετάλλου ελέγχει σε σημαντικό βαθμό τη σύσταση του κράματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τους μεταλλικούς καταλύτες η μεταβολή της ενεργότητας συχνά εξηγείται με βάση την ηλεκτρονιακή ή γεωμετρική αλληλεπίδραση των συστατικών του [14]. Το βασικό σημείο στην ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ της μη συμπληρωμένης  $4^{th}$  στοιβάδας και των τροχιακών των αντιδρώντων και των προϊόντων. Η ηλεκτρονιακή δομή των στοιχείων μπορεί να αλλάξει με την προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου όπως επίσης μπορεί να μεταβληθεί η δύναμη των δεσμών και η ενεργότητά τους [15].

Με στόχο τη βελτίωση της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας του λευκόχρυσου για την οξειδωση της αιθανόλης, ο καταλύτης συχνά διαμορφώνεται με την προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου όπως το ρουθίνιο (Ru) [17-22], ο μόλυβδος (Pb) [23], το αντιμώνιο (Sb) [24], το ρόδιο (Rh) [2, 19, 25], το μολυβδαίνιο (Mo) [26], το όσμιο (Os) [27] και ο κασσίτερος (Sn) [3, 28-30].

Ο Parageorgopoulos και οι συνεργάτες του [31], μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης του Mo, του Nb και του Ta στο λευκόχρυσο, ως προς την απόδοση της κυψελίδας PEMFC και την αντοχή τους στο CO. Απέδειξαν ότι ο καταλύτης PtMo

παρουσιάζει ενισχυμένη καταλυτική ενεργότητα σε σχέση με τον Pt/C και τους άλλους διμεταλλικούς καταλύτες που εξετάστηκαν αλλά όχι καλύτερη απόδοση από τον PtRu/C. Ο Xu και οι συνεργάτες του [25] μελέτησαν την απόδοση καταλυτών Pt με την προσθήκη CeO<sub>2</sub> στην ηλεκτροχημική οξείδωση της μεθανόλης, της αιθανόλης, της αιθυλικής γλυκόλης και της γλυκερόλης. Απέδειξαν ότι η προσθήκη του CeO<sub>2</sub> στο λευκόχρυσο βελτιώνει σημαντικά την απόδοση του ηλεκτροδίου για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης.

Μέρος της παγκόσμιας βιβλιογραφίας εστιάζεται στους καταλύτες PtRu/C, οι οποίοι έχουν ευρέως μελετηθεί ως ανοδικοί καταλύτες για τις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με μεθανόλη (DMFC) και μπορούν να θεωρηθούν ως ένα καλό σημείο εκκίνησης για τη μελέτη των κυψελίδων καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης (DEFC) [32]. Για την περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου με άμεση τροφοδοσία μεθανόλης, ο καταλύτης PtRu/C με ατομικό λόγο 1/1 αποδείχτηκε ότι είναι ο καλύτερος ηλεκτροκαταλύτης για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα [33].

Ανάμεσα στους άλλους πιθανούς μεταλλικούς καταλύτες που έχουν μελετηθεί για τις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με μεθανόλη είναι ο κασσίτερος [34, 35]. Βρέθηκε ότι το κύριο πλεονέκτημα του κασσίτερου είναι το χαμηλό δυναμικό στο οποίο καλύπτεται μερικώς από -OH είδη. Επίσης, αποδείχτηκε ότι τα διμεταλλικά ηλεκτρόδια λευκόχρυσου PtSn έχουν ιδιαίτερη διαδικασία παρασκευής με τη βασική δυσκολία να προσδιορίζεται στο να διατηρηθεί ο κασσίτερος σε στερεά κατάσταση.

Γενικά, για τις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αλκοόλη, τα σωματίδια του καταλύτη θα πρέπει να είναι διασπαρμένα σε ένα συμβατικό υπόστρωμα τόσο για να σταθεροποιούνται τα μικροσωματίδια του όσο και για μειώνεται η ποσότητα του λευκόχρυσου που χρησιμοποιείται και κατά συνέπεια το κόστος κατασκευής της ανόδου της κυψελίδας. Για να επιτευχθεί μεγάλη διασπορά των σωματιδίων ενός ηλεκτροκαταλύτη, θα πρέπει να επιλεγεί ένας φορέας μεγάλης επιφάνειας και υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Συνήθως ως φορέας των ηλεκτροκαταλυτών επιλέγονται υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως ο γραφίτης με ειδική επιφάνεια μεγαλύτερη από 1000 m<sup>2</sup>/g. Αυτή η ειδική επιφάνεια επιτρέπει την παρασκευή μιας ειδικά ενεργής επιφάνειας λευκόχρυσου της τάξης των 200 m<sup>2</sup>/g η οποία αποτελείται από μικροσωματίδια της τάξης του 1.5 nm [36].

Στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ως φορέας του καταλύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ίδια η μεμβράνη. Οι ηλεκτροκαταλύτες λευκόχρυσου εναποτίθενται εύκολα πάνω στη μεμβράνη Nafion αρχικά με χημική εναπόθεση του

λευκοχρύσου και έπειτα με ηλεκτροεναπόθεση του δεύτερου μετάλλου (Ru, Mo, Ir, Sn κτλ) . Η διαδικασία αυτή οδηγεί σε πολύ ενεργά ηλεκτρόδια για τη μεθανόλη στην περίπτωση που ο ηλεκτροκαταλύτης είναι ο PtRu/C και για την αιθανόλη όταν ο εναποτιθέμενος καταλύτης είναι ο PtSn/C [28].

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρασκευάζονται, χαρακτηρίζονται και μελετούνται διμεταλλικοί καταλύτες λευκόχρυσου της μορφής PtM/C όπου M=Ru, Pd, W, Sn. Οι αποδόσεις της απλής κυψελίδας με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης με τους συγκεκριμένους ανοδικούς καταλύτες συγκρίνονται με την περίπτωση που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο Pt/C. Όπως αποδεικνύεται στη συνέχεια του κεφαλαίου, για την περίπτωση της ηλεκτροχημικής οξειδωσης της αιθανόλης, ο καταλύτης PtSn/C παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση σε όρους δυναμικού κυκλώματος και απόδοσης της κυψελίδας. Επιπλέον, από τις μετρήσεις XRD αποδεικνύεται ότι υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση ανάμεσα στα άτομα του λευκόχρυσου και στα προστιθέμενα μέταλλα στον καταλύτη.

### **6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

Στη συνέχεια αναφέρεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στη συνέχεια του κεφαλαίου. Παρουσιάζεται αναλυτικά η μέθοδος παρασκευής των καταλυτών που εξετάστηκαν, καθώς και οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων με τη μέθοδο της περίθλασης με ακτίνες X (XRD), την ηλεκτρονική μικροσκοπία και τις μετρήσεις απόδοσης της κυψελίδας.

#### **6.3.1 Παρασκευή καταλυτών**

Για την παρασκευή των καταλυτών, τα χημικά στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν στην καθαρή τους μορφή. Ως πρόδρομοι του παλλαδίου (Pd), του ρουθηνίου (Ru) του κασσιτέρου (Sn) και του λευκόχρυσου (Pt) χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα χλωρίδιά τους. Για το βολφράμιο (W) και το μολυβδαίνιο (Mo) χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομοι τα άλατά τους με αμμωνία. Η μεμβράνη Nafion-115 της εταιρείας DuPont χρησιμοποιήθηκε ως στερεός ηλεκτρολύτης για όλες τις πειραματικές μετρήσεις. Ως φορέας των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε ο άνθρακας Vulcan XC-72R με επιφάνεια που προέκυψε από τη BET ανάλυση ίση με 250 m<sup>2</sup>/g.

Οι καταλύτες που εξετάστηκαν παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την ακόλουθη μέθοδο. Οι πρόδρομοι των μετάλλων διαλύθηκαν σε αιθυλική γλυκόλη ή στα υδατικά

τους διαλύματα με νερό στα οποία η περιεκτικότητα του νερού ήταν 10% κ.ο. Στη συνέχεια, το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε ίσο με 12 και η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 130°C και διατηρήθηκε σταθερή για δυο ώρες, έτσι ώστε τα μέταλλα να υποστούν την ανάλογη αναγωγή. Στη συνέχεια, προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα ιλύος άνθρακα η οποία κατανεμήθηκε υπερηχητικά. Μετά τον εμποτισμό του καταλύτη, που διήρκεσε τέσσερις ώρες, το μίγμα διηθήθηκε και στη συνέχεια υπέστη ξήρανση σε φούρνο στους 60°C για 12 h. Η ξήρανση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες κενού. Το φορτίο του λευκόχρυσου για όλους τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με αυτή τη μέθοδο ήταν σταθερό και ίσο με 20% κ.β. Ο ατομικός λόγος του λευκόχρυσου με τα άλλα μεταλλικά στοιχεία που προστέθηκαν ήταν ίσος με 1.

### 6.3.2 Μετρήσεις XRD και TEM

Οι πειραματικές μετρήσεις της περιθλασης με ακτίνες X (*X Ray Diffraction, XRD*) πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια περιθλασιόμετρου ακτινών X ( Rigaku X-3000) χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Kα με φίλτρο Ni. Η σάρωση των γωνιών 2θ έγινε με γωνιακή ανάλυση 0.05°. Το εύρος σάρωσης κυμαίνονταν από 20° έως 90° και ο ρυθμός σάρωσης ήταν 4°/min. Το εύρος από 60° έως 70° σαρώθηκε με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο ρυθμό των 0.5°/min προκειμένου να ληφθεί η κορυφή που αντιστοιχεί στο επίπεδο (2 2 0) του λευκόχρυσου, για τους διάφορους καταλύτες που εξετάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο.

Τα δείγματα που ετοιμάστηκαν για την ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία (*Transmission Electron Microscopy, TEM*) τοποθετήθηκαν σε υπερηχητικό λουτρό με σκόνη άνθρακα. Όταν παρατηρήθηκε μείωση της κατακράτησης, εφαρμόστηκαν πάνω σε μεγάλα πλέγματα χαλκού και υπέστησαν ξήρανση στον αέρα. Οι αναλύσεις TEM πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL-JEM-2011 που λειτουργούσε στα 100kV. Για την πλήρη εκτίμηση της συνολικής κατανομής των καταλυτών λευκόχρυσου μελετήθηκαν πάνω από 300 σωματίδια για τον κάθε καταλύτη.

### 6.3.3 Πειράματα κυκλικής βολταμετρίας

Τα φάσματα της κυκλικής βολταμετρίας για τους εξεταζόμενους καταλύτες καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας έναν ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη. Για την παρασκευή του καταλυτικού ίχνους, προστέθηκαν 5 mg λευκόχρυσου και 50 μl διαλύματος Nafion (5% κ.β διάλυμα Aldrich Co.) σε 1ml διαλύματος αιθανόλης. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια εγχυτήρα μεταφέρθηκαν 25μl του ίχνους σε καθαρό, στιλπνό,



δισκοειδές ηλεκτρόδιο άνθρακα του οποίου η επιφάνεια ήταν ίση με  $0.1256\text{cm}^2$ . Αφού εξατμίστηκε όλη η ποσότητα της αιθανόλης, το ηλεκτρόδιο θερμάνθηκε στους  $75^\circ\text{C}$  για 10 λεπτά. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε μίγμα με τη μορφή διαλύματος που αποτελούταν από 0.5M θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) και 1M αιθανόλης. Το συγκεκριμένο μίγμα υπέστη κορεσμό με καθαρό αργό ούτως ώστε να αφαιρεθεί όλο το οξυγόνο που υπήρχε στο διάλυμα.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της κυκλικής βολταμετρίας η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή και ίση με  $25^\circ\text{C}$ . Ο ρυθμός σάρωσης ήταν  $10\text{mV/s}$  και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (*Saturated Calomel Electrode, SCE*), ενώ το ρόλο του ηλεκτροδίου μέτρησης είχε ένα σύρμα λευκόχρυσου. Η καταγραφή των δεδομένων πραγματοποιήθηκε μετά από τρεις κύκλους και με δεδομένο ότι οι καμπύλες της κυκλικής βολταμετρίας ήταν επαναλήψιμες.

#### **6.3.4 Παρασκευή της διάταξης μεμβράνης-ηλεκτροδίου (*Membrane Electrode Assembly, MEA*) και δοκιμές σε απλή κυψελίδα**

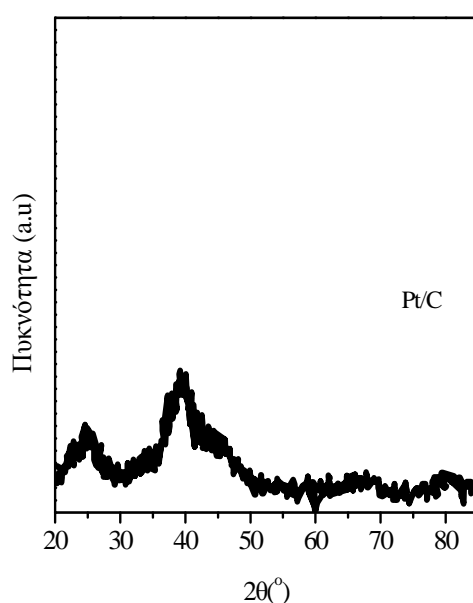
Το MEA της κυψελίδας καυσίμου παρασκευάστηκε με βάση τις μεθόδους που περιγράφονται στη βιβλιογραφία [37-39]. Η άνοδος αποτελούταν από εργαστηριακά παρασκευασμένους διμεταλλικούς καταλύτες λευκόχρυσου. Το φορτίο του λευκόχρυσου στους καταλύτες ήταν  $1.33\text{ mg/cm}^2$  εκτός από την περίπτωση του καταλύτη Pt/C όπου το φορτίο του μετάλλου ήταν  $2\text{ mg/cm}^2$ . Η κάθοδος αποτελούταν από εμπορικό καταλύτη Pt/C (20% κ.β) από την εταιρεία Johnson Matthey Corporation με φορτίο λευκόχρυσου ίσο με  $1\text{ mg/cm}^2$ . Στις συγκεκριμένες μετρήσεις, ως στερεός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη Nafion-115 που είχε υποστεί επεξεργασία με διαλύματα  $\text{H}_2\text{O}_2$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$  αντίστοιχα [40]. Στη συνέχεια, η άνοδος και η κάθοδος τοποθετήθηκαν στις δύο πλευρές της μεμβράνης και συμπιέστηκαν στους  $140^\circ\text{C}$ , για 90 s δημιουργώντας τη διάταξη μεμβράνης-ηλεκτροδίου (MEA).

Η κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις είχε γεωμετρική επιφάνεια  $9\text{ cm}^2$  και τροφοδοτήθηκε με υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκεντρώσεως 1M. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας διατηρήθηκε σταθερή σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις και ίση με  $90^\circ\text{C}$ .

## 6.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 6.4.1 Καταλύτης Pt/C

Τα διαγράμματα από τις μετρήσεις XRD για τον καταλύτη Pt/C παρουσιάζονται στα σχήματα 6.1 και 6.2. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.1 η κορυφή (2 2 0) που είναι χαρακτηριστική κορυφή της δομή του λευκόχρυσου, παρουσιάζεται για  $2\theta$  ίσο με  $67.62^\circ$ .



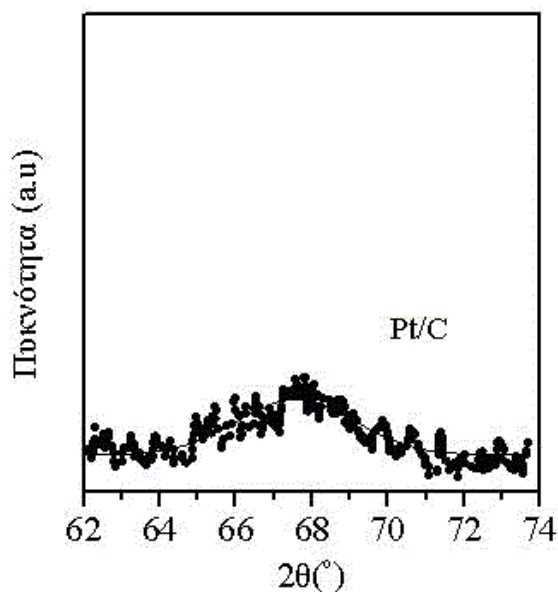
**Σχήμα 6.1:** Αποτελέσματα μετρήσεων XRD για τον καταλύτη Pt/C.

Η κορυφή διάθλασης που παρατηρείται στις  $20-25^\circ$  ανήκει στο επίπεδο (0 0 2) που είναι χαρακτηριστική για τη δομή του άνθρακα Vulcan XC-72 που χρησιμοποιήθηκε ως φορέας του καταλύτη Pt/C αλλά και όλων των διμεταλλικών καταλυτών που παρουσιάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο.

Η συγκεκριμένη κορυφή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη. Ο υπολογισμός μπορεί να γίνει με τη χρήση της σχέσης Debye Scherer:

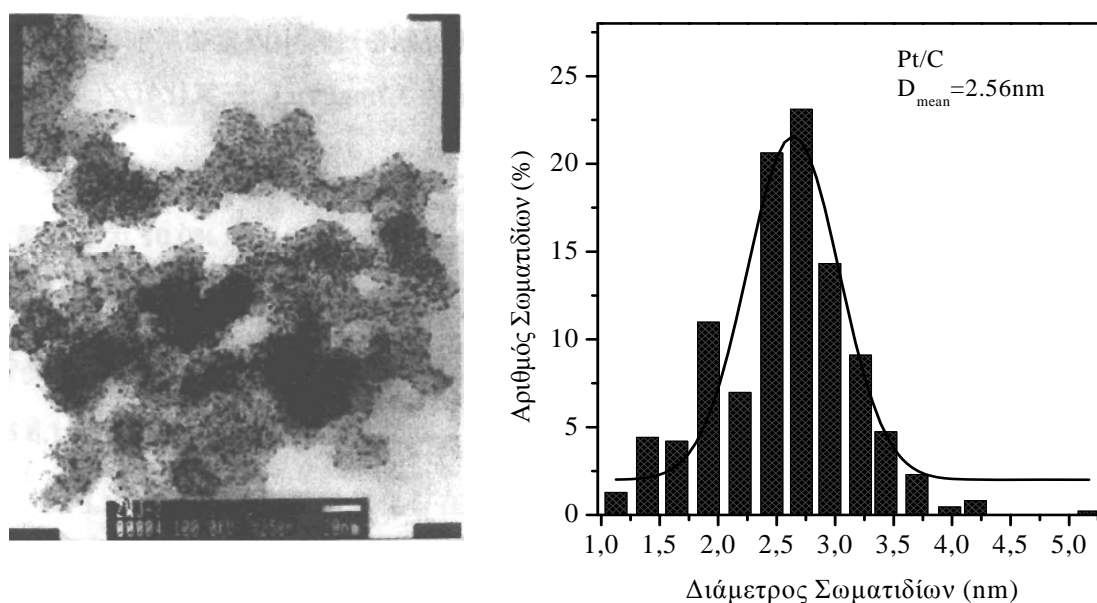
$$L = \frac{0.9\lambda_{K,\alpha 1}}{B_{(2\theta)} \cos \theta_B} \quad [6.1]$$

στην οποία με  $L$  συμβολίζεται το μέσο μέγεθος των σωματιδίων, με  $\lambda_{K,\alpha 1}$  το μήκος κύματος των ακτινών X που χρησιμοποιούνται, με  $\theta_B$  η γωνία της κορυφής (2 2 0) και με  $B_{2\theta}$  το πλήρες μέγεθος του ημιμέγιστου της έκτασης της κορυφής σε ακτίνια.



**Σχήμα 6.2:** Κατανομή σωματιδίων του καταλύτη Pt/C όπως προέκυψε από τις μετρήσεις XRD.

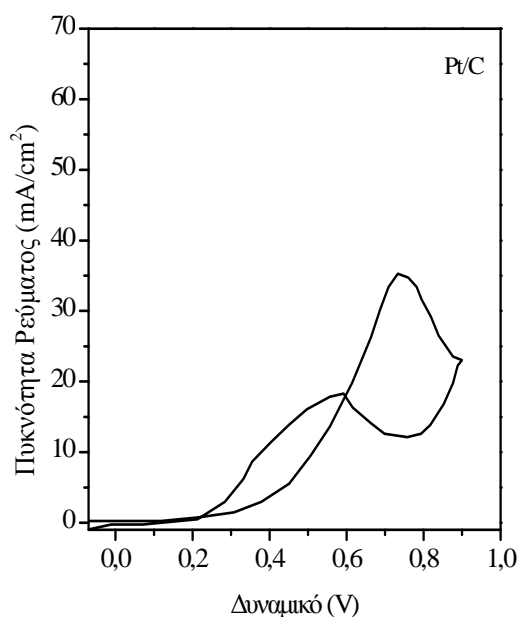
Στο Σχήμα 6.3 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων TEM για τον καταλύτη Pt/C.



**Σχήμα 6.3:** Αποτελέσματα αναλύσεων TEM για τον καταλύτη Pt/C (20% κ.β).

Όπως φαίνεται από το σχήμα, η κατανομή των σωματιδίων είναι κανονική. Η μέση διάμετρος των σωματιδίων υπολογίζεται ότι είναι ίση με 2.56nm. Η πλεγματική σταθερά του συγκεκριμένου καταλύτη βρέθηκε ότι είναι 3.9156 Å, ενώ η δομή του αποδείχθηκε ότι είναι η δομή fcc του λευκόχρυσου. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αναλύσεις XRD και TEM οδήγησαν στα ίδια αποτελέσματα.

Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας για τον καταλύτη Pt/C παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4. Η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν 25°C ενώ ο ρυθμός σάρωσης ήταν 10mV/s. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 1M EtOH+0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

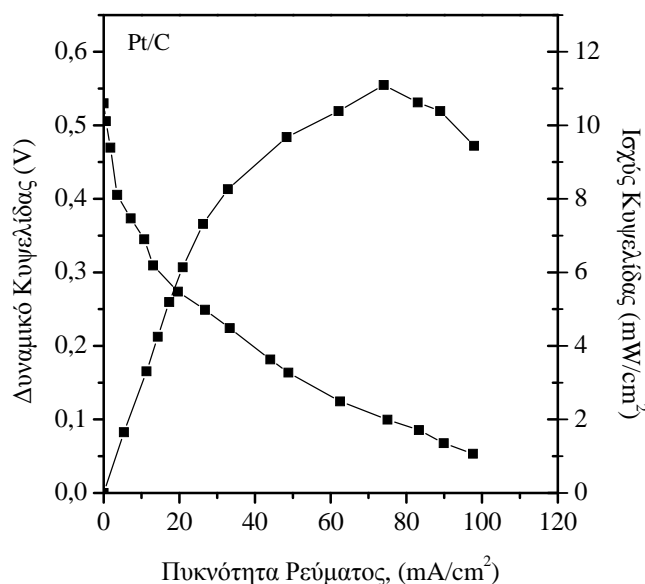


**Σχήμα 6.4:** Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας του ανοδικού καταλύτη Pt/C για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης.

Από το σχήμα είναι προφανές ότι υπάρχουν δυο κορυφές οξείδωσης στην περίπτωση που στην άνοδο χρησιμοποιείται ως καταλύτης ο Pt/C. Η πρώτη κορυφή εμφανίζεται στα 0.76V (συναρτήσε του δυναμικού αναφοράς). Η δεύτερη κορυφή οξείδωσης εμφανίζεται για μεγαλύτερη τιμή δυναμικού. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αναφέρεται μόνο η πρώτη κορυφή δεδομένου ότι όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τον περιορισμό ότι το μέγιστο δυναμικό δεν υπερβαίνει το 1V συναρτήσε του δυναμικού αναφοράς. Η επιλογή του 1V ως «ορίου ασφαλείας» καθορίζεται από τα χρησιμοποιούμενα υλικά της κυψελίδας. Η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης πάνω σε καταλύτη με φορέα άνθρακα, σε δυναμικά μικρότερα από 0.4V παρεμποδίζεται από το σχηματισμό των ενδιάμεσων δηλητηριωδών προϊόντων, όπως το CO [29]. Η απομάκρυνση αυτών των ειδών επιτυγχάνεται σε δυναμικά οξείδωσης μεγαλύτερα από 0.5V, ενώ σε δυναμικά από 0.8V έως το 1V η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης επιβραδύνεται από το σχηματισμό του οξειδίου του λευκόχρυσου (PtO).

Ο καταλύτης Pt/C χρησιμοποιήθηκε στην άνοδο της απλής κυψελίδας καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης και εκτιμήθηκε ως προς την απόδοσή του. Τα αποτελέσματα των δοκιμών της απλής κυψελίδας παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.5. Ο ηλεκτρολύτης στην κυψελίδα ήταν η μεμβράνη Nafion-115 και η θερμοκρασία

λειτουργίας της κυψελίδας ήταν 90°C. Το φορτίο του καταλύτη στην άνοδο ήταν 1.33mg Pt/cm<sup>2</sup>. Στην κάθοδο χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης ο Pt/C με φορτίο 1mg Pt/cm<sup>2</sup>. Στην άνοδο τροφοδοτήθηκε υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 1M με ρυθμό 1ml/min, ενώ η μερική πίεση του οξυγόνου στην κάθοδο ήταν 0.2MPa.



**Σχήμα 6.5:** Καμπύλη ρεύματος-δυναμικού και καμπύλη ρεύματος ισχύος για τον καταλύτη Pt/C.

Η θεωρητική ηλεκτρεγερτική δύναμη για τη συγκεκριμένη κυψελίδα καυσίμου είναι 1.145V. Όπως όμως φαίνεται από το σχήμα, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος που επιτυγχάνεται για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία λειτουργίας είναι 0.55V, πολύ μικρότερο δηλαδή από τη μέγιστη θεωρητική τιμή. Παρατηρείται μια μεγάλη διαφορά μεταξύ της μέγιστης θεωρητικής τιμής και του πραγματικού δυναμικού της κυψελίδας, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή ενεργότητα του συγκεκριμένου καταλύτη για την αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης. Επιπλέον, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αιθανόλη έχει το βασικό μειονέκτημα ως καύσιμο ότι διαπερνά τη μεμβράνη από την άνοδο στην κάθοδο, γεγονός που μειώνει περαιτέρω την καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη Pt/C στην κάθοδο. Κατά συνέπεια, η διαπερατότητα συμβάλλει σημαντικά στην απόκλιση του πραγματικού δυναμικού της κυψελίδας από τη μέγιστη θεωρητική τιμή. Στις πειραματικές μετρήσεις του συγκεκριμένου κεφαλαίου, διαπιστώθηκε ότι η διαπερατότητα της αιθανόλης αποτελεί ένα σταθερό παράγοντα δεδομένου ότι σε όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιείται ο ίδιος ηλεκτρολύτης και το MEA παρασκευάζεται με την ίδια μέθοδο.

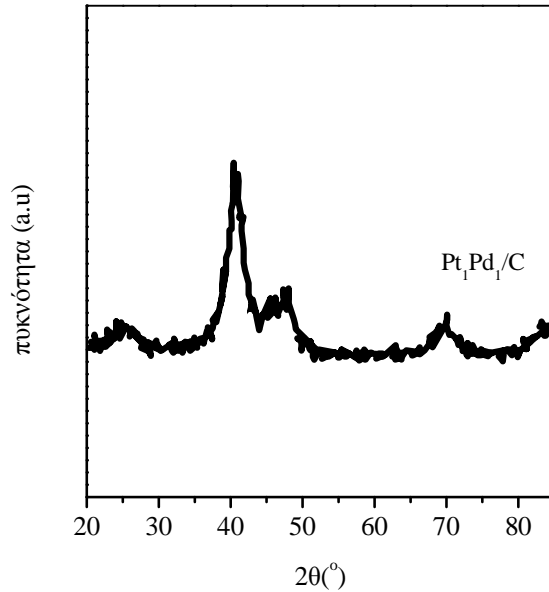
Στην περίπτωση που στην κυψελίδα καυσίμου εφαρμόζεται πυκνότητα ρεύματος ίση με  $30 \text{ mA/cm}^2$  παρατηρείται μια σημαντική πτώση του δυναμικού της τάξης των  $0.28 \text{ V}$ . Η πτώση αυτή οδηγεί σε τιμή δυναμικού μικρότερη από το μισό του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος. Για την ίδια τιμή πυκνότητας ρεύματος, η θεωρούμενη ισχύς είναι ίση με  $8.1 \text{ mW/cm}^2$ . Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποδεικνύει την ισχυρή εξάρτηση που υπάρχει μεταξύ της ηλεκτροχημικής οξείδωσης της αιθανόλης και της υπέρτασης ενεργοποίησης για χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος για τον συγκεκριμένο καταλύτη είναι περίπου  $11 \text{ mW/cm}^2$  και παρατηρείται για πυκνότητα ρεύματος ίση με  $75 \text{ mA/cm}^2$ .

#### 6.4.2 Καταλύτης $\text{Pt}_1\text{Pd}_1/\text{C}$

Από τις καταλυτικές μετρήσεις που παρουσιάστηκαν στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο της παρούσας διατριβής αποδείχθηκε ότι το Pd είναι ένας σχετικά καλός καταλύτης για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης. Τα αποτελέσματα αυτά αποτέλεσαν το κίνητρο για να χρησιμοποιηθεί το παλλάδιο ως ενισχυτικό μέταλλο στο λευκόχρυσο και να μελετηθεί ως διμεταλλικός ανοδικός καταλύτης σε κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Οι μετρήσεις XRD για το συγκεκριμένο καταλύτη παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.6 και 6.7.

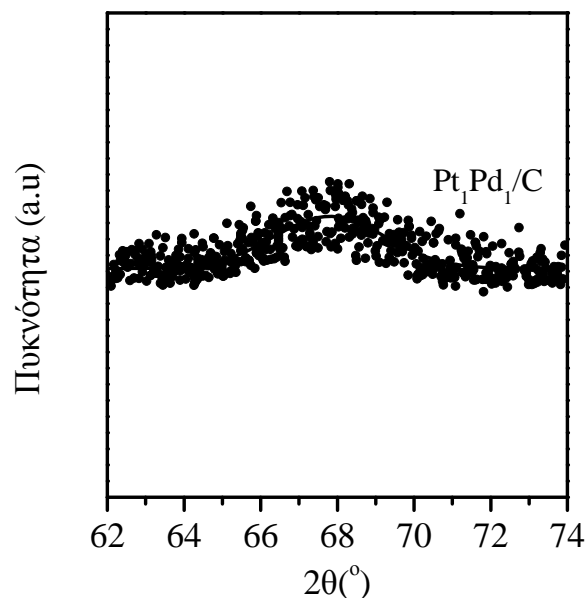
Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD και στην περίπτωση του  $\text{Pt}_1\text{Pd}_1/\text{C}$  υπάρχει η κορυφή διάθλασης που εμφανίζεται στις  $20\text{-}25^\circ$  και αποδίδεται στην εξαγωνική δομή του άνθρακα Vulcan XC-72 που χρησιμοποιήθηκε ως φορέας στους καταλύτες. Οι κορυφές που εμφανίζονται στις  $39^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $68^\circ$  και  $81^\circ$  ανήκουν στα επίπεδα (110), (111), (220) και (311) αντίστοιχα, τα οποία αναπαριστούν την τυπική κρυσταλλική δομή του λευκόχρυσου.

Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του  $\text{Pt}_1\text{Pd}_1/\text{C}$  υπολογίστηκε από τις παραμέτρους αντανάκλασης της κορυφής που αντιστοιχεί στο επίπεδο (220) του λευκόχρυσου (Σχήμα 6.7) και βρέθηκε ίσο με  $2.8 \text{ nm}$ , μεγαλύτερο από το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του Pt/C. Ο διμεταλλικός καταλύτης  $\text{Pt}_1\text{Pd}_1/\text{C}$  διατηρεί τη κρυσταλλική δομή του λευκόχρυσου (fcc). Η πλεγματική σταθερά για το συγκεκριμένο καταλύτη υπολογίστηκε ίση με  $3.9064 \text{ \AA}$ , μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή του Pt/C ( $3.9162 \text{ \AA}$ ).



**Σχήμα 6.6:** Αποτελέσματα μετρήσεων XRD για τον καταλύτη  $Pt_1Pd_1/C$ .

Η μετατόπιση της κορυφής του επιπέδου (220) και η διαφορά της πλεγματικής σταθεράς ανάμεσα στους καταλύτες  $Pt_1Pd_1/C$  και  $Pt/C$  υποδηλώνει την ύπαρξη αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα άτομα λευκόχρυσου και του παλλαδίου. Συγκεκριμένα, η προσθήκη του παλλαδίου στο λευκόχρυσο μειώνει την πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου.

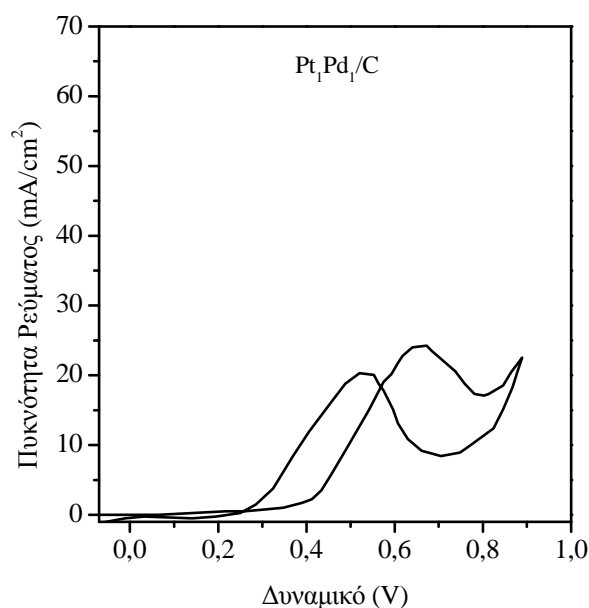


**Σχήμα 6.7:** Αποτελέσματα μετρήσεων XRD για τον καταλύτη  $Pt_1Pd_1/C$

Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας για τον καταλύτη  $Pt_1Pd_1/C$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.8. Όπως φαίνεται από το σχήμα για το συγκεκριμένο καταλύτη, η κορυφή ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης παρατηρείται στα 0.65V τιμή

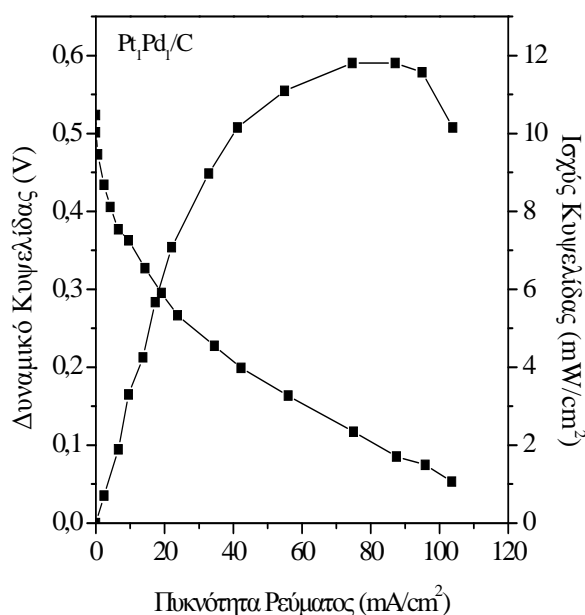


μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή για τον καταλύτη Pt/C. Η πυκνότητα ρεύματος στην οποία εμφανίζεται η πρώτη κορυφή ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης είναι περίπου 25 mA.



**Σχήμα 6.8:** Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C

Τα αποτελέσματα των δοκιμών της απλής κυψελίδας καυσίμου με ανοδικό καταλύτη τον Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.9. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεμβράνη Nafion-115. Η συγκέντρωση του διαλύματος τροφοδοσίας ήταν 1M, ενώ η τροφοδοσία πραγματοποιήθηκε με ρυθμό 1ml/min. Ο καταλύτης στην κάθοδος ήταν Pt/C (20%κ.β Johnson Matthey Corp.) με φορτίο 1mg Pt/cm<sup>2</sup>.



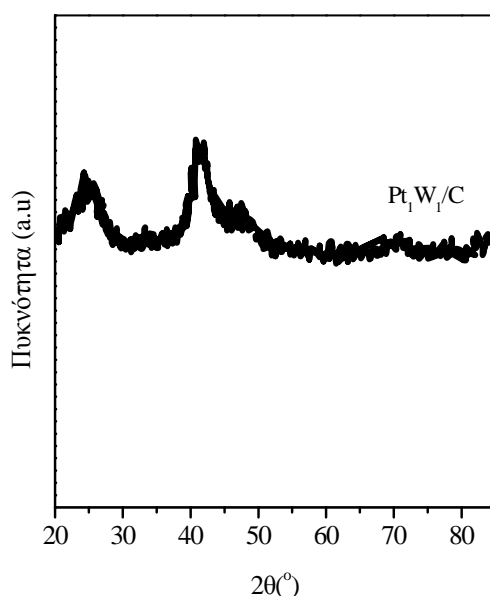
**Σχήμα 6.9:** Καμπύλες ρεύματος-δυναμικού και ρεύματος-ισχύος για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ο καταλύτης Pt/C παρουσιάζει πολύ μικρή απόκριση όταν χρησιμοποιείται ως ανοδικός καταλύτης σε κυψελίδα καυσίμου. Η απόδοση αυτή δεν παρουσιάζει σημαντική βελτίωση όταν ο λευκόχρυσος ενισχύεται με παλλάδιο, δηλαδή στην περίπτωση του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C. Οι καμπύλες ρεύματος δυναμικού και ρεύματος-ισχύος είναι συγκρίσιμες για τους δύο καταλύτες. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και σε αυτήν την περίπτωση ήταν ίσο με 0.55 V. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν ίση με περίπου 12 mW/cm<sup>2</sup> και εμφανίστηκε για πυκνότητα ρεύματος ίση με 70 mA/cm<sup>2</sup>.

#### 6.4.3 Καταλύτης Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C

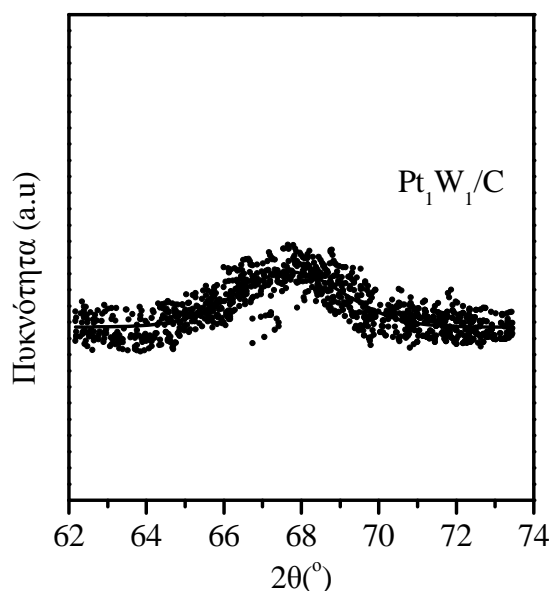
Ένας άλλος διμεταλλικός καταλύτης που παρασκευάστηκε, χαρακτηρίστηκε και δοκιμάστηκε ως ανοδικός καταλύτης σε απλή κυψελίδα καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης ήταν ο Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.10 και 6.11.

Όπως φαίνεται από τα σχήματα, η μετατόπιση της κορυφής του επιπέδου (220) βοηθάει στον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των σωματιδίων για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C, το οποίο υπολογίστηκε ίσο με 3.2nm. Διαπιστώθηκε ότι το μέσο μέγεθος των σωματιδίων για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C είναι μεγαλύτερο από το μέσο μέγεθος των σωματιδίων που υπολογίστηκε για τους καταλύτες Pt/C και Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C. Η πλεγματική σταθερά για τη δομή fcc του συγκεκριμένου καταλύτη είναι 3.9223Å. Η συγκεκριμένη τιμή είναι μεγαλύτερη από την πλεγματική σταθερά του Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C και του Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C.



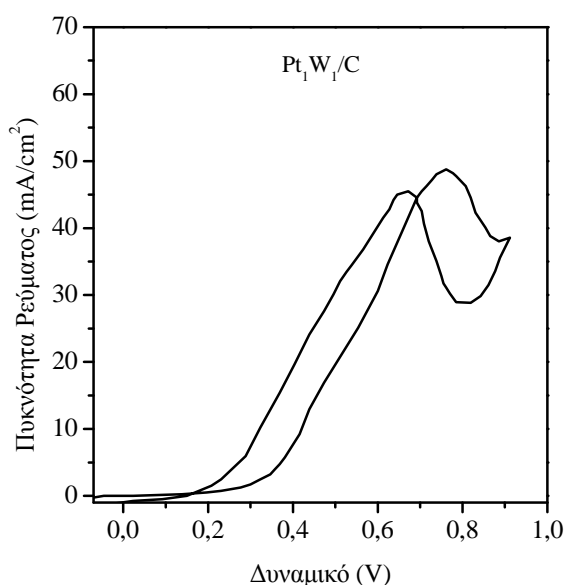
Σχήμα 6.10: Αποτελέσματα XRD για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C.

Η μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στο επίπεδο (220) και η διαφορά στην τιμή της πλεγματικής σταθεράς αποδεικνύει ότι και σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση ανάμεσα στα άτομα Pt και στα άτομα W. Η προσθήκη του βολφραμίου έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της πλεγματικής σταθεράς του λευκόχρυσου σε αντίθεση με την προσθήκη του παλλαδίου που την αποδυναμώνει.



**Σχήμα 6.11:** Αποτελέσματα XRD για την κατανομή των σωματιδίων του καταλύτη Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C.

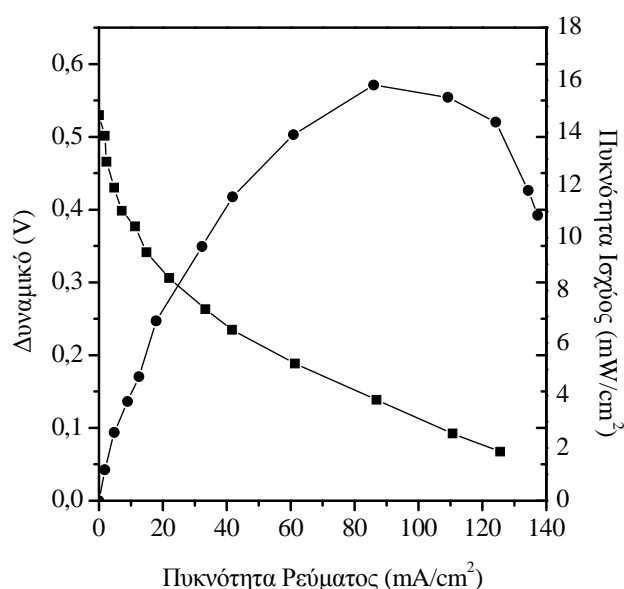
Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.12. Στις συγκεκριμένες μετρήσεις η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν 25°C, ο ρυθμός σάρωσης ήταν 10 mV/cm<sup>2</sup> ενώ ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 1M EtOH+0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Σχήμα 6.12:** Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας για τον Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.12, ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος από αυτή που αποδίδουν οι καταλύτες Pt/C και Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C. Η υπέρταση όμως που παρουσιάζει είναι παρόμοια με αυτή του Pt/C και φτάνει στα 0.75 V συναρτήσει του δυναμικού αναφοράς

Η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου με ανοδικό καταλύτη τον Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.13. Στις συγκεκριμένες μετρήσεις η μεμβράνη Nafion-115 χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας ήταν 90°C. Το διάλυμα της αιθανόλης που τροφοδοτήθηκε στην άνοδο της κυψελίδας είχε συγκέντρωση 1M και ο ρυθμός τροφοδοσίας ήταν 1 ml/min. Στην κάθοδο χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης Pt/C (20% κ.β, Johnson Matthey Corp.).

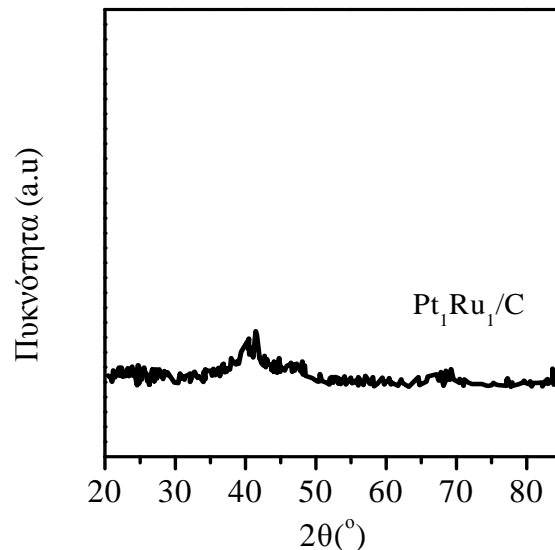


**Σχήμα 6.13:** Καμπύλες ρεύματος-δυναμικού και ρεύματος-ισχύος για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C.

#### 6.4.4. Καταλύτης Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C

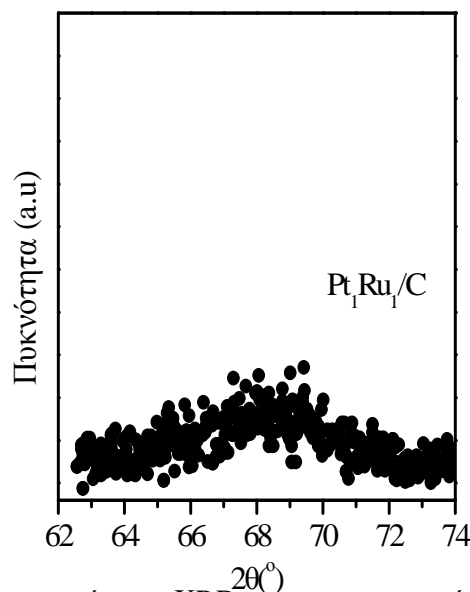
Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής παρασκευάστηκε, χαρακτηρίστηκε και δοκιμάστηκε ως ανοδικός καταλύτης ο καταλύτης Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C. Η επιλογή του συγκεκριμένου καταλύτη έγινε με βάση το γεγονός πως ο Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C παρουσιάζει ιδιαίτερη καταλυτική ενεργότητα στην ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD για το συγκεκριμένο καταλύτη παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.14 και 6.15. Και για την περίπτωση του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C η δομή του καταλύτη είναι η fcc και η κορυφή (2 2 0) παρουσιάζεται μετατοπισμένη σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή του Pt/C.



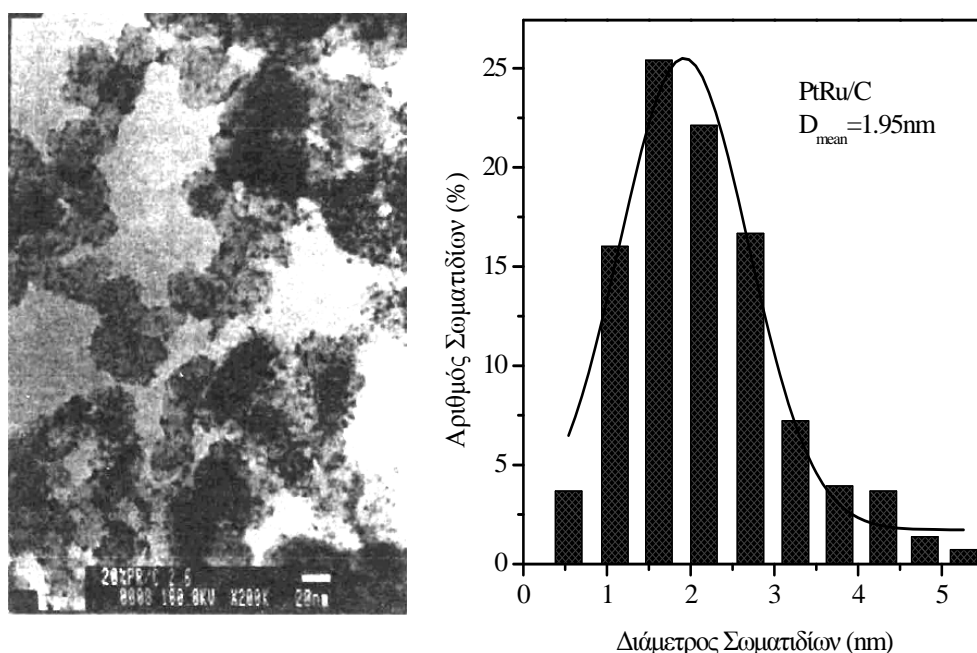
**Σχήμα 6.14:** Αποτελέσματα μετρήσεων XRD για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C.

Οι παράμετροι που προσδιορίζουν την αντανάκλαση της συγκεκριμένης κορυφής χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C υπολογίστηκε ίσο με 1.8nm έναντι των 2.6nm του καταλύτη Pt/C. Το μέγεθος των σωματιδίων του συγκεκριμένου καταλύτη όπως υπολογίστηκε από τις μετρήσεις XRD, είναι μικρότερο από το μέγεθος των σωματιδίων του Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C (2.8nm) αλλά και του Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C (3.2nm). Η πλεγματική σταθερά της δομής fcc του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C υπολογίστηκε ίση με 3.883Å, μικρότερη από την αντίστοιχη σταθερά του Pt/C που ήταν ίση με 3.9156Å, αλλά και των καταλυτών Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C (3.9064 Å) και του καταλύτη Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C (3.9223 Å).



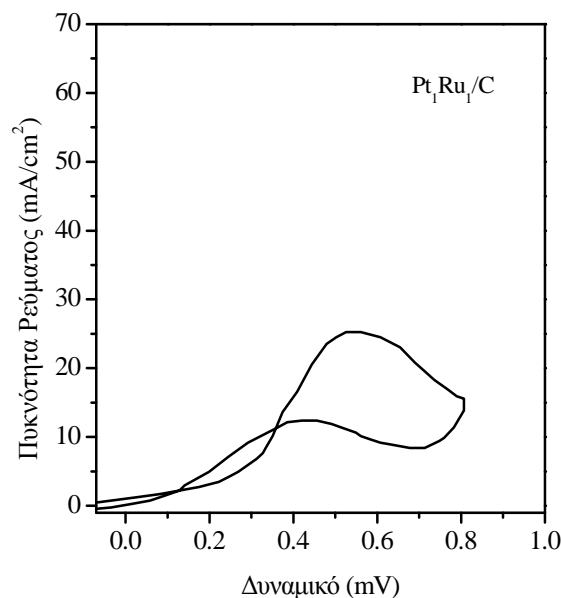
**Σχήμα 6.15:** Αποτελέσματα μετρήσεων XRD για την κατανομή των σωματιδίων του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C.

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης TEM (Σχήμα 6.16) προέκυψε ότι τα σωματίδια του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C παρουσιάζουν πλήρη ομοιομορφία ως προς τη δομή τους. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη υπολογίστηκε ίσο με 1.95nm, όχι πολύ διαφορετικό από το αντίστοιχο μέγεθος που υπολογίστηκε από τις μετρήσεις XRD, αλλά μικρότερο από το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη Pt/C. Επιπλέον, βρέθηκε ότι τα σωματίδια ακολουθούν κανονική κατανομή ως προς τη διασπορά τους στον καταλύτη.



**Σχήμα 6.16:** Ανάλυση TEM για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C (20% κ.β Pt).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου στον καταλύτη Pt έχει σαν αποτέλεσμα την αρνητική μετατόπιση της πρώτης κορυφής ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης. Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.17. Και σε αυτήν την περίπτωση η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν σταθερή και ίση με 25°C, ο ρυθμός σάρωσης ίσος με 10 mV/s και ο ηλεκτρολύτης ήταν διάλυμα 1M EtOH +0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

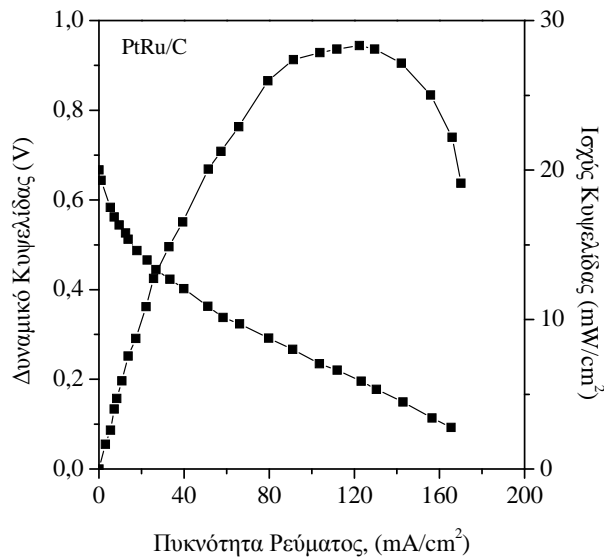


**Σχήμα 6.17:** Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C για την αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης.

Διαπιστώθηκε ότι η πρώτη κορυφή ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης εμφανίζεται στο πιο αρνητικό δυναμικό (περίπου στα 0.53V συναρτήσει του δυναμικού αναφοράς). Η κορυφή του συγκεκριμένου δυναμικού είναι κατά 0.23V μικρότερη από την αντίστοιχη κορυφή που παρατηρείται στην περίπτωση του Pt/C. Η τιμή της πρώτης κορυφής ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης για τον Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C είναι μικρότερη από την αντίστοιχη κορυφή που παρατηρήθηκε στην περίπτωση του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η πυκνότητα ρεύματος στην οποία αντιστοιχεί η πρώτη κορυφή ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης στο συγκεκριμένο καταλύτη είναι 28 mA. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C και μικρότερη από την πυκνότητα ρεύματος που αντιστοιχεί στην περίπτωση του Pt/C.

Στο Σχήμα 6.18 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η καμπύλη ρεύματος-δυναμικού και η καμπύλη ρεύματος-ισχύος για την κυψελίδα καυσίμου με ανοδικό καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C στους 90°C με ηλεκτρολύτη Nafion-115. Στην άνοδο τροφοδοτήθηκε υδατικό διάλυμα αιθανόλης με συγκέντρωση 1M και ρυθμό τροφοδοσίας 1 ml/min. Στην κάθοδο χρησιμοποιήθηκε καταλύτης Pt/C (20% κ.β Johnson Matthey Co.) με φορτίο 1 mg Pt/cm<sup>2</sup>.





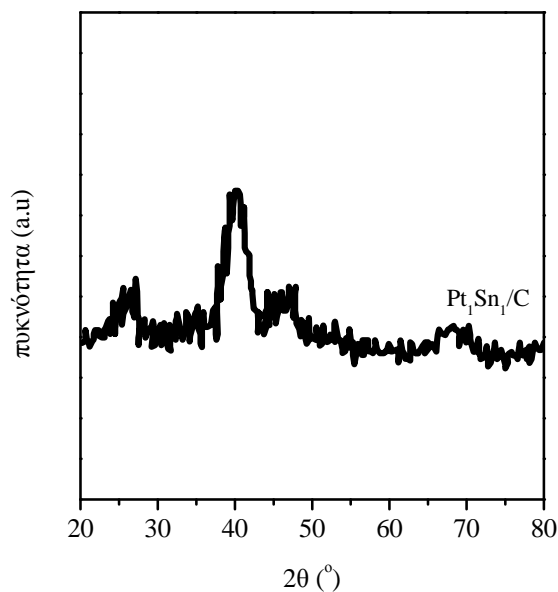
**Σχήμα 6.18:** Καμπύλες ρεύματος – δυναμικού και ρεύματος-ισχύος για την κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη με ανοδικό καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C.

Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς, ο καταλύτης Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C παρουσιάζει σαφώς καλύτερη απόδοση από τους καταλύτες Pt/C και Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για την κυψελίδα καυσίμου με ανοδικό καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C είναι ίσο με 0.67V, δηλαδή περίπου 0.12V μεγαλύτερο από το αντίστοιχο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος που εμφανίζεται στην περίπτωση που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο Pt/C. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος για τους 90°C και για το συγκεκριμένο καταλύτη είναι 28.6 mW/cm<sup>2</sup>. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C παρουσιάζει μικρότερη υπέρταση ενεργοποίησης από τον καταλύτη Pt/C και τον Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C γεγονός που τον καθιστά ικανοποιητικό καταλύτη για την αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης.

#### 6.4.5 Καταλύτης Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C

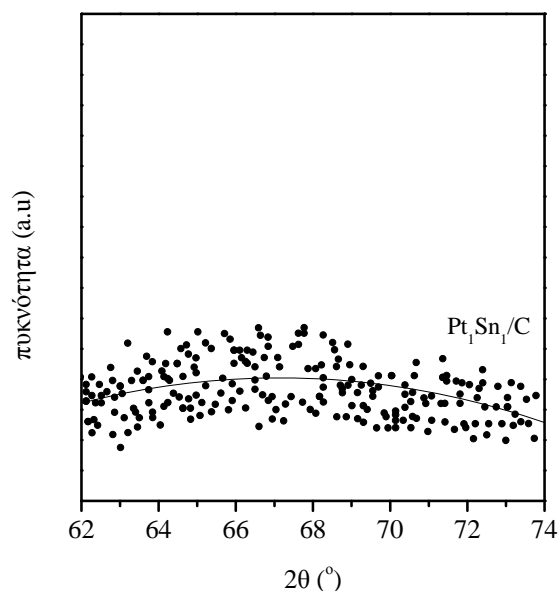
Εκτός από τους προαναφερθέντες καταλύτες, παρασκευάστηκε, χαρακτηρίστηκε και δοκιμάστηκε ο διμεταλλικός καταλύτης PtSn/C. Οι μετρήσεις XRD για το συγκεκριμένο καταλύτη παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.19 και 6.20.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.19 στις μετρήσεις XRD παρουσιάζονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική δομή του λευκόχρυσου. Η μετατόπιση της κορυφής του επιπέδου (220) υποδηλώνει την αλληλεπίδραση των ατόμων του λευκόχρυσου με τα άτομα του κασσιτέρου.



**Σχήμα 6.19:** Αποτελέσματα μετρήσεων XRD για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C

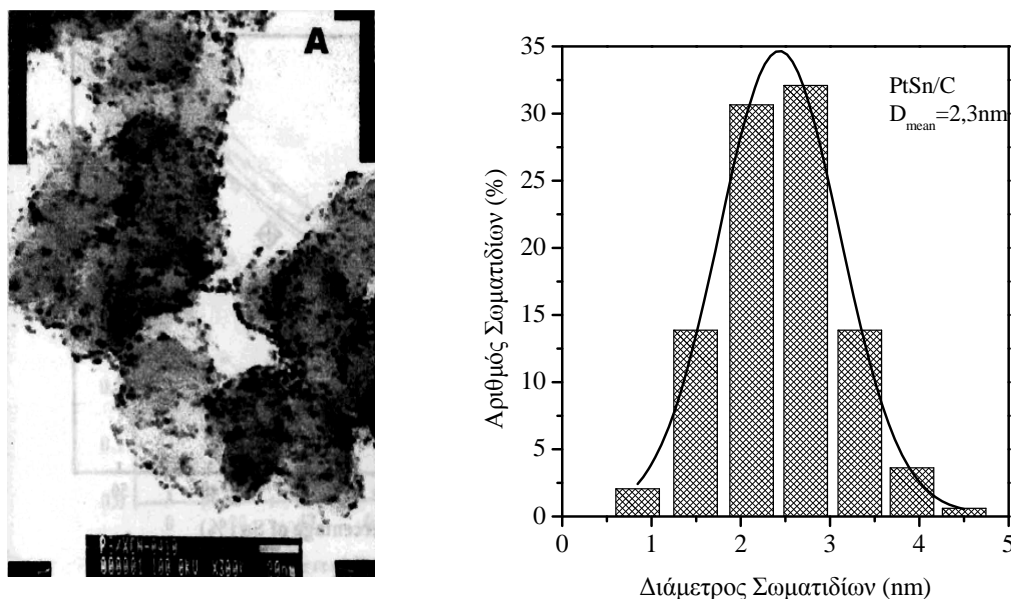
Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C, που υπολογίστηκε από τη μετατόπιση της κορυφής που αντιστοιχεί στο επίπεδο (220), είναι ίσο με 2.1nm. Κατά συνέπεια, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του συγκεκριμένου καταλύτη είναι μικρότερο από το μέγεθος των σωματιδίων που υπολογίστηκαν για την περίπτωση των καταλυτών Pt/C, Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C και Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C αλλά μεγαλύτερο από το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C.



**Σχήμα 6.20:** Αποτελέσματα XRD για την κατανομή των σωματιδίων του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C.

Η πλεγματική σταθερά για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C υπολογίστηκε ίση με 3.9873Å μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή των καταλυτών Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C (3.8830 Å), Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C (3.9223

Å), Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C (3.9064 Å) και Pt/C (3.9156 Å). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων με τη μέθοδο TEM για ένα τυπικό δείγμα καταλύτη Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.21.

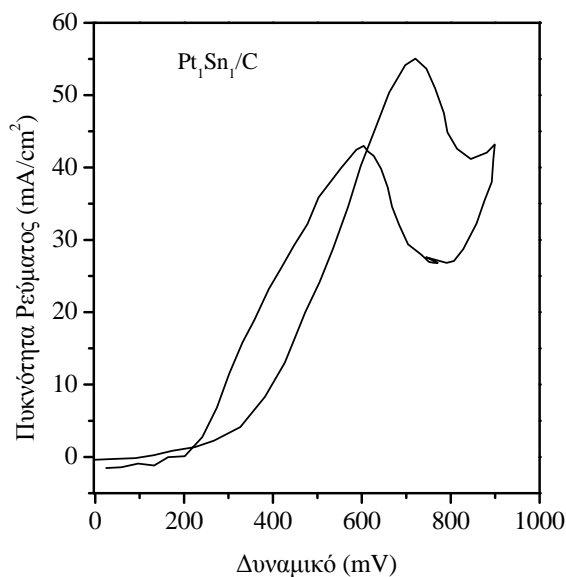


Σχήμα 6.21: Αποτελέσματα αναλύσεων TEM για τον καταλύτη PtSn/C.

Όπως φαίνεται από το σχήμα, η μέση διάμετρος των σωματιδίων του συγκεκριμένου καταλύτη είναι ίση με 2.3nm, μικρότερη από το μέσο μέγεθος των σωματιδίων που υπολογίστηκαν για την περίπτωση των καταλυτών Pt/C, Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C και Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C αλλά μεγαλύτερη από το αντίστοιχο μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα της TEM ανάλυσης για όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν είναι περίπου ίδια με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD.

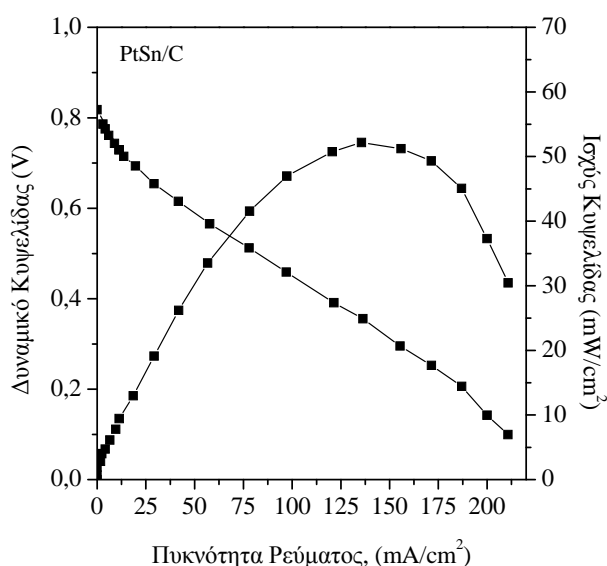
Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας για το συγκεκριμένο καταλύτη παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.22. Οι συνθήκες των πειραματικών μετρήσεων ήταν οι ίδιες με τις προηγούμενες, δηλαδή: ηλεκτρολύτης: Nafion-115, θερμοκρασία λειτουργίας: 25°C, Ηλεκτρολύτης: Διάλυμα 1M EtOH+0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει από το Σχήμα 6.22, ο καταλύτης Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C παρουσιάζει την καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης, σε όρους πρώτης κορυφής πυκνότητας ρεύματος. Συγκριτικά με το Σχήμα 6.4, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας για τον καταλύτη Pt/C, είναι φανερό ότι η προσθήκη του κασσιτέρου στο λευκόχρυσο όπως και κάθε άλλου μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα την αρνητική μετατόπιση της πρώτης κορυφής ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης. Η θετική κορυφή της πυκνότητας ρεύματος της αιθανόλης για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C είναι πολύ κοντά με την αντίστοιχη κορυφή για

τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C με τη διαφορά ότι οι κορυφές του δεύτερου εμφανίζονται σε χαμηλότερες τιμές δυναμικών.



**Σχήμα 6.22:** Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C.

Ο καταλύτης Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C μελετήθηκε και ως προς την απόδοσή του σε κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη με ηλεκτρολύτη Nafion-115. Σε αυτήν την περίπτωση, η θερμοκρασία λειτουργίας ήταν 90°C και το μίγμα τροφοδοσίας ήταν υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσεως 1M με ρυθμό τροφοδοσίας 1 ml/min. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.23.



**Σχήμα 6.23:** Μετρήσεις απόδοσης κυψελίδας με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης με ανοδικό καταλύτη Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C.

Όπως φαίνεται από το σχήμα, στην περίπτωση που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο  $Pt_1Sn_1/C$  η απόδοση της κυψελίδας παρουσιάζει σημαντική βελτίωση σε σχέση με τους προαναφερθέντες καταλύτες. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για το συγκεκριμένο καταλύτη είναι 0.81V, δηλαδή 0.14V μεγαλύτερο από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος που μετρήθηκε στην περίπτωση του  $Pt_1Ru_1/C$ . Επιπλέον, είναι μεγαλύτερο και για την περίπτωση που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο  $Pt_1W_1/C$  (0.54V) ή  $Pt_1Pd_1/C$  (0.505V). Κατά συνέπεια, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι ο καταλύτης  $Pt_1Sn_1/C$  μπορεί να θεωρηθεί ως ο πιο αποτελεσματικός καταλύτης για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης.

## 6.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν ως προς την απόδοσή τους στην ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης διμεταλλικοί καταλύτες λευκόχρυσου με μέταλλο προώθησης το ρουθίνιο (Ru), το βολφράμιο (W), το παλλάδιο (Pd) και τον κασσίτερο (Sn).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD και TEM που συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1 ήταν παραπλήσια και επιβεβαιώνουν ότι η συγκεκριμένη μέθοδος παρασκευής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή διμεταλλικών καταλυτών με σωματίδια μεγέθους νανοκλίμακας και με τη χρήση υψηλών μεταλλικών φορτίων.

Από τις συγκεκριμένες μετρήσεις αποδείχθηκε ότι το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων για τους χρησιμοποιούμενους καταλύτες, επιτεύχθηκε για τους καταλύτες  $Pt_1Ru_1/C$  και  $Pt_1Sn_1/C$ .

**Πίνακας 6.1:** Αποτελέσματα XRD και TEM αναλύσεων για διμεταλλικούς καταλύτες Pt.

Καταλύτης	Μέσο Μέγεθος σωματιδίων (nm)		Πλεγματική Σταθερά (Å)
	TEM	XRD	
Pt/C	2.7	2.6	3.9156
Pt <sub>1</sub> Ru <sub>1</sub> /C	1.9	1.8	3.8830
Pt <sub>1</sub> Pd <sub>1</sub> /C	3.0	2.8	3.9064
Pt <sub>1</sub> W <sub>1</sub> /C	3.4	3.2	3.9223
Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> /C	2.3	2.1	3.9873

Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο της περίθλασης με ακτίνες X, (*X-Ray Diffraction, XRD*), αποδεικνύεται ότι η προσθήκη του κασσιτέρου και του βολφραμίου στο λευκόχρυσο ενισχύουν την πλεγματική σταθερά του

λευκόχρυσου σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει στην περίπτωση που προστίθεται σε αυτόν ρουθίνιο ή παλλάδιο. Η επίδραση αυτή μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η αύξηση της πλεγματικής σταθεράς του λευκόχρυσου ευνοεί το σπάσιμο του δεσμού C-C και αυξάνει την απόδοση στην αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης. Μια άλλη πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να είναι η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα άτομα του λευκόχρυσου και των προστιθέμενων μετάλλων. Στη βιβλιογραφία άλλωστε αναφέρεται ότι η μεταφορά φορτίου από τον κασσίτερο στο λευκόχρυσο μπορεί να ελκύει τα οξυγονωμένα είδη που υπάρχουν στην επιφάνεια του καταλύτη προς τα ηλεκτροθετικά άτομα του κασσιτέρου [36]. Ο Xia [37] αναφέρει την ενισχυμένη καταλυτική επίδραση των ατόμων του κασσιτέρου που προστίθενται στο λευκόχρυσο στην οξείδωση του οξικού οξέος που βρίσκεται προσροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη. Το φαινόμενο αυτό το εξηγεί με βάση τον συνδυασμό του διλειτουργικού μηχανισμού (bifunctional mechanism) και της ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα άτομα του λευκόχρυσου και του κασσιτέρου.

Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας που είναι συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα των δοκιμών σε απλή κυψελίδα καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης συνοψίζονται στον Πίνακα 6.2, που ακολουθεί.

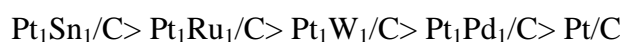
**Πίνακας 6.2:** Συγκριτικά αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας και δοκιμών κυψελίδας για διάφορους διμεταλλικούς καταλύτες.

Καταλύτης	Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας		Αποτελέσματα δοκιμών κυψελίδας		
	Θετική κορυφή δυναμικού (mV vs. SCE)	Πυκνότητα Ρεύματος (mA/cm <sup>2</sup> )	Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (mV)	Μέγιστη Πυκνότητα Ισχύος (mW/cm <sup>2</sup> )	Πυκνότητα Ρεύματος (mA/cm <sup>2</sup> )
Pt/C	800	19.5	550	11	19.5
Pt <sub>1</sub> Ru <sub>1</sub> /C	547	25.8	670	26	25.8
Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> /C	710	56.2	810	52	56.2
Pt <sub>1</sub> W <sub>1</sub> /C	755	49.4	600	16	49.4
Pt <sub>1</sub> Pd <sub>1</sub> /C	668	24.4	550	12	24.4

Είναι προφανές ότι ο καταλύτης Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης. Τα αποτελέσματα των δοκιμών σε απλή κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο Pt/C καθώς και ο καταλύτης Pt<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub>/C δεν είναι καλοί καταλύτες για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης σε αντίθεση με

τους καταλύτες  $Pt_1Ru_1/C$ ,  $Pt_1Sn_1/C$  και  $Pt_1W_1/C$  που παρουσιάζουν ικανοποιητικές αποδόσεις.

Γενικά, η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου στο λευκόχρυσο μπορεί να βελτιώσει αισθητά την απόδοση της κυψελίδας και να ενισχύσει αποτελεσματικά την αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης. Από τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αποδεικνύεται ότι ο κασσίτερος, το ρουθίνιο και το βολφράμιο ενισχύουν σημαντικά την απόδοση της αντίδρασης της ηλεκτροχημικής οξειδωσης της αιθανόλης με την ακόλουθη σειρά:





## 6.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Arico A.S., Creti, P., Antonucci, V., "Comparison of ethanol and methanol oxidation in a liquid feed polymer electrolyte fuel cell at high temperature". *Electrochemical Solid State Letters*, 1998. 4; p. 66.
2. Gupta S.S., Datta J., "A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrocatalysts". *Journal Electroanalytical Chemistry*, 2006. 594; p. 65.
3. Kim J.H., Choi S.M., Nam S.H., Seo M.H., Choi S.H., Kim W.B., "Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alcohols: Synthesis Characterization and electrocatalytic activity". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008. 82; p. 89.
4. Song, S., Tsiakaras P., "Recent Progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006. 63; p. 187.
5. Wang, J., Wasmus S., Savinelli R.F., "Evaluation of ethanol, 1-propanol and 2-propanol in a direct oxidation polymer electrolyte fuel cell. A real time mass spectrometry study". *Journal Electrochemical Society*, 1995. 142; p. 4218.
6. Zhong X., C.J., Zhang X., "Ethanol electrooxidation on platinum particles dispersed on poly(neutral red) film". *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008. 38; p.1572.
7. Lamy C., Lima A., Lethun V., Delime F., Countanceau C., Leger J-M, "Recent advances in the development of direct ethanol fuel cells (DAFC)". *Journal of Power Sources*, 2002. 105; p. 28.
8. Yang C., Srinivasan S., Arico A.S., Creti P, "Composite Nafion/Zirconium Phosphate membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature". *Electrochemical Solid State Letters*, 2001. 4; p. A31.
9. Liu Z., Gan L.M., Hong L., Chen W., Lee J.Y., "Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells". *Journal of Power Sources*, 2008. 139; p. 73.
10. Iwasita T., Pastor E., "A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum". *Electrochimica Acta* 1994. 39; p. 531.
11. Iwasita T., Pastor E., "D/H exchange of ethanol at platinum electrodes". *Electrochimica Acta*, 1994. 39; p. 547.
12. Rightmire R.A., Rowland D.L., Boos D.L., Beals D.L., "Ethyl oxidation at platinum electrodes". *Journal Electrochemical Society*, 1964. 111; p. 242.
13. Beden B.H., Leger J. M., Lamy C., Perdriel C. L., De Tacconi, N. R., Lezna R. O., Arvia A. J., "Electromodulated infrared spectroscopy of methanol electrooxidation on electrodispersed platinum electrodes : Enhancement of reactive intermediates". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1991. 301(1-2); p. 129.

14. Garin F., "Environmental catalysis". Catalysis Today, 2004. 89; p. 255.
15. Demicri U.B., "Theoretical means for searching bimetallic alloys as anode electrocatalysts for direct liquid-feed fuel cells". Journal of Power Sources, 2007. 173; p. 11.
16. Ruban A., Hammer P., Stoltze P., Skriver H.L., Norskov J.K., "Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997. 115: p. 421.
17. Camara G.A., de Lima R.B., Iwasita T., "The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation. A study by in situ FTIR spectroscopy study". Journal of electroanalytical chemistry, 2005. 585; p. 128.
18. Fujiwara N., Friendrich K.A., Stimming, U., "Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry". Journal Electroanalytical Chemistry, 1999. 472; p.120.
19. Lima F.B.H., Gonzalez E.R., "Electrocatalysis of ethanol oxidation Pt nanolayer deposited on carbon supported Ru and Rh nanoparticles". Applied Catalysis B: Environmental 2008. 79; p.341.
20. Liu Z., Hong L., "Electrochemical characterization of methanol, ethanol and formic acid on Pt/C, PtRu/C electrodes". Journal Applied Electrochemistry, 2007. 37; p.505.
21. Spinace E.V., Neto A.O., Linardi M., "Electrooxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon supported ruthenium nanoparticles". Journal of Power Sources, 2004. 129; p.121.
22. Volkmar M.S., Remo I., Elena P., Sergio G., "Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu oxidation/reduction in 1M HClO<sub>4</sub>". Journal of Physics Chemistry, 1996. 100; p.17901.
23. Laborade H., Rezouk A., Lamy JMC, Srinivasan S., McDonald D.D., Khandar A.C, "Proceeding of the symposium of electrode materials and processes for energy conversion and storage". Electrochemical Society, 1994. PV94(23); p. 275.
24. Lee K.S., Park I.S., Cho Y.H., Jung D.S., Park H.Y., Sung Y.E., "Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles for direct alcohol fuel cells". Journal of Catalysis, 2008. 258; p. 143.
25. de Souza J.P.L., Queiroz S.L., Bergmasi K., Gonzalez E.R., Nart E.R., "Electrooxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRu electrodes - a study using DEMS and in situ FTIR techniques". Journal of Physics Chemistry B, 2002. 106; p. 9825.
26. Neto A.O., Giz M.J., Perez J., Ticcianelli E.A., Gonzalez E.R., "The electrooxidation of ethanol on PtRu and PtMo particles supported on high surface area carbon". Journal of Electrochemical Society, 2002. 149; p. A272.

27. Pacheo V., Standos D., Tremisioli G., "Effect of osmium coverage on platinum single crystals in the ethanol electrooxidation". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000. 554-555; p. 395.
28. Delime F., Leger, JM, Lamy, C, "Enhancement of the electrooxidation of ethanol on a Pt-PEM electrode modified by tin. Part I: half cell study". *Journal Applied Electrochemistry*, 1999. 29; p. 1249.
29. Viger F., Countanceau C., Perrad A., Belgsir E.M., Lamy C., "Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell". *Journal Applied Electrochemistry*, 2004. 34; p. 439.
30. Xia X.H., "New insights into the influence of upd Sn on the oxidation of formic acid on platinum in acidic solution". *Electrochimica Acta*, 1999. 45; p. 1057-1066.
31. Papageorgopoulos D.C., Keijer M., de Bruijn F.A., "The inclusion of No, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes". *Electrochimica Acta*, 2002. 48; p. 197.
32. Umeda M., Ojjima H., Mohamedi M., Uchida J., "Methanol electrooxidation at PtRuW sputter deposited on Au substrate". *Journal Power Sources*, 2004. 136; p. 10.
33. Gasteiger H.A., Markovic N., Ross, P.N, Cairns J.R.J, "Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys" *Journal Physical Chemistry*, 1994. 98; p. 617.
34. Hamble C.T., Wrighton M.S, "Electrocatalytic oxidation of methanol by assemblies of platinum/tin catalyst particles in a conducting polyaniline matrix" *Langmuir*, 1991. 7; p. 1305.
35. Napporn W.T., Laborde H., Leger J. M., Lamy C., "Electro-oxidation of C1 molecules at Pt-based catalysts highly dispersed into a polymer matrix: effect of the method of preparation". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996. 404; p. 153-159.
36. Watanabe M., Saegusa S., Stonehart P, "High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1989. 271; p. 213-220.
37. Li W., Liang C., Qiu J., Zhou W., Han H., Wei Z., Sun G., Xin Q., "Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell". *Carbon*, 2002. 40; p. 787.
38. Scott K., Taama W.M., Argyropoulos P., "Engineering aspects of a direct methanol fuel cell". *Journal Power Sources*, 1999. 79; p. 43.
39. Wei Z., Wang S., Yi B., Liu J., Chen L., Zhou W., Li W., Xin Q., "Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell". *Journal Power Sources*, 2002. 106; p. 364.
40. Song J.M., S.Y. Cha, and W.M. Lee, "Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method". *Journal of Power Sources*, 2001. 94(1); p. 78.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο

---

### ΑΝΟΔΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΓΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ

---

#### 7.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για τους καταλύτες PtSn/C. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν καταλύτες λευκόχρυσου με κασσίτερο (PtSn/C) με δύο μεθόδους παρασκευής. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος απευθείας εναπόθεσης του κασσιτέρου (Sn) πάνω στον καταλύτη Pt/C και η χρήση της μεθόδου ταυτόχρονης καθίζησης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD, για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με απευθείας εναπόθεση, έδειξαν ότι υπάρχει σαφής σχηματισμός διοξειδίου του κασσιτέρου (SnO<sub>2</sub>) στην επιφάνεια του καταλύτη, κάτι που δε συμβαίνει όταν ο καταλύτης PtSn/C παρασκευάζεται με τη μέθοδο της ταυτόχρονης καθίζησης. Οι καταλύτες PtSn/C, που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους, συγκρίθηκαν με τον εμπορικό καταλύτη PtRu/C με τη βοήθεια των μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας, των καμπύλων ανοδικής υπέρτασης και των δοκιμών της απλής κυψελίδας άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οι καταλύτες PtSn/C που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους παρουσιάζουν μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα σε σχέση με τον εμπορικό καταλύτη PtRu/C. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι ο καταλύτης PtSn/C που παρασκευάζεται με ταυτόχρονη καθίζηση παρουσιάζει παρόμοια αρχική ενεργότητα με τον αντίστοιχο καταλύτη που παρασκευάζεται με τη μέθοδο της

απευθείας εναπόθεσης, η οποία μειώνεται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα του ρεύματος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη χαμηλότερη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του συγκεκριμένου καταλύτη αλλά και στη μερική επικάλυψη των ενεργών κέντρων του λευκόχρυσου από το σχηματιζόμενο  $\text{SnO}_2$ . Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης με αέρια χρωματογραφία αποδεικνύεται ότι ο καταλύτης PtSn/C μπορεί να οξειδώσει πολύ πιο ικανοποιητικά τα μόρια της αιθανόλης σε σχέση με τον καταλύτη PtRu/C, οδηγώντας τόσο στη μεγαλύτερη αξιοποίηση του καυσίμου όσο και στην καλύτερη απόδοση της κυψελίδας.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν διάφοροι καταλύτες PtSn/C με διαφορετικούς λόγους Pt/Sn οι οποίοι δοκιμάστηκαν ως προς την απόδοσή τους σε απλή κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη (*Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC*) σε θερμοκρασία λειτουργίας  $90^\circ\text{C}$ . Τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD και TEM που πραγματοποιήθηκαν στους συγκεκριμένους καταλύτες απέδειξαν ότι αποτελούνται από ομοιόμορφα σωματίδια που ακολουθούν κανονική κατανομή. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων ήταν για όλους τους καταλύτες μικρότερο από 3nm. Καθώς η περιεκτικότητα του κασσιτέρου αυξάνεται, μεγαλώνει η πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου.

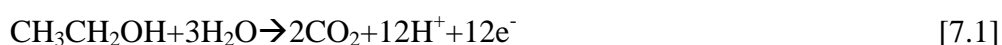
Για την εκτίμηση της απόδοσης των συγκεκριμένων καταλυτών στην αντίδραση ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης, χρησιμοποιήθηκαν οι δοκιμές σε απλή κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Αποδείχθηκε ότι η προσθήκη κασσιτέρου μπορεί να ενισχύσει την καταλυτική ενεργότητα του λευκόχρυσου στην ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι οι καταλύτες PtSn/C με ατομικό λόγο μικρότερο ή ίσο με 2 παρουσιάζουν καλύτερες αποδόσεις ως ανοδικοί καταλύτες σε κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμα και ο καταλύτης  $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$ , που παρουσίασε τη χαμηλότερη απόδοση, όταν χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικός καταλύτης στην κυψελίδα, παρουσίασε μεγαλύτερη απόδοση από τον εμπορικό καταλύτη PtRu/C. Για τη θερμοκρασία των  $90^\circ\text{C}$ , η κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση όταν χρησιμοποιείται ως ανοδικός καταλύτης ο  $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$ . Η διαφορετική συμπεριφορά που παρουσιάζεται στην κυψελίδα καυσίμου και αναλύεται στο παρόν κεφάλαιο μπορεί να αποδοθεί στο συνδυασμό του διλειειτουργικού (bifunctional) μηχανισμού και στην ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση που υπάρχει ανάμεσα στα άτομα του λευκόχρυσου και του κασσιτέρου. Διαπιστώθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών PtSn/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους

καθορίζεται κατά κύριο λόγο από τα είδη  $-OH_{ads}$  που σχηματίζονται στην επιφάνεια των ενεργών κέντρων του λευκόχρυσου.

## 7.2 ΣΥΝΤΟΜΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες το ερευνητικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στην ηλεκτροοξειδωση των μικρών οργανικών μορίων, γεγονός που οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου με άμεση τροφοδοσία υγρών καυσίμων. Η χρήση της μεθανόλης ως καύσιμο έχει ευρέως μελετηθεί και οι κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με μεθανόλη (*Direct Methanol Fuel Cells, DMFCs*) έχουν φτάσει σε αρκετά σημαντικό επίπεδο ανάπτυξης. Στον αντίποδα της μεθανόλης, η αιθανόλη θεωρείται ως το πιο ελκυστικό καύσιμο εξαιτίας της χαμηλής της τοξικότητας, της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας που παρουσιάζει και της διαθεσιμότητάς της [1-3].

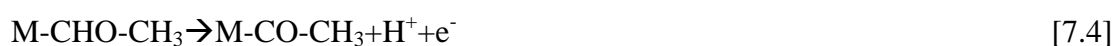
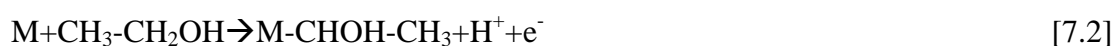
Όταν η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως καύσιμο, η επιθυμητή αντίδραση που πραγματοποιείται στην άνοδο της κυψελίδας καυσίμου είναι η πλήρης ηλεκτροοξειδωσή της. Η συγκεκριμένη αντίδραση έχει ως προϊόντα, στην ιδανική περίπτωση, το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και το νερό ( $H_2O$ ). Στην πράξη όμως, η αντίδραση απαιτεί τη μεταφορά 12 ηλεκτρονίων ανά μόριο αιθανόλης γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό σημαντικού αριθμού ενδιάμεσων προσροφημένων προϊόντων και παραπροϊόντων κατά τη διεξαγωγή της. Η πλήρης ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης περιγράφεται από την αντίδραση:



Η βασική πρόκληση για τη συγκεκριμένη αντίδραση είναι το σπάσιμο του δεσμού C-C που δεν είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το σπάσιμο του συγκεκριμένου δεσμού παίζει σημαντικό ρόλο στην αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης και καθορίζει τόσο το βαθμό αξιοποίησης του καυσίμου όσο και το εύρος της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Ο Attico και οι συνεργάτες του [4] αναφέρουν ότι σε υψηλές θερμοκρασίες η ηλεκτροχημική ενεργότητα της αιθανόλης πάνω σε καταλύτες λευκόχρυσου δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές σε σχέση με την αντίστοιχη ενεργότητα που παρατηρείται στην ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης. Σε χαμηλές όμως θερμοκρασίες υπάρχει σημαντική διαφορά ανάμεσα στις ενεργότητες των δύο αλκοολών. Διάφορες ερευνητικές ομάδες



[1, 5-7] εκτιμούν ότι η ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης αποτελείται από μια σειρά παράλληλων και συνεχών αντιδράσεων. Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε από τη λεπτομερή ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης. Γενικά ο μηχανισμός ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης πάνω σε διμεταλλικούς καταλύτες λευκόχρυσου μπορεί να περιγραφεί με τις ακόλουθες αντιδράσεις [8]:



Παρά το γεγονός ότι η εκτεταμένη έρευνα για τη μεθανόλη έχει οδηγήσει στον πλήρη προσδιορισμό του μηχανισμού της αντίδρασης και στον προσδιορισμό των κατάλληλων καταλυτών, για την αιθανόλη είναι δύσκολο να καθοριστούν οι καταλύτες που ευνοούν την ηλεκτροοξειδωσή της. Ο διπλός δεσμός C-C στο μόριο της απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης τόσο για το σπάσιμο του δεσμού όσο και για την περαιτέρω οξείδωση των ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται και περιέχουν δύο άτομα άνθρακα στο μόριό τους.

Η προσρόφηση και η ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης επηρεάζονται από τη φύση και τη δομή του ηλεκτροδίου της ανόδου, δεδομένου ότι αυτές οι δύο παράμετροι ελέγχουν τη δομή και το σχηματισμό τόσο των προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών όσο και των τελικών προϊόντων.

Η χρήση του καθαρού λευκόχρυσου ως ανοδικού καταλύτη στις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη εκτός από το μεγάλο κόστος παρουσιάζει προβλήματα αυτοπαρεμπόδισης και εύκολης δηλητηρίασης του από το μονοξείδιο του άνθρακα. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος που η έρευνα έχει στραφεί στη διαμόρφωση του λευκόχρυσου με δεύτερα μέταλλα όπως τα Ru [9-11], Pb[12], Sb [13], Rh [9], Mo [14], Os [15] και Sn [16, 17].

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα αποτελέσματα από τους εξεταζόμενους καταλύτες επιτεύχθηκαν με τη βοήθεια μετρήσεων σε ημιστοιχεία. Κατά συνέπεια, αξίζει να εκτιμηθεί η απόδοση της ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης πάνω σε αυτούς τους καταλύτες σε κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη.



Οι καταλυτικές ιδιότητες των διμεταλλικών καταλυτών Pt έχουν μελετηθεί σε επίπεδο ανάπτυξης μοντέλων που εστιάζουν σε λεπτομέρειες του μηχανισμού προσρόφησης της αιθανόλης και τη διαδικασία της αντίδρασης [7, 9, 16-21]. Επιπλέον, υπάρχουν πολλές εργασίες όπου εστιάζουν στην επίδραση των παραμέτρων της αντίδρασης στην κατανομή των προϊόντων, όπως για παράδειγμα στην επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης, της θερμοκρασίας της αντίδρασης και του φορτίου του καταλύτη, ενώ παράλληλα υπάρχουν και συγκρίσιμες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε κυψελίδες καυσίμου [7, 16-18, 22-24].

Ο Lamy και οι συνεργάτες του [7] αναφέρουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης μπορεί να αυξήσει σημαντικά το ρυθμό ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης και να μειώσει επίσης τις αναπτυσσόμενες υπερτάσεις.

Σε μια εργασία τους ο Wang και οι συνεργάτες του [25], αναφέρουν ότι σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των 170°C οι καταλύτες Pt-Ru δείχνουν σχεδόν συγκρίσιμη ενεργότητα τόσο για την ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης όσο και της αιθανόλης. Η ερευνητική ομάδα του Liu [26] παρασκεύασε καταλύτες Pt/C και PtRu/C και έδωσε ποσοτικές και ποιοτικές πληροφορίες για την κινητική της ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης, της μεθανόλης και του οξικού οξέος. Ωστόσο, η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας απαιτεί την εύρεση νέων ηλεκτρολυτών που θα αντικαταστήσουν τη μεμβράνη Nafion, που χρησιμοποιείται συνήθως και η οποία δεν παρουσιάζει ικανοποιητική λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες. Κατά συνέπεια, η αύξηση της απόδοσης στις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη που βασίζονται στη χρήση της μεμβράνης Nafion μπορεί να επιτευχθεί με την ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτών για την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε μια πρόσφατη εργασία τους, ο Otomo και οι συνεργάτες του [27] εκτίμησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης και της μεθανόλης σε κυψελίδα με στερεό πρωτονιακό ηλεκτρολύτη CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> και απέδειξαν ότι ακόμα και στους 250°C η πλήρης ηλεκτροοξειδωση της ακεταλδεΐδης δεν είναι εφικτή.

Παρά το γεγονός ότι έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι παρασκευής διμεταλλικών καταλυτών λευκόχρυσου [28-30], η βασική πρόκληση παραμένει και αφορά στην παρασκευή καταλυτών λευκόχρυσου με μεγάλη διασπορά και ομοιόμορφη κατανομή σωματιδίων.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αποδείχθηκε ότι ο κασσίτερος (Sn), το ρουθίνιο (Ru), το παλλάδιο (Pd) και το βολφράμιο (W) μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά την ηλεκτροοξειδωτική ενεργότητα του Pt με την ακόλουθη σειρά:  $Pt_1Sn_1/C > Pt_1Ru_1/C > Pt_1W_1/C > Pt_1Pd_1/C > Pt/C$ . Με βάση τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, στο παρόν κεφάλαιο παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους και συγκρίθηκαν με τον εμπορικό καταλύτη PtRu/C, χαρακτηρίστηκαν και δοκιμάστηκαν ως προς την απόδοσή τους σε κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη, διμεταλλικοί καταλύτες PtSn σε φορέα άνθρακα. Επιπλέον, παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και δοκιμάστηκαν ως προς την απόδοσή τους καταλύτες PtSn/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους.

### 7.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η διαδικασία παρασκευής των καταλυτών που εξετάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο. Περιγράφεται η πειραματική διαδικασία για τις μετρήσεις XRD και κυκλικής βολταμετρίας καθώς και η διαδικασία με την οποία ελήφθησαν οι καμπύλες ανοδικής υπέρτασης και οι καμπύλες απόδοσης για τους συγκεκριμένους καταλύτες.

#### 7.3.1 Παρασκευή καταλυτών PtSn/C με διαφορετικές μεθόδους.

Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διατριβής παρασκευάστηκαν καταλύτες PtSn/C με διαφορετικές μεθόδους από τη συμβατική μέθοδο παρασκευής. Στη μία μέθοδο χρησιμοποιήθηκε φορέας άνθρακα πάνω στον οποίο εναποτέθηκαν τα σωματίδια του λευκόχρυσου (Pt) και του κασσιτέρου (Sn). Ο καταλύτης που προέκυψε από την μέθοδο της απευθείας εναπόθεσης συμβολίζεται στο παρόν κεφάλαιο με PtSn/C-b.

Κατά τη δεύτερη μέθοδο, παρασκευάστηκε καταλύτης λευκόχρυσου με κασσίτερο με ατομικό λόγο ίσο με δύο. Για το συγκεκριμένο καταλύτη χρησιμοποιήθηκε 20% κ.β καταλύτης Pt/C (Johnson Matthey Corp.) ως φορέας και ως πρόδρομος του κασσιτέρου χρησιμοποιήθηκε  $SnCl_2$ . Ο συγκεκριμένος καταλύτης στη συνέχεια αναφέρεται ως PtSn/C-a.

Για την παρασκευή του δεύτερου καταλύτη (PtSn/C-a), αναμίχθηκε διάλυμα αιθυλικής γλυκόλης, που περιείχε τον πρόδρομο του κασσιτέρου, με σκόνη Pt/C και διατηρήθηκε στους  $130^\circ C$  για 1h, αφού πρώτα το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε ίσο με 13. Το αναγόμενο μίγμα οξειδώθηκε ξανά σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, η σκόνη φιλτραρίστηκε και ξεπλύθηκε με τη χρήση απιονισμένου νερού.

Το διήθημα υπέστη ξήρανση σε φούρνο, σε συνθήκες κενού, στη θερμοκρασία των 80°C για 12h και με αυτόν τον τρόπο προήλθε ο συγκεκριμένος καταλύτης.

### 7.3.2 Παρασκευή καταλυτών Pt με διαφορετικούς ατομικούς λόγους

Όλοι οι καταλύτες PtSn/C, που παρουσιάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, έχουν φορέα άνθρακα Vulcan XC-72R και παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Οι πρόδρομοι των μετάλλων διαλύθηκαν σε αιθυλική γλυκόλη ή στα υδατικά τους διαλύματα με νερό στα οποία η περιεκτικότητα του νερού ήταν 10% κ.ο. Στη συνέχεια, το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε ίσο με 12 και η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 130°C και διατηρήθηκε σταθερή για δυο ώρες, έτσι ώστε τα μέταλλα να υποστούν την ανάλογη αναγωγή. Στη συνέχεια, προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα ιλύος άνθρακα η οποία κατανεμήθηκε υπερηχητικά. Μετά τον εμποτισμό του καταλύτη, που διήρκεσε τέσσερις ώρες, το μίγμα φιλτραρίστηκε και στη συνέχεια υπέστη ξήρανση σε φούρνο στους 60°C για 12h. Η ξήρανση πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες κενού. Το φορτίο του λευκόχρυσου για όλους τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με αυτή τη μέθοδο ήταν σταθερό και ίσο με 20% κ.β. Οι καταλύτες συμβολίζονται στη μορφή Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>/C όπου με x και y χαρακτηρίζεται ο λόγος των ατόμων Pt προς τον Sn.

### 7.3.3 Μετρήσεις XRD

Όλοι οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο XRD σε περιθλασιόμετρο σκόνης Rigaku X-3000 με ακτίνες X, που χρησιμοποιεί ακτινοβολία Cu, K $\alpha$  και φίλτρο νικελίου. Το εύρος σάρωσης κυμαινόταν από 15° έως 90° και ο ρυθμός σάρωσης ήταν 5°/min. Η χαρακτηριστική κορυφή του επιπέδου (220) για το λευκόχρυσο επιτεύχθηκε με λεπτομερή σάρωση από τις 65° έως τις 75°, με ρυθμό 0.5°/min. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων εκτιμήθηκε με τη βοήθεια της σχέσης του Scherrer [31]:

$$L = \frac{0,9\lambda_{K\alpha 1}}{B_{(2\theta)} \cos \theta_B} \quad [7.8]$$

όπου  $\lambda_{K\alpha 1}$  είναι σταθερά ίση με 1.54056Å και το  $B_{2\theta}$  μετριέται σε rad. Με L συμβολίζεται το μέσο μέγεθος των σωματιδίων,  $\lambda_{K\alpha 1}$  είναι το μήκος κύματος των

ακτινών X,  $\theta_B$  η γωνία της κορυφής που αντιστοιχεί στο επίπεδο (2 2 0) και  $B_{2\theta}$  το πλήρες πλάτος του ημιμεγίστου (*Full Width Half Maximum, FWHM*) σε ακτίνια.

#### 7.3.4 Μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας

Τα πειράματα της κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη (Amel 5000). Η ποσότητα του καταλύτη αναμίχθηκε με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος Nafion (5% κ.β. διάλυμα Aldrich) σε διάλυμα αιθανόλης. Το συγκεκριμένο διάλυμα μεταφέρθηκε με έγχυση σε καθαρό, υαλώδες, δισκοειδές, ηλεκτρόδιο άνθρακα, με επιφάνεια  $0.1256\text{cm}^2$ , που στη συνέχεια τοποθετήθηκε στη συσκευή κυκλικής βολταμετρίας (Model 616 RDE). Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 1 mol/L και διάλυμα  $\text{H}_2\text{ClO}_4$  επίσης με συγκέντρωση 1 mol/L στο οποίο περνούσε καθαρό άζωτο για την απομάκρυνση του αέρα. Το ρόλο του ηλεκτροδίου αναφοράς είχε ηλεκτρόδιο κορεσμένου καλομέλανα (*Saturated Calomel Electrode, SCE*) ενώ ως ηλεκτρόδιο μέτρησης χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου.

#### 7.3.5 Καμπύλες ανοδικής υπέρτασης

Οι καμπύλες ανοδικής υπέρτασης επιτεύχθηκαν αντικαθιστώντας στην κάθοδο το οξυγόνο με ενυδατωμένο υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), το οποίο χρησιμοποιήθηκε ταυτόχρονα ως δυναμικό ηλεκτρόδιο αναφοράς (*Dynamic Hydrogen Reference Electrode, DHE*) και ως ηλεκτρόδιο μέτρησης. Το δυναμικό στην άνοδο της κυψελίδας ελεγχόταν με ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη που λειτουργούσε με ρυθμό σάρωσης ίσο με 2 mV/s. Το δυναμικό ηλεκτροδίου υδρογόνου παρασκευάστηκε με τη συνεχή τροφοδοσία υδρογόνου σε ατμοσφαιρική πίεση. Ο ρυθμός παροχής του υδρογόνου ήταν 40 mL/min. Η άνοδος τροφοδοτήθηκε με προθερμασμένο υδατικό διάλυμα αιθανόλης. Η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 1 mol/L και ο ρυθμός τροφοδοσίας ήταν 1 ml/min. Το διάλυμα της αιθανόλης χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας στις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις.

#### 7.3.6 Παρασκευή του MEA και μετρήσεις απόδοσης.

Το MEA που χρησιμοποιήθηκε στην κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη παρασκευάστηκε με βάση τη μέθοδο που περιγράφεται στη βιβλιογραφία [32]. Η γεωμετρική ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου ήταν  $4\text{cm}^2$ . Ως ανοδικοί καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν οι καταλύτες PtSn/C και PtRu/C με φορτίο Pt ίσο με  $1.33\text{mg}/\text{cm}^2$ . Η κάθοδος αποτελούταν από εμπορικό καταλύτη Pt/C, με σύσταση 20% κ.β Pt

(Johnson Matthey Co.) και φορτίο λευκόχρυσου ίσο με 1 mg Pt/cm<sup>2</sup>. Πριν από την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων, το ΜΕΑ είχε υποστεί πλήρη ενυδάτωση με τροφοδοσία απιονισμένου νερού στους 75°C για περίπου 4h. Η ενυδάτωση του ΜΕΑ πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας υγρού. Προκειμένου να απομακρυνθεί κάθε χαμηλού μοριακού βάρους ακαθαρσία από την άνοδο και να επιτευχθεί η πλήρης ενυδάτωση της μεμβράνης, το κελί βραχυκυκλώθηκε αρκετές φορές.

Στους 90°C τα δεδομένα για τις καμπύλες υπέρτασης επιτεύχθηκαν με τη χρήση συστήματος κυψελίδας καυσίμου. Στην άνοδο της κυψελίδας τροφοδοτήθηκε υδατικό διάλυμα αιθανόλης με συγκέντρωση 1 mol/L ενώ, ταυτόχρονα στην κάθοδο τροφοδοτήθηκε καθαρό οξυγόνο με παροχή 15 mL/min και σε πίεση 2 atm. Η σταθερή αποφόρτιση του δυναμικού πραγματοποιήθηκε με το ίδιο σύστημα κυψελίδας και στις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν. Τα προϊόντα της ανόδου αναλύθηκαν με τη βοήθεια αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή FID και στήλη ανάλυσης Porapak Q.

## 7.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

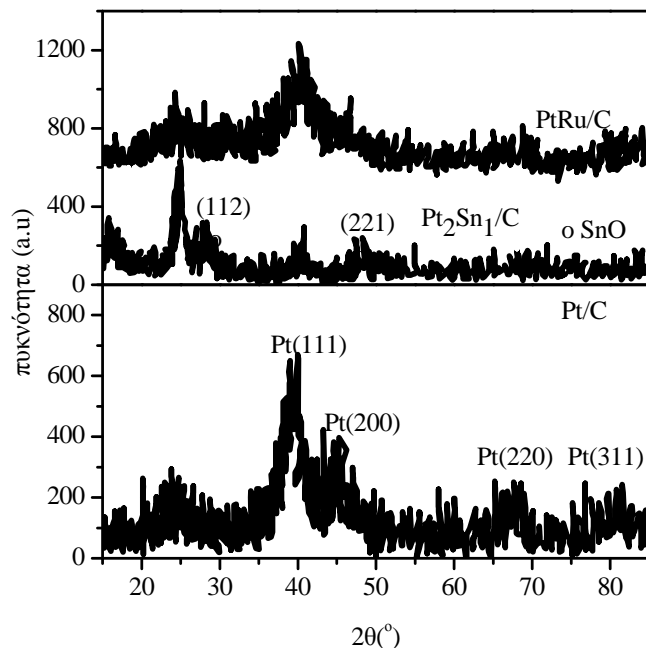
### 7.4.1 Καταλύτες PtSn/C με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με καταλύτες PtSn/C που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους και συγκρίθηκαν με καταλύτες PtRu/C.

#### 7.4.1.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού καταλυτών

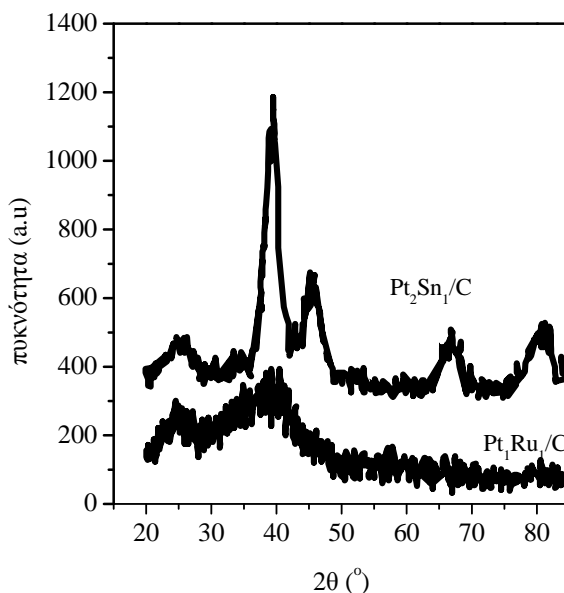
Οι αναλύσεις XRD για τους καταλύτες PtSn/C παρουσιάζονται στα σχήματα 7.1 και 7.2. Για λόγους σύγκρισης στα ίδια σχήματα παρουσιάζονται οι αναλύσεις XRD που πραγματοποιήθηκαν για τους εμπορικούς καταλύτες Pt/C και PtRu/C καθώς και για τον καταλύτη PtRu/C παρασκευασμένο με τη συμβατική μέθοδο.

Όπως φαίνεται από τα σχήματα, όλοι οι καταλύτες παρουσιάζουν την τυπική δομή των καταλυτών Pt, η οποία είναι η χωροκεντρωμένη κυβική δομή (fcc). Από το Σχήμα 7.1 φαίνεται ότι οι τυπικές κορυφές περίθλασης δεν είναι τόσο εμφανείς για τον καταλύτη PtRu/C γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο μικρότερο μέγεθος των σωματιδίων του συγκεκριμένου καταλύτη.



**Σχήμα 7.1:** Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για τον καταλύτη PtSn/C-a και τους εμπορικούς καταλύτες Pt/C και PtRu/C.

Συγκρίνοντας τους δύο καταλύτες PtSn/C που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι στην περίπτωση του καταλύτη PtSn/C-a υπάρχουν άλλες δύο κορυφές περίθλασης που οφείλονται στην οξειδωμένη μορφή του κασσιτέρου. Ταυτόχρονα διαπιστώνεται ότι, οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική μορφή του λευκόχρυσου λεπταίνουν.



**Σχήμα 7.2:** Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για τον καταλύτη PtSn/C-b και εργαστηριακά παρασκευασμένο καταλύτη PtRu/C.

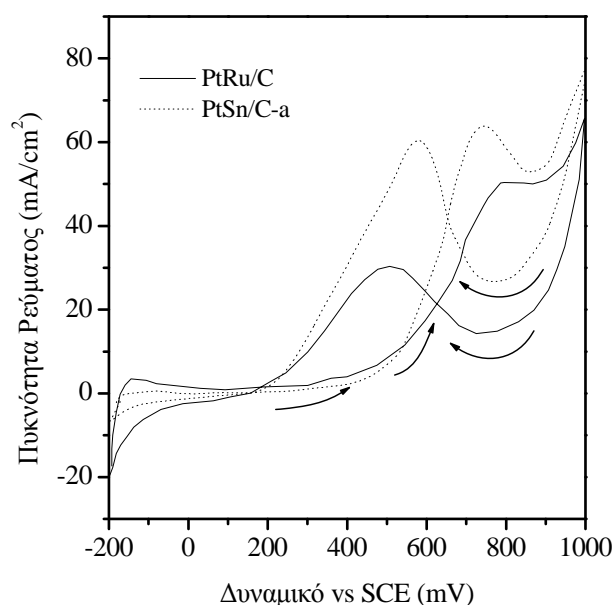
Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου διαφέρει από την πλεγματική σταθερά του καταλύτη PtSn/C. Οι

συγκεκριμένες διαφορές οφείλονται σε σημαντικό βαθμό στη διαδικασία παρασκευής που ακολουθείται για τον κάθε καταλύτη.

Διαπιστώθηκε επίσης ότι η διαδικασία παρασκευής επηρεάζει και τη σύσταση του τελικού καταλύτη. Για παράδειγμα, το οξείδιο του κασσιτέρου ( $\text{SnO}_2$ ) δημιουργείται μόνο εάν στον φορέα του καταλύτη υπάρχει  $\text{SnCl}_2$ . Επιπλέον, στην περίπτωση που ο λευκόχρυσος και ο κασσίτερος εναποτίθενται απευθείας πάνω στο φορέα άνθρακα (XC-72), το σθένος του κασσιτέρου είναι διαφορετικό με συνέπεια άλλες φορές να εμφανίζεται με μηδενικό σθένος και άλλες ως δισθενής ή τετρασθενής [2]. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγήσει επιπλέον τις παρατηρούμενες διαφορές που αναφέρθηκαν παραπάνω.

#### 7.4.1.2 Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας

Στο Σχήμα 7.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας για την οξείδωση της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη PtSn/C-a και στον εμπορικό καταλύτη PtRu/C. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε υδατικό διάλυμα  $1\text{mol/L CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1\text{mol/L HClO}_4$  σε θερμοκρασία δωματίου. Ο ρυθμός σάρωσης των πειραματικών μετρήσεων ήταν ίσος με  $50\text{ mV/s}$ .



**Σχήμα 7.3:** Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας για τον εργαστηριακά παρασκευασμένο καταλύτη PtSn/C-a και τον εμπορικό καταλύτη PtRu/C.

Όπως φαίνεται από το σχήμα, για το εύρος του πεδίου που μελετήθηκε σε αυτές τις πειραματικές μετρήσεις, υπάρχουν δυο κορυφές οξείδωσης για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, τόσο πάνω στον καταλύτη PtRu/C όσο και στον καταλύτη PtSn/C. Οι δύο



κορυφές ηλεκτροοξειδωσης που παρατηρούνται στην περίπτωση του PtSn/C βρίσκονται υψηλότερα σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές ηλεκτροοξειδωσης που αντιστοιχούν στον καταλύτη PtRu/C. Το γεγονός αυτό, από τη σκοπιά του ηλεκτρικού ρεύματος, υποδηλώνει τη μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα του PtSn/C στην αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης συγκριτικά με τον καταλύτη PtRu/C.

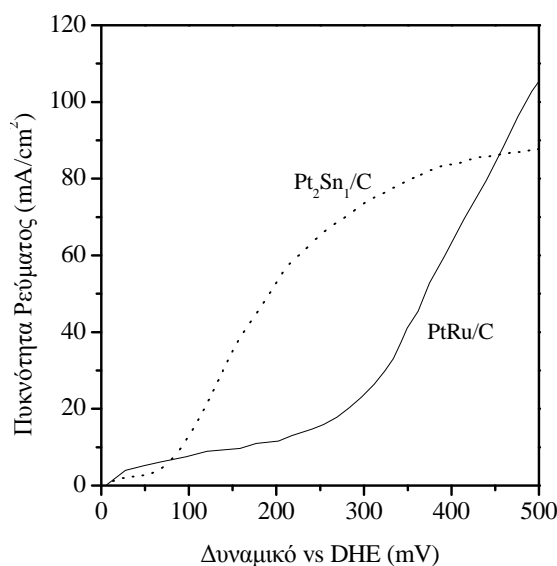
Η κορυφή οξειδωσης που παρατηρείται στην προς τα πίσω διαδικασία μπορεί να αποδοθεί στην περαιτέρω οξείδωση που υφίστανται τα ενδιάμεσα είδη που παράγονται κατά την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης. Στην περίπτωση της προς τα πίσω κορυφής οξείδωσης, που παρατηρείται για τον καταλύτη PtSn/C, φαίνεται ότι αυτή είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη κορυφή του καταλύτη PtRu/C. Η διαφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη το μεγαλύτερο, προωθητικό ρόλο που παρουσιάζει ο κασσίτερος στην οξειδωτική απομάκρυνση των προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών της οξείδωσης της αιθανόλης, πάνω στο λευκόχρυσο. Επίσης, η μετατόπιση της κορυφής οξείδωσης για τον καταλύτη PtSn/C σε περισσότερο αρνητικές τιμές, σε σχέση πάντα με τον καταλύτη PtRu/C, αποδεικνύει ότι στην περίπτωση του PtSn/C η ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης είναι μικρότερη. Η χαμηλότερη απαιτούμενη ενέργεια είναι το συνδυαστικό αποτέλεσμα του συνεργητικού ρόλου του κασσιτέρου στην καταλυτική ενεργότητα του λευκόχρυσου αλλά και στη μορφοποίηση της δομής του όταν αυτός τοποθετείται πάνω στο λευκόχρυσο. Τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας δείχνουν ότι ο καταλύτης PtSn/C είναι πιο κατάλληλος καταλύτης από τον PtRu/C για την αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης.

#### **7.4.1.3 Αποτελέσματα καμπυλών υπέρτασης**

Όπως ήδη αναφέρθηκε, οι καμπύλες ανοδικής υπέρτασης επιτεύχθηκαν με τη βοήθεια του δυναμικού ηλεκτροδίου υδρογόνου (*Dynamic Hydrogen Electrode, DHE*), το οποίο λειτουργούσε ταυτόχρονα ως ηλεκτρόδιο μέτρησης και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στις συγκεκριμένες μετρήσεις η υπέρταση του ηλεκτροδίου μέτρησης θεωρήθηκε αμελητέα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συγκεκριμένες μετρήσεις ελαχιστοποιούν όλους τους άλλους παράγοντες εκτός από την καταλυτική ενεργότητα του λευκόχρυσου στην αντίδραση της ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης.

Τα αποτελέσματα των καμπυλών υπέρτασης για την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>/C και στον εμπορικό καταλύτη PtRu/C για τους 90°C παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.4. Στις συγκεκριμένες μετρήσεις ως ανοδικός

καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης PtSn/C ή ο PtRu/C με φορτίο  $1.3 \text{ mgPt/cm}^2$ . Η άνοδος τροφοδοτήθηκε με διάλυμα αιθανόλης, με συγκέντρωση  $1 \text{ mol/L}$  και ρυθμό τροφοδοσίας ίσο με  $1 \text{ mL/min}$ . Ως καθοδικός καταλύτης, χρησιμοποιήθηκε ο εμπορικός καταλύτης Pt/C (20%κ.β. Johnson Matthey Co.) με μεταλλικό φορτίο  $1 \text{ mg Pt/cm}^2$ . Η πίεση του υδρογόνου ήταν  $1 \text{ atm}$  και ο ρυθμός παροχής  $40 \text{ ml/min}$ . Η θερμοκρασία του ενυδατωμένου υδρογόνου ήταν  $90^\circ\text{C}$  και ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη Nafion-115.



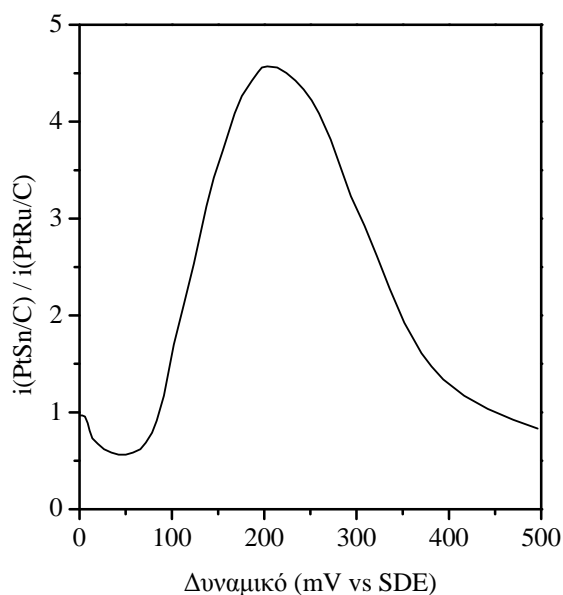
**Σχήμα 7.4:** Καμπύλες ανοδικής υπέρτασης για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη PtSn/C και τον εμπορικό PtRu/C.

Από το Σχήμα 7.4 είναι φανερό ότι το αρχικό δυναμικό της ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη PtSn/C είναι μετατοπισμένο κατά  $100 \text{ mV}$  σε πιο αρνητικές τιμές σε σχέση με την περίπτωση του καταλύτη PtRu/C. Η αρνητική μετατόπιση της κορυφής ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη PtSn/C μπορεί να αποδοθεί στην οξείδωση των προσροφημένων ενδιάμεσων προϊόντων που σχηματίζονται κατά την προσρόφηση ειδών που περιέχουν την ομάδα  $-\text{OH}$  και βρίσκονται στις πλευρές του κασσιτέρου σε οξειδωμένη κατάσταση [16].

Από το ίδιο σχήμα μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι όταν το δυναμικό είναι μικρότερο από  $80 \text{ mV}$  (vs DHE) ο PtSn/C παρουσιάζει χαμηλότερη ενεργότητα, ενώ εμφανίζει μικρή αύξηση σε εύρος δυναμικού από τα  $80 \text{ mV}$  (vs DHE) μέχρι τα  $300 \text{ mV}$  (vs DHE).

Στο Σχήμα 7.5 παρουσιάζεται ο λόγος των πυκνοτήτων ρεύματος για την οξείδωση της αιθανόλης πάνω στους καταλύτες PtSn/C και PtRu/C συναρτήσει του δυναμικού

(vs DHE) στους 90°C. Και σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες στην άνοδο χρησιμοποιήθηκε καταλύτης PtSn/C ή PtRu/C με φορτίο Pt ίσο με 1.33 mg/cm<sup>2</sup>. Η άνοδος τροφοδοτήθηκε με υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσεως C<sub>EtOH</sub>=1 mol/L. Στην κάθοδο ο καταλύτης ήταν Pt/C (20%κ.β Johnson Matthey Co.) με μεταλλικό φορτίο ίσο με 1 mg Pt/cm<sup>2</sup>. Το υδρογόνο τροφοδοτήθηκε σε ατμοσφαιρική πίεση, με ρυθμό παροχής 40 mL/min και θερμοκρασία 90°C. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη Nafion-115.

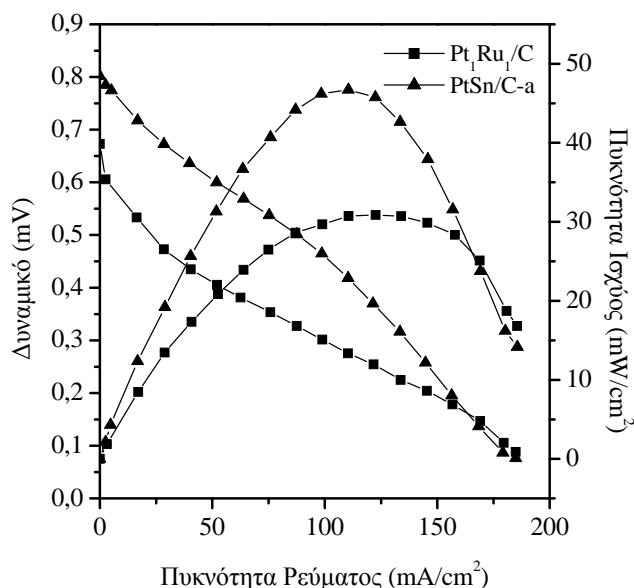


**Σχήμα 7.5:** Ο λόγος των πυκνοτήτων ρεύματος της ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης πάνω στους καταλύτες PtSn/C και PtRu/C.

Όπως μπορεί εύκολα κανείς να παρατηρήσει από το παραπάνω σχήμα υπάρχει ένα μέγιστο δυναμικό το οποίο εμφανίζεται όταν ο λόγος των ρευμάτων  $i(\text{PtSn/C})/i(\text{PtRu/C})$  είναι ίσος με 5. Το μέγιστο δυναμικό εμφανίζεται στην τιμή των 200mV (vs DHE). Στη συνέχεια, η αυξανόμενη υπέρταση της πυκνότητας ρεύματος μειώνεται μέχρι η αντίστοιχη τιμή για τον καταλύτη PtRu/C να γίνει εμφανής. Καθώς το δυναμικό αυξάνεται, ο καταλύτης PtSn/C εμφανίζει μικρότερη καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης συγκριτικά με τον PtRu/C.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.6 τα αποτελέσματα της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου με καταλύτη PtSn/C-a συγκριτικά με τον εμπορικό καταλύτη PtRu/C. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας ήταν 90°C. Το φορτίο του ανοδικού καταλύτη ήταν 1.33mg Pt/cm<sup>2</sup>. Η άνοδος τροφοδοτήθηκε με υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσεως 1 mol/L και με ρυθμό τροφοδοσίας ίσο με 1mL/min. Ως καθοδικός καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης Pt/C (20%κ.β. Johnson Matthey

Co.) με μεταλλικό φορτίο  $1 \text{ mg Pt/cm}^2$ . Η κάθοδος τροφοδοτήθηκε με οξυγόνο σε πίεση  $2 \text{ atm}$ . Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε στην κυψελίδα ήταν η μεμβράνη Nafion-115.



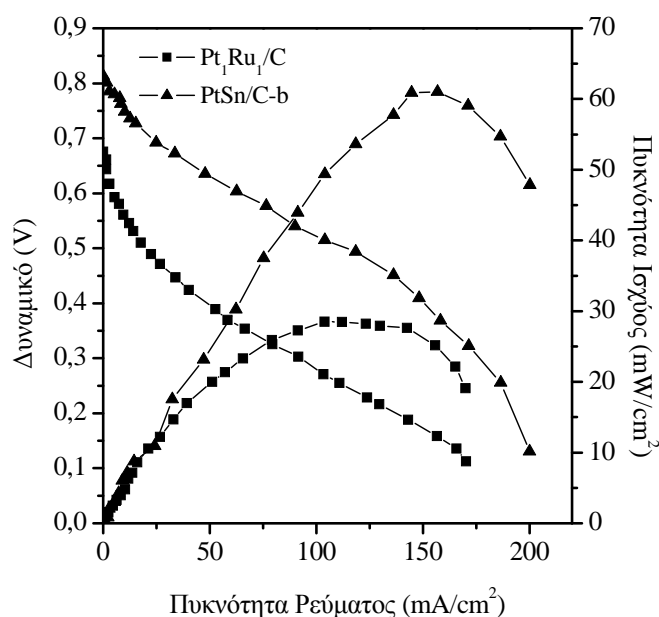
**Σχήμα 7.6:** Σύγκριση απόδοσης για τους καταλύτες PtSn-a και εμπορικό PtRu/C σε κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.6, ο καταλύτης PtSn/C-a παρουσιάζει καλύτερη καταλυτική ενεργότητα από τον εμπορικό καταλύτη PtRu/C. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για τον PtSn/C-a είναι ίσο με  $0.81 \text{ V}$  ενώ για τον εμπορικό PtRu/C είναι χαμηλότερο και ίσο με  $0.69 \text{ V}$ . Διαπιστώνεται ότι και στους δυο καταλύτες παρουσιάζεται μια απότομη πτώση του δυναμικού η οποία πιθανώς να οφείλεται στην αργή κινητική της αντίδρασης ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η πτώση του δυναμικού είναι μικρότερη για την περίπτωση του καταλύτη PtSn/C-a. Για τον καταλύτη PtSn/C, για πυκνότητα ρεύματος μεγαλύτερη από  $160 \text{ mA/cm}^2$  η απόδοση της κυψελίδας είναι λίγο μικρότερη από την αντίστοιχη απόδοση που παρατηρείται στην περίπτωση που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο PtRu/C.

Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζεται η σύγκριση της απόδοσης του καταλύτη PtSn/C-b και του εργαστηριακά παρασκευασμένου καταλύτη PtRu/C. Οι πειραματικές συνθήκες για τις συγκεκριμένες μετρήσεις είναι οι ίδιες με αυτές που περιγράφηκαν στο Σχήμα 7.6.

Και σε αυτήν την περίπτωση φαίνεται ότι ο καταλύτης PtSn/C παρουσιάζει καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για την ηλεκτροχημική οξείδωση της

αιθανόλης από τον καταλύτη PtRu/C. Η τάση της μείωσης της απόδοσης για μεγάλες πυκνότητες ρεύματος, στην περίπτωση που ως καταλύτης χρησιμοποιείται ο PtSn/C απεικονίζεται και στο Σχήμα 7.7. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη εσωτερική αντίσταση που αναπτύσσεται στην περίπτωση που ως καταλύτης χρησιμοποιείται ο PtSn/C. Η μεγαλύτερη εσωτερική αντίσταση αποδίδεται στο γεγονός πως η οξειδωμένη φάση του κασσιτέρου είναι λιγότερο αγώγιμη.



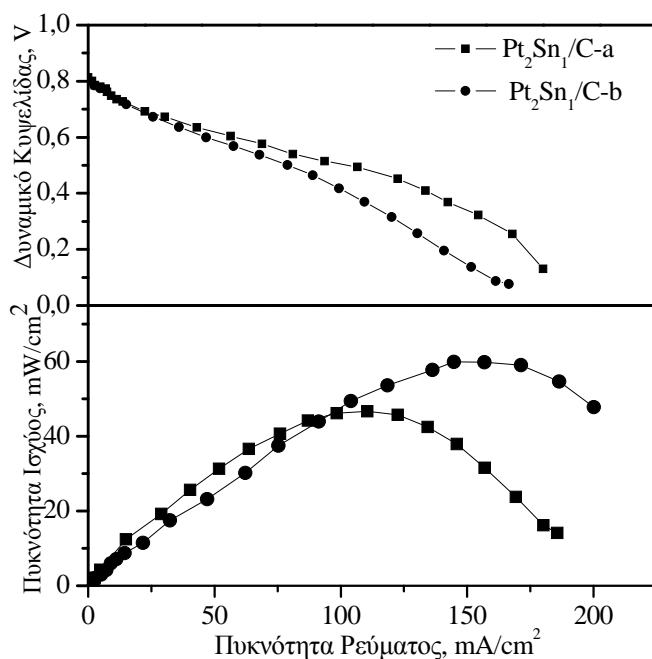
**Σχήμα 7.7:** Σύγκριση αποδόσης για τους καταλύτες PtSn/C-b και εργαστηριακά παρασκευασμένο PtRu/C σε κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη.

Συγκρίνοντας τα σχήματα 7.6 και 7.7 είναι φανερό ότι στην περίπτωση του ανοδικού καταλύτη PtRu/C η πτώση του δυναμικού από την τιμή του ανοικτού κυκλώματος είναι μικρότερη από την αντίστοιχη πτώση που παρατηρείται στον καταλύτη PtSn/C. Ένα μέρος του δυναμικού που παράγεται χάνεται κατά τη διαδικασία της μεταφοράς των ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια της χημικής αντίδρασης. Η βασική αιτία για την παρατηρούμενη πτώση του δυναμικού είναι η υπέρταση ενεργοποίησης. Γενικά, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι παρά το γεγονός πως ο καταλύτης PtRu/C θεωρείται ο καλύτερος ηλεκτροκαταλύτης για την ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης, κάτι τέτοιο δεν ισχύει για την αντίδραση ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης.

Στις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις όπου όλες οι πειραματικές συνθήκες παραμένουν σταθερές και το μόνο που διαφέρει είναι ο ανοδικός καταλύτης, η πτώση

του αρχικού δυναμικού της κυψελίδας μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη απόδοση και καταλυτική ενεργότητα του PtSn/C έναντι του PtRu/C.

Από τη σύγκριση των καταλυτών Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>/C που έχουν παρασκευαστεί με διαφορετικές μεθόδους, μπορεί κανείς να παρατηρήσει (Σχήμα 7.8) ότι η κυψελίδα παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά ως προς την απόδοση και για τους δύο καταλύτες PtSn/C που έχουν παρασκευαστεί με διαφορετικές μεθόδους.



**Σχήμα 7.8:** Σύγκριση καταλυτών Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>/C με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής.

Παρόλα αυτά, είναι προφανές ότι καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται, η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου με ανοδικό καταλύτη PtSn/C-a είναι μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη απόδοση της κυψελίδας με τον ανοδικό καταλύτη PtSn/C-b. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται εάν ληφθεί υπόψη ότι ο καταλύτης PtSn/C-a, εξαιτίας του τρόπου παρασκευής του, παρουσιάζει μεγαλύτερη ποσότητα κασσιτέρου σε οξειδωμένη κατάσταση σε σχέση με τον PtSn-b, γεγονός που οδηγεί στην ανάπτυξη μεγαλύτερης εσωτερικής αντίστασης στο συγκεκριμένο καταλύτη και η οποία επηρεάζει τη συνολική απόδοση της κυψελίδας. Επιπλέον, η άμεση εναπόθεση του κασσιτέρου πάνω στον καταλύτη Pt/C μπορεί να καλύψει μερικώς τα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνονται τα ενεργά κέντρα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση της αιθανόλης, τη διάσπασή της και τελικά την οξείδωσή της. Αυτός μπορεί να θεωρηθεί και ο βασικός λόγος που ο

καταλύτης PtSn/C-a παρουσιάζει χαμηλότερη απόδοση σε μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος.

#### 7.4.1.4 Ανάλυση προϊόντων της ανόδου της κυψελίδας

Η μελέτη των προϊόντων της ανόδου πραγματοποιήθηκε σε τιμή δυναμικού ίσο με 0.5V. Η επιλογή της συγκεκριμένης τιμής έγινε θεωρώντας ότι το βέλτιστο δυναμικό εξόδου μιας συστοιχίας για τις πρακτικές εφαρμογές είναι το σημείο 0.5 V/κυψελίδα. Η ανάλυση των προϊόντων πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο.

Ο συντελεστής αξιοποίησης του καυσίμου καθώς και η απόδοση της κυψελίδας δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις [33]:

$$\mu_f = \frac{\text{Μαζα του καυσίμου που αντιδρα στην κυψελίδα}}{\text{Μαζα του καυσίμου που εισέρχεται στην κυψελίδα}} \quad [7.9]$$

$$\eta = \mu_f \frac{V_c}{\Delta h_f / 12F} 100\% = \mu_f \frac{V_c}{1.18} 100\% \quad [7.10]$$

Με  $\Delta h_f$  συμβολίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας σχηματισμού, με  $V_c$  το δυναμικό εξόδου της κυψελίδας και με  $F$  η σταθερά του Faraday.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των προϊόντων με την αέρια χρωματογραφία έδειξαν ότι τα βασικά προϊόντα της ανόδου ήταν η ακεταλδεΐδη και το οξικό οξύ. Στην περίπτωση του PtRu/C ως ανοδικού καταλύτη ανιχνεύθηκαν και ίχνη αιθυλικού οξικού άλατος. Τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1.

**Πίνακας 7. 1:** Η κατανομή των προϊόντων στην άνοδο για δυναμικό εξόδου 0,5V

	$\mu_f(\%)$	$\eta(\%)$	S <sub>CH<sub>3</sub>CHO</sub>	S <sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>
<b>PtSn/C</b>	26.1	11.1	5	95
<b>PtRu/C</b>	8.7	3.7	26.9	73.3

Από τον Πίνακα 7.1 φαίνεται ξεκάθαρα ότι στην περίπτωση του PtSn/C, ως ανοδικού καταλύτη, ο συντελεστής αξιοποίησης του καυσίμου στην απλή κυψελίδα είναι ίσος με 26% και η απόδοση της κυψελίδας είναι 11%. Οι αντίστοιχες τιμές για την περίπτωση του PtRu/C είναι 8.7% και 3.7%. Προφανώς και τα δύο μεγέθη είναι



μεγαλύτερα στην περίπτωση της απλής κυψελίδας καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης που ως ανοδικό καταλύτη χρησιμοποιεί τον PtSn/C.

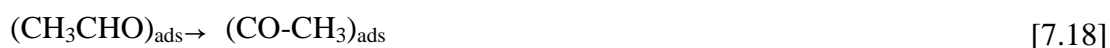
Σε όρους απόδοσης της κυψελίδας, ο PtSn/C παρουσιάζει καλύτερη καταλυτική ενεργότητα στην αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης έναντι του PtRu/C. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας έδειξαν ότι τα ποσοστά της ακεταλδεύδης και του οξικού οξέος για την περίπτωση του PtSn/C είναι 5 και 95% αντίστοιχα, ενώ για την περίπτωση του PtRu/C οι αντίστοιχες τιμές είναι 26.9 και 73.3%.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι υπολογισμοί του Πίνακα 7.1 πραγματοποιήθηκαν αγνοώντας την ποσότητα της αιθανόλης που οξειδώνεται σε άλλα ενδιάμεσα προϊόντα καθώς και την ποσότητα της αιθανόλης που διαπερνά την μεμβράνη από την άνοδο στην κάθοδο (crossover). Δεδομένου ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα, εκτός από την ακεταλδεύδη και το οξικό οξύ, ανιχνεύθηκαν σε πάρα πολύ μικρές ποσότητες, ο μη υπολογισμός τους δεν οδηγεί σε σημαντικό σφάλμα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι όλες οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες πειραματικές συνθήκες με μόνη διαφορά τον ανοδικό καταλύτη, ο μη υπολογισμός της διαπερατότητας επίσης δεν οδηγεί σε σημαντικό πειραματικό λάθος.

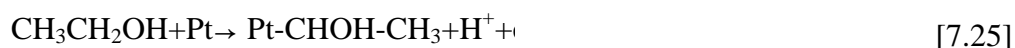
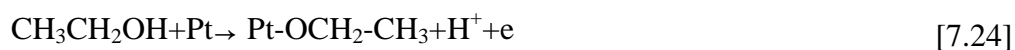
Όπως έδειξαν τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, η εκλεκτικότητα του οξικού οξέος στην περίπτωση του καταλύτη PtSn/C είναι μεγαλύτερη από την εκλεκτικότητα της ακεταλδεύδης. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι η ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης γίνεται σε μεγαλύτερη έκταση στον καταλύτη PtSn/C σε σχέση με τον PtRu/C. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση του PtRu/C ανιχνεύθηκαν και ίχνη αιθυλικού οξικού άλατος. Η συγκεκριμένη ένωση σχηματίζεται πιθανότατα από μια ενδιάμεση αντίδραση μεταξύ του οξικού οξέος που παράγεται και της αιθανόλης. Η ανάλυση των αέριων προϊόντων στην άνοδο έδειξε ότι και στις δύο περιπτώσεις παράγεται διοξείδιο του άνθρακα σε πολύ μικρές ποσότητες. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι έστω και σε πολύ μικρό βαθμό είναι εφικτό το σπάσιμο του δεσμού C-C στο μόριο της αιθανόλης.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα παρουσιάζεται στη συνέχεια ένας προτεινόμενος μηχανισμός για τον προωθητικό ρόλο του κασσιτέρου στον καταλύτη λευκόχρυσο.





Λαμβάνοντας υπόψη ότι η προσρόφηση της αιθανόλης πραγματοποιείται πάνω στα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου, το πρώτο βήμα για την ηλεκτροοξειδωση της πάνω στον PtSn/C μπορεί να είναι αυτό που προτείνεται από τους Pastor και Iwasita [29].



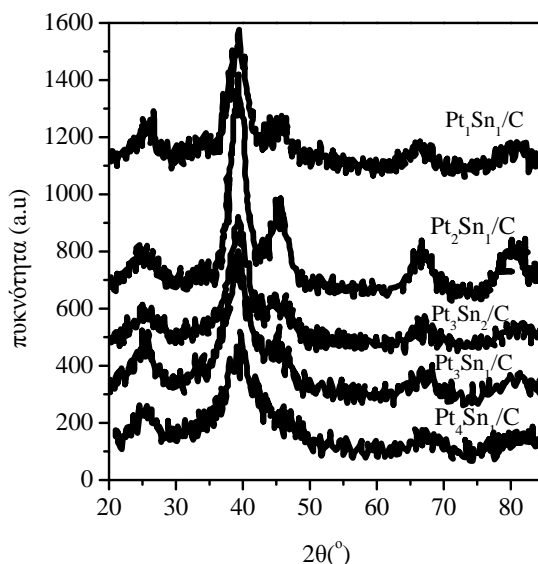
Τα είδη με ομάδες  $\text{OH}^-$  μπορούν να σχηματιστούν πάνω στον κασσίτερο σε χαμηλές τιμές δυναμικού [34, 35] και βοηθάνε στην οξείδωση των προσροφημένων ενδιάμεσων προϊόντων όπως του Pt-CO-CH<sub>3</sub> σε CH<sub>3</sub>COOH και του Pt-CO σε CO<sub>2</sub> σύμφωνα με το διλειτουργικό μηχανισμό [36]. Το γεγονός αυτό μπορεί επίσης να εξηγήσει και τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα του PtSn/C σε οξικό οξύ. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, παρά το γεγονός πως ο συγκεκριμένος καταλύτης οξειδώνει σε μεγαλύτερο βαθμό την αιθανόλη, τα κύρια ενδιάμεσα προϊόντα οξείδωσης περιέχουν το δεσμό C-C γεγονός που μειώνει τη συνολική απόδοση της κυψελίδας.

#### 7.4.2 Καταλύτες λευκόχρυσου με κασσίτερο με διαφορετικό ατομικό λόγο.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD και των μετρήσεων απόδοσης της κυψελίδας για τους καταλύτες PtSn/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους.

#### 7.4.2.1 Αποτελέσματα αναλύσεων XRD και TEM.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD για τα δείγματα των καταλυτών PtSn/C που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στα σχήματα 7.9 και 7.10.



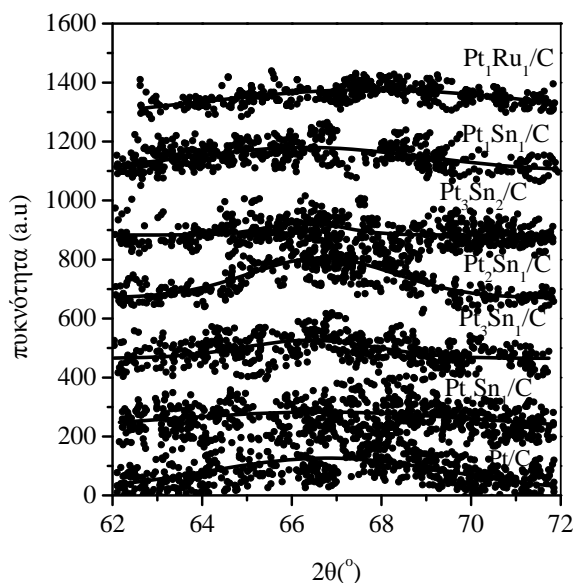
**Σχήμα 7.9:** Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για τους καταλύτες Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>/C.

Στο Σχήμα 7.9 δεν είναι εμφανής η κορυφή που αντιστοιχεί στο Sn και στα οξειδιά του. Η γωνία 2θ που αντιστοιχεί στην κορυφή του επιπέδου (220) του Pt στους διαφορετικούς καταλύτες PtSn/C είναι: 67.17° για τον Pt<sub>4</sub>Sn<sub>1</sub>/C, 66.89° για τον καταλύτη Pt<sub>3</sub>Sn<sub>1</sub>/C, 66.82° για τον Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>/C, 66.50° για τον Pt<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>/C και 66.24° για τον καταλύτη Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C.

Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 7.10 το 2θ για την κορυφή που αντιστοιχεί στο επίπεδο (2 2 0) των καταλυτών PtSn/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους είναι μετατοπισμένο χαμηλότερα από την αντίστοιχη τιμή του καταλύτη Pt/C που είναι 67.62° αλλά και του καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C που είναι 68.26°, οι οποίοι είναι παρασκευασμένοι με την ίδια μέθοδο. Ο υπολογισμός της χαμηλότερης γωνίας μετατόπισης των κορυφών του Pt είναι χαρακτηριστικό φαινόμενο των σχηματιζόμενων κραμάτων αλλά και της αλληλεπίδρασης των ατόμων του Pt και του Sn. Προσαρμόζοντας την κορυφή (2 2 0) με την κατανομή Gauss, είναι δυνατόν να γίνει ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη σύμφωνα με τη σχέση Debye-Scherrer (Εξίσωση 7.8).

Από τη γωνιακή θέση της κορυφής που αντιστοιχεί στο επίπεδο (2 2 0) υπολογίστηκε και η πλεγματική σταθερά των καταλυτών που εξετάστηκαν. Η προσθήκη του κασσιτέρου στο λευκόχρυσο ενισχύει την πλεγματική σταθερά για τη

χοροκεντρωμένη δομή του λευκόχρυσου σε αντίθεση με ότι συμβαίνει κατά τη προσθήκη του ρουθηνίου που τη μειώνει.

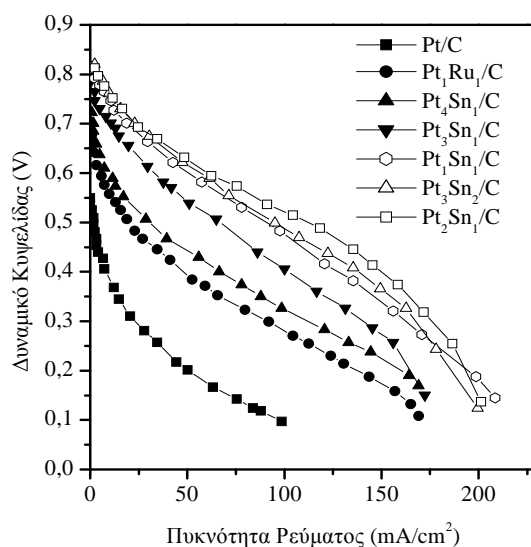


**Σχήμα 7.10:** Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για τους καταλύτες Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>.

Τα μεγέθη των νανοσωματιδίων των εξεταζόμενων καταλυτών μελετήθηκαν επίσης με τη βοήθεια της ανάλυσης TEM. Τα περισσότερα από τα σωματίδια του κάθε δείγματος ήταν μικρότερα από 6nm. Επιπλέον, τα σωματίδια με το ίδιο μέγεθος παρουσίαζαν περισσότερο ομογενή κατανομή. Τα περισσότερα σωματίδια ήταν σφαιρικά και δεν παρατηρήθηκε συσσωμάτωση. Το μέγεθος των σωματιδίων ήταν περίπου ίσο με 1.5-3.5 nm και όλα τα σωματίδια ακολουθούσαν κανονική κατανομή ως προς τη διασπορά τους πάνω στον καταλύτη.

#### 7.4.2.2 Δοκιμές σε απλή κυψελίδα

Οι καταλύτες Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>/C εξετάστηκαν ως προς την απόδοσή τους σε απλή κυψελίδα καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης. Στην κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε, το ρόλο του ηλεκτρολύτη είχε η μεμβράνη Nafion-115. Το φορτίο του καταλύτη στην άνοδο ήταν 1.33 mg Pt/cm<sup>2</sup> ενώ στην κάθοδο χρησιμοποιήθηκε καταλύτης Pt/C με φορτίο 1 mg Pt/cm<sup>2</sup>. Η άνοδος σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις τροφοδοτήθηκε με υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκεντρώσεως 1M και με ρυθμό τροφοδοσίας ίσο με 1 ml/min. Η κάθοδος τροφοδοτήθηκε με οξυγόνο σε πίεση 0.2 atm. Τα αποτελέσματα των δοκιμών απλής κυψελίδας παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.11 και 7.12. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα της κυψελίδας με ανοδικό καταλύτη PtRu/C και Pt/C.



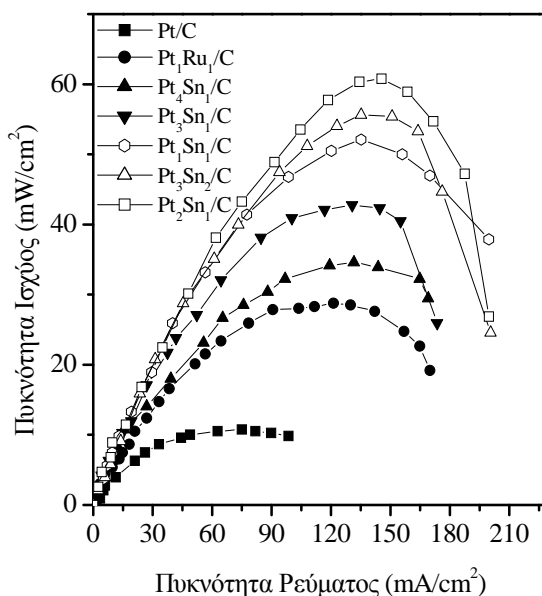
**Σχήμα 7.11:** Καμπύλες ρεύματος – δυναμικού για την κυψελίδα καυσίμου με ανοδικό καταλύτη  $Pt_xSn_y/C$ .

Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 7.11, η κυψελίδα καυσίμου με διαφορετικούς ανοδικούς καταλύτες  $PtSn/C$  παρουσιάζει διαφορετικές καμπύλες υπέρτασης. Όταν ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο  $Pt/C$  η απόδοση της κυψελίδας είναι η μικρότερη δυνατή, ακόμα και σε μεγάλο φορτίο ( $2 \text{ mgPt}/\text{cm}^2$ ). Όπως ήδη έχει αναφερθεί στην περίπτωση του  $Pt/C$  το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ( $0.55 \text{ V}$ ) είναι πολύ μικρότερο από το μέγιστο θεωρητικό δυναμικό ( $1.145 \text{ V}$ ) [7]. Η μεγάλη διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και στη θεωρητική τιμή μπορεί να αποδοθεί στην χαμηλή ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του  $Pt/C$  στην αντίδραση ηλεκτροοξειδωσίας της αιθανόλης καθώς και στη διαπερατότητα της αιθανόλης από την άνοδο στην κάθοδο.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις το σφάλμα από τη διαπερατότητα της αιθανόλης είναι σταθερό σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις, δεδομένου ότι ο ηλεκτρολύτης και ο τρόπος παρασκευής του MEA είναι ο ίδιος σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις.

Στην περίπτωση που στην κυψελίδα καυσίμου εφαρμόζεται πυκνότητα ρεύματος ίση με  $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , παρατηρείται μια σημαντική πτώση του δυναμικού ίση με  $0.28 \text{ V}$ , μεγαλύτερη από το μισό του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος. Για την ίδια πυκνότητα ρεύματος η θεωρούμενη πυκνότητα ισχύος είναι μόλις  $8.1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . Η συμπεριφορά αυτή δείχνει έναν ισχυρό έλεγχο της υπέρτασης ενεργοποίησης, στην απόδοση της κυψελίδας σε χαμηλές πυκνότητες ισχύος. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος

της απλής κυψελίδας καυσίμου με ανοδικό καταλύτη Pt/C είναι μικρότερη από τα 11 mW/cm<sup>2</sup> και συγκεκριμένα ίση με 10.8 mW/cm<sup>2</sup> στα 75 mA/cm<sup>2</sup>.



**Σχήμα 7.12:** Καμπύλες απόδοσης ισχύος για κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλη με ανοδικούς καταλύτες Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>/C.

Είναι προφανές ότι η προσθήκη του Ru στο Pt ενισχύει την καταλυτική ενεργότητα του λευκόχρυσου στην αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης [26] και βελτιώνει εμφανώς την απόδοση της απλής κυψελίδας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.11, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος της απλής κυψελίδας αυξάνεται στα 0,68V όταν ο Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C αντικαθιστά τον Pt/C στην άνοδο της κυψελίδας. Το δυναμικό της απλής κυψελίδας είναι ίσο με 0.46V σε πυκνότητα ρεύματος ίση με 30 mA/cm<sup>2</sup>, ενώ η πτώση του δυναμικού είναι ίση με 0.22V σχεδόν ίση με το 1/3 της τιμής του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος. Η θεωρούμενη πυκνότητα ισχύος είναι ίση με 13.8 mW/cm<sup>2</sup> στα 30 mA/cm<sup>2</sup>. Για μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος υπάρχει μια γραμμική μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, η οποία αποδίδεται στην εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας. Στην κυψελίδα άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη δεν υπάρχει ένδειξη για ανάπτυξη της υπέρτασης συγκέντρωσης, δηλαδή της ύπαρξης φαινομένων μεταφοράς που είναι συνηθισμένα στις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με μεθανόλη. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι ίση με 28 mW/cm<sup>2</sup> ίση με το 1/5 της αντίστοιχης μέγιστης ισχύος που παρατηρείται στην περίπτωση της κυψελίδας DMFC με τον ίδιο ανοδικό καταλύτη [24], η οποία επιτυγχάνεται σε εύρος πυκνότητας ρεύματος ίσο με 110 έως 130 mA/cm<sup>2</sup>.

Στο ίδιο σχήμα παρατηρείται επίσης, ότι όταν χρησιμοποιείται ως ανοδικός καταλύτης ο  $Pt_1Sn_1/C$  το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος είναι ίσο με 0.81V, μεγαλύτερο από τα 0.68V που παρατηρείται στην περίπτωση του καταλύτη  $Pt_1Ru_1/C$ . Υπάρχει μια μικρή πτώση του δυναμικού ίση με 0.15V από την αντίστοιχη τιμή ανοικτού κυκλώματος καθώς η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται από τα 0 στα 30 mA/cm<sup>2</sup>. Η πτώση αυτή του δυναμικού οφείλεται στην υπέρταση ενεργοποίησης. Το δυναμικό της κυψελίδας με ανοδικό καταλύτη  $Pt_1Sn_1/C$  στα 30 mA/cm<sup>2</sup> είναι κοντά με το αντίστοιχο δυναμικό που παρατηρείται στην περίπτωση του  $Pt_1Ru_1/C$ , γεγονός που δείχνει ότι ο καταλύτης  $Pt_1Sn_1/C$  είναι περισσότερο ενεργός από τον  $Pt_1Ru_1/C$  στην αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης. Η γραμμική πτώση του δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος εμφανίζεται επίσης στην κυψελίδα καυσίμου με ανοδικό καταλύτη τον  $Pt_1Sn_1/C$ . Ακόμα και στα 60 mA/cm<sup>2</sup> το δυναμικό της κυψελίδας είναι αρκετά υψηλό και ίσο με 0.58V, ενώ η θεωρούμενη ισχύς είναι ίση με 34.8 mW/cm<sup>2</sup>, τιμή μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που εμφανίζεται στην περίπτωση που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο  $Pt_1Ru_1/C$ . Το δυναμικό της κυψελίδας μειώνεται στα 0.5 V καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται στα 90 mA/cm<sup>2</sup> με αντίστοιχη πυκνότητα ισχύος ίση με 45 mW/cm<sup>2</sup>. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι ίση με 52 mW/cm<sup>2</sup>, διπλάσια σχεδόν από την περίπτωση που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο  $Pt_1Ru_1/C$ .

Από το Σχήμα 7.12 διαπιστώνεται επίσης ότι οι αποδόσεις της κυψελίδας με ανοδικούς καταλύτες τους  $Pt_4Sn_1/C$  και  $Pt_3Sn_1/C$  είναι μικρότερες από την απόδοση του καταλύτη  $Pt_1Sn_1/C$  αλλά και πάλι μεγαλύτερες από την περίπτωση του  $Pt/C$  και του  $Pt_1Ru_1/C$ . Σε όλες τις περιπτώσεις, το φορτίο του λευκόχρυσου στο ηλεκτρόδιο είναι το ίδιο ενώ διαφέρει το φορτίο του κασσιτέρου. Από τα Σχήματα 7.11 και 7.12 φαίνεται ότι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για όλους τους καταλύτες  $PtSn/C$  είναι ίσο με 0.81V, μεγαλύτερο από την αντίστοιχη τιμή των 0.68V που παρατηρείται στην περίπτωση των καταλυτών  $PtRu/C$ . Καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται από τα 0 στα 30 mA/cm<sup>2</sup> το δυναμικό της κυψελίδας μειώνεται κατά 0.15V. Η περιοχή αυτή ελέγχεται από την υπέρταση ενεργοποίησης. Για πυκνότητα ρεύματος ίση με 30 mA/cm<sup>2</sup> το δυναμικό της κυψελίδας με ανοδικό καταλύτη  $Pt_1Sn_1/C$  είναι παραπλήσιο με το δυναμικό της κυψελίδας με ανοδικό καταλύτη  $Pt_1Ru_1/C$ . Η γραμμική πτώση του δυναμικού με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος εμφανίζεται και στην περίπτωση του καταλύτη  $Pt_1Sn_1/C$ . Ακόμα και στην περίπτωση που η πυκνότητα ρεύματος είναι ίση με 60 mA/cm<sup>2</sup> το δυναμικό της κυψελίδας είναι ίσο με



0.58 V και η θεωρούμενη πυκνότητα ισχύος είναι ίση με  $34.8 \text{ mW/cm}^2$ . Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή της ισχύος που αντιστοιχεί στον καταλύτη  $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ . Καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται στα  $90 \text{ mA/cm}^2$ , αυξάνεται και η παραγόμενη ισχύς στα  $45 \text{ mW/cm}^2$ . Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος για την κυψελίδα καυσίμου με ανοδικό καταλύτη  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$  φτάνει στα  $52 \text{ mW/cm}^2$ , τιμή που είναι σχεδόν διπλάσια από τη μέγιστη ισχύ της κυψελίδας με ανοδικό καταλύτη  $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ .

Οι αποδόσεις της κυψελίδας με ανοδικό καταλύτη  $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$  και καταλύτη  $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$  είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες αποδόσεις που παρατηρούνται στην περίπτωση των καταλυτών  $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$  και  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$  αλλά παραμένουν μεγαλύτερες από τις αποδόσεις στην περίπτωση του  $\text{Pt}/\text{C}$  και του  $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις ο επιθυμητός λόγος των ατόμων του λευκόχρυσου προς τα άτομα του κασσίτερου επιτυγχάνεται διατηρώντας το φορτίο του λευκόχρυσου σταθερό και μεταβάλλοντας το φορτίο του κασσίτερου που είναι φθηνότερο ως μέταλλο. Αποδεικνύεται ότι όλοι οι παρασκευασμένοι καταλύτες  $\text{PtSn}/\text{C}$  παρουσιάζουν δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μεγαλύτερο από  $0.7\text{V}$  που είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο δυναμικό του  $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$  αλλά και του  $\text{Pt}/\text{C}$ .

Στην περίπτωση που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο  $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$ , το δυναμικό μειώνεται από τα  $0.73\text{V}$  στα  $0.5\text{V}$  καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται από τα  $0$  στα  $30 \text{ mA/cm}^2$  ενώ η ισχύς φτάνει στα  $15 \text{ mW/cm}^2$ . Στη συνέχεια, το δυναμικό της κυψελίδας καυσίμου μειώνεται με αργό ρυθμό από τα  $0.5\text{V}$  στα  $0.42\text{V}$  καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται από τα  $30$  στα  $60 \text{ mA/cm}^2$ . Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος της κυψελίδας με ανοδικό καταλύτη  $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$  είναι  $34.6 \text{ mW/cm}^2$  και εμφανίζεται στα  $132 \text{ mA/cm}^2$ .

Όταν ως ανοδικός καταλύτης της κυψελίδας χρησιμοποιείται ο  $\text{Pt}_3\text{Sn}_1/\text{C}$  η απόδοση της κυψελίδας βελτιώνεται αισθητά. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος πλησιάζει τα  $0.79 \text{ V}$ , τιμή μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που επιτυγχάνεται στην περίπτωση του  $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$ . Το δυναμικό της κυψελίδας μειώνεται στα  $0.61 \text{ V}$  καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται στα  $30 \text{ mA/cm}^2$ . Για πυκνότητα ρεύματος ίση με  $60 \text{ mA/cm}^2$  το δυναμικό της φτάνει τα  $0.52 \text{ V}$  ενώ, για την ίδια τιμή πυκνότητας ρεύματος η ισχύς φτάνει στα  $31.2 \text{ mW/cm}^2$ , τιμή πολύ κοντά στην αντίστοιχη του καταλύτη  $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$ . Η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος λαμβάνεται για πυκνότητα ισχύος στα  $130 \text{ mA/cm}^2$  και είναι  $43 \text{ mW/cm}^2$ .

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για τον καταλύτη  $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$  είναι ίσο με  $0.81 \text{ V}$  ίσο με την αντίστοιχη τιμή του δυναμικού για τον καταλύτη  $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ . Καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται από τα  $0$  στα  $30 \text{ mA/cm}^2$  η τιμή του δυναμικού

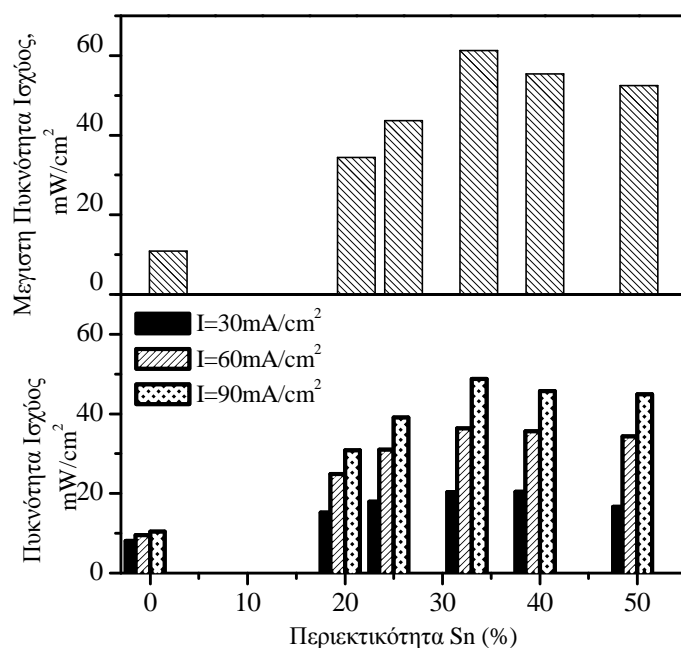
μειώνεται κατά 0.13 V και η θεωρούμενη τιμή ισχύος σ' αυτό το σημείο είναι 20.4 mW/cm<sup>2</sup>. Το δυναμικό της κυψελίδας μειώνεται αργά από τα 0.68 V στα 0.59 V καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται από τα 30 στα 60 mA/cm<sup>2</sup>. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι για το συγκεκριμένο καταλύτη μεγαλύτερη από τα 60 mW/cm<sup>2</sup> και επιτυγχάνεται στα 146 mA/cm<sup>2</sup>. Μετά από τη συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος παρατηρείται μείωση στο δυναμικό της κυψελίδας με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος.

Στην περίπτωση που η περιεκτικότητα του κασσιτέρου στον καταλύτη φτάνει το 40% δηλαδή στην περίπτωση του Pt<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>/C το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας φτάνει στα 0.82 V. Το δυναμικό της κυψελίδας μειώνεται από τα 0.68 στα 0.59 V καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται από τα 30 στα 60 mA/cm<sup>2</sup>. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος γι' αυτήν την περίπτωση είναι ίση με 55.8 mW/cm<sup>2</sup> και επιτυγχάνεται στα 135.6 mA/cm<sup>2</sup>.

Οι αποδόσεις της κυψελίδας καυσίμου με διαφορετικούς ανοδικούς καταλύτες PtSn/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους συνοψίζονται στο Σχήμα 7.13. Στο συγκεκριμένο σχήμα, η κάθε ράβδος απεικονίζει το συσχετισμό της περιεκτικότητας του κασσιτέρου με την πυκνότητα ισχύος που επιτυγχάνεται για πυκνότητες ρεύματος ίσες με 30, 60 και 90 mA/cm<sup>2</sup>. Όλες οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 90°C. Ο ηλεκτρολύτης ήταν η μεμβράνη Nafion-115. Το φορτίο του λευκόχρυσου στην άνοδο της κυψελίδας ήταν 1.33 mg Pt/cm<sup>2</sup>, ενώ στην κάθοδο ήταν 1mg Pt/cm<sup>2</sup>. Η συγκέντρωση της αιθανόλης στο διάλυμα τροφοδοσίας ήταν 1M ενώ ο ρυθμός τροφοδοσίας ήταν 1 mL/min. Η πίεση του οξυγόνου στην κάθοδο της κυψελίδας ήταν 0.2 MPa.

Από το σχήμα είναι ξεκάθαρο ότι υπάρχει μια μέγιστη ισχύς που εμφανίζεται για περιεκτικότητα κασσιτέρου ίση με περίπου 33%. Η συγκεκριμένη περιεκτικότητα αντιστοιχεί στον καταλύτη Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>/C. Αύξηση της περιεκτικότητας του Sn στον καταλύτη δυσκολεύει την προσρόφηση των οργανικών ειδών οδηγώντας σε μείωση της ενεργότητας του κασσιτέρου σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Ο Delime και οι συνεργάτες του [16] παρατήρησαν την ίδια συμπεριφορά για την πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει της μάζας του κασσιτέρου που υπάρχει στον καταλύτη. Το μέγιστο παρατηρείται για μάζα Sn ίση με 20 μg/cm<sup>2</sup>. Στην ίδια εργασία αναφέρεται ότι η αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος είναι εξαπλάσια σε σχέση με την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος που επιτυγχάνεται σε κυψελίδα με ηλεκτρόδιο καθαρού λευκόχρυσου.



**Σχήμα 7.13:** Συσχέτιση της περιεκτικότητας του Sn στους διαφορετικούς καταλύτες PtSn/C και της παραγόμενης πυκνότητας ισχύος.

Από πρακτικής άποψη οι δοκιμές στην απλή κυψελίδα αποτελούν το τελικό κριτήριο εκτίμησης τόσο του καταλύτη όσο και του ηλεκτρολύτη παρά το γεγονός ότι οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση είναι αρκετοί όπως η αγωγιμότητα και η ενεργότητα του καταλύτη [37]. Στις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις, η μόνη μεταβλητή είναι ο ανοδικός καταλύτης δεδομένου ότι οι άλλες παράμετροι όπως ο καθοδικός καταλύτης, ο ηλεκτρολύτης και η μέθοδος παρασκευής του ΜΕΑ παραμένουν σταθερές. Κατά συνέπεια, οι διαφορετικές αποδόσεις της κυψελίδας με διαφορετικούς ανοδικούς καταλύτες μπορούν να αποδοθούν στη διαφορετική ενεργότητα που παρουσιάζει ο κάθε καταλύτης. Από την άλλη μεριά, αφού οι εξεταζόμενοι καταλύτες έχουν παρασκευαστεί με την ίδια μέθοδο έχουν παρόμοια σωματίδια και κατά συνέπεια, η επίδρασή της μεθόδου παρασκευής στην απόδοση της κυψελίδας μπορεί να θεωρηθεί σταθερή.

Ο κασσίτερος καθώς και τα οξειδιά του [38] όπως και το ρουθίνιο, ευνοούν το σχηματισμό ειδών που περιέχουν οξυγόνο στην επιφάνεια του καταλύτη. Τα συγκεκριμένα είδη προωθούν την οξειδωτική απομάκρυνση του CO από τα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός είναι γνωστός ως διλειτουργικός [39]. Κατά συνέπεια, θα μπορούσε κανείς να πει ότι η προσθήκη του ρουθηνίου ή του κασσίτερου στο λευκόχρυσο ενισχύει το μηχανισμό

ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης και βελτιώνει την απόδοση της κυψελίδας σε σχέση με τον καταλύτη Pt/C.

Η προφανής διαφορά, που παρατηρείται στην απόδοση της κυψελίδας, οφείλεται κατά κύριο λόγο στη διαφορετική πλεγματική σταθερά που παρουσιάζουν οι εξεταζόμενοι καταλύτες. Η βασική διαφορά της ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης σε σχέση με τη μεθανόλη εστιάζεται στο ότι το μόριο της αιθανόλης έχει δύο άτομα άνθρακα. Κατά συνέπεια, στην περίπτωση της αιθανόλης, εκτός από την απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα απαιτείται και το σπάσιμο του δεσμού C-C. Ο κασσίτερος, όπως αποδείχθηκε από τις μετρήσεις XRD και TEM, ενισχύει την πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου και ταυτόχρονα παρουσιάζει και την καλύτερη απόδοση στην κυψελίδα. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υψηλή τιμή της πλεγματικής σταθεράς ευνοεί το σπάσιμο του δεσμού C-C στο μόριο της αιθανόλης και κατά συνέπεια, την απόδοση της κυψελίδας.

## 7.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν διμεταλλικοί καταλύτες PtSn/C παρασκευασμένοι με διαφορετικές μεθόδους. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της απευθείας εναπόθεσης των σωματιδίων του λευκόχρυσου και του κασσίτερου πάνω στο φορέα άνθρακα (PtSn-b) και η μέθοδος της ταυτόχρονης καθίζησης (PtSn-a).

Από τα πειραματικά αποτελέσματα αποδείχθηκε ότι στην περίπτωση του καταλύτη PtSn/C-a υπάρχουν δύο κορυφές διάθλασης επιπλέον, που αποδίδονται στην οξειδωμένη κατάσταση του κασσίτερου. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD για το συγκεκριμένο καταλύτη αλλά και για το PtRu/C και τον εμπορικό Pt/C που παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο συνοψίζονται στον Πίνακα 7.2.

**Πίνακας 7.2:** Αναλύσεις XRD για τους καταλύτες PtSn/C-a, PtRu/C και Pt/C.

Ηλεκτροκαταλύτες	Μέσο μέγεθος σωματιδίων (nm)	Πλεγματική Σταθερά (Å)
Pt/C	2.6	3.916
PtSn/C	1.8	3.7938
PtRu/C	2.3	3.9

Οι δοκιμές στην απλή κυψελίδα καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης έδειξαν ότι η μέθοδος παρασκευής δεν επηρεάζει την απόδοση της κυψελίδας με

ανοδικό καταλύτη PtRu/C. Στην περίπτωση όμως που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο PtSn/C, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης καθίζησης παρουσιάζει παραπλήσια τιμή δυναμικού ανοικτού κυκλώματος με τον καταλύτη που παρασκευάστηκε με απευθείας εναπόθεση. Καθώς η πυκνότητα ρεύματος στην κυψελίδα καυσίμου αυξάνεται, η ενεργότητα του συγκεκριμένου καταλύτη μειώνεται. Το γεγονός αυτό πιθανώς να οφείλεται στη μικρότερη αγωγιμότητα που παρουσιάζει εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητας της οξειδωμένης μορφής του κασσιτέρου.

Από τις αναλύσεις των προϊόντων της ανόδου στο χρωματογράφο αποδείχθηκε ότι ο καταλύτης PtSn/C παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH). Αυτό δείχνει ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης μπορεί να οξειδώνει σε μεγαλύτερο βαθμό την αιθανόλη από τον PtRu/C. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι ο PtSn/C αποδίδει μεγαλύτερες αποδόσεις σε σχέση με τον PtRu/C γεγονός που αποδεικνύει ότι αν και ο PtRu/C είναι ένας αποτελεσματικός καταλύτης για την ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης δεν είναι το ίδιο αποτελεσματικός και για την αιθανόλη. Αξίζει στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι παρά την καλή καταλυτική ενεργότητα του PtSn/C στην ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης δεν επιτυγχάνεται το πλήρες σπάσιμο του δεσμού C-C στο μόριό της.

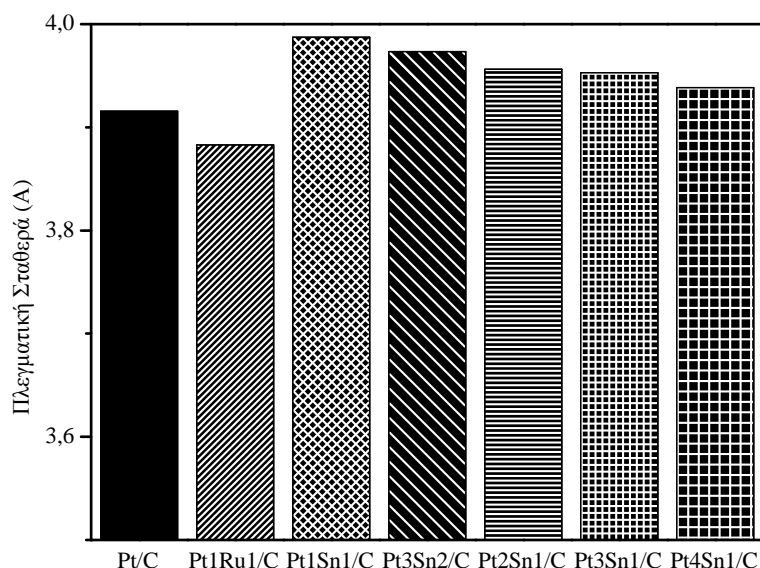
Με δεδομένο ότι η καλύτερη απόδοση της κυψελίδας πετυχαίνεται με τον καταλύτη PtSn/C παρασκευάστηκαν διαφορετικοί ανοδικοί καταλύτες PtSn/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους Pt/Sn και μελετήθηκαν ως προς την απόδοσή τους στην κυψελίδα καυσίμου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις XRD και τις αναλύσεις TEM συνοψίζονται στον Πίνακα 7.3.

**Πίνακας 7.3:** Αποτελέσματα των αναλύσεων XRD και TEM για τον καταλύτη Pt/C και τους διμεταλλικούς καταλύτες Pt.

Καταλύτης	2θ <sub>max</sub> (°)	B <sub>20</sub> (mrad)	Μέσο Μέγεθος		
			XRD	TEM	
Pt/C	67,62	64,18	2,6	2,7	
Pt <sub>1</sub> Ru <sub>1</sub> /C	68,26	93,06	1,8	1,9	
Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> /C(Pt/Sn=)	1:1	66,24	78,88	2,1	2,3
	3:2	66,50	87,26	1,9	2,2
	2:1	66,82	63,88	2,6	3,0
	3:1	66,89	87,97	1,9	2,2
4:1	67,15	87,60	1,9	2,3	

Οι διαφορές στην πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.14. Όπως φαίνεται από το σχήμα η προσθήκη του κασσιτέρου στο

λευκόχρυσο ενισχύει την πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου. Επιπλέον, από τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD και TEM αποδεικνύεται ότι οι καταλύτες, που έχουν παρασκευαστεί με την ίδια μέθοδο, έχουν παρόμοιο μέγεθος σωματιδίων. Η προφανής διαφορά του λευκόχρυσου με την προσθήκη Ru και του Sn παρατηρείται κατά κύριο λόγο στην πλεγματική τους σταθερά.



**Σχήμα 7.14:** Σύγκριση πλεγματικής σταθεράς για τους διμεταλλικούς καταλύτες Pt.

Στην περίπτωση της αιθανόλης, εκτός από τη δηλητηρίαση των χρησιμοποιούμενων καταλυτών από τα ενδιάμεσα είδη που παράγονται κατά την ηλεκτροοξειδωσή της, η βασική δυσκολία εντοπίζεται στο σπάσιμο του δεσμού C-C στο μόριο της. Αυτό αποτελεί και τη βασική διαφορά ανάμεσα στην ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης με την αντίστοιχη αντίδραση της μεθανόλης. Ένα πρώτο συμπέρασμα είναι ότι η ενισχυμένη πλεγματική σταθερά ενισχύει το σπάσιμο του δεσμού C-C, οδηγώντας σε μεγαλύτερη αξιοποίηση του καυσίμου και κατά συνέπεια σε καλύτερες αποδόσεις της κυψελίδας καυσίμου.

Από τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων που παρουσιάζονται στο συγκεκριμένο κεφάλαιο αποδεικνύεται ότι ο κασσίτερος βρίσκεται κυρίως σε οξειδωμένη κατάσταση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνεται η αγωγιμότητα του καταλύτη καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του κασσιτέρου. Η μείωση της αγωγιμότητας αποτελεί μια βασική αιτία για τη μη πλήρη οξείδωση της αιθανόλης πάνω στους καταλύτες PtSn/C. Από την άλλη μεριά, στην περίπτωση μεγάλων περιεκτικότητας κασσιτέρου, μπλοκάρονται τα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου από τα

άτομα του κασσιτέρου ή τα οξειδιά του. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η προσρόφηση της αιθανόλης πάνω στα ενεργά κέντρα του Pt, η οποία αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης ειδικά στην περίπτωση των υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος και στις υψηλές θερμοκρασίες. Οι συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις καθορίζουν και τη βέλτιστη περιεκτικότητα του λευκόχρυσου σε κασσίτερο. Στο παρόν κεφάλαιο αποδείχτηκε ότι ο βέλτιστος καταλύτης είναι ο  $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$  για την κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη που λειτουργεί στους  $90^\circ\text{C}$ .



## 7.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Fujiwara N., Frindrich K.A., Stimming U., "Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry". Journal Electroanalytical Chemistry, 1999. 472; p. 120.
2. Jiang L., Zhou Z., Li W., Zhou W., Song S., Li H., Sun G., Xin Q., "Effect of treatment in different atmosphere on Pt<sub>3</sub>Sn<sub>1</sub>/C electrocatalysts for ethanol electrooxidation". Energy and Fuels 2004. 18; p. 866.
3. Song S., Tsiakaras P., "Recent Progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)". Applied Catalysis B: Environmental, 2006. 63; p. 187.
4. Arico A.S., Creti P., Antonucci et al., "Comparison of methanol and ethanol oxidation in a liquid feed solid polymer electrolyte fuel cell at high temperature". Electrochemical Solid State Letters, 1998. 1; p. 66.
5. Ghumann A., Pickup P.G., "Efficient electrochemical oxidation of ethanol to carbon dioxide in a fuel cell at ambient temperature". Journal of Power Sources, 2008. 179; p. 280.
6. Hizmai H., B.E.M., Leger J-M., Lamy C., Lezna R.D, "A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium". Electrochimica Acta, 1999. 39; p. 407.
7. Lamy C., Belgsir E.M., Leger J-M., "Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)". Journal Applied Electrochemistry, 2001. 31; p. 799.
8. Gupta S.S., Datta J., "A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits". Journal of Electroanalytical Chemistry 2006. 594; p. 65.
9. Lima F.H.B., Gonzalez E.R., "Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles". Applied Catalysis B: Environmental, 2008. 79; p. 341.
10. Spinace E.V., Neto A.O., Linardi M., "Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles". Journal of Power Sources, 2004. 129; p. 121.
11. Voilomar M., Remo I, Elena P., Sergio G., "Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: oxidation/ reduction reaction in 1M HClO<sub>4</sub>". Journal of Physics Chemistry, 1996. 100; p. 17901.
12. Laborade H., Rezzouk A., Leger J-M., Srinivasan S., MackDonald DD., Khandkar AC., "Electrode Materials and Processes for Energy Conversion Systems". Proceedings of the symposium Electrochemical Society, 1994. 94; p. 275.
13. Lee K.S., Park I.S., Hun Y., Junk D.S., Jung N., Park H.Y., Sung Y.E., "Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles for direct alcohol fuel cells". Journal of Catalysis, 2008. 258; p. 143.

14. dos Anjos D.M., Kokoh K.B., Leger J.M., de Andrade A.R., Olivi P., "Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt–Mo bimetallic electrodes in acid medium". *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006. 36; p. 1391.
15. Pacheo Sandos V., Tremilliosi-Filho G., "Effect of osmium coverage on platinum single crystals in the ethanol electrooxidation". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003. 554-555; p. 395.
16. Delime F., Leger J-M, Lamy C., "Enhancement of the electrooxidation of ethanol on a Pt-PEM electrode modified by tin Part I: half cell study". *Journal Applied Electrochemistry*, 1999. 29; p. 1249.
17. Vigier F., Countanceau C., Perrard A., Belgsir EM., Lamy C., "Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell". *Journal Applied Electrochemistry*, 2004. 34: p. 439.
18. Colmati F., Antollini E., Gonzalez E.R., "Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt3Sn electrocatalysts". *Journal of Power Sources*, 2006. 157; p. 98.
19. Colmenares L., Wang H., Jusys Z., Jiang L., Yan S., Su G.Q., Behm R.J., "Ethanol oxidation on novel, carbon supported Pt alloy catalysts—Model studies under defined diffusion conditions". *Electrochimica Acta*, 2006. 52; p. 221.
20. De Souza J., Queiroz SL., Perez J., Ticcianelli E.A., Gonzalez E.R., "Electrooxidation of ethanol on Pt, Rh and PtRh electrodes-A study using DEMS and in-situ FTIR techniques". *Journal Physics Chemistry B*, 2002. 106; p. 9825.
21. Li G., Pickup P.G., "Decoration of carbon-supported Pt catalysts with Sn to promote electro-oxidation of ethanol". *Journal of Power Sources*, 2007. 173; p. 121.
22. Leger J.M., Rousseau S., Countanceau C., Hahn F., Lamy C., "How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol". *Electrochimica Acta*, 2005. 50; p. 5118.
23. Zhou W., Zhou Z., Song S., Li W., Sun G., Tsiakaras P., Xin Q., "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells" *Applied Catalysis B*, 2003. 46; p. 3901.
24. Zhou W.J., Song S., Li W., Zhou Z.H., Sun G., Xin Q., Douvartzides S., Tsiakaras P., "Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance". *Journal of Power Sources*, 2005. 140; p. 50.
25. Wang J., Wasmus R.F, Savinell J., "Evaluation of Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol in a Direct Oxidation Polymer-Electrolyte Fuel Cell". *Journal Electrochemical Society*, 1995. 142; p. 4218.
26. Liu Z., Hong L., "Electrochemical characterization of the electrooxidation of methanol, ethanol and formic acid on Pt/C and PtRu/C electrodes". *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007. 37; p. 505.

27. Otomo J., Nishiba S., Takahashi H., Nagamoto H., "*Electro-oxidation of methanol and ethanol on carbon-supported Pt catalyst at intermediate temperature*". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008. 615; p. 84.
28. Bonnemann H., Brinkmann R., Britz P., Endruschat U.R. Mörtel, U. A. Paulus, G. J. and T.J.S. Feldmeyer, H. A. Gasteiger and R. J. Behmd, "*Nanoscopic Pt-bimetal colloids as precursors for PEM fuel cell catalysts*". *Journal New Materials Electrochemistry Systems*, 2000. 3; p. 199.
29. Countanceau C., Brimand S., Lamy C., Leger J.M., Dubau L., Rousseau S., Vigier F., "*Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds*". *Electrochimica Acta*, 2008. 53; p. 6865.
30. Watanabe M., Uchida M., Motoo S., "*Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol*". *Journal Electroanalytical Chemistry*, 1987. 229; p. 395.
31. Radmilovic V., H.A. Gasteiger, and P.N. Ross, "*Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation*". *Journal of Catalysis*, 1995. 154(1); p. 98-106.
32. Wei Z., Wang S., Yi B., Liu J., Chen L., Zhou W., Li W., Xin Q., "*Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell*". *Journal of Power Sources*, 2002. 106; p. 364-369.
33. Liminie J., Dicks A., "*Fuel cell systems explained*". England, Chichester, Wiley, New York, 2000.
34. Morimoto Y., Yeager E.B., "*CO oxidation on smooth and high area Pt, Pt-Ru and Pt-Sn electrodes*". *Journal Electroanalytical Chemistry*, 1998. 441; p. 77.
35. Shubina T., Koper M.T.M., "*Quantum chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces*". *Electrochimica Acta*, 2002. 47; p. 3621.
36. Watanabe M., Motoo S., "*Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide of ruthenium ad-atoms*". *Journal Electroanalytical Chemistry*, 1975. 60; p. 275.
37. Boxal D.L., Deliga G.A., "*Rapid Synthesis of Pt or Pd/Carbon Nanocomposites Using Microwave Irradiation*". *Chemical Materials* 2001. 13; p. 891.
38. Frelink T., Visscher W., Van Veen J.A.R., "*On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt*". *Surface Science*, 1995. 335; p. 393.
39. Gurau B., Viswanathan R., Liu R., Lafrenz T. J., Ley K., Smotkin E.S. , "*Structural and Electrochemical Characterization of Binary, Ternary, and Quaternary Platinum Alloy Catalysts for Methanol Electro-oxidation*". *Journal Physics Chemistry B*, 1998. 102; p. 997.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>

---

### ΤΡΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ

---

#### 8.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στην παρασκευή, στο χαρακτηρισμό και στη μελέτη της απόδοσης τριμεταλλικών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν ως ανοδικοί καταλύτες σε κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Ήδη στα προηγούμενα κεφάλαια, αποδείχθηκε ότι ο καταλύτης λευκόχρυσος σε φορέα άνθρακα ενισχύεται ως προς την απόδοσή του στις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη (*Direct Ethanol Fuel Cells, DEFC*), με την προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου όπως το βολφράμιο (W), το μολυβδαίνιο (Mo), το ρουθίνιο (Ru) και τον κασσίτερο (Sn). Αποδείχθηκε επίσης ότι την καλύτερη απόδοση παρουσιάζουν οι κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη, που ως ανοδικό καταλύτη χρησιμοποιούν τον καταλύτη PtSn/C. Στο πλαίσιο του συγκεκριμένου κεφαλαίου παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τριμεταλλικοί καταλύτες PtRuM/C (M=Mo, W, Sn) καθώς και καταλύτες PtSnRu/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους λευκόχρυσου/κασσιτέρου. Από τα πειραματικά αποτελέσματα αποδεικνύεται ότι η προσθήκη ενός τρίτου μετάλλου στο διμεταλλικό καταλύτη λευκόχρυσου ενισχύει περαιτέρω την καταλυτική του ενεργότητα.

## 8.2 ΣΥΝΤΟΜΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας με άμεση τροφοδοσία υγρών καυσίμων αποτελεί μια αρκετά υποσχόμενη εναλλακτική επιλογή ιδιαίτερα για κινητές εφαρμογές όπως τα αυτοκίνητα [1,2]. Η χρήση των υγρών καυσίμων στις συγκεκριμένες εφαρμογές μπορεί να επιταχύνει την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου, αφού θα απλοποιηθεί όλο το σύστημα κατασκευής και θα μειωθεί το σχετικό κόστος τόσο στην αυτοκινητοβιομηχανία όσο και στην αεροπλοΐα. Συγκριτικά με τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης που χρησιμοποιούν ως καύσιμο το υδρογόνο, οι κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης δεν περιέχουν βαριά και σύνθετα μέρη για την αναμόρφωση του καυσίμου και κατά συνέπεια, γίνεται πιο εύκολη η χρήση τους στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Τα υγρά καύσιμα και ιδιαίτερα οι χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες όπως η αιθανόλη και η μεθανόλη παρουσιάζουν μεγαλύτερη ογκομετρική πυκνότητα καθώς και καλύτερη ενεργειακή πυκνότητα. Επιπλέον, μπορούν να μεταφερθούν και να αποθηκευτούν πιο εύκολα σε σχέση με το υδρογόνο. Ανάμεσα στις χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες, η μεθανόλη θεωρείται ως ελκυστικό καύσιμο για τις συγκεκριμένες κυψελίδες καυσίμου άμεσης ηλεκτροοξειδωσης του καυσίμου αλλά και για τις κινητές εφαρμογές [3-5].

Ειδικά για την περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με μεθανόλη (*Direct Methanol Fuel, DMFC*) έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα τις τελευταίες δεκαετίες [1, 2, 6-10]. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ακόμα πολλά μειονεκτήματα που σχετίζονται κατά κύριο λόγο με τη χρήση της μεθανόλης ως καύσιμο. Το βασικό μειονέκτημα της είναι η ιδιότητά της να διαπερνά τη μεμβράνη από την άνοδο στην κάθοδο, καλύπτοντας τα ενεργά κέντρα του καθοδικού καταλύτη και παρεμποδίζοντας την αναγωγή του οξυγόνου, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την απόδοση της κυψελίδας. Η ιδιότητα αυτή της μεθανόλης είναι γνωστή ως διαπερατότητα (*crossover*). Άλλα βασικά μειονεκτήματα του συγκεκριμένου καυσίμου είναι η πτητικότητα και η τοξικότητά της που καθιστούν επικίνδυνη τη χρήση της. Τα συγκεκριμένα μειονεκτήματα της μεθανόλης οδήγησαν την επιστημονική κοινότητα στην αναζήτηση μιας άλλης αλκοόλης που θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο στις κυψελίδες καυσίμου.

Παρά το γεγονός πως η αιθανόλη έχει παρόμοια δομή με τη μεθανόλη, παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστηριότητα από αυτή. Επιπλέον, είναι ένα φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο και παράγεται εύκολα από ανανεώσιμες πηγές. Η αιθανόλη

είναι πλούσια σε υδρογόνο, αφού περιέχει 6 άτομα στο μόριο της με αποτέλεσμα, να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την έμμεση παραγωγή του υδρογόνου μέσω της διαδικασίας της αναμόρφωσης [4].

Η ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης αποτελεί το αντικείμενο έρευνας και μελέτης για αρκετές ερευνητικές ομάδες [11-13]. Στις περισσότερες εργασίες χρησιμοποιούνται κυρίως οι μέθοδοι της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR), η φασματογραφία μάζας και η αέρια χρωματογραφία, για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των κύριων αλλά και των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης. Τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι το διοξείδιο του άνθρακα, η ακεταλδεΐδη και το οξικό οξύ [14]. Επιπλέον, αναφέρονται ως προϊόντα το μεθάνιο και το αιθάνιο [15]. Το μονοξείδιο του άνθρακα που προσροφάται στην επιφάνεια του χρησιμοποιούμενου καταλύτη αποτελεί το κύριο ενδιάμεσο προϊόν που παράγεται κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης. Μελέτες του μηχανισμού ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης που έχουν πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο της διαφορικής ηλεκτροχημικής φασματογραφίας μάζας (*Differential Electrochemical Mass Spectrometry, DEMS*) [16-18], καθώς και με φασματογραφία FTIR [19, 20], έδειξαν ότι η αιθανόλη προσροφάται στο λευκόχρυσο και στα κράματα του σε σχετικά χαμηλά δυναμικά και η παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) είναι το αποτέλεσμα της οξείδωσης των παραγόμενων ειδών CO. Αν το δυναμικό δεν είναι αρκετό για να οξειδώσει το παραγόμενο CO, η περαιτέρω οξείδωση της αιθανόλης μπλοκάρεται, ενώ ενισχύεται η οξείδωσή της σε ακεταλδεΐδη και οξικό οξύ. Παράλληλα παρατηρείται ότι η έκταση της αντίδρασης σε  $\text{CO}_2$  είναι μικρή [21]. Σε αρκετά υψηλά δυναμικά που είναι εφικτή η πλήρης οξείδωση των ειδών CO οι ρυθμοί παραγωγής του οξικού οξέος και της ακεταλδεΐδης είναι υψηλοί σε σχέση με το ρυθμό διάσπασης της προσροφούμενης αιθανόλης. Άλλα ενδιάμεσα προϊόντα που επίσης προσροφούνται πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη είναι διάφορες οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, με ένα ή δύο άτομα C [15, 22]. Ο Lamy και οι συνεργάτες του [23] αναφέρουν ότι η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης αποτελείται από έναν μεγάλο αριθμό επιμέρους αντιδράσεων. Το κύριο προϊόν είναι το διοξείδιο του άνθρακα που είναι και το επιθυμητό προϊόν. Υπάρχουν όμως και ενδιάμεσα προϊόντα όπως η ακεταλδεΐδη και το οξικό οξύ, που η παραγωγή τους οδηγεί σε μείωση της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου. Ο Ghumman και οι συνεργάτες του [21] μελέτησαν την έκταση της αντίδρασης ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης προς διοξείδιο του άνθρακα σε κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM, σε ατμοσφαιρική θερμοκρασία. Απέδειξαν ότι η



έκταση σε CO<sub>2</sub> μπορεί να αυξηθεί σημαντικά επηρεάζοντας το δυναμικό ή το ρεύμα της κυψελίδας έτσι ώστε, το CO να απομακρυνθεί από το ηλεκτρόδιο και να είναι εφικτή η επαναπροσρόφηση της αιθανόλης. Με παλμική μεταβολή του ρεύματος από 0 έως 4 mA/cm<sup>2</sup> σε συχνότητα 1Hz πέτυχαν μέση εκλεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> ίση με 45%.

Η ηλεκτροοξειδωτική απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα αλλά και των προϊόντων που το περιέχουν καθώς και το σπάσιμο του δεσμού C-C στο μόριο της αιθανόλης είναι τα δύο βασικά προβλήματα που παρουσιάζει η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης. Όπως ήδη αναφέρθηκε, η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας θα μπορούσε να ενισχύσει την αντίδραση αλλά δεν είναι πρακτικά εφαρμόσιμη εξαιτίας του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη. Κατά συνέπεια, η επόμενη επιλογή για την ενίσχυση της ηλεκτροοξείδωσης της είναι η επιλογή κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτών στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Με δεδομένο ότι η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης περιλαμβάνει περισσότερα ενδιάμεσα προϊόντα από την αντίστοιχη αντίδραση της μεθανόλης, είναι ευνόητο ότι πρέπει να χρησιμοποιηθούν περισσότερο ηλεκτροενεργοί καταλύτες που να προωθούν τη συγκεκριμένη αντίδραση σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Ο λευκόχρυσος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι ένας ιδιαίτερα ενεργός καταλύτης για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης αλλά και ιδιαίτερα ευπαθής στην παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα. Οι διμεταλλικοί καταλύτες Pt παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην ύπαρξη του μονοξειδίου του άνθρακα. Στα προηγούμενα κεφάλαια παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα από την παρασκευή, το χαρακτηρισμό και την απόδοση σε κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη, διμεταλλικοί καταλύτες λευκόχρυσου με την προσθήκη W, Mo, Ru, Pd και Sn. Αποδείχθηκε ότι για τη συγκεκριμένη αντίδραση, η προσθήκη του κασσιτέρου στο λευκόχρυσο παρουσιάζει την καλύτερη προώθηση της αντίδρασης. Όμως ούτε σ' αυτήν την περίπτωση επιτυγχάνεται η πλήρης ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης.

Προκειμένου να ενισχυθεί η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του λευκόχρυσου στη συγκεκριμένη αντίδραση, θεωρείται ως μια πιθανή λύση η ενίσχυση διμεταλλικών καταλυτών με ένα τρίτο μέταλλο. Ο διμεταλλικός καταλύτης PtRu/C έχει μελετηθεί με την προσθήκη Mo για την περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με μεθανόλη και έχει παρουσιάσει υποσχόμενα αποτελέσματα [24]. Επιπλέον, η προσθήκη του W στον PtRu/C ενισχύει την ηλεκτροοξείδωση του H<sub>2</sub> [25, 26], ενώ η μερική αντικατάσταση του ρουθηνίου με Cr, Zr ή Nb έχει σαν



αποτέλεσμα τη μείωση της ενεργότητας στην οξείδωση του υδρογόνου παρουσία απειροελάχιστης ποσότητας μονοξειδίου του άνθρακα (10 ppm).

Στη βιβλιογραφία, αναφέρονται εργασίες που εξετάζουν τριμεταλλικούς καταλύτες PtSnM/C και PtRuM/C και αναφέρεται ότι παρουσιάζουν βελτιωμένη ανθεκτικότητα στην παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) [25, 27-30]. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες παρουσιάζουν ενισχυμένη ενεργότητα για την οξείδωση αλκοολών με μικρό μοριακό βάρος όπως είναι η μεθανόλη και η αιθανόλη. Ειδικότερα, στους καταλύτες PtRuM/C το τρίτο μέταλλο είναι κάποιο οξυφιλικό στοιχείο όπως τα W, Os, Co, Ni, Mo, Ir, Rh και Sn. Το τρίτο στοιχείο βοηθάει στην ενίσχυση της οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα.

Ο Tanaka και οι συνεργάτες του [31] μελέτησαν τριμεταλλικούς καταλύτες λευκόχρυσου σε φορέα χρυσού (Au). Η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης πάνω στον τριμεταλλικό καταλύτη Pt-Ru-W αποδείχτηκε ότι παρουσιάζει μια καθοδική μετατόπιση από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Επιπλέον, στην ίδια εργασία αποδεικνύεται ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος σε σχέση με τους αντίστοιχους διμεταλλικούς καταλύτες.

Ο Wang και οι συνεργάτες του [32-34] μελέτησαν τον καταλύτη PtRuNi/C (6:3:1) και τον σύγκριναν με τον PtRu/C (1:1) χρησιμοποιώντας την τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας. Απέδειξαν ότι παρά το γεγονός ότι οι ειδικές ενεργές επιφάνειές τους είναι σχεδόν οι ίδιες η καταλυτική ενεργότητα του PtRuNi/C είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του PtRu/C για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης. Επιπλέον, αναφέρουν ότι η προσθήκη του Ni στον καταλύτη PtRu/C προωθεί σημαντικά την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης σε χαμηλά δυναμικά.

Η ηλεκτροχημική οξείδωση της μεθανόλης και της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη PtRuMo/C μελετήθηκε από το Neto και τους συνεργάτες του [35], οι οποίοι απέδειξαν ότι τόσο για την οξείδωση της αιθανόλης όσο και της μεθανόλης παρατηρείται καλύτερη απόδοση σε σχέση με τον PtRu/C. Κατά συνέπεια, η προσθήκη του Mo στο διμεταλλικό καταλύτη PtRu/C προωθεί τόσο την ηλεκτροοξείδωση των ειδών CO<sub>ads</sub> όσο και το σπάσιμο του δεσμού C-C στην περίπτωση της αιθανόλης.

Η αντικατάσταση μέρους του κασιτέρου στον καταλύτη PtSn/C από αντίστοιχη ποσότητα νικελίου δεν μεταβάλλει το αρχικό δυναμικό αλλά αποδίδει υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος κατά την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης [36].

Ο Russeau και οι συνεργάτες του [37] σε μια πρόσφατη εργασία τους μελέτησαν την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης πάνω στους καταλύτες PtSn/C, Pt/C, και PtSnRu/C με βάση την κατανομή των προϊόντων της ανοδικής αντίδρασης. Απέδειξαν ότι η προσθήκη του ρουθηνίου στο διμεταλλικό καταλύτη PtSn/C ενισχύει την ηλεκτρική απόδοση της κυψελίδας (π.χ. ενισχύει την ενεργότητα του καταλύτη) αλλά δεν επηρεάζει την κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης. Η αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας του PtSn/C με την προσθήκη του ρουθηνίου διαπιστώθηκε και από την ερευνητική ομάδα του Antollini [38] που εξέτασε την επίδραση στην απόδοση της κυψελίδας του ατομικού λόγου των στοιχείων του τριμεταλλικού καταλύτη PtSnRu/C.

Ο Ribeiro και οι συνεργάτες του [39] παρασκεύασαν με τη διαμορφωμένη μέθοδο Pechini-Adams τους καταλύτες PtIr, PtSn και PtSnIr σε φορέα άνθρακα Vulcan XC-72. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση των τεχνικών XRD και TEM. Από τις αναλύσεις XRD αποδείχθηκε ότι οι καταλύτες αποτελούνται από τη φάση αντικατάστασης του Pt υποδεικνύοντας το σχηματισμό στερεών διαλυμάτων μεταξύ των μετάλλων Pt/Ir και Pt/Sn.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρασκευάστηκαν τριμεταλλικοί καταλύτες PtRuM/C (M=Mo, W, Pd, Sn) καθώς και τριμεταλλικοί καταλύτες PtSnRu/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν δοκιμάστηκαν ως προς την απόδοσή τους σε απλή κυψελίδα καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης. Η επιλογή των συγκεκριμένων καταλυτών πραγματοποιήθηκε με βάση τα αποτελέσματα των προηγούμενων κεφαλαίων.

### 8.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Οι καταλύτες που εξετάστηκαν στο παρόν κεφάλαιο παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την ακόλουθη μέθοδο. Οι πρόδρομοι του λευκόχρυσου και των άλλων μετάλλων προστέθηκαν στην κατάλληλη ποσότητα ιλύος άνθρακα που είχε υποστεί προηγουμένως διασπορά σε υδατικό διάλυμα αιθυλικής γλυκόλης. Το μίγμα διατηρήθηκε στους 130°C για 2 h ενώ το pH του μίγματος ρυθμίστηκε ίσο με 13. Στη συνέχεια, το μίγμα φιλτραρίστηκε και ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και υπέστη ξήρανση με θέρμανση στους 70°C για 12 h. Οι τριμεταλλικοί καταλύτες PtRuM/C (M=W, Mo, Pd, Sn) που μελετήθηκαν είχαν ατομικό λόγο 1:1:1. Το φορτίο του λευκόχρυσου για τους συγκεκριμένους ανοδικούς καταλύτες ήταν ίσο με 20% κ.β.

Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν σε περιθλασιόμετρο με ακτίνες X (Regaku X-3000). Το πεδίο σάρωσης ήταν από 20 έως 90° με ρυθμό σάρωσης 4°/min. Το πεδίο από 60° έως 75° σαρώθηκε με μεγάλη ακρίβεια, με ρυθμό 1°/min προκειμένου να ληφθεί η αντανάκλαση της κορυφής του επιπέδου (220). Τα δείγματα των καταλυτών εξετάστηκαν επίσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JEM-2011 που λειτουργούσε στα 100kV. Για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό των καταλυτών Pt που εξετάστηκαν, υπολογίστηκαν περίπου 300 σωματίδια.

Οι μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ποτεσιοστάτη/ γαλβανοστάτη (Amel 5000), σε διάλυμα που αποτελούταν από 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 1M αιθανόλη, σε θερμοκρασία δωματίου.

Η διάταξη μεμβράνης-ηλεκτροδίου (*Membrane Electrode Assembly, MEA*) που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις, παρασκευάστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη μέθοδο. Ως καθοδικός καταλύτης για την αναγωγή του οξυγόνου χρησιμοποιήθηκε ο εμπορικός καταλύτης Pt/C (20% κ.β. Johnson Matthey Co.). Το καταλυτικό ίχνος παρασκευάστηκε με άμεση ανάμιξη διαλύματος ιονομερούς Nafion με αιθανόλη και με τον καταλύτη σε μορφή σκόνης. Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε σε υπερηχητικό λουτρό. Στη συνέχεια, η πάστα που δημιουργήθηκε απλώθηκε πάνω σε φύλλα άνθρακα προκειμένου να παρασκευαστεί το ηλεκτρόδιο. Το φορτίο του λευκόχρυσου στην κάθοδο ήταν ίσο με 1mg/cm<sup>2</sup> ενώ στην άνοδο ήταν 1,33mg/cm<sup>2</sup>. Το τελικό MEA παρασκευάστηκε συμπιέζοντας τα ηλεκτρόδια στις δύο πλευρές της μεμβράνης Nafion-115 στους 130°C για 90s. Όλες οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε απλή κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Η κάθοδος της κυψελίδας τροφοδοτούταν με μη ενυδατωμένο οξυγόνο. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας για όλες τις πειραματικές μετρήσεις ήταν σταθερή και ίση με 90°C.

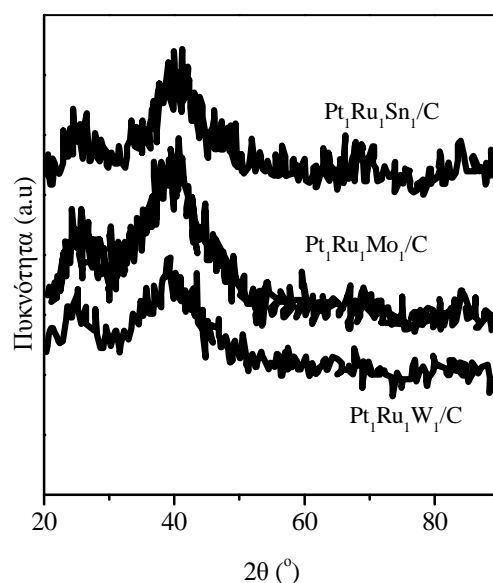
## 8.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 8.4.1 Αποτελέσματα αναλύσεων XRD και TEM

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD για τους καταλύτες PtRuM/C (M=Sn, Mo, W) παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.1.

Όλοι οι καταλύτες λευκόχρυσου που εξετάστηκαν στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζουν τη χαρακτηριστική κυβική εδροκεντρωμένη δομή (fcc) του λευκόχρυσου. Η κορυφή περίθλασης που παρατηρείται στις 20-25° αντιστοιχεί στην εξαγωνική δομή του άνθρακα

Vulcan XC-72 που χρησιμοποιήθηκε ως φορέας. Η αντανάκλαση του επιπέδου (2 2 0) για τους καταλύτες που εξετάζονται, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των σωματιδίων τους με τη βοήθεια της σχέσης του Scherrer [40].



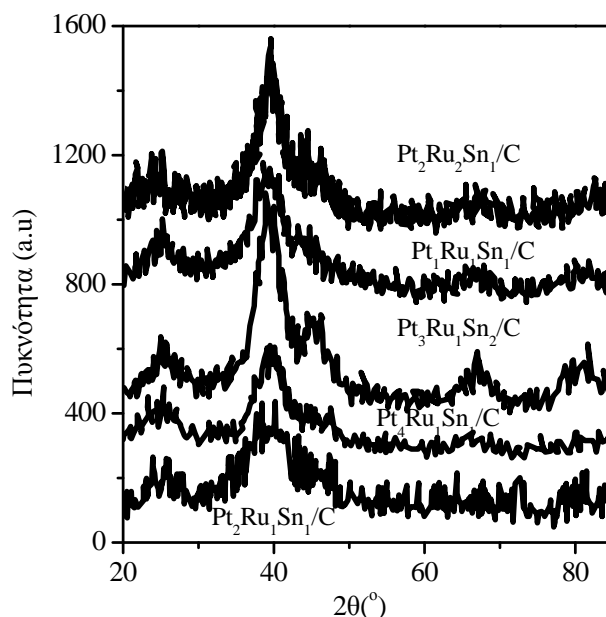
**Σχήμα 8.1:** Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για τριμεταλλικούς καταλύτες PtRuM/C (M=Sn, Mo, W).

Στους τριμεταλλικούς καταλύτες δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές στις μετρήσεις XRD. Από τις αναλύσεις TEM προκύπτει ότι η κατανομή των σωματιδίων του καταλύτη είναι ομοιόμορφη και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων είναι ίσο με 2.4nm περίπου. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων TEM και XRD δείχνουν ότι η συγκεκριμένη μέθοδος παρασκευής που χρησιμοποιήθηκε ευνοεί την παρασκευή καταλυτών Pt σε φορέα άνθρακα με νανοσωματίδια.

Όπως ήδη αποδείχθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια η προσθήκη του ρουθηνίου στο λευκόχρυσο ενισχύει την αντίδραση ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης. Επιπλέον, οι διμεταλλικοί καταλύτες PtSn/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους προωθούν την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης σημαντικά έναντι του Pt/C αλλά δεν μπορούν να επιτύχουν το πλήρες σπάσιμο του δεσμού C-C στο μόριο της αιθανόλης. Προκειμένου να ενισχυθεί περαιτέρω η ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης παρασκευάστηκαν τριμεταλλικοί καταλύτες PtSnRu/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD για τους συγκεκριμένους καταλύτες παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.2.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 8.2 και αυτοί οι καταλύτες παρουσιάζουν την τυπική δομή του λευκόχρυσου. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται οι τρεις χαρακτηριστικές

κορυφές που αντιστοιχούν στα επίπεδα (1 1 1), (2 0 0) και (2 2 0) αποδεικνύοντας ότι όλοι οι καταλύτες PtSnRu/C παρουσιάζουν τη δομή μονοφασικών αταξιών [41].



**Σχήμα 8.2:** Αποτελέσματα αναλύσεων XRD για τους καταλύτες Pt<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>Sn<sub>z</sub>/C.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στις αναλύσεις XRD δεν είναι εμφανείς οι κορυφές που αντιστοιχούν στην πυκνή εξαγωνική δομή (hcp) του ρουθηνίου αλλά ούτε οι κορυφές που αντιστοιχούν στα οξείδια του κασσιτέρου και του ρουθηνίου. Η γωνία 2θ για τους τριμεταλλικούς καταλύτες PtRuSn/C είναι μετατοπισμένη σε χαμηλότερα σημεία από την αντίστοιχη γωνία που παρατηρείται στην περίπτωση του καταλύτη Pt/C. Η μετατόπιση αυτή οφείλεται στην προσθήκη ατόμων ρουθηνίου ή κασσιτέρου στο κρυσταλλικό πλέγμα του λευκόχρυσου.

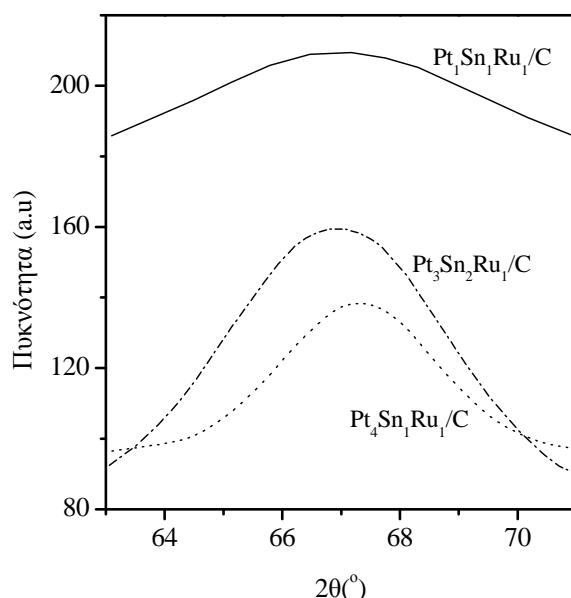
Το μέγεθος των σωματιδίων των καταλυτών PtRuSn/C προσδιορίστηκε και με αναλύσεις TEM. Το μέγεθος των σωματιδίων του κάθε καταλύτη βρέθηκε και πάλι μικρότερο από 6nm, με τα νανοσωματίδια που είχαν το ίδιο μέγεθος να παρουσιάζουν ομοιόμορφη διασπορά. Τα περισσότερα σωματίδια ήταν σφαιρικά και δεν παρουσίαζαν ανομοιορφίες.

### 8.3.2 Αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας

Στο Σχήμα 8.3 παρουσιάζεται η σύγκριση των κορυφών του επιπέδου (2 2 0) για τους τριμεταλλικούς καταλύτες PtRuSn/C.

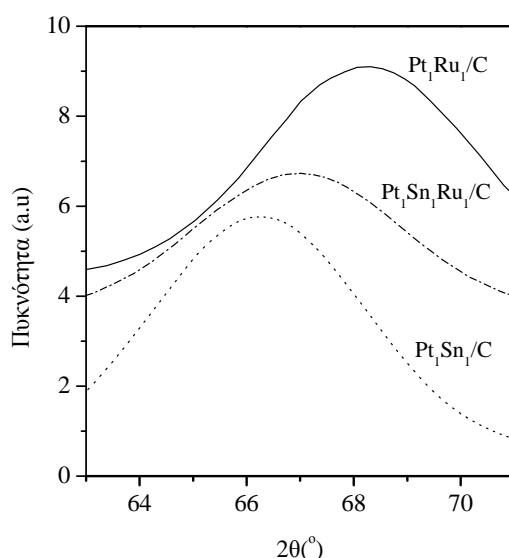
Όπως φαίνεται από το σχήμα, η προσθήκη του ρουθηνίου στον καταλύτη PtSn/C έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση της κορυφής 2θ. Για παράδειγμα, όταν στον καταλύτη Pt<sub>4</sub>Sn<sub>1</sub>/C προστίθεται ρουθίνιο η κορυφή του επιπέδου (2 2 0) μετατοπίζεται

στις  $67.29^\circ$  σε σχέση με τις  $67.17^\circ$  όπου παρατηρείται η ίδια κορυφή για τον  $Pt_4Sn_1/C$ . Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση των υπόλοιπων καταλυτών  $PtSn/C$  με διαφορετικούς ατομικούς λόγους που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.



**Σχήμα 8.3:** Σύγκριση των κορυφών του επιπέδου (2 2 0) για τους καταλύτες  $PtSnRu/C$ .

Στο Σχήμα 8.4 παρουσιάζεται η σύγκριση των κορυφών του επιπέδου (2 2 0) για τους καταλύτες  $Pt_1Sn_1/C$ ,  $Pt_1Ru_1/C$  και  $Pt_1Sn_1Ru_1/C$ . Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκε ότι η πλεγματική σταθερά του λευκοχρύσου ενισχύεται με την προσθήκη του κασσιτέρου.



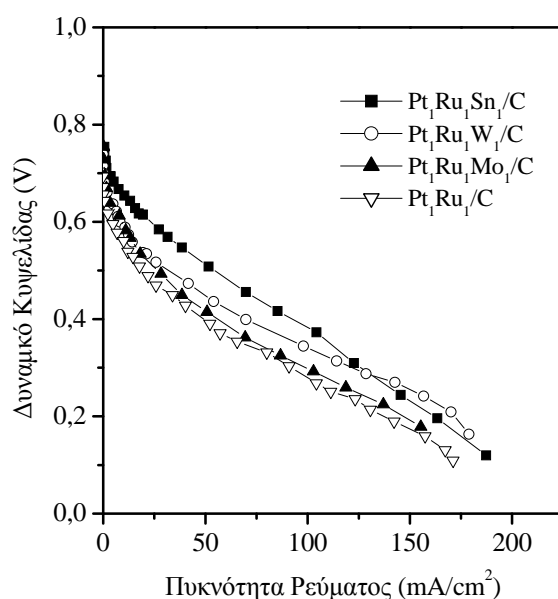
**Σχήμα 8.4:** Η κορυφή του επιπέδου (2 2 0) για τους καταλύτες  $Pt_1Ru_1/C$ ,  $Pt_1Sn_1/C$  και  $Pt_1Sn_1Ru_1/C$ .

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 8.4 η προσθήκη του ρουθηνίου στον καταλύτη  $PtSn/C$  μικραίνει περισσότερο την πλεγματική σταθερά του  $Pt$  αλλά παραμένει

μεγαλύτερη από την αντίστοιχη πλεγματική σταθερά του PtRu/C και του Pt/C. Η μεταβολή της πλεγματικής σταθεράς οφείλεται προφανώς στην αλληλεπίδραση των ατόμων του κασσιτέρου και του ρουθηνίου με τα άτομα του λευκόχρυσου στη δομή του καταλύτη.

### 8.3.4 Μετρήσεις απόδοσης της κυψελίδας.

Η κραμάτωση με ένα δεύτερο ή ακόμα και τρίτο μέταλλο οδηγεί στη διαμόρφωση των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων του λευκοχρύσου. Η διαμόρφωση των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων του λευκοχρύσου αποσκοπεί αφενός στην αύξηση της ηλεκτροκαταλυτικής του ενεργότητας και αφετέρου στον περιορισμό, αν όχι στην εξάλειψη, της δηλητηρίασης του καταλύτη από τα ενδιάμεσα προϊόντα με CO που προκύπτουν από την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης. Έχει αναφερθεί ότι η προσθήκη Mo ή W στους καταλύτες Pt/C και PtRu/C βελτιώνει σημαντικά την καταλυτική τους ενεργότητα για την ηλεκτροχημική οξείδωση της μεθανόλης [25, 42, 43]. Οι καταλύτες Pt/C και PtRu/C ενισχυμένοι με Mo ή W μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης δεδομένου της παρόμοιας δομής της με τη μεθανόλη. Οι καταλύτες PtRuM/C (M=Sn, Mo, W) που παρασκευάστηκαν, δοκιμάστηκαν ως προς την απόδοσή τους σε κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων σε απλή κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη παρουσιάζονται στα Σχήματα 8.5 και 8.6.

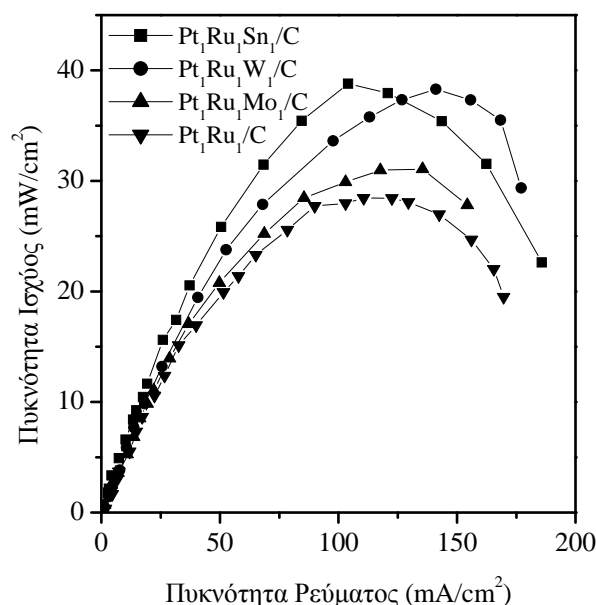


**Σχήμα 8.5:** Σύγκριση των καμπυλών ρεύματος δυναμικού της κυψελίδας καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη, με διαφορετικούς ανοδικούς καταλύτες.



Οι μετρήσεις απόδοσης της κυψελίδας πραγματοποιήθηκαν στους 90°C. Το μεταλλικό φορτίο των εξεταζόμενων καταλυτών ήταν ίσο με 1.33mg Pt/cm<sup>2</sup>. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μεμβράνη Nafion-115 και η κυψελίδα τροφοδοτήθηκε με διάλυμα αιθανόλης συγκεντρώσεως 1M. Ο ρυθμός τροφοδοσίας ήταν 1ml/min. Στην κάθοδο της κυψελίδας χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης ο εμπορικός Pt/C (20% κ.β. Johnson Matthey Corp.) με μεταλλικό φορτίο ίσο με 1mg/cm<sup>2</sup>.

Αποδεικνύεται από τα σχήματα ότι η κυψελίδα καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης παρουσιάζει καλύτερη απόδοση όταν ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C και ο Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C συγκριτικά με την περίπτωση που ο ανοδικός καταλύτης είναι ο PtRu/C.



**Σχήμα 8.6:** Σύγκριση των καμπυλών ρεύματος-ισχύος της κυψελίδας καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη, με διαφορετικούς ανοδικούς καταλύτες.

Στην περίπτωση που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος είναι μεγαλύτερο (0.72V) από το αντίστοιχο δυναμικό του Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C (0.67V). Η καμπύλη ρεύματος- δυναμικού για την απλή κυψελίδα με ανοδικό καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C είναι πολύ κοντά με την αντίστοιχη καμπύλη που λαμβάνεται στην περίπτωση που ο ανοδικός καταλύτης είναι ο Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C.

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για την κυψελίδα καυσίμου με ανοδικό καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C είναι 0.7V μεγαλύτερο από το αντίστοιχο δυναμικό της κυψελίδας με ανοδικό καταλύτη Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>/C και ελαφρώς μικρότερο από το δυναμικό που λαμβάνεται όταν ο ανοδικός καταλύτης είναι ο Pt<sub>1</sub>Mo<sub>1</sub>/C.

Στην περίπτωση που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο  $Pt_1Ru_1W_1/C$  η μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι  $38.5 \text{ mW/cm}^2$ , μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μέγιστη ισχύ που παρατηρείται όταν ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο  $Pt_1Ru_1/C$  ( $28.5 \text{ mW/cm}^2$ ). Η απόδοση και των τριών τριμεταλλικών καταλυτών που εξετάζονται στο παρόν κεφάλαιο είναι μικρότερη από την απόδοση που παρουσιάζει η ίδια κυψελίδα καυσίμου με ανοδικό καταλύτη το διμεταλλικό  $Pt_1Sn_1/C$ . Η απλή κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη που χρησιμοποιεί ως ανοδικό καταλύτη τον  $Pt_1Ru_1Sn_1/C$  παρουσιάζει καλύτερη απόδοση από την αντίστοιχη κυψελίδα με ανοδικό καταλύτη τον  $Pt_1Ru_1W_1/C$ . Ο  $Pt_1Ru_1Sn_1/C$  παρουσιάζει σαφώς καλύτερη απόδοση τόσο στην περιοχή όπου κυριαρχεί η ωμική υπέρταση όσο και στην περιοχή που κυρίαρχη είναι η υπέρταση ενεργοποίησης.

Οι αναλύσεις XPS που πραγματοποιήθηκαν για τους εξεταζόμενους καταλύτες έδειξαν ότι τόσο το ρουθίνιο όσο και ο κασσίτερος βρίσκονται στην αναγωγική τους μορφή πάνω στον φορέα άνθρακα, παρά το γεγονός πως στη συγκεκριμένη μέθοδο παρασκευής, που χρησιμοποιείται στο παρόν κεφάλαιο, ο κασσίτερος βρίσκεται στην οξειδωμένη του κατάσταση.

Η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης με ανοδικό καταλύτη τον  $Pt_1Ru_1Sn_1/C$  είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη απόδοση όταν ως καταλύτης χρησιμοποιείται ο διμεταλλικός  $Pt_1Ru_1/C$  αλλά παραμένει μικρότερη από την απόδοση της κυψελίδας στην οποία ανοδικός καταλύτης είναι ο  $Pt_1Sn_1/C$ . Κατά συνέπεια, όπως προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα, η προσθήκη του ρουθινίου στο διμεταλλικό καταλύτη  $Pt_1Sn_1/C$  βελτιώνει αισθητά την αγωγιμότητά του. Από την άλλη μεριά όμως μικραίνει την πλεγματική σταθερά του καταλύτη και κατά συνέπεια, την ηλεκτροκαταλυτική του ενεργότητα για την αντίδραση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης της αιθανόλης.

Κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, τα κύρια προϊόντα που μπορούν να προκαλέσουν τη δηλητηρίαση του καταλύτη είναι τα ενδιάμεσα προϊόντα που περιέχουν CO. Κατά συνέπεια, για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης είναι σημαντικό τα ενδιάμεσα αυτά προϊόντα να οξειδώνονται αρκετά γρήγορα. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, στους εξεταζόμενους καταλύτες, ο λευκόχρυσος και το ρουθίνιο βρίσκονται στη μεταλλική τους κατάσταση ενώ ο κασσίτερος στην οξειδωμένη του κατάσταση. Όπως συμβαίνει και στην περίπτωση της οξείδωσης της μεθανόλης, το ρουθίνιο και το βολφράμιο μπορούν να ενισχύσουν την παραγωγή ενδιάμεσων προϊόντων της μορφής  $-OH_{ads}$  [44]. Από την άλλη πλευρά, ο κασσίτερος καθώς και

τα οξειδιά του που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη μπορούν επίσης να αποδόσουν ικανοποιητικά άτομα οξυγόνου.

Η ενισχυμένη ενεργότητα του καταλύτη PtSnRu/C σε σχέση με τον διμεταλλικό καταλύτη PtSn/C μπορεί να αποδοθεί στη συνεργετική επίδραση μεταξύ του λευκόχρυσου και των οξειδίων του κασσιτέρου. Ο Liang και οι συνεργάτες του [45], που μελέτησαν τον τριμεταλλικό καταλύτη PtRuIr/C συγκριτικά με τους καταλύτες PtRu/C και PtSnRu/C αναφέρουν ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των οξειδίων του ρουθηνίου και του κασσιτέρου (RuO<sub>x</sub> και SnO<sub>2</sub>) προωθούν το σχηματισμό ειδών υδροξυλίου τα οποία προκύπτουν από τη διάσπαση του νερού, σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού απ' ό,τι συμβαίνει στην περίπτωση των καταλυτών PtRu/C και PtSn/C.

Από τον υπολογισμό της ενέργειας δέσμευσης [46] αποδεικνύεται ότι το μονοξειδίο του άνθρακα δεν προτιμάει να δεσμευτεί με τα άτομα του κασσιτέρου στην επιφάνεια του καταλύτη αλλά με τα άτομα του ρουθηνίου. Η προσρόφηση του μονοξειδίου πάνω στο ρουθίνιο υποδηλώνει ότι κάποια από τα ενεργά κέντρα του ρουθηνίου δεν είναι ελεύθερα για το σχηματισμό ειδών που περιέχουν οξυγόνο (-OH<sub>ads</sub>) κατά τη διάρκεια της ηλεκτροοξειδωτικής μεθανόλης και της αιθανόλης [44], με αποτέλεσμα οι συγκεκριμένες ενώσεις να προσροφούνται περισσότερο πάνω στα άτομα του κασσιτέρου παρά στα άτομα του λευκόχρυσου. Κατά συνέπεια, τα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου παραμένουν ελεύθερα για την προσρόφηση και στη συνέχεια την αφυδρογόνωση της αιθανόλης. Είναι φανερό ότι ο κασσίτερος (Sn), το βολφράμιο (W) και το ρουθίνιο (Ru) ενισχύουν το σχηματισμό των ειδών που περιέχουν οξυγόνο και τα οποία είναι απαραίτητα για την απομάκρυνση του μονοξειδίου του άνθρακα. Η διαδικασία αυτή αποτελεί το λεγόμενο διλειειτουργικό μηχανισμό (bifunctional mechanism) ο οποίος εξηγεί την ενισχυτική επίδραση των Sn, Ru, W στην οξείδωση της αιθανόλης. Γενικά, με τον όρο διλειειτουργικό μηχανισμό εννοείται η επιλεκτική οξείδωση του CO που προσροφάται πάνω στην επιφάνεια του λευκόχρυσου από τα οξυγονούχα είδη [46]. Σε όρους αντιδράσεων ο διλειειτουργικός μηχανισμός περιγράφεται ως εξής:



όπου με M συμβολίζεται το μέταλλο που προστίθεται στο λευκόχρυσο.

Ο συγκεκριμένος μηχανισμός δεν λαμβάνει υπόψη τις πιθανές μεταβολές της ενέργειας σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα πάνω στο λευκόχρυσο, οι οποίες μπορούν να προέλθουν από την αλληλεπίδραση του λευκόχρυσου με τα μέταλλα που προστίθενται σ' αυτόν. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι διαφορετικές αποδόσεις που λαμβάνονται από την κυψελίδα καυσίμου με τους διαφορετικούς ανοδικούς καταλύτες PtSn/C και PtRu/C και οι οποίες παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια δεν μπορούν να εξηγηθούν αποκλειστικά και μόνο λαμβάνοντας υπόψη το συγκεκριμένο μηχανισμό.

#### 8.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στην παρασκευή, στο χαρακτηρισμό και στη μελέτη της απόδοσης τριμεταλλικών καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν ως ανοδικοί καταλύτες σε κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τριμεταλλικοί καταλύτες PtRuM/C (M=Mo, W, Sn) και PtSnRu/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους λευκόχρυσου/ κασσιτέρου. Αποδεικνύεται από τα πειραματικά αποτελέσματα ότι η προσθήκη ενός τρίτου μετάλλου στο διμεταλλικό καταλύτη λευκόχρυσου ενισχύει περαιτέρω την καταλυτική του ενεργότητα.

Από τις μετρήσεις XRD που πραγματοποιήθηκαν στους συγκεκριμένους καταλύτες αποδείχθηκε ότι η προσθήκη του κασσιτέρου ενισχύει την πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου. Όλοι οι καταλύτες που εξετάστηκαν στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζουν την τυπική δομή fcc λευκόχρυσου. Τα σωματίδια των εξεταζόμενων καταλυτών έχουν ομοιόμορφη κατανομή και το μέγεθός τους δεν ξεπερνάει τα 6nm.

Οι μετρήσεις της απόδοσης των συγκεκριμένων καταλυτών έδειξαν ότι η καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη PtRu/C βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη ενός τρίτου μετάλλου όπως το βολφράμιο (W), ο μόλυβδος (Mo) ή ο κασσίτερος (Sn). Η μέγιστη ισχύς της κυψελίδας καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης και η πυκνότητα ρεύματος στην οποία λαμβάνεται, για τους εξεταζόμενους καταλύτες παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.1.

**Πίνακας 8.1:** Απόδοση τριμεταλικών καταλυτών PtRuM/C, M=W,Mo, Sn σε κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη.

Καταλύτης	OCV(mV)	P(mW/cm <sup>2</sup> )	I <sub>max</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
PtRuSn/C	754,24	38,795	104
PtRuW/C	739,09	38,29	141
PtRuMo/C	754,24	31,076	136
PtRu/C	693,39	28,443	110

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών για την απλή κυψελίδα καυσίμου με τριμεταλλικούς καταλύτες PtRuM/C (M=W,Mo,Sn) είναι προφανές ότι ο καταλύτης PtRuSn/C είναι ο καλύτερος για την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης. Ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει καλύτερη απόδοση από τον διμεταλλικό καταλύτη PtRu/C αλλά μικρότερη από τον PtSn/C. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι ο PtSn/C είναι ο ιδανικότερος καταλύτης για χρήση στις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη, συγκριτικά με τους καταλύτες που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή.

## 8.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Anderson A.B., Grantcharova E., Seong S., “*Systematic Theoretical Study of Alloys of Platinum for Enhanced Methanol Fuel Cell Performance*”. Journal Electrochemical Society, 1996. 143;p. 2075.
2. Mc Nickol B.D., Rand D.A.J., Williams K.R., “*Direct methanol-air fuel cells for road transportation*”. Journal of Power Sources, 1999. 83; p. 15.
3. Dohle H., Scmitz H., Bewer T., Mergel J., Stolten D., “*Development of a compact 500 W class direct methanol fuel cell stack*”. Journal of Power Sources, 2002. 106; p.313.
4. Ren X., Zelenay P., Thomas. S., Davey J.,Gottesfeld S., “*Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory*”. Journal of Power Sources, 2000. 86; p.111.
5. Thomas S.C.R., Xiaoming,Gottesfeld, Shimshon Zelenay, Piotr, “*Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research*”. Electrochimica Acta, 2002. 47; p. 3741.
6. Cui Z., Liu C., Fang Y., Feng Y., Miao R., Wang X., “*Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubesprepared by modified impregnation method for methanol oxidation*”. Electrochimica Acta, 2008. 53; p. 7807.
7. Jeyabharathi C., Venkateshkumar P., Mathiyarasu J., Phani K.L.N., “*Platinum--tin bimetallic nanoparticles for methanol tollerant oxygen reduction activity*”. Electrochimica Acta, 2008. 54; p. 448.
8. Lima A., Countanceau C., Leger J.M., Lamy C., *Investigation of Ternary Catalysts for Methanol Electrooxidation* Journal Applied Electrochemistry, 2001. 31; p. 379.
9. Radmilovic V., Gasseiger H.A., Ross P.N., “*Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalysts for methanol oxidation*”. Journal of Catalysis, 1995. 154; p. 379.
10. Song S., Tsiakaras P., “*Recent Progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)*”. Applied Catalysis B: Enviromental, 2006. 63; p. 187.
11. Adams W.A., Blair J., Bullock K.R., Gardner C.I., “*Enhancement of the performance and reliability of CO poisoned PEM fuel cells*”. Journal of Power Sources, 2005. 145; p. 55.
12. Camara G.A., de Lima R.B., Iwasita T, “*The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation. A study by in situ FTIR spectroscopy study*”. Journal of electroanalytical chemistry, 2005. 585; p.128.
13. Colmati F., Antollini E., Gonzalez E, “*Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt<sub>3</sub>Sn electrocatalysts*”. Journal of Power Sources, 2006. 151; p.98.

14. Camara G.A., Iwasita T, “*Parallel Pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration*”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005. 578; p.315.
15. Iwasita E., Pastor E., “*A dems and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum*”. *Electrochimica Acta*, 1994. 39; p.531.
16. De Souza J.P.I., Queiroz S. L., Bergamaski K., Gonzalez E. R., Nart F. C., “*Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques*”. *Journal Physics Chemistry B*, 2002. 106; p.9825.
17. Fujiwara N., Friedrich, K. A., Stimming, U., “*Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry*”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999. 472; p.120.
18. Wang H., Z. Jusys, and R.J. Behm, “*Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt3Sn catalysts: A quantitative DEMS study*”. *Journal of Power Sources*, 2006. 154;p.351.
19. Vigier F., Rousseau S., Countanceau C., Leger J.M., Lamy C., “*Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell*”. *Topics in Catalysis*, 2006. 40; p.111.
20. Vigier F., Rousseau S., Countanceau C., Leger J.M., Lamy C., “*On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies*”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004. 563; p. 81.
21. Ghuman A., Pickup P.G., “*Efficient electrochemical oxidation of ethanol to carbon dioxide in a fuel cell at ambient temperature*”. *Journal of Power Sources*, 2008. 179; p.280.
22. Beden B., Morin M-C., Hahn F., “*“In situ” analysis by infrared reflectance spectroscopy of the adsorbed species resulting from the electrosorption of ethanol on platinum in acid medium*”. *Journal Electroanalytical Chemistry*, 1987. 229; p.353.
23. Lamy C., Belgsir, E.M., Leger J-M, “*Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)*” *Journal Applied Electrochemistry*, 2001. 31; p.799.
24. Lima A., Countanceau C., Leger J.M., Lamy C., “*Investigation of Ternary Catalysts for Methanol Electrooxidation*”. *Journal Applied Electrochemistry*, 2001. 31; p. 379.
25. Gotz M., Wednt H., “*Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas*”. *Electrochimica Acta*, 1998. 43; p.3637.
26. Holleck G.L., Pasqueriello D.M., Clauso S.L., “*Proton Conducting Membrane Fuel Cells*”. P.V., *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington,NJ, 1999.



27. Bonesi A., Garaventa G., Triaca W.E., Castro Luna A.M, “*Synthesis and Characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation*”. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 22; p.3499.
28. Chen K.Y., Sheu P.K., Tseung A.C.C., “*Anodic Oxidation of Impure H<sub>2</sub> on Teflon-Bonded Pt-Ru/WO<sub>3</sub>/C Electrodes*”. Journal of Electrochemical Society, 1995. 142; p.L.185.
29. Papageorgopoulos D.C., Keijzer M., de Bruijn F.A., “*The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes*”. Electrochimica Acta, 2002. 48; p.197.
30. Venkataraman R., Kunz H.R., Fenton J.M., “*Development of New CO Tolerant Ternary Anode Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*”. Journal of Electrochemical Society, 2003. 150; p.A278.
31. Tanaka S., Umeda M., Ojjima H., Usui Y., Kimura O., Uchida I, “*Preparation and evaluation of a multicomponent co-sputtering system for anodic oxidation of ethanol*”. Journal of Power Sources, 2005. 152; p.34.
32. Wang Z., Yin G., Zhang J., Sun G., Sun Y., Shi P., “*Co-catalytic effect of Ni in the methanol electrooxidation on Pt-Ru /C catalyst for direct methanol fuel cell*”. Electrochimica Acta, 2006. 51; p. 5691.
33. Wang Z.B., Zuo P.J., Wang G.J., Du C.Y., Yin G.P., “*Effect of Ni on PtRu/C Catalyst Performance for Ethanol Electrooxidation in Acidic Medium*”. Journal Physics Chemistry C, 2008. 112; p. 6582.
34. Wang Z., Yin G., Zhang J., Sun G., Sun Y., Shi P., “*Co-catalytic effect of Ni in the methanol electrooxidation on Pt-Ru/C catalyst for direct methanol fuel cell*”. Electrochimica Acta 2006. 51; p.5691.
35. Neto A.O., Franco E.G., Arico E., Linardi M., Gonzalez E.R., “*Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt–Ru/C and Pt–Ru–Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method*”. European Ceramic Society, 2003. 23; p.2987.
36. Spinace E.V., Linardi M., Neto A.O., “*Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts*”. Electrochemistry Communications, 2005. 7; p.365.
37. Rousseau S., Countanceau C., Lamy C., Leger J.-M., “*Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes*”. Journal Power Sources, 2006. 158; p.18.
38. Antollini E., Colmati F., Gonzalez E.R., “*Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt–Sn alloy catalysts*”. Electrochemistry Communication, 2007. 9; p.398.

39. Ribeiro J., dos Anjos D.M., Kokoh K.B., Countanceau C., Leger J-M., Olivi P., de Andrade A.R., Tremiliosi-Filho G., “Carbon supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cells”. *Electrochimica Acta* 2007. 52; p. 6997.
40. Radmilovic V., Gasseiger H.A., Ross P.N., “Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalysts for methanol oxidation”. *Journal of Catalysis* 1995. 154;p.379.
41. Wu G., Swaidan R., Cui Guofeng, “Electrooxidation of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn/C catalysts prepared by modified alcohol - reduction process”. *Journal of Power Sources*, 2007. 172; p.180.
42. Grgur B.N., Zhuang G., Marvovich M., Ross P.N., “Electrooxidation of H<sub>2</sub>/CO Mixtures on a Well-Characterized Pt<sub>75</sub>Mo<sub>25</sub> Alloy Surface”. *Journal of Physical Chemistry B*., 1997. 101; p.3910.
43. Shukla, A.V., Ravikumar M.K., Arico A.S., “Methanol electrooxidation on carbon-supported Pt-WO<sub>3-x</sub> electrodes in sulphuric acid electrolyte”. *Journal Applied Electrochemistry* 1995. 25; p.528.
44. Liang Y., Zhang H., Zhong H., Zhu X., Tian Z., Xu D., Yi B., “Preparation and characterization of carbon-supported PtRuIr catalyst with excellent CO-tolerant performance for proton-exchange membrane fuel cells”. *Journal of Catalysis*, 2006. 238; p.528.
45. Shubina T.E., Koper M.T.M., “Quantum-chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces”. *Electrochimica Acta*, 2002. 47; p.3621.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup>

### **ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΝΕΡΟΥ ΜΕΣΑ ΑΠΟ ΜΕΜΒΡΑΝΗ NAFION® ΣΕ ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΜΕΣΗΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ**

#### **9.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Ένα από τα βασικά προβλήματα των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM, είναι η διαπερατότητα της μεμβράνης στα υγρά καύσιμα. Στο πλαίσιο της συγκεκριμένης διατριβής μελετήθηκε η διαπερατότητα των μιγμάτων αιθανόλης/νερού μέσα από μεμβράνη Nafion 115. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας της κυψελίδας στη διαπερατότητα (crossover) της αιθανόλης και του νερού. Οι μετρήσεις της διαπερατότητας πραγματοποιήθηκαν σε κυψελίδα καυσίμου που λειτουργούσε σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Αποδείχθηκε ότι η διαπερατότητα τόσο του νερού όσο και της αιθανόλης, είναι ένα σύνθετο φαινόμενο που εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας και από τις ιδιότητες του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη.

Επίσης, στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μεταβολές στο πορώδες της μεμβράνης Nafion παρουσία υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης με διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ο προσδιορισμός της μεταβολής του πορώδους πραγματοποιήθηκε με το ζύγισμα ξηρών μεμβρανών και μεμβρανών που βρίσκονταν σε ισορροπία με υδατικά διαλύματα αιθανόλης, σε θερμοκρασία δωματίου.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της διαπερατότητας της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion-115 σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικές

συγκεντρώσεις διαλύματος τροφοδοσίας. Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι ο βαθμός διόγκωσης της μεμβράνης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της αιθανόλης στο διάλυμα τροφοδοσίας. Ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης αυξάνεται επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό της απόδοσης μιας απλής κυψελίδας με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, με στόχο να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος τροφοδοσίας, τόσο στο ρυθμό διαπερατότητας όσο και στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (*Open Circuit Voltage, OCV*) της κυψελίδας. Από τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων μετρήσεων αποδεικνύεται ότι η διαπερατότητα της αιθανόλης επιδρά αρνητικά τόσο στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος όσο και στην απόδοση της κυψελίδας. Επίσης, αποδείχθηκε ότι ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας, οδηγεί σε αύξηση το ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης, οδηγεί ταυτόχρονα και σε αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας.

## 9.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Οι κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη (*Direct Ethanol Fuel Cells, DEFC*) αποτελούν μια ελκυστική πηγή ενέργειας για τις μεταφορές, τις κινητές εφαρμογές καθώς και για τις μικρής κλίμακας εφαρμογές παραγωγής ισχύος. Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη βασίζεται, όπως και στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEMFC με καύσιμο μεθανόλη ή υδρογόνο, στη χρήση των πολυφθοροσουλφονικών μεμβρανών, ως ηλεκτρολύτη. Ο κύριος αντιπρόσωπος των συγκεκριμένων μεμβρανών είναι η μεμβράνη Nafion της εταιρείας DuPont που λειτουργεί σε εύρος θερμοκρασιών από 80-100°C [1-5]. Το βασικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεμβράνης είναι η διαπερατότητά της τόσο σε νερό όσο και σε καύσιμο. Στην περίπτωση που ως καύσιμο χρησιμοποιείται υδατικό μίγμα υγρής αλκοόλης (μεθανόλη ή αιθανόλη), τόσο το καύσιμο όσο και το νερό διαπερνά τη μεμβράνη από την άνοδο στην κάθοδο δημιουργώντας ένα μικτό δυναμικό. Η ανάπτυξη του μικτού δυναμικού οφείλεται στις ταυτόχρονες αντιδράσεις ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης και της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου που πραγματοποιούνται στην κάθοδο. Η ταυτόχρονη διεξαγωγή αυτών των αντιδράσεων έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη αξιοποίηση του καυσίμου και κατά συνέπεια, τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Επιπλέον, τόσο η ίδια η αιθανόλη όσο και τα ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται από την ηλεκτροοξειδωσή της,

μπορούν να προσροφηθούν πάνω στο καταλυτικό στρώμα της καθόδου, εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την προσρόφηση των μορίων του οξυγόνου και μειώνοντας το ρυθμό αναγωγής του. Το φαινόμενο της διαπερατότητας έχει μελετηθεί ευρέως για τις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με μεθανόλη (DMFC) [6-10] αλλά ελάχιστες αναφορές υπάρχουν για την περίπτωση της αιθανόλης.

Μια επιπλέον σημαντική παράμετρος για τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου με πολυμερικό ηλεκτρολύτη είναι η διαχείριση του νερού στη μεμβράνη. Η αγωγιμότητα σχετίζεται με το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης με μια σχεδόν γραμμική σχέση. Στην περίπτωση που η μεμβράνη δεν είναι επαρκώς ενυδατωμένη ο ηλεκτρολύτης θα χάσει την ιοντική αγωγιμότητα του. Στην περίπτωση, όμως, που υπάρχει πλεόνασμα νερού στη μεμβράνη υπάρχει ο κίνδυνος πρημυρίσματος του ηλεκτροδίου, με άμεση συνέπεια τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας [11]. Η μεταφορά του νερού μέσα από τη μεμβράνη σχετίζεται, εκτός από το ρεύμα, με τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων. Οι δύο βασικοί λόγοι που μπορεί να προκαλέσουν την κίνηση των μορίων του νερού μέσα από τη μεμβράνη είναι η ηλεκτροοσμωτική πίεση και η διάχυση. Η ηλεκτροοσμωτική πίεση σχετίζεται με το νερό που μεταφέρεται στη μεμβράνη από τα πρωτόνια που κινούνται από την άνοδο στην κάθοδο [12]. Η διάχυση οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ύπαρξη βαθμίδας συγκέντρωσης ή πίεσης ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Παρόλα αυτά, η διαπερατότητα του νερού μέσα από τη μεμβράνη επηρεάζει και άλλες ιδιότητές της. Ο Affoune και οι συνεργάτες του [13] αναφέρουν ότι η αγωγιμότητα της μεμβράνης παρουσία υδατικών διαλυμάτων διαφόρων αλκοολών μειώνεται καθώς η συγκέντρωση της αλκοόλης αυξάνεται. Αναφέρουν επιπλέον ότι, σε υψηλές συγκεντρώσεις αλκοόλης μεταβάλλεται η δομή της μεμβράνης επηρεάζοντας την προσρόφηση των διαφόρων ειδών πάνω στην επιφάνεια της. Κατά συνέπεια, είναι σημαντικός ο προσδιορισμός της βέλτιστης σύστασης του μίγματος στην οποία η διαπερατότητα του καυσίμου στην κάθοδο είναι ελάχιστη, ενώ η πρωτονιακή αγωγιμότητα παραμένει σε αποδεκτά επίπεδα. Οι Yeο και Yeager [14] εξέτασαν τη δομή του Nafion 117 κάτω από συνθήκες διαφορετικής ενυδάτωσης και μέτρησαν διαφορετικές τιμές αγωγιμότητας που είχαν άμεση εξάρτηση από την κατεργασία που είχαν υποστεί οι μεμβράνες. Ο Pourcelly και οι συνεργάτες του [2] χρησιμοποίησαν τις μετρήσεις της αγωγιμότητας συναρτήσεως του περιεχόμενου νερού στη μεμβράνη προκειμένου να περιγράψουν την κινητική της μεταφοράς των πρωτονίων στο εσωτερικό της μεμβράνης.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των παραμέτρων που επηρεάζουν τη διαπερατότητα της μεμβράνης σε αιθάνολη και νερό. Από τις πειραματικές μετρήσεις αποδείχθηκε ότι η διαπερατότητα της αιθάνολης και του νερού εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου. Συγκεκριμένα, στο ρυθμό διαπερατότητας επιδρά τόσο η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας και η συγκέντρωση της αιθάνολης στο μίγμα τροφοδοσίας όσο και η διαφορά της συγκέντρωσης (ή της πίεσης) ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό του πορώδους της μεμβράνης Nafion-115 παρουσία υδατικών διαλυμάτων αιθάνολης διαφορετικών συγκεντρώσεων. Ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με ζύγισμα των ξηρών μεμβρανών και των μεμβρανών που βρίσκονταν σε ισορροπία με υδατικά διαλύματα αιθάνολης σε θερμοκρασία δωματίου. Ο προσδιορισμός του ρυθμού διαπερατότητας της αιθάνολης μέσα από τη μεμβράνη Nafion<sup>®</sup>-115 έγινε με χρήση κυψελίδας καυσίμου και χρησιμοποιώντας ως μέθοδο ανάλυσης την αέρια χρωματογραφία. Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι ο βαθμός διόγκωσης της μεμβράνης μεγαλώνει καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος αιθάνολης που τροφοδοτείται στην κυψελίδα. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος της αιθάνολης όπως και η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει και το ρυθμό διαπερατότητας της αιθάνολης.

Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος της αιθάνολης στο ρυθμό διαπερατότητας, στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και στην απόδοση της κυψελίδας τύπου DEFC, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις σε απλή κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθάνολη (*Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC*). Παρατηρήθηκε ότι όσο η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας αυξάνεται τόσο βελτιώνεται η απόδοσή της παρά το γεγονός ότι παράλληλα αυξάνεται και ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθάνολης.

### **9.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ**

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων διαπερατότητας. Περιγράφονται οι μέθοδοι παρασκευής της διάταξης μεμβράνης – ηλεκτροδίου καθώς και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τις μετρήσεις διαπερατότητας και απόδοσης της κυψελίδας.

### 9.3.1 Μετρήσεις διαπερατότητας αιθανόλης και νερού.

Για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων, για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας του νερού και της αιθανόλης, χρησιμοποιήθηκε μια κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε η εμπορική μεμβράνη Nafion-115 (Du Pont Co) η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψελίδας ήταν ίση με  $4\text{cm}^2$ .

Η διάταξη ηλεκτροδίου/μεμβράνης (MEA) τοποθετήθηκε ανάμεσα σε δυο διπολικούς δίσκους κατασκευασμένους από ανοξείδωτο χάλυβα. Τα κανάλια ροής στο εσωτερικό των διπολικών δίσκων ήταν σε μορφή πλέγματος. Οι διπολικοί δίσκοι χρησιμεύουν τόσο για τη διοχέτευση των αντιδρώντων στο εσωτερικό της κυψελίδας όσο και για την έξοδο των προϊόντων από αυτήν. Η στεγανότητα της διάταξης της κυψελίδας και η αποφυγή των διαρροών εξασφαλίζεται με τη χρήση στεγανοποιητικών πλαισίων από πολυεστέρα. Η τροφοδοσία του νερού και της αιθανόλης πραγματοποιήθηκε με αντλία σύριγγας (kd Scientific) ενώ η τροφοδοσία του ηλίου στην κάθοδο γινόταν με ψηφιακά ροόμετρα μάζας. Η ανάλυση της καθόδου πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αέριου χρωματογράφου (Shimatzu 14B).

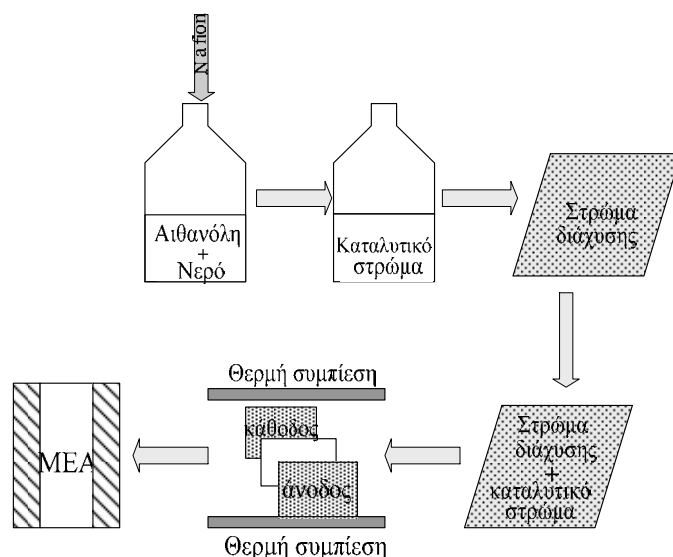
### 9.3.2 Παρασκευή και σύνθεση του MEA

Η διάταξη του ηλεκτροδίου/μεμβράνης (*Membrane Electrode Assembly, MEA*) αποτελεί, όπως έχει ήδη αναφερθεί, την καρδιά της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Η παρασκευή της διάταξης μεμβράνης/ηλεκτροδίου γίνεται με δύο βασικές μεθόδους τη συμβατική και τη μέθοδο μεταφοράς των ηλεκτροδίων.

Σύμφωνα με τη συμβατική μέθοδο παρασκευής, που απεικονίζεται στο Σχήμα 9.1, το καταλυτικό στρώμα σχηματίζεται με την ανάμειξη των σωματιδίων του καταλύτη με διάλυμα αιθανόλης και διάλυμα Nafion.

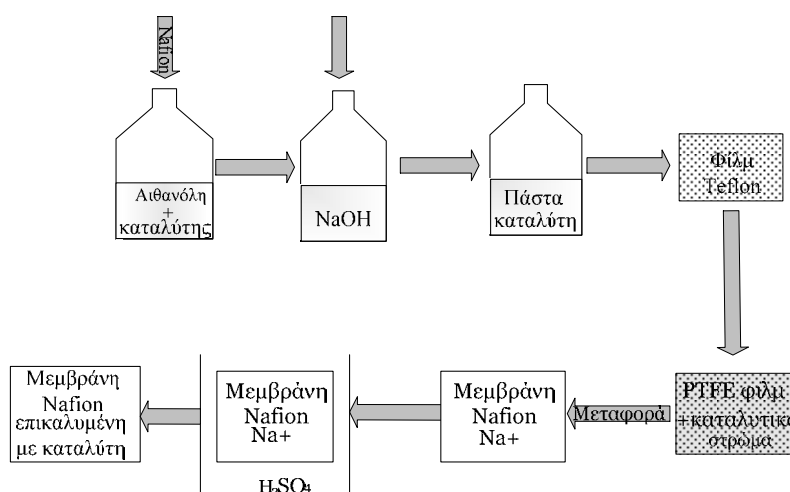
Η επικάλυψη του στρώματος διάχυσης με το καταλυτικό στρώμα πραγματοποιείται με τη μέθοδο της βαφής και του ψεκασμού. Με την επικάλυψη του στρώματος διάχυσης από τον καταλύτη ολοκληρώνεται ο σχηματισμός του ηλεκτροδίου. Τα δύο ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου, που σχηματίζονται με αυτόν τον τρόπο, τοποθετούνται στις δύο πλευρές της μεμβράνης και με θερμή συμπίεση σχηματίζεται το MEA.





**Σχήμα 9.1:** Συμβατική μέθοδος παρασκευής MEA

Κατά τη μέθοδο μεταφοράς των ηλεκτροδίων, η μεμβράνη Nafion υφίσταται προεπεξεργασία με βρασμό, διαδοχικά σε διάλυμα  $\text{H}_2\text{O}_2$  3-5%, απιονισμένο νερό, 0.5mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και τέλος πάλι σε απιονισμένο νερό. Κάθε βήμα προεπεξεργασίας της μεμβράνης διαρκεί για μία ώρα [5]. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει μια μεμβράνη πρωτονιακής μορφής ( $\text{H}^+$ -Nafion) η οποία μετατρέπεται σε μορφή  $\text{Na}^+$ -Nafion αφού υποστεί μέτριο βρασμό με υδατικό διάλυμα  $\text{NaOH}$  0.5 mol/L και στη συνέχεια με απιονισμένο νερό. Κάθε βήμα και σε αυτήν την περίπτωση διαρκεί για μια ώρα. Στο Σχήμα 9.2 απεικονίζεται σχηματικά η συγκεκριμένη μέθοδος.



**Σχήμα 9.2:** Μέθοδος μεταφοράς ηλεκτροδίων

Η παρασκευή του υγρού διαλύματος του καταλύτη πραγματοποιείται με ανάμιξη του καταλύτη αρχικά με νερό και στη συνέχεια με αιθανόλη. Στο διάλυμα που

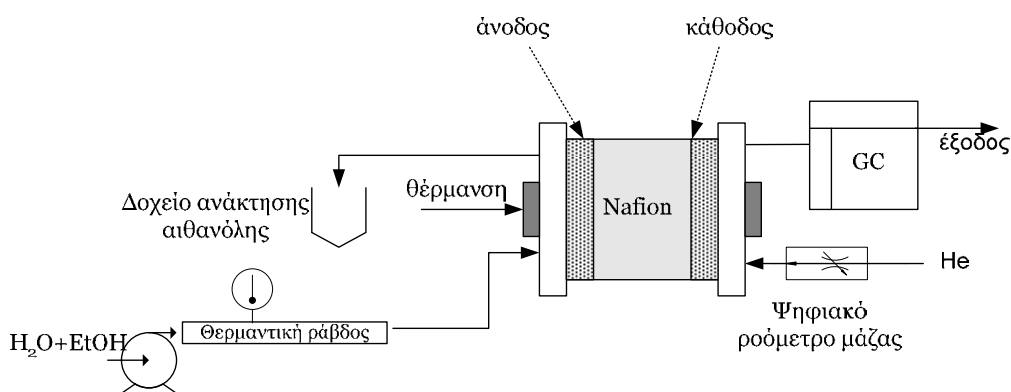
προκύπτει προστίθεται διάλυμα 5% Nafion προκειμένου να δημιουργηθεί ένα καταλυτικό στρώμα με ομοιόμορφη διασπορά. Το ευδιάλυτο συστατικό Nafion μετατρέπεται στη μορφή  $\text{Na}^+$  με την προσθήκη διαλύματος  $\text{NaOH}$ . Η συνήθης αναλογία κατά βάρος του καταλύτη, του Nafion και του  $\text{NaOH}$  που χρησιμοποιείται ως άνοδος στις πειραματικές μετρήσεις είναι 85:15:15 ενώ η αντίστοιχη αναλογία της καθόδου είναι 90:10:10. Στη συνέχεια, το μίγμα υποβάλλεται σε συνεχή, μηχανική ανάδευση σε υπερηχητικό λουτρό για τουλάχιστον 10min. Η κατάλληλη ποσότητα του καταλυτικού υλικού ψεκάζεται με ειδική συσκευή, σε περιορισμένη επιφάνεια Teflon, με τέτοιο τρόπο ώστε το μεταλλικό φορτίο να είναι ίσο με  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  και για τα δύο ηλεκτρόδια.

Η παρασκευή του MEA πραγματοποιείται μεταφέροντας την καταλυτική επιφάνεια από την επιφάνεια του Teflon στη μεμβράνη Nafion. Στη συνέχεια, η μεμβράνη προθερμαίνεται στους  $160\text{-}200^\circ\text{C}$  για μια ώρα προκειμένου να απομακρυνθεί το νερό και συμπιέζεται στην ίδια θερμοκρασία και σε πίεση 100kPa για επιπλέον 1.5 min. Το MEA εμβαπτίζεται σε διάλυμα  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  για δύο ώρες ώστε η μεμβράνη να επανέλθει στην αρχική της μορφή  $\text{H}^+$  και στη συνέχεια «ξεπλένεται» με απιονισμένο νερό. Το «ξέπλυμα» του MEA πραγματοποιείται με την τοποθέτησή του σε λουτρό νερού για δύο ώρες και σε θερμοκρασία  $80^\circ\text{C}$ . Τέλος, γίνεται η προσαρμογή του MEA ανάμεσα στα δυο στρώματα διάχυσης και το σύνολο ενσωματώνεται στην κυψελίδα [15,16]. Η συνολική επιφάνεια του MEA που παρασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες μετρήσεις ήταν  $2\times 2\text{ cm}^2$ .

### 9.3.3 Πειραματική διαδικασία

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται πειραματικές μετρήσεις που έχουν ως κύριο στόχο τη μελέτη της διαπερατότητας του νερού και της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion – 115 σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης, τη μέτρηση του πορώδους της μεμβράνης του Nafion καθώς και τη μέτρηση της απόδοσης της κυψελίδας. Ειδικότερα, μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης, στη διαπερατότητα τόσο του νερού όσο και της αιθανόλης. Εξετάστηκε η επίδραση της ροής του ηλίου στην κάθοδο, της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας καθώς και η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος αιθανόλης που τροφοδοτείται στην άνοδο, στη διαπερατότητα τόσο του νερού όσο και της αιθανόλης, καθώς και η επίδραση της διαπερατότητας στην απόδοση της κυψελίδας. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται

στο Σχήμα 9.3. Η διάταξη ηλεκτροδίων-μεμβράνης (MEA) παρεμβάλλεται ανάμεσα στους δυο διπολικούς δίσκους με κανάλια σε μορφή πλέγματος. Η στεγανότητα της κυψελίδας διασφαλίζεται με την τοποθέτηση πλαισίων πολυεστέρα πάνω στους διπολικούς δίσκους.



**Σχήμα 9.3:** Πειραματική διάταξη μετρήσεων διαπερατότητας

Η άνοδος της κυψελίδας τροφοδοτήθηκε με υδατικά διαλύματα αιθανόλης διαφορετικών συγκεντρώσεων (0-12 mol/L). Η τροφοδοσία πραγματοποιήθηκε με αντλία ακριβείας (kd Scientific dual – syringe pump Series 200). Το υδατικό διάλυμα τροφοδοτήθηκε με ρυθμό 0.2 ml/min. Η κάθοδος της κυψελίδας τροφοδοτήθηκε με αέριο ήλιο, με τη βοήθεια ψηφιακών ροομέτρων μάζας, σε διαφορετικές παροχές (80-1500 ml/min). Η τροφοδοσία του ηλίου στην κάθοδο αποσκοπούσε στη μεταφορά του μίγματος που διαπερνούσε τη μεμβράνη, από την άνοδο στην κάθοδο, προς το σύστημα ανάλυσης.

Σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις η πίεση στην κυψελίδα διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 1 atm. Η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας στη διαπερατότητα εξετάστηκε για το θερμοκρασιακό εύρος από 30°C έως 90°C. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια θερμαντικών ράβδων που βρίσκονταν τοποθετημένες στο εσωτερικό των διπολικών δίσκων. Η θερμοκρασία της κυψελίδας ήταν η ίδια με το μίγμα που εισέρχεται στην κυψελίδα. Η έξοδος της κυψελίδας αποτελούταν από δύο ρεύματα, το ρεύμα της ανόδου και το ρεύμα της καθόδου. Το ρεύμα της ανόδου οδηγούταν σε δοχείο συλλογής ενώ, η ανάλυση του ρεύματος της καθόδου πραγματοποιήθηκε στον αέριο χρωματογράφο.

Για την ποσοτική ανάλυση του μίγματος νερού/αιθανόλης που διαπερνούσε τη μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (Shimatzu 14B) με στήλη Porapak

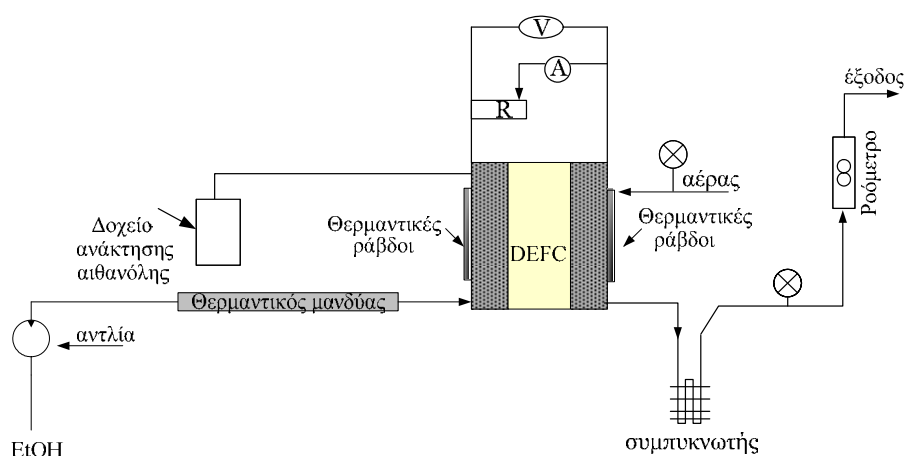
Q και ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας TCD. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια λογισμικού προγράμματος (Class VP).

### 9.3.4 Μέτρηση του πορώδους της μεμβράνης

Οι μεμβράνες Nafion-115 καθαρίστηκαν διαδοχικά και μετατράπηκαν σε πρωτονιακή μορφή με διαδοχικό, ελαφρύ βρασμό σε υδατικό διάλυμα 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, απιονισμένο νερό, 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και μετά ξανά σε απιονισμένο νερό με κάθε βήμα βρασμού να διαρκεί για 1 ώρα [7]. Προκειμένου να μετρηθεί το πορώδες της μεμβράνης, τα δείγματα της μεμβράνης Nafion<sup>®</sup>-115 εμβαπτίστηκαν σε υδατικά διαλύματα αιθανόλης με διαφορετικές συγκεντρώσεις για 36 ώρες ώσπου να φτάσουν σε κατάσταση ισορροπίας. Στη συνέχεια, οι μεμβράνες απομακρύνθηκαν από τα διαλύματα αιθανόλης και το πλεόνασμα του διαλύματος που παρέμεινε στην επιφάνεια της μεμβράνης απομακρύνθηκε με τη βοήθεια διηθητικού χαρτιού. Το βάρος της διογκωμένης μεμβράνης μετρήθηκε με ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια, οι μεμβράνες υπέστησαν ξήρανση σε συνθήκες κενού σε θερμοκρασία 60°C για 24 ώρες και μετρήθηκε και πάλι το βάρος τους. Οι μετρήσεις για το πορώδες επαναλήφθηκαν τουλάχιστον τρεις φορές για κάθε δείγμα και οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν βρίσκονται στα όρια του πειραματικού σφάλματος.

### 9.3.5 Μετρήσεις απόδοσης της κυψελίδας

Οι πειραματικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας της αιθανόλης και την απόδοση της κυψελίδας πραγματοποιήθηκαν στη διάταξη που απεικονίζεται στο Σχήμα 9.4.



**Σχήμα 9.4:** Πειραματική διάταξη μετρήσεων απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου.

Τα υδατικά διαλύματα αιθανόλης τροφοδοτήθηκαν στην άνοδο με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας. Ο ρυθμός ροής τροφοδοσίας της ανόδου ήταν 1 mL/min. Προκειμένου να απομακρυνθεί η αιθανόλη που διαπερνούσε τη μεμβράνη, η κάθοδος της κυψελίδας τροφοδοτήθηκε με άζωτο υψηλής καθαρότητας σε πίεση 2 atm και με ροή 290 mL/min. Η ποσοτική ανάλυση της αιθανόλης που διαπερνούσε τη μεμβράνη πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αέριου χρωματογράφου TCD (Shimadzu 14-B) που ήταν εξοπλισμένος με στήλη ανάλυσης Porapak Q.

## 9.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

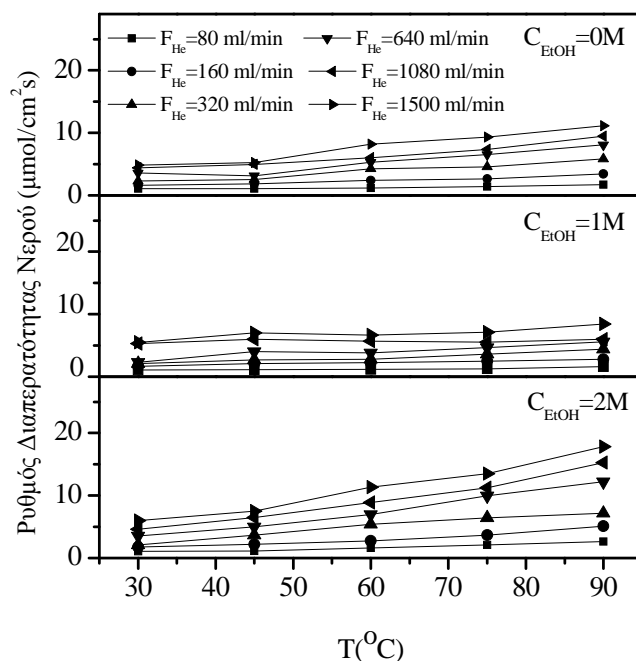
### 9.4.1 Μετρήσεις διαπερατότητας

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαπερατότητας που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστωθούν οι παράγοντες λειτουργίας που επηρεάζουν το φαινόμενο. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης του διαλύματος τροφοδοσίας και της ροής του ηλίου στην κάθοδο της κυψελίδας στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού μέσα από τη μεμβράνη Nafion.

#### 9.4.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

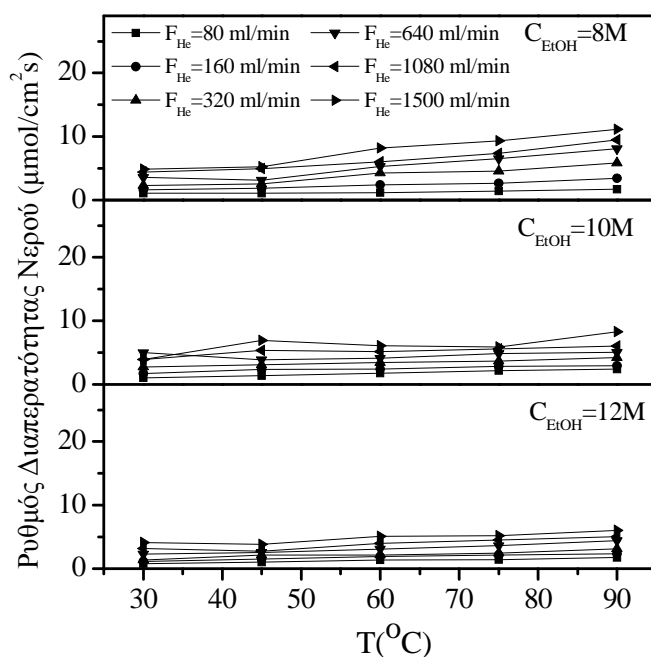
Στα Σχήματα 9.5-9.8 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διαπερατότητας του καθαρού νερού και στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού και της αιθανόλης αντίστοιχα, σε διάφορα υδατικά διαλύματα αιθανόλης.

Ο ρυθμός παροχής στην άνοδο ήταν 0.2 ml/min και η ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων ήταν 4 cm<sup>2</sup>. Όπως είναι φανερό από τα σχήματα, με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας αυξάνεται ο ρυθμός διαπερατότητας τόσο του νερού όσο και της αιθανόλης. Συγκεκριμένα, για ροή ηλίου στην κάθοδο ίση με 160ml/min και C<sub>EtOH</sub>=2M ο ρυθμός διαπερατότητας είναι ίσος με 1.197, 2.0567 και 4.166 μmol/cm<sup>2</sup>s για θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου ίση με 30, 60 και 90°C αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές για το ρυθμό διαπερατότητας του νερού στις ίδιες συνθήκες αλλά για ροή ηλίου ίση με 640 mL/L είναι: 2.415, 5.248 και 10.018 μmol/cm<sup>2</sup>s αντίστοιχα.



**Σχήμα 9.5:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού για διαφορετικές παροχές ηλίου στην κάθοδο και συγκεντρώσεις 0,1 και 2M.

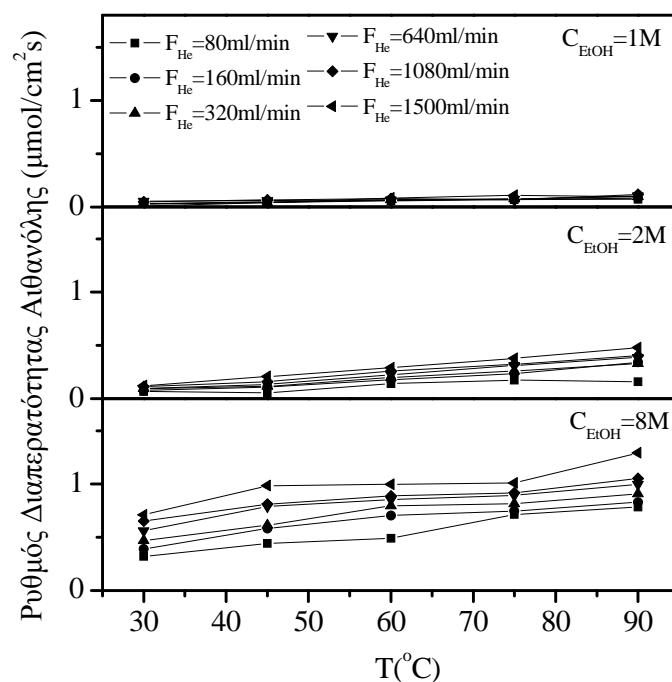
Μια πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να αναζητηθεί στο γεγονός ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία αυξάνεται ταυτόχρονα και η πίεση κορεσμού τόσο της αιθανόλης όσο και του νερού στην κάθοδο της κυψελίδας. Η αύξηση στην πίεση κορεσμού ενισχύει την απομάκρυνση τους από την κάθοδο μέσω του ηλίου [17].



**Σχήμα 9.6:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού για διαφορετικές παροχές ηλίου στην κάθοδο και συγκεντρώσεις 8, 10 και 12M.

Η ίδια επίδραση της θερμοκρασίας παρατηρείται και στην περίπτωση της αιθανόλης όπως φαίνεται από τα Σχήματα 9.7 και 9.8.

Για διάλυμα τροφοδοσίας με συγκέντρωση αιθανόλης ίση με 8M, θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας ίση με 45°C και ροή ηλίου 160, 320 και 640 mL/min ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης είναι ίσος με 0.58239, 0.61304 και 0.78991  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$  αντίστοιχα.

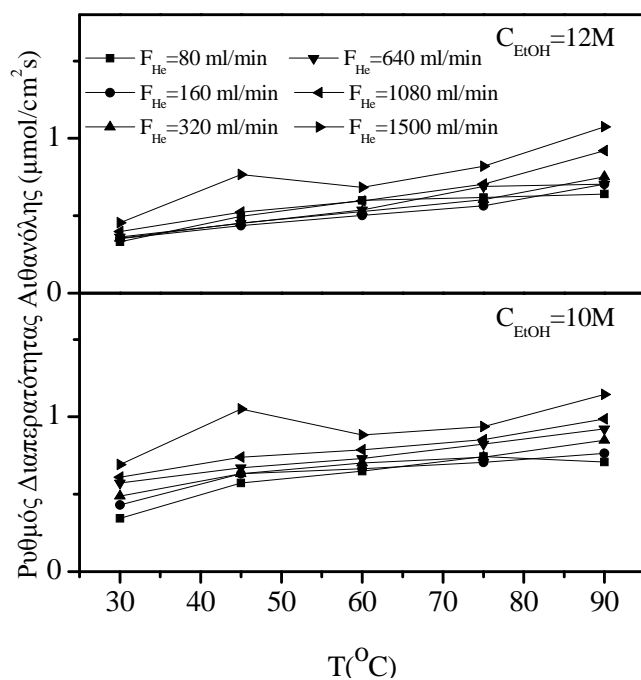


**Σχήμα 9.7:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης για διαφορετικές παροχές ηλίου στην κάθοδο και για συγκεντρώσεις 1, 2 και 8M.

Για τη θερμοκρασία των 90°C και για ροή ηλίου ίση με 160, 320 και 640 mL/min οι αντίστοιχες τιμές του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion-115 είναι 0.827, 0.90716 και 0.99672  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$ .

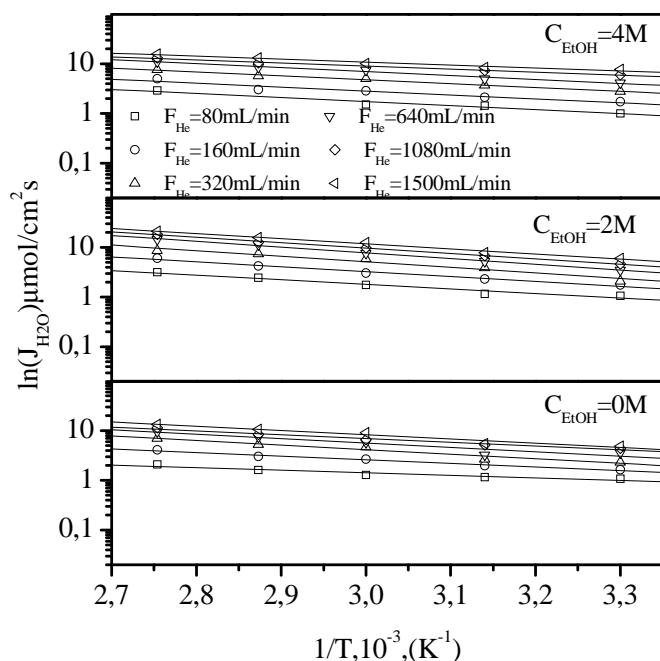
Οι αντίστοιχες τιμές για διάλυμα τροφοδοσίας με συγκέντρωση αιθανόλης 12M είναι για τους 45°C ίσες με 0.43659, 0.45212 και 0.45059  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$  αντίστοιχα. Για το ίδιο διάλυμα και για θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας ίση με 90°C και ροή ηλίου 160, 320 και 640 mL/min οι τιμές διαπερατότητας της αιθανόλης είναι 0.70445, 0.752 και 0.7042  $\mu\text{mol}/\text{L}$  αντίστοιχα.





**Σχήμα 9.8:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης για διαφορετικές παροχές ηλίου στην κάθοδο και για συγκεντρώσεις 10 και 12M.

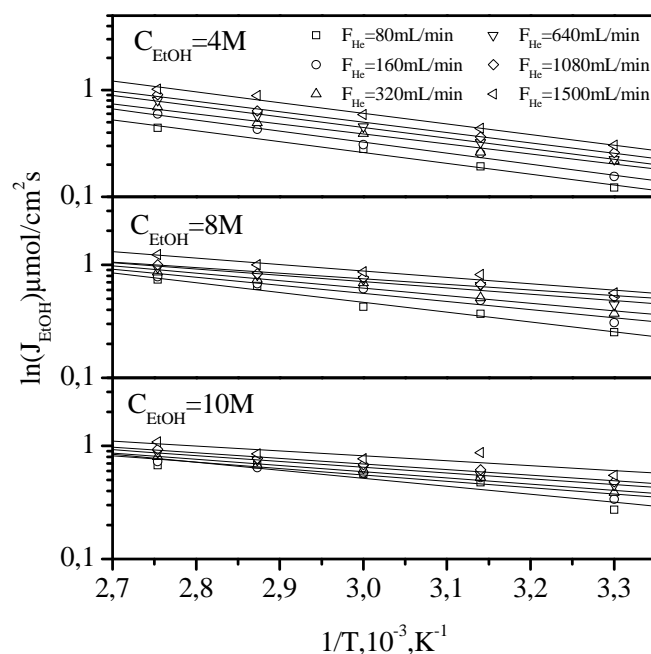
Η εναλλαγή της θερμοκρασίας μπορεί να επιταχύνει τη θερμοδυναμική κίνηση των μορίων του νερού αλλά και της αιθανόλης καθώς και τη διαδικασία εκρόφησης τους στη πλευρά της καθόδου ενισχύοντας κατά συνέπεια, τη διαδικασία μεταφοράς τους μέσα από τη μεμβράνη.



**Σχήμα 9.9:** Διαγράμματα Arrhenius για το νερό. Ρυθμός τροφοδοσίας στην άνοδο: 0,2ml/min, Ενεργός επιφάνεια ηλεκτροδίων: 4cm<sup>2</sup>. Συγκέντρωση διαλύματος τροφοδοσίας C<sub>EtOH</sub>=0, 2 και 4M.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο της αιθανόλης όσο και του νερού που υπολογίζεται από τα διαγράμματα Arrhenius (Σχήματα 9.9-9.10) κυμαίνεται σε παραπλήσιες τιμές και για τα δύο στοιχεία.

Οι χαμηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης τόσο της αιθανόλης όσο και του νερού αποδεικνύουν ότι η διαπερατότητα διαμέσω της μεμβράνης Nafion είναι ένα φυσικό φαινόμενο. Οι παραπλήσιες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης επιπλέον, δείχνουν ότι τόσο το νερό όσο και η αιθανόλη διαχέονται κατά κύριο λόγο στην υγρή φάση του νερού που περιέχεται στη μεμβράνη. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα του Freger και των συνεργατών του [18]. Η ισχυρή εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης από τη θερμοκρασία μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση του φαινομένου της ρόφησης των μορίων του νερού και της αιθανόλης πάνω στη μεμβράνη.



**Σχήμα 9.10:** Διαγράμματα Arrhenius για την αιθανόλη. Ρυθμός τροφοδοσίας στην άνοδο: 0.2ml/min, Ενεργός επιφάνεια ηλεκτροδίων: 4cm<sup>2</sup>. Συγκέντρωση διαλύματος τροφοδοσίας C<sub>EtOH</sub>=4, 8 και 10M

Το γεγονός ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για την αιθανόλη είναι λίγο μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή του νερού μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη συμπεριφορά της μεμβράνης Nafion παρουσία διαλυμάτων αιθανόλης. Οι θεϊκές ομάδες παρουσιάζουν ισχυρότερη αλληλεπίδραση με τα μόρια του νερού σε σχέση με τα μόρια της αιθανόλης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η μεμβράνη να διατηρεί μερικά τμήματα της στα οποία είναι δυνατή η πρόσβαση των μορίων του νερού αλλά όχι και η πρόσβαση

των μορίων της αιθανόλης. Σ' αυτήν την περίπτωση και το νερό και η αιθανόλη παραμένουν στην υγρή φάση και η αντίσταση που συναντά η αιθανόλη στην κίνησή της μέσα από τη μεμβράνη είναι μεγαλύτερη.

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για την αιθανόλη και το νερό στις διάφορες συγκεντρώσεις και ροές ηλίου στην κάθοδο παρουσιάζονται στους πίνακες 9.1 και 9.2. Εστιάζοντας στην ενέργεια ενεργοποίησης του νερού θα μπορούσε κανείς να παρατηρήσει ότι είναι απόλυτα συγκρίσιμη με την ενέργεια αγωγής των πρωτονίων στο εσωτερικό της μεμβράνης. Στη βιβλιογραφία [19] αναφέρεται ότι η τελευταία έχει μια τιμή περίπου ίση με 10 kcal/mol παρόμοια δηλαδή με τη μέση τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της διαπερατότητας του νερού. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι ο μηχανισμός με τον οποίο μεταφέρονται τα μόρια του νερού μέσα από τη μεμβράνη είναι της ίδιας φύσης με το μηχανισμό με τον οποίο τα πρωτόνια κινούνται στο εσωτερικό της.

**Πίνακας 9.1:** Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για το νερό (kJ/mol)

$F_{H_2}/C_{EtOH}$	0M	1M	2M	4M	8M	10M	12M
80ml/min	9.89	8.162	17.658	15.514	14.572	15.755	15.22
160ml/min	13.88	10.359	18.86	15.053	17.357	10.543	13.642
320ml/min	17.65	13.485	21.491	14.983	12.376	9.198	13.848
640ml/min	16.929	15.905	22.136	15.247	10.922	8.89	12.98
1080ml/min	14.471	4.419	20.75	11.838	8.709	8.465	11.24
1500ml/min	16.357	9.461	19.775	11.321	12.236	11.048	9.154

**Πίνακας 9. 2** Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για την αιθανόλη (kJ/mol)

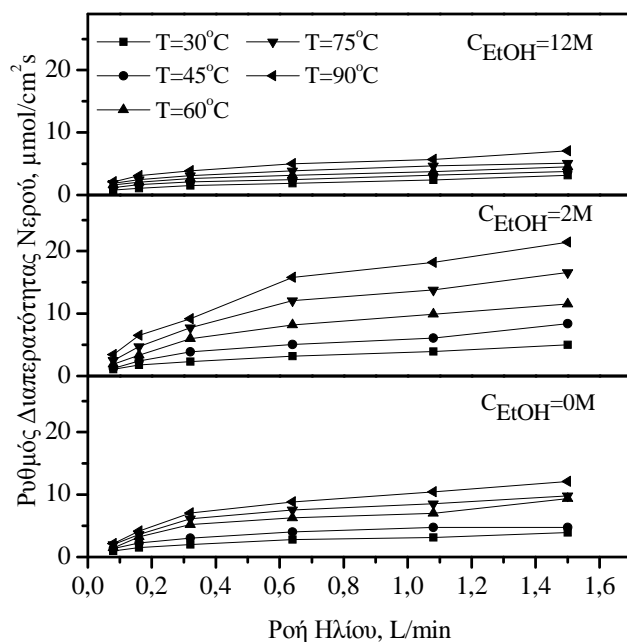
$F_{H_2}/C_{EtOH}$	0M	1M	2M	4M	8M	10M	12M
80ml/min	-	14.376	17.814	16.806	13.8657	10.756	9.67
160ml/min	-	13.927	23.267	17,057	10.964	7.887	10.032
320ml/min	-	18.247	20.326	15.241	9.945	7.819	10.966
640ml/min	-	8.787	22.59	16.398	7.949226	6.95	12.857
1080ml/min	-	10.9238	20.171	15.898	6.643	6.75	12.0369
1500ml/min	-	19.143	20.437	16.413	8.1	5.56	10.9961

Όπως θα αποδειχθεί στη συνέχεια υπάρχει ένα μέγιστο της διαπερατότητας του νερού και της αιθανόλης συναρτήσει της συγκέντρωσης το οποίο επίσης μπορεί κανείς να το παρατηρήσει στα Σχήματα 9.5 και 9.6. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του νερού, για ροή ηλίου ίση με 160 ml/min, θερμοκρασία ίση με 60°C και για

συγκέντρωση αιθανόλης 2 mol/L ο ρυθμός διαπερατότητας είναι ίσος με 2,75  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$  ενώ στις ίδιες συνθήκες για συγκέντρωση όμως αιθανόλης 8 και 12M οι αντίστοιχες τιμές διαπερατότητας είναι 3.45 και 1.905 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$ .

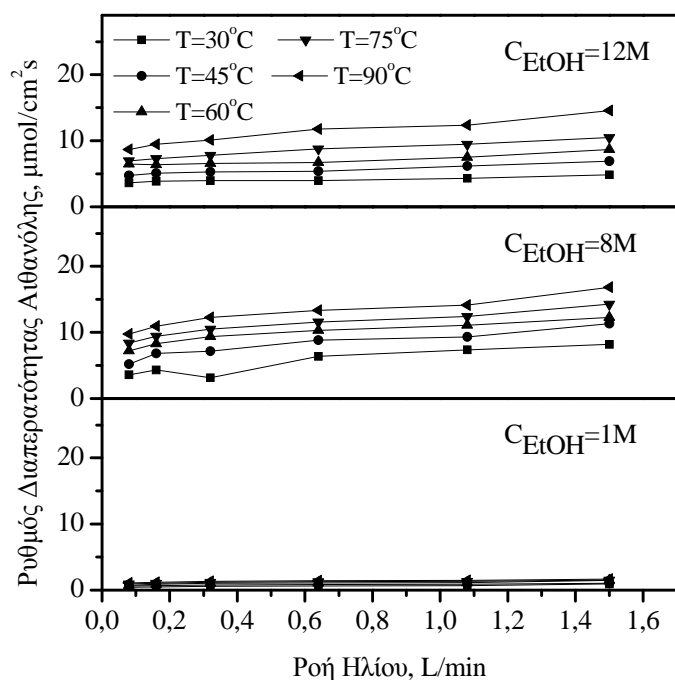
#### 9.4.1.2 Επίδραση της ροής του ηλίου

Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της διαφοράς συγκέντρωσης ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο της κυψελίδας στο ρυθμό διαπερατότητας, το ήλιο τροφοδοτήθηκε στην κάθοδο της κυψελίδας σε διαφορετικές ροές (80-1500ml/min). Τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων μετρήσεων παρουσιάζονται στα Σχήματα 9.11 και 9.12. Είναι φανερό ότι τόσο ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης όσο και του νερού αυξάνεται καθώς αυξάνεται η ροή του ηλίου στην κάθοδο.



**Σχήμα 9.11:** Επίδραση της ροής του ηλίου στο ρυθμό διαπερατότητας του νερού. Ρυθμός παροχής υδατικού διαλύματος: 0.2 ml/min, Ενεργός επιφάνεια ηλεκτροδίων: 4cm<sup>2</sup>.

Στις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις δεν υπάρχει ούτε διαφορά πίεσης ούτε διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Κατά συνέπεια, η διαπερατότητα του νερού και της αιθανόλης αποτελεί φυσικό φαινόμενο και πραγματοποιείται εξαιτίας του φαινομένου της διάχυσης. Η διάχυση είναι το αποτέλεσμα της διαφοράς συγκέντρωσης που υπάρχει μεταξύ της ανόδου και της καθόδου της κυψελίδας.



**Σχήμα 9.12:** Επίδραση της ροής του ηλίου στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης. Ρυθμός παροχής υδατικού διαλύματος: 0.2 ml/min, Ενεργός επιφάνεια ηλεκτροδίων: 4cm<sup>2</sup>.

Στην είσοδο της τροφοδοσίας της κυψελίδας η συνολική ροή του μίγματος αιθανόλης /νερού είναι η μέγιστη και μειώνεται κατά μήκος της μεμβράνης [19]. Για σταθερή θερμοκρασία η αύξηση της ογκομετρικής παροχής του ηλίου έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής παροχής του νερού και της αιθανόλης κατά μήκος της μεμβράνης εξαιτίας της διαφοράς συγκέντρωσης που αναπτύσσεται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου στην κυψελίδα.

Ο συνεχώς αυξανόμενος ρυθμός διαπερατότητας του νερού αλλά και της αιθανόλης μπορεί να αποδοθεί στη μειωμένη ενεργότητα τους στην πλευρά της καθόδου. Τόσο η ενεργότητα του νερού όσο και της αιθανόλης μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση [17]:

$$a_i = \frac{V_i}{V_i + V_{He}} \frac{P}{P^*(T)} \quad [9.1]$$

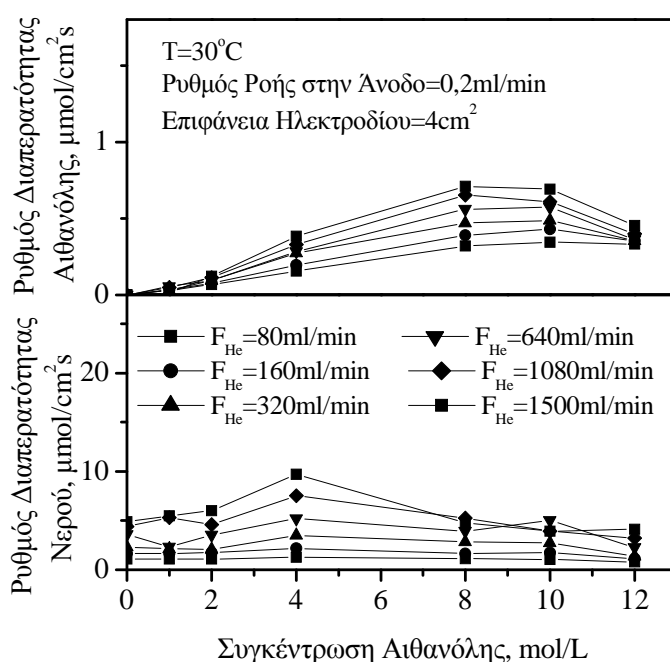
όπου με  $V_i$  και  $V_{He}$  συμβολίζονται η ογκομετρική παροχή του νερού (ή της αιθανόλης) και του ηλίου αντίστοιχα, με  $P$  η πίεση λειτουργίας της κυψελίδας και με  $P^*(T)$  η πίεση κορεσμού του νερού (ή της αιθανόλης) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Όσο αυξάνεται η ροή του ηλίου τόσο αυξάνεται ο παρανομαστής στην εξίσωση [9.1] και κατά συνέπεια, μειώνεται η ενεργότητα του θεωρούμενου στοιχείου (νερό ή αιθανόλη). Για πολύ μεγάλες ροές ηλίου όπου η τιμή του  $V_{He}$  είναι πολύ μεγάλη, ο

παρανομαστής τείνει στο άπειρο και συνεπώς, η ενεργότητα τείνει στο μηδέν στην πλευρά της καθόδου. Σε αυτές τις συνθήκες τόσο η αιθανόλη όσο και το νερό παραμένουν, ως προς το ρυθμό διαπερατότητάς τους, ανεπηρέαστα από την ροή του ηλίου. Αυτό αποδεικνύεται και από τα Σχήματα 9.11 και 9.12 όπου είναι προφανές ότι για μεγάλες τιμές ροής του ηλίου στην κάθοδο οι ρυθμοί διαπερατότητας τείνουν σε μια μέγιστη τιμή. Στην περίπτωση της αιθανόλης παρατηρείται ότι ο ρυθμός διαπερατότητας είναι μια τάξη μικρότερος από το ρυθμό διαπερατότητας του νερού. Η εξήγηση γι' αυτό βρίσκεται στην ιδιότητα της μεμβράνης Nafion. Όπως ήδη αναφέρθηκε όταν το Nafion εκτεθεί σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης διογκώνεται και οι σουλφονικές ομάδες του διατηρούν ένα μέρος στο οποίο το νερό έχει πρόσβαση αλλά όχι και η αιθανόλη. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ισχυρότερη αλληλεπίδραση των σουλφονικών ομάδων με το νερό σε σχέση με την αντίστοιχη αλληλεπίδρασή τους με την αιθανόλη [20]. Επιπλέον, το μεγαλύτερο μέγεθος των μορίων της αιθανόλης, συγκριτικά με το μέγεθος των μορίων του νερού, συμβάλλει σημαντικά στο μικρό ρυθμό διαπερατότητας της.

#### 9.4.1.3 Επίδραση της συγκέντρωσης

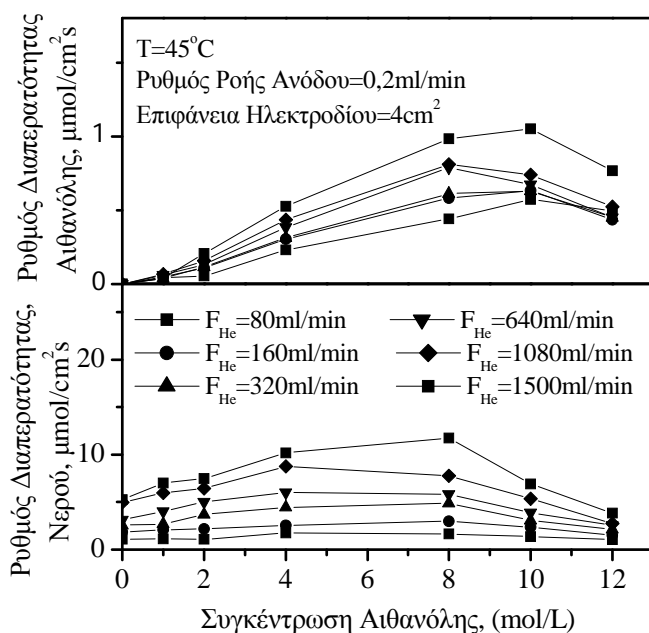
Η επίδραση της συγκέντρωσης του μίγματος τροφοδοσίας σε αιθανόλη, στο ρυθμό διαπερατότητας παρουσιάζεται στα Σχήματα 9.13-9.16. Ο ρυθμός τροφοδοσίας της ανόδου ήταν 0.2ml/min και η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων 4cm<sup>2</sup>.



**Σχήμα 9.13:** Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού για διαφορετικές ροές. T<sub>cell</sub>=30°C.

Στα συγκεκριμένα σχήματα είναι φανερό ότι ο ρυθμός διαπερατότητας τόσο της αιθανόλης όσο και του νερού παρουσιάζει ένα μέγιστο συναρτήσει της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος τροφοδοσίας. Χαρακτηριστικά, για την περίπτωση της αιθανόλης υπάρχει ένα μέγιστο που παρατηρείται για συγκέντρωση του διαλύματος τροφοδοσίας ίση με 8 mol/L ενώ για το νερό το αντίστοιχο μέγιστο παρατηρείται για συγκέντρωση τροφοδοσίας ίση με 2 mol/L.

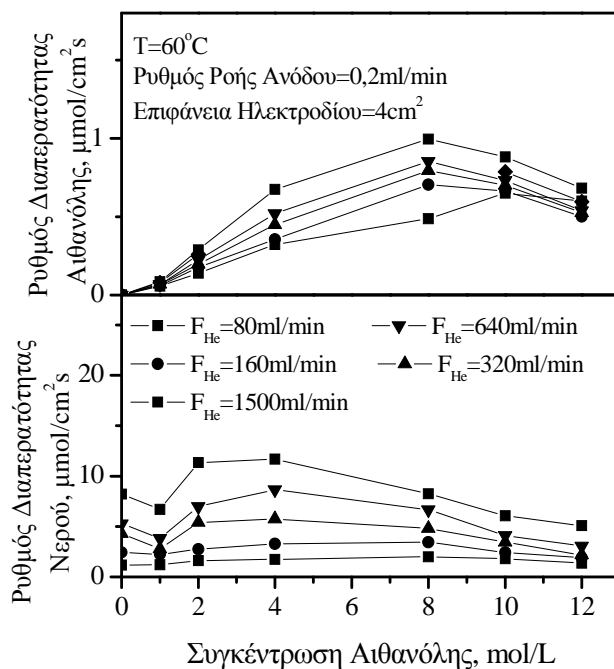
Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι η διόγκωση που υφίσταται μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος στο οποίο αυτή εμβαπτίζεται και επιδρά σημαντικά στην διαπερατότητα διάχυσης που παρουσιάζει η μεμβράνη [13]. Όταν διάφορα συστατικά έρθουν σε επαφή με τη μεμβράνη παρατηρείται ένα ισχυρό φαινόμενο σύζευξης ανάμεσα στα φαινόμενα διάχυσης και διαλυτότητας.



**Σχήμα 9.14:** Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού για διαφορετικές ροές.  $T_{cell}=45^{\circ}C$ .

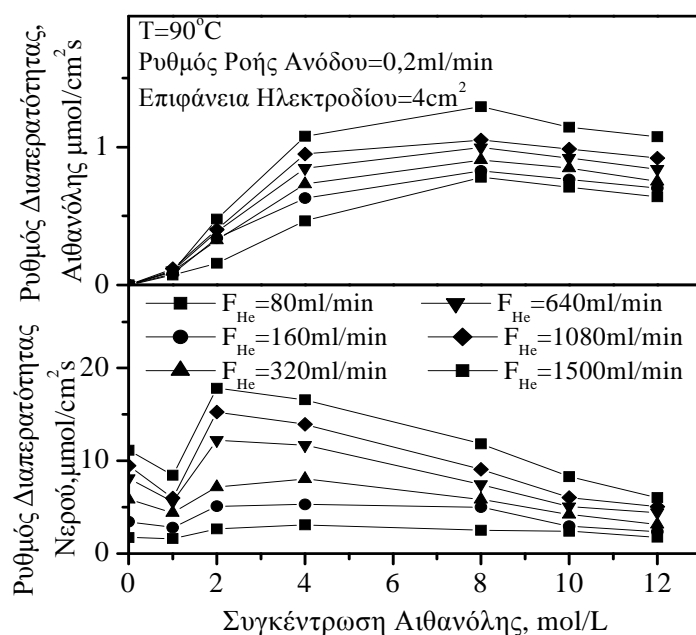
Για τις συνθήκες του συγκεκριμένου πειράματος, όταν το διφασικό μίγμα αιθανόλης/νερού έρθει σε επαφή με τη μεμβράνη Nafion, η σύζευξη της διαλυτότητας της διόγκωσης και της ροής ανάμεσα σ' αυτά τα δυο στοιχεία συνήθως εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση της αιθανόλης στο διάλυμα τροφοδοσίας. Το μέγιστο που παρουσιάζεται στην περίπτωση της αιθανόλης μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τη διαλυτότητα της και τη διογκωμένη κατάσταση της μεμβράνης Nafion.





**Σχήμα 9.15:** Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού για διαφορετικές ροές.  $T_{\text{cell}}=60^{\circ}\text{C}$ .

Ο Elliot και οι συνεργάτες του [21] άλλωστε, έχουν ήδη αποδείξει ότι σε μακροσκοπικό επίπεδο, η διόγκωση της μεμβράνης πραγματοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό παρουσία της αιθανόλης. Η συγκεκριμένη ομάδα εντοπίζει το μέγιστο στο 75% κ.ο αιθανόλης. Επιπλέον, ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι το γεγονός πως ο συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης είναι διαφορετικός για διαλύματα αιθανόλης με διαφορετικές συγκεντρώσεις.

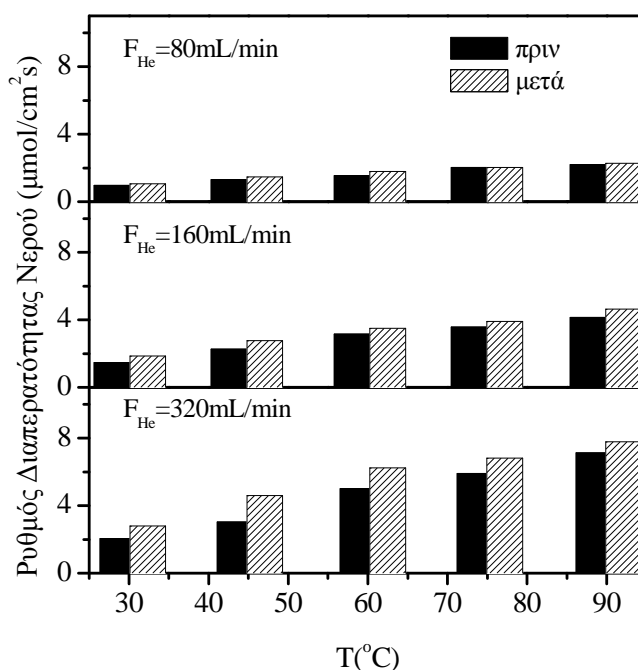


**Σχήμα 9.16:** Επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος αιθανόλης στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού για διαφορετικές ροές.  $T_{\text{cell}}=90^{\circ}\text{C}$ .

Στην περίπτωση του νερού είναι φανερό ότι παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με την αιθανόλη. Γενικά, η διαπερατότητα είναι άμεσα εξαρτημένη από τη διαλυτότητα και τη διαχυτότητα. Ειδικά για το νερό ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης ακολουθεί μια μονοτονική αύξηση συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος τροφοδοσίας [18, 22].

#### 9.4.1.4 Διόγκωση της μεμβράνης Nafion

Προκειμένου να ελεγχθεί αν η διόγκωση της μεμβράνης είναι αντιστρεπτή πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις του καθαρού νερού δυο φορές. Την πρώτη φορά στη μεμβράνη δεν είχε τροφοδοτηθεί καθόλου διάλυμα αιθανόλης ενώ τη δεύτερη φορά οι μετρήσεις με τροφοδοσία καθαρού νερού πραγματοποιήθηκαν μετά από το τέλος των μετρήσεων με τα διάφορα υδατικά διαλύματα αιθανόλης στις διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας. Η δεύτερη μέτρηση πραγματοποιήθηκε αφού πρώτα τροφοδοτήθηκε στη μεμβράνη καθαρό νερό προκειμένου να απομακρυνθούν σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βαθμό τα υπολείμματα αιθανόλης που έχουν προσροφηθεί στη μεμβράνη. Η σύγκριση του ρυθμού διαπερατότητας του νερού που μετρήθηκε στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.17.



**Σχήμα 9.17:** Σύγκριση του ρυθμού διαπερατότητας του νερού πριν και μετά τις πειραματικές μετρήσεις.

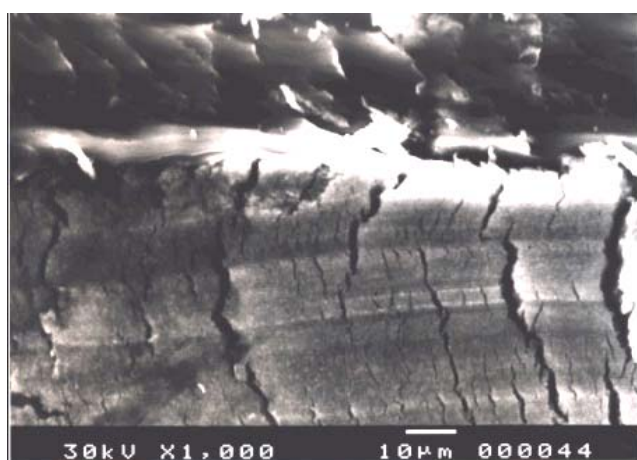
Είναι προφανές από το σχήμα ότι υπάρχει μια μικρή διαφορά ανάμεσα στις δυο μετρήσεις, η οποία ενισχύεται στις μεγάλες ροές ηλίου. Αυτή η διαφορά μπορεί να

αποδοθεί στη μερική απώλεια της δομικής μνήμης που παρουσιάζει η μεμβράνη Nafion και η οποία σχετίζεται με τις δομικές αλλαγές που παρατηρούνται στο πλέγμα του φθοροάνθρακα και αποδίδονται στην αλληλεπίδραση της μεμβράνης με τα μόρια της αιθανόλης [20, 23].

Είναι γνωστό ότι η μεμβράνη Nafion έχει την ικανότητα να προσροφά το νερό και άλλα διαλυτά οργανικά στοιχεία όπως την αιθανόλη και το αποτέλεσμα της προσρόφησης είναι η διόγκωση της μεμβράνης.

Ο Gebel και οι συνεργάτες του [24] μελέτησαν τη συμπεριφορά ξηρών μεμβρανών Nafion, που είχαν υποστεί ξήρανση στους 110° C, κατά τη βύθιση τους σε οργανικά διαλύματα. Στη συγκεκριμένη εργασία αποδुकνείται ότι η διόγκωση της μεμβράνης κατά τη βύθιση της σε διαλύματα αλκοολών υφίσταται μεγαλύτερη διόγκωση απ' ότι στην περίπτωση που βυθίζεται σε νερό.

Η παρουσία της αιθανόλης στα υδατικά διαλύματα τροφοδοσίας, σε μεγάλες συγκεντρώσεις, παρά το γεγονός ότι προκαλεί τη σχεδόν αντιστρεπτή διόγκωση της μεμβράνης προκαλεί επίσης τη σταδιακή υποβάθμιση του ηλεκτροδίου και την τελική του αποκόλληση από τη μεμβράνη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διόγκωση της μεμβράνης δεν είναι ομογενής. Ο κορμός του τετραφθοροάνθρακα όσο και τα ιοντικά συμπλέγματα που αποτελούν τη δομή του Nafion αλληλεπιδρούν το ίδιο με την αιθανόλη [12]. Στη συγκεκριμένη περίπτωση όμως που η μεμβράνη προσροφά εκτός από την αιθανόλη και το νερό η προσρόφηση είναι ισχυρότερη στα ιοντικά συμπλέγματα σε σχέση με τον κορμό του τετραφθοροάνθρακα και την ίδια στιγμή η διόγκωση της μεμβράνης δεν είναι ομογενής με αποτέλεσμα η επιφάνεια της μεμβράνης να μην παραμένει επίπεδη (Σχήμα 9.18).



**Σχήμα 9.18:** Εικόνα SEM διεπιφάνειας μεμβράνης-ηλεκτροδίου μετά το πέρας των πειραματικών μετρήσεων.

Η εκτεταμένη έκθεση της μεμβράνης στα υδατικά μίγματα αιθανόλης έχει σαν αποτέλεσμα την αποκόλληση του ηλεκτροδίου από τη μεμβράνη, φαινόμενο που παρατηρήθηκε σε πιο έντονο βαθμό μετά την τροφοδοσία της κυψελίδας με διαλύματα με μεγάλη πυκνότητα σε αιθανόλη. Είναι χαρακτηριστικό ότι η μεγαλύτερη υποβάθμιση του ηλεκτροδίου παρατηρείται στα άκρα της διάταξης μεμβράνης – ηλεκτροδίων γεγονός που αποδुकνείται και από την παρατήρηση της διάταξης σε απλό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.19.



**Σχήμα 9.19:** Παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της διάταξης μεμβράνης–ηλεκτροδίων.

#### 9.4.2 Προσδιορισμός του πορώδους της μεμβράνης

Το πορώδες της υγρής μεμβράνης ( $\varepsilon$ ) υπολογίστηκε σε θερμοκρασία δωματίου ζυγίζοντας τις μεμβράνες που υπέστησαν ξήρανση σε συνθήκες υπό κενό και τις μεμβράνες που βρίσκονταν σε ισορροπία με υδατικά διαλύματα αιθανόλης και χρησιμοποιώντας την ακόλουθη σχέση [20]:

$$\varepsilon = \frac{\text{όγκος εκροφούμενου υγρού}}{\text{συνολικός όγκος}} = \frac{(W_{wet} - W_{dry})\rho_{dry}}{(W_{wet} - W_{dry})\rho_{dry} + W_{dry}\rho_{sol}} \quad [9.2]$$

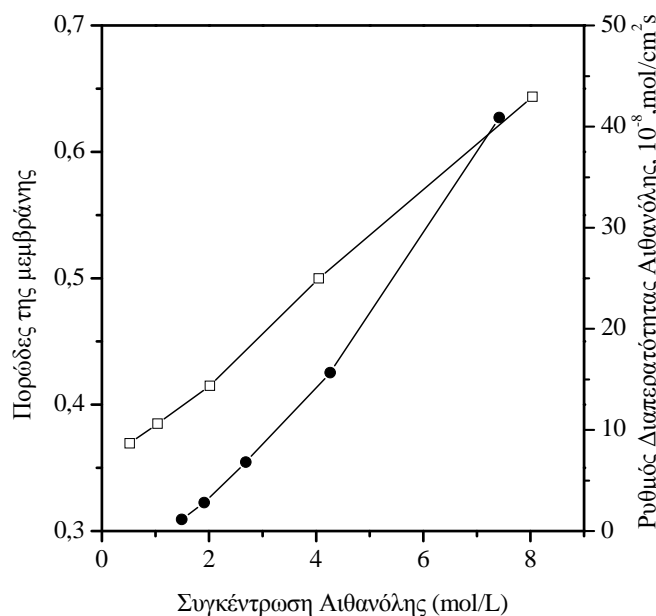
όπου  $\rho_{dry}$  είναι η πυκνότητα της ξηρής μεμβράνης (2,075 g/cm<sup>3</sup> για μεμβράνη Nafion πρωτονιακής μορφής),

$\rho_{sol}$  είναι η πυκνότητα του υγρού διαλύματος

$W_{wet}$  το βάρος της εμβαπτισμένης μεμβράνης στο υγρό διάλυμα και

$W_{dry}$  το βάρος της ξηρής μεμβράνης.

Στο Σχήμα 9.20 παρουσιάζεται η επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων των υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης που τροφοδοτούν την κυψελίδα στο πορώδες της μεμβράνης Nafion και στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης.



**Σχήμα 9.20:** Το πορώδες της μεμβράνης σε θερμοκρασία δωματίου και ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης στους 75°C συναρτήσκει διαφορετικών συγκεντρώσεων αιθανόλης.

Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 9.20 η διόγκωση της μεμβράνης Nafion αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος της αιθανόλης. Έχει ήδη αναφερθεί ότι η διόγκωση της μεμβράνης γίνεται μικροσκοπικά και μακροσκοπικά. Η μικροσκοπική διόγκωση σχετίζεται με το νερό που προσροφάται από τα ιοντικά πλέγματα. Η μακροσκοπική διόγκωση από την άλλη, έχει να κάνει με την αιθανόλη που διαπερνά το πλέγμα του φθοροάνθρακα στη μεμβράνη, το οποίο πλαστικοποιεί [25].

Η πλαστικοποίηση αυξάνει την πυκνότητα και τον αριθμό των δημιουργούμενων συμπλεγμάτων στη μεμβράνη οδηγώντας στη μακροσκοπική διόγκωσή της. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί θεωρώντας επίσης τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στο πολυμερές. Σύμφωνα με τους Hsu και Gierke [26] η μεμβράνη Nafion περιγράφεται σαν μια σειρά συμπλεγμάτων που αλληλοσυνδέονται με φυσικούς πόρους.

Σε κάθε πλέγμα τα δεδομένα φορτία της μεμβράνης πρέπει να δημιουργούν ένα ηλεκτροστατικό πεδίο το οποίο εκτείνεται στο εσωτερικό κέντρο κάθε σφαίρας. Μέσα σε αυτό το πεδίο το μέγεθος της ιοντικής ατμόσφαιρας μπορεί να περιγράψει το μήκος του Debye το οποίο ορίζεται από τη σχέση:

$$\lambda = \left[ \frac{\epsilon RT}{2F^2 \bar{c}} \right]^{1/2} \quad [9.3]$$

όπου  $\varepsilon$  είναι η σχετική διαπερατότητα του νερού,

$F$  είναι η σταθερά του Faraday και

$\bar{c}$  είναι η ιοντική συγκέντρωση του συμπλέγματος.

Η αιθανόλη είναι λιγότερο πολική από το νερό. Όταν η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος της αιθανόλης αυξάνεται, η ιοντική συγκέντρωση του πλέγματος μικραίνει και συνεπώς το μέγεθος της ιοντικής ατμόσφαιρας αυξάνεται. Κατά συνέπεια, είναι αρκετά ακριβής η υπόθεση ότι το μέγεθος του συμπλόκου αυξάνεται. Με άλλα λόγια, το πορώδες της μεμβράνης αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος στην τροφοδοσία της κυψελίδας.

Στο Σχήμα 9.20 επίσης απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος τροφοδοσίας, για τους 75°C. Προφανώς, ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος. Για τις καθαρές μεμβράνες Nafion η διαπερατότητα της αιθανόλης και του νερού είναι αποτέλεσμα της διαφοράς της συγκέντρωσης και της πίεσης που δημιουργείται στις δυο πλευρές της μεμβράνης. Θεωρώντας ότι το μόριο της αιθανόλης είναι παρόμοιο με το μόριο της μεθανόλης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της διαπερατότητας της αιθανόλης, το μοντέλο διαπερατότητας της μεθανόλης που δίνεται από την εξίσωση 9.4 [25]:

$$j = \frac{C_1}{\left(\frac{l}{D} + \frac{1}{k}\right) + \frac{K}{kD} \Delta P} \quad [9.4]$$

όπου  $j$  είναι η διαπερατότητα της αιθανόλης

$L$  είναι το πάχος της μεμβράνης

$D$  η αποτελεσματική διαχυτότητα,

$K$  είναι μια σταθερά που σχετίζεται με την αποτελεσματική υδραυλική διαπερατότητα,

$k$  είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας στην κάθοδο και

$C_1$  η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος της αιθανόλης.

Από την εξίσωση [9.4] είναι προφανές ότι αύξηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο διάλυμα τροφοδοσίας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού

διαπερατότητας της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη. Από την ίδια εξίσωση προκύπτει ότι η σχέση του ρυθμού διαπερατότητας με τη συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος είναι γραμμική. Παρόλα αυτά στο Σχήμα 9.20 υπάρχει απόκλιση από αυτή τη γραμμική συμπεριφορά, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στους ακόλουθους δύο λόγους:

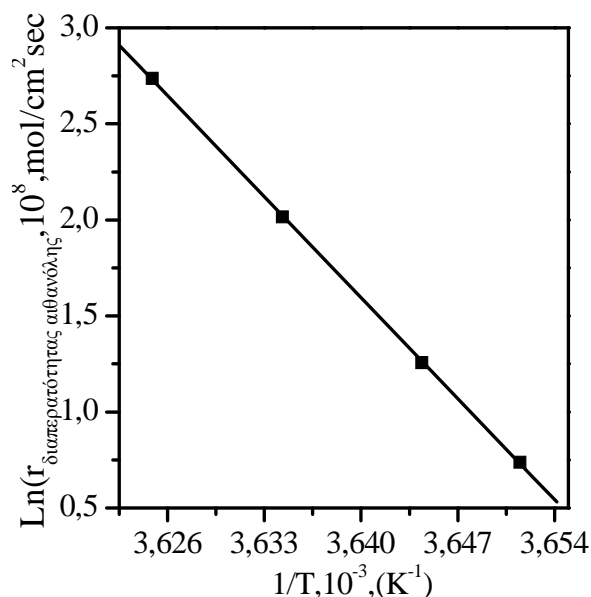
- 1) Η διαφορά πίεσης,  $\Delta P$ , στις δυο πλευρές της μεμβράνης δεν μπορεί να ελεγχθεί και να διατηρηθεί σταθερή και
- 2) Υπάρχει σύζευξη μεταξύ των μορίων της αιθανόλης και του νερού που επηρεάζει την ανεξάρτητη μεταφορά τόσο των μορίων του νερού όσο και των μορίων της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion.

Στο Σχήμα 9.21 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης από τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας. Στην άνοδο τροφοδοτήθηκε υδατικό διάλυμα αιθανόλης συγκεντρώσεως 1M με ρυθμό 1 mL/min. Η πίεση του αζώτου ήταν 2 atm και ο ρυθμός τροφοδοσίας του ίσος με 290 mL/min.

Από το Σχήμα 9.21 φαίνεται ότι ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας, επιβεβαιώνοντας και τα αποτελέσματα της προηγούμενης παραγράφου. Καθώς η θερμοκρασία της κυψελίδας αυξάνεται, ο πολυμερικός κορμός της μεμβράνης διογκώνεται. Η διόγκωση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι μαλακώνουν οι φθορικές αλυσίδες οδηγώντας σε μεγαλύτερη διαπερατότητα της αιθανόλης και του νερού μέσα από τη μεμβράνη. Από την άλλη μεριά, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει και τη θερμοδυναμική κίνηση των μορίων της αιθανόλης στο εσωτερικό της μεμβράνης Nafion και οδηγεί σε υψηλότερους ρυθμούς διαπερατότητας της αιθανόλης. Η συγκέντρωση του διαλύματος στην τροφοδοσία περιορίζει το ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης.

Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει την κινητική της αντίδρασης οξειδωσης της αιθανόλης επιδρώντας ευνοϊκά στην απόδοση της κυψελίδας τύπου DEFC. Παράλληλα όμως ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion επιδρά αρνητικά στην απόδοση του DEFC μειώνοντας έτσι την θετική επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση.





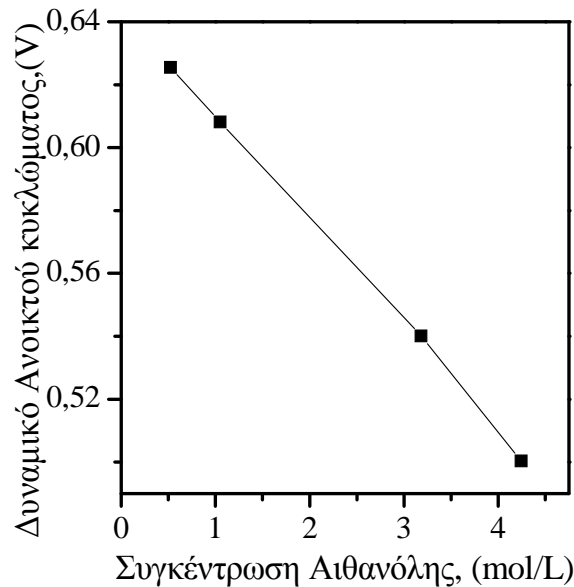
**Σχήμα 9.21:** Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion-115.

Το δυναμικό που αναπτύσσεται στις κυψελίδες καυσίμου αυτού του είδους μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση του Nernst:

$$U_{cell} = U_{cell}^o + \frac{RT}{12F} \left\{ \left( \frac{a_{C_2H_5OH,a} a_{H_2O,c}^3}{a_{H_2O,c}^6} \right) x \left( \frac{P_{CO_2,a}}{P^\theta} \right)^{-2} \left( \frac{P_{O_2,c}}{P^\theta} \right)^3 \right\} \quad [9.5]$$

όπου οι δείκτες *a* και *c* αναφέρονται στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Από την εξίσωση είναι εμφανές ότι για δεδομένες συνθήκες λειτουργίας το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (*Open Circuit Voltage, OCV*) αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση της αιθανόλης στο διάλυμα τροφοδοσίας.

Είναι εμφανές από το Σχήμα 9.22 ότι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος σε μια απλή κυψελίδα καυσίμου μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα και οι θεωρούμενες τιμές του δυναμικού είναι πολύ μικρότερες από την αντίστοιχη θεωρητική τιμή που είναι 1.145 V. Τα αποτελέσματα στο συγκεκριμένο σχήμα πραγματοποιήθηκαν στις ακόλουθες συνθήκες: Θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας  $T_{cell}=75^\circ\text{C}$ , στην άνοδο χρησιμοποιήθηκε καταλύτης PtRu/C (20Pt~10Ru %κ.β), με φορτίο  $2 \text{ mg(Pt+Ru)/cm}^2$  και τροφοδοτήθηκε με διάλυμα αιθανόλης συγκεντρώσεως  $C_{EtOH}=1 \text{ mol/L}$ , και με ροή  $=1 \text{ mL/min}$ , Ο καθοδικός καταλύτης ήταν ο Pt/C (20% κ.β), με φορτίο  $1 \text{ mg Pt/cm}^2$ . Η πίεση του οξυγόνου που τροφοδοτούταν στην κάθοδο ήταν  $P_{O_2}=2 \text{ atm}$  και ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη Nafion -115.



**Σχήμα 9.22:** Επίδραση των συγκεντρώσεων αιθανόλης στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του DEFC.

Η μεγάλη αυτή απόκλιση των πειραματικών τιμών από τις αντίστοιχες θεωρητικές μπορεί να αποδοθεί τόσο στην χαμηλή καταλυτική ενεργότητα της ανόδου όσο και στη διαπερατότητα της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη. Για τις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις η επίδραση της καταλυτικής ενεργότητας θεωρείται σταθερή αφού σε όλες τις μετρήσεις, για τον προσδιορισμό της επίδρασης της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, χρησιμοποιείται το ίδιο MEA.

Από άλλη οπτική γωνία, το συνολικό δυναμικό που αναπτύσσεται στην κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης μπορεί να εκφραστεί από τη σχέση:

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{cell}} - \eta_{\alpha} - \eta_{\text{c}} - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{xover}} \quad [9.6]$$

όπου  $E_{\text{cell}}$  είναι η διαφορά των δυναμικών ανάμεσα στα ημιστοιχεία της ανόδου και της καθόδου,

$\eta_{\alpha}$  είναι η υπέρταση της ανόδου

$\eta_{\text{c}}$  είναι η υπέρταση της καθόδου

$\eta_{\text{ohmic}}$  είναι η ωμική υπέρταση που οφείλεται στην πτώση του δυναμικού εξαιτίας των ωμικών αντιστάσεων που αναπτύσσονται στην κυψελίδα και

$\eta_{\text{xover}}$  είναι η υπέρταση που αναπτύσσεται εξαιτίας της διαπερατότητας της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη.

Στη συγκεκριμένη εξίσωση δεν λαμβάνονται υπόψη τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων τα οποία θα δημιουργούσαν μια επιπρόσθετη υπέρταση μεταφοράς μάζας η οποία σχετίζεται άμεσα με τους περιορισμούς της διάχυσης στο εσωτερικό του πορώδους ηλεκτροδίου.

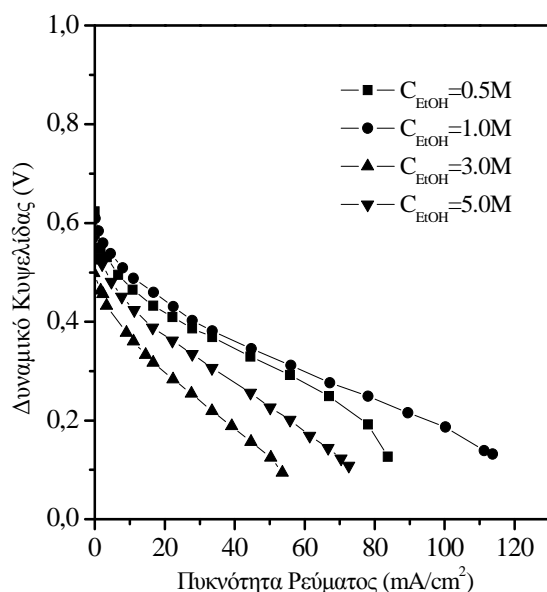
Στην περίπτωση που στην κυψελίδα δεν εφαρμόζεται ηλεκτρικό ρεύμα η ωμική υπέρταση όπως και η υπέρταση της ανόδου και της καθόδου δεν υφίστανται και η εξίσωση (9.6) απλοποιείται δίνοντας μια έκφραση για το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος:

$$(V_{\text{cell}})_{I=0} = \text{OCV} = E_{\text{cell}} - \eta_{\text{xover}} \quad [9.7]$$

Από την εξίσωση [9.7] προκύπτει το συμπέρασμα ότι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος σχετίζεται άμεσα με το ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης. Όπως αποδείχθηκε ήδη, όταν η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος της αιθανόλης που εφαρμόζεται στην άνοδο αυξάνεται, αυξάνεται επίσης και ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion.

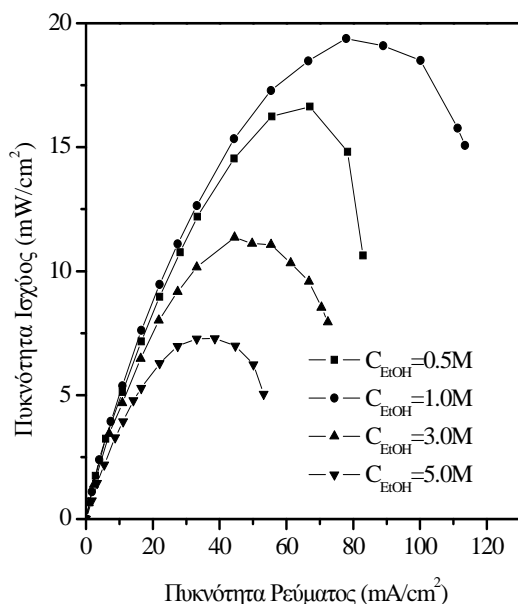
Το γεγονός αυτό έχει αρνητική επίδραση στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας μειώνοντας την τιμή του OCV από 0.62 σε 0.497 V όταν η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται από 0.5 στα 4 mol/L όπως προκύπτει από το Σχήμα 9.23. Η θερμοκρασία λειτουργίας στις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις ήταν 75°C. Ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο PtRu/C (20Pt~10Ru % κ.β), με μεταλλικό φορτίο 2 mg (Pt+Ru)/cm<sup>2</sup> και ως καθοδικός ο Pt/C (20% κ.β) με φορτίο 1 mg Pt/cm<sup>2</sup>. Η άνοδος τροφοδοτήθηκε με διάλυμα αιθανόλης συγκεντρώσεως 1 M με ρυθμό 1 mL/min ενώ η κάθοδος τροφοδοτήθηκε με οξυγόνο σε πίεση 2atm. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη Nafion -115.

Κατά συνέπεια, όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση της αιθανόλης τόσο πιο ευνοϊκή είναι η κατάσταση για το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Αυτό φυσικά δεν σημαίνει πως από πρακτική άποψη μπορούν να αγνοηθούν οι συμπληρωματικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της κυψελίδας άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη, όπως η υπέρταση συγκέντρωσης.



**Σχήμα 9.23:** Επίδραση της συγκέντρωσης του υγρού διαλύματος αιθανόλης στις καμπύλες ρεύματος δυναμικού της απλής κυψελίδας DEFC.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο Σχήμα 9.23 εμφανίζεται μια απότομη πτώση του δυναμικού στην περιοχή της ωμικής υπέρτασης. Σ' αυτό συνεισφέρει η καταστροφή της δομής του ηλεκτροδίου εξαιτίας της υποβάθμισης του καταλυτικού στρώματος η οποία, προέρχεται κυρίως από τη διόγκωση της μεμβράνης Nafion-115.



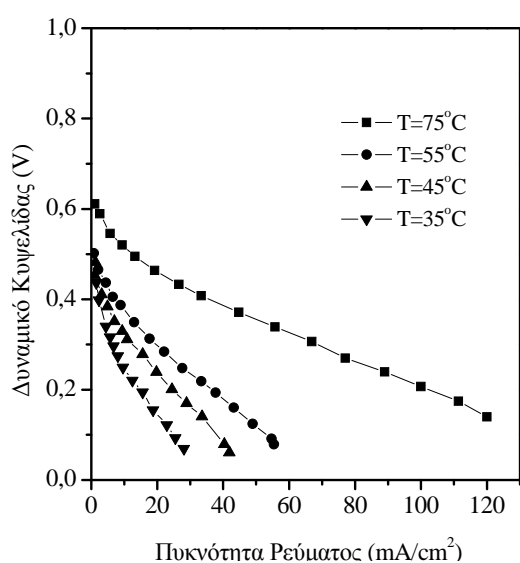
**Σχήμα 9.24:** Επίδραση της συγκέντρωσης του υγρού διαλύματος αιθανόλης στις καμπύλες ρεύματος-πυκνότητας ισχύος της απλής κυψελίδας DEFC.

Η εσωτερική αντίσταση στην κυψελίδα αυξάνεται επίσης με την υποβάθμιση του ηλεκτροδίου και οδηγεί στη γρήγορη πτώση του δυναμικού στην περιοχή της ωμικής υπέρτασης. Επίσης, από το ίδιο σχήμα φαίνεται ότι όταν η συγκέντρωση της αιθανόλης

είναι 0.5 mol/L κυριαρχούν φαινόμενα μεταφοράς μάζας σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος. Κατά συνέπεια, προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της κυψελίδας άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση και η ρύθμιση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στην τροφοδοσία σε συνάρτηση με την πυκνότητα του ρεύματος.

Συνοψίζοντας τα προηγούμενα συμπεράσματα υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση αιθανόλης για την οποία επιτυγχάνεται η μέγιστη απόδοση της κυψελίδας (Σχήματα 9.23 και 9.24). Συγκρίνοντας τις κορυφές της πυκνότητας ισχύος όπως αυτές παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.24 είναι προφανές ότι παρουσιάζουν ένα μέγιστο, με τη μέγιστη ισχύ να ισούται με 19.4mW/cm<sup>2</sup> για συγκέντρωση αιθανόλης ίση με 1 mol/ml.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της απλής κυψελίδας παρουσιάζεται στα Σχήματα 9.25 και 9.26. Είναι φανερό από το Σχήμα 9.26 ότι η απόδοση της κυψελίδας βελτιώνεται καθώς η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας αυξάνεται. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην πιο γρήγορη κίνηση των πρωτονίων και των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια, στην επιταχυνόμενη κινητική των αντιδράσεων που είναι αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας.

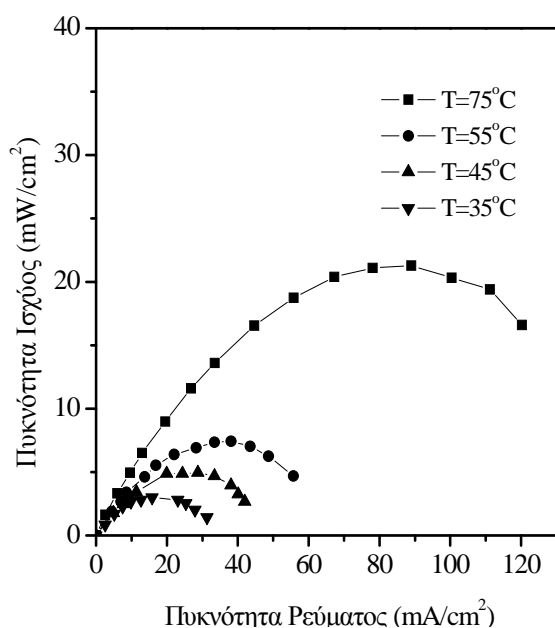


**Σχήμα 9.25:** Επίδραση της θερμοκρασίας στις καμπύλες ρεύματος-δυναμικού του DEFC.

Από την άλλη, όταν η θερμοκρασία της κυψελίδας αυξάνεται όπως φαίνεται και στο Σχήμα 9.22 αυξάνεται και ο ρυθμός διαπερατότητας της αιθανόλης γεγονός που επιδρά αρνητικά τόσο στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος όσο και στην απόδοση της κυψελίδας. Αυτό όμως έρχεται σε αντιπαράθεση με τη θετική επίδραση στην απόδοση που έχει η θερμοκρασία, γεγονός που ορίζει τη διαπερατότητα της

αιθανόλης ως ρυθμιστικό παράγοντα για τη συγκέντρωση της αιθανόλης στην τροφοδοσία και για τη θερμοκρασία της κυψελίδας. Συνεπώς είναι απαραίτητο και ιδιαίτερα σημαντικό να ελαχιστοποιηθεί ή τουλάχιστον να μειωθεί σε σημαντικό βαθμό η διαπερατότητα της αιθανόλης διαμέσου της μεμβράνης από την άνοδο στην κάθοδο.

Από το Σχήμα 9.26 είναι προφανές ότι η μέγιστη πυκνότητα ισχύος παρουσιάζεται για θερμοκρασία ίση με 75°C. Στην περίπτωση αυτή η μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι περίπου 21mW/cm<sup>2</sup> και παρουσιάζεται για πυκνότητα ρεύματος ίση με 88mA/cm<sup>2</sup>.



**Σχήμα 9.26:** Επίδραση της θερμοκρασίας στις καμπύλες ρεύματος-πυκνότητας ισχύος του DEFC.

## 9.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο εξετάστηκε η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας που επιδρούν στη διαπερατότητα του νερού και της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion, όπως επίσης και η επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας και της διαπερατότητας στην απόδοση της κυψελίδας.

Αποδείχθηκε ότι η διαπερατότητα τόσο του νερού όσο και της αιθανόλης εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρων. Συγκεκριμένα, από τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν αποδείχθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού. Επιπλέον, η διαφορετική παροχή του ηλίου στην κάθοδο της κυψελίδας επιδρά αυξητικά στη διαπερατότητα της αιθανόλης και του νερού μέσα από τη μεμβράνη Nafion. Όσον αφορά στο διάλυμα τροφοδοσίας υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση τόσο για το νερό όσο και για την αιθανόλη πέρα από την οποία ο ρυθμός διαπερατότητας μειώνεται.

Αποδείχθηκε ότι η συγκεκριμένη συγκέντρωση για το νερό είναι ίση με 2M και για την αιθανόλη ίση με 8M. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι για να ελαχιστοποιηθεί όσον το δυνατόν περισσότερο ο παράγοντας της διαπερατότητας στην κυψελίδα καυσίμου μέγιστης τροφοδοσίας με αιθανόλη θα πρέπει το διάλυμα τροφοδοσίας να είναι πλούσιο σε αιθανόλη. Ταυτόχρονα από τις μετρήσεις απόδοσης της κυψελίδας αποδείχθηκε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση στο διάλυμα τροφοδοσίας τόσο μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζει η κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη.



## 9.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ying K.M., "An algebraic model o the performance of a direct methanol fuel cell with consideration of methanol crossover". Journal Power Sources, 2007. 167; p.420.
2. Song S., Zhou W., Liang Z., Cai R., Sun G.,Xin Q., Stergiopoulos V.,Tsiakaras P., "Direct methanol fuel cells. The effect of the electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance". Journal Power Sources, 2005. 145; p.495.
3. Du C.Y., Zhou T.S., Yang W.W., "Effect of methanol crossover on the cathode behavior of a DMFC: A half cell investigation". Electrochimica Acta, 2007. 52; p.5266.
4. Jung E.H., Jung U.H.,Yang T.H., Peak P.H., Jung D.H., Kim S.H., "Methanol crossover through PtRu/Nafion composite membrane for a direct methanol fuel cell". International Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32; p.903.
5. Quartarone E., Carollo A., Tomasi C., Belotti F., Grandi S., Mustarelli P., Magistris A., "Relationships between microstructure and transport properties of proton conducting porous PVD membranes". Journal of Power Sources, 2007. 168; p.126.
6. Zawodzinski T.A., S.T.E., Dinvey J., Jestel R.,Lopez C.,Valerio J.,Gottesfield S., "A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes". Journal of Electrochemical Society, 1993. 140; p.1981.
7. Zawodzinski T.A., N.M., Sillerud L.O.,Gottesfield S., "Determination of water diffusion coefficients in perfluorinate ionomeric membranes". Journal of Physics Chemistry, 1993. 95; p.6040
8. Cho Y.-H., Park H.,Cho Y.H, Park I.S., Sung Y.E., "The improved methanol tolerance using Pt/C in cathode of direct methanol fuel cell". Electrochimica Acta, 2008. 53; p. 5909.
9. Liu F., Wang C.-Y., "Water and methanol crossover in direct methanol fuel cells--Effect of anode diffusion media". Electrochimica Acta, 2008. 53; p. 5517-5522.
10. Wang T., Lin C.,Ye F.,Fang Y.,Li J.,Wang X, "MEA with double-layered catalyst cathode to mitigate methanol crossover in DMFC". Electrochemistry Communications. In Press, Accepted Manuscript.
11. Zawodzinski, T.A., Thomas Jr., Uribe F., Gottesfield S., "Characterization of fuel cell applications". Solid State Ionics, 1993. 60; p.199.
12. Affoune A.M., Y.A., Umeda M., "Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments". Journal Power Sources, 2005. 148; p.9.
13. Yeo R.S., Y.Y.L., Conway B.E.,Conway R.E.,White R.E.,Bocris J.O.M., "Modern aspects of electrochemistry". Eds, 16, Plenum, N.Y, 1985; p.435.
14. Pourcelly G., O.A., Gavach C., Hurwitz H.D., "Influence of water content on the kinetics of counter ion transport in perfluorosulfonic membranes". Journal Electroanalytical Chemistry, 1990. 287; p.43.

15. Zhou W.J., Li W.J, Song S.Q., Zhou Z.H, Jang L.H., Sun G.Q, Xin Q., Poulianitis K., Kontou S, Tsiakaras P., "Bi and trimetallic Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells". *Journal Power Sources*, 2004. 131; p.217.
16. Song S., W.Z., Z.Liang, R.Cai, G.Sun, Q.Xin, V.Stergiopoulos, P.Tsiakaras, "The effect of methanol and ethanol crossover on the performance of PtRu/C based anode DAFCs". *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005. 55; p.65.
17. Freger V., Korin E., Wisniak J., Korngol E., Ise M.Kreuer K.D., "Diffusion of water and ethanol in ion exchange membranes: limits of the geometric approach". *Journal of Membrane Science*, 1999. 160; p.213.
18. Zawodzinski T.A., Springer T.E., Uribe F., Gottesfield S., "Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications". *Solid State Ionics*, 1993. 60.
19. Motupally A.J., Becker J.W., Weidner J., "Diffusion of water in Nafion-115 membranes". *Journal of Electrochemical Society*, 2000. 147;p.199.
20. Elliot J.A., Reinhard G.A., Stumy F., Heintz A., "The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membranes in ethanol/water mixtures". *Polymer* 2001. 42; p.2251.
21. Hauser J., Reinhard G.A., Stumy F., Heintz A., "Experimental study of solubilities of water containing organic mixtures in polyvinylalcohol using gas chromatographic and infrared spectroscopic analysis". *Fluid Phase Equilibria*, 1989. 49; p.195.
22. Nunes S.P., Peinemann K.V., "Membrane Technology in the Chemical Industry". Wiley VCh, Weinheim, 2001; p.233.
23. Verbrugge M.W., "Methanol diffusion in perfluorinated ion exchange membranes". *Journal Electrochemical Society*, 1984. 136; p.417.
24. Gebel G., Aldebert P., "Swelling study of perfluorosulfonated membranes". *Polymer*, 1993. 34; p.333.
25. Hsu W.Y., Gierke T.D., "Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes". *Journal Membrane Science*, 1983. 13; p. 307.
26. Lamy C., Belgsir E.M., Leger J-M., "Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell". *Journal Applied Electrochemistry*, 2001. 31; p.799.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10<sup>ο</sup>

---

---

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

---

---

#### 10.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε αρχικά η καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό πάνω σε εμπορικό καταλύτη παλλαδίου σε φορέα γ-αλούμινας (Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Οι συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αντιδράστρα PFR σε θερμοκρασιακό εύρος 200-700°C. Στόχος των συγκεκριμένων πειραματικών μετρήσεων ήταν να διαπιστωθεί κατά πόσο ο συγκεκριμένος καταλύτης ευνοεί την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης και δίνει ικανοποιητική εκλεκτικότητα σε καθαρό υδρογόνο. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Η μελέτη της ομογενούς αντίδρασης έδειξε ότι η μέγιστη εκλεκτικότητα της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης σε υδρογόνο επιτυγχάνεται στους 700°C και δεν είναι μεγαλύτερη από 45%.
- Τα κύρια προϊόντα της καταλυτικής αντίδρασης είναι το υδρογόνο (H<sub>2</sub>), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), τα οποία εμφανίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. 300°C). Επιπλέον, για χαμηλό εύρος θερμοκρασιών (200-400°C) κυρίαρχο προϊόν της αντίδρασης είναι η ακεταλδεΐδη που προέρχεται κατά κύριο λόγο από την αντίδραση διάσπασης της αιθανόλης.

- Στην περίπτωση της αναμόρφωσης της αιθανόλης πάνω στον καταλύτη Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οι κυρίαρχες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι η διάσπαση της αιθανόλης και της ακεταδεύδης, η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου και η αμφίδρομη αντίδραση μετατόπισης (water gas shift). Συγκεκριμένα, η αντίδραση μετατόπισης έφτασε σε θερμοδυναμική ισορροπία σε εύρος θερμοκρασιών από 400-480°C.
- Σημαντική επίδραση στην εκλεκτικότητα των προϊόντων της αντίδρασης αποδείχθηκε ότι έχει και ο γραμμομοριακός λόγος H<sub>2</sub>O/EtOH που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα. Διαπιστώθηκε ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος νερού/αιθανόλης στο μίγμα τροφοδοσίας τόσο μεγαλύτερη είναι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε υδρογόνο, ενώ παράλληλα μειώνεται η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε μονοξείδιο του άνθρακα.
- Στην περίπτωση που το διάλυμα τροφοδοσίας έχει λόγο νερού/αιθανόλης μικρότερο του 3, όπου θερμοδυναμικά είναι εφικτός ο σχηματισμός άνθρακα, αποδείχθηκε ότι είναι εφικτή η δηλητηρίαση του καταλύτη σε σύντομο σχετικά χρονικό διάστημα (1h). Η απενεργοποίηση του καταλύτη είναι ένα αντιστρεπτό φαινόμενο δεδομένου ότι μετά τη διαδικασία της αναγέννησής του, δηλαδή μετά από πέρασμα οξυγόνου στην επιφάνειά του, επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση.

Για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής παρασκευάστηκαν, αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν ως προς την απόδοση τους σε κυψελίδα καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη διμεταλλικοί και τριμεταλλικοί καταλύτες λευκόχρυσου. Σε μια πρώτη φάση παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν ως προς την απόδοσή τους οι καταλύτες Pt/C, PtW/C, PtRu/C, PtPd/C και PtSn/C. Αποδείχθηκε ότι η προσθήκη του βολφραμίου (W) και του κασσιτέρου (Sn) στο λευκόχρυσο (Pt) ενισχύουν την πλεγματική σταθερά του σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει με την προσθήκη του ρουθηνίου (Ru) και του παλλαδίου (Pd). Η επίδραση αυτή εξηγείται λαμβάνοντας υπόψη την αλληλεπίδραση των ατόμων του λευκόχρυσου με τα άτομα των προστιθέμενων μετάλλων. Οι πειραματικές μετρήσεις απόδοσης σε κυψελίδα καυσίμου οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι ο PtSn/C παρουσιάζει την καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα για την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης. Οι εξεταζόμενοι διμεταλλικοί καταλύτες κατατάσσονται ανάλογα με τον τρόπο που

ενισχύεται η ενεργότητά τους για την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης με τον ακόλουθο τρόπο:



Με δεδομένο ότι ο καταλύτης PtSn/C παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση για την ηλεκτροχημική αντίδραση της αιθανόλης, ο συγκεκριμένος καταλύτης παρασκευάστηκε με δύο διαφορετικές μεθόδους. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της απευθείας εναπόθεσης (PtSn-b) και η μέθοδος της άμεσης καθίζησης (PtSn-a). Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα για τον εμπορικό και τον εργαστηριακά παρασκευασμένο PtRu/C.

Οι δοκιμές στην απλή κυψελίδα καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης έδειξαν ότι η μέθοδος παρασκευής δεν επηρεάζει την απόδοση της κυψελίδας στην περίπτωση που ως ανοδικός καταλύτης χρησιμοποιείται ο PtRu/C. Στην περίπτωση όμως του PtSn/C αποδείχθηκε ότι η απόδοση της κυψελίδας εξαρτάται από την μέθοδο παρασκευής του καταλύτη. Συγκεκριμένα αποδείχθηκε ότι ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης καθίζησης παρουσίασε παραπλήσια τιμή δυναμικού ανοικτού κυκλώματος με τον καταλύτη που παρασκευάστηκε με απευθείας εναπόθεση. Καθώς όμως η πυκνότητα του ρεύματος στην κυψελίδα καυσίμου αυξάνεται, η απόδοση του συγκεκριμένου καταλύτη μειώνεται. Το γεγονός αυτό πιθανώς να οφείλεται στη μικρότερη αγωγιμότητα που παρουσιάζει ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της ταυτόχρονης καθίζησης, δεδομένου ότι παρουσιάζει και μεγαλύτερη ποσότητα κασσιτέρου στην οξειδωμένη του μορφή.

Για τους ίδιους καταλύτες μελετήθηκαν και τα προϊόντα της ανόδου που προέρχονται από την ηλεκτροχημική οξείδωση της αιθανόλης. Αποδείχθηκε με τη βοήθεια της αέριας χρωματογραφίας ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση πάνω σε καταλύτη PtSn/C ευνοεί το σχηματισμό οξικού οξέος ενώ η ίδια αντίδραση πάνω στον καταλύτη PtRu/C ευνοεί περισσότερο το σχηματισμό της ακεταλδεΐδης. Κατά συνέπεια, προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο καταλύτης PtRu/C, παρά το γεγονός ότι θεωρείται ιδανικός για την ηλεκτροοξειδωση της μεθανόλης, στην περίπτωση της αιθανόλης δεν ευνοεί το σπάσιμο του δεσμού C-C.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση του ατομικού λόγου λευκόχρυσου/κασσιτέρου στην απόδοση της κυψελίδας καυσίμου. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν καταλύτες λευκόχρυσου με διαφορετικούς ατομικούς λόγους. Αποδείχθηκε ότι η βασική διαφορά μεταξύ των καταλυτών PtSn/C είναι η

πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του κασσιτέρου τόσο αυξάνεται και η πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου, και παράλληλα ενισχύεται η διάσπαση του δεσμού C-C στο μόριο της αιθανόλης. Ωστόσο υπάρχει μια βέλτιστη περιεκτικότητα κασσιτέρου στον καταλύτη λευκόχρυσο πέρα από την οποία η πλεγματική σταθερά αρχίζει να μειώνεται. Αποδείχθηκε ότι το βέλτιστο φορτίο του καταλύτη PtSn/C σε κασσίτερο είναι ίσο με 1.33 mgSn.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα στη συνέχεια της διατριβής παρασκευάστηκαν τριμεταλλικοί καταλύτες PtRuM/C (M= Mo, W, Pd, Sn) καθώς και τριμεταλλικοί καταλύτες PtSnRu/C με διαφορετικούς ατομικούς λόγους.

Αποδείχθηκε ότι η ενεργότητα του καταλύτη PtRu/C βελτιώνεται σημαντικά με την προσθήκη ενός τρίτου μετάλλου όπως το βολφράμιο (W), ο μόλυβδος (Mo) ή ο κασσίτερος (Sn). Η απόδοση σε όρους ισχύος και δυναμικού ανοικτού κυκλώματος είναι καλύτερη για τον καταλύτη PtRuSn/C. Συγκριτικά με τα αποτελέσματα των διμεταλλικών καταλυτών, ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσιάζει καλύτερη απόδοση από το διμεταλλικό καταλύτη PtRu/C αλλά μικρότερη από τον PtSn/C. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι ο PtSn/C είναι ο ιδανικότερος καταλύτης για χρήση στις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη, συγκριτικά με τους υπόλοιπους καταλύτες που εξετάστηκαν στην παρούσα διατριβή.

Στην παρούσα διατριβή έγινε προσπάθεια να διαπιστωθεί ποιοι είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαπερατότητα της αιθανόλης και του νερού μέσα από τη μεμβράνη Nafion και πως επηρεάζεται η απόδοση της κυψελίδας από αυτή. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαπερατότητας σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας καθώς και μετρήσεις πορώδους της μεμβράνης. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό της απόδοσης μιας απλής κυψελίδας με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, με στόχο να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος τροφοδοσίας, τόσο στο ρυθμό διαπερατότητας όσο και στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (*Open Circuit Voltage, OCV*) της κυψελίδας. Αποδείχθηκε ότι η διαπερατότητα τόσο του νερού όσο και της αιθανόλης εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρων λειτουργίας. Συγκεκριμένα, από τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν αποδείχθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού. Επιπλέον, η διαφορετική παροχή του ηλίου στην κάθοδο της κυψελίδας επιδρά αυξητικά στη διαπερατότητα της αιθανόλης και του νερού μέσα από τη μεμβράνη Nafion. Όσον αφορά στο διάλυμα τροφοδοσίας

υπάρχει μια βέλτιστη συγκέντρωση τόσο για το νερό όσο και για την αιθανόλη πέρα από την οποία ο ρυθμός διαπερατότητας μειώνεται. Αποδείχθηκε ότι η συγκεκριμένη συγκέντρωση για το νερό είναι ίση με 2M και για την αιθανόλη ίση με 8M. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι για να ελαχιστοποιηθεί όσον το δυνατόν περισσότερο ο παράγοντας της διαπερατότητας στην κυψελίδα καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας με αιθανόλη θα πρέπει το διάλυμα τροφοδοσίας να είναι πλούσιο σε αιθανόλη. Ταυτόχρονα από τις μετρήσεις απόδοσης της κυψελίδας αποδείχθηκε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση στο διάλυμα τροφοδοσίας τόσο μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζει η κυψελίδα άμεσης τροφοδοσίας με αιθανόλη.

## 10.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΈΡΕΥΝΑ

Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης αποτελούν αναμφισβήτητα μια εναλλακτική τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος φιλική προς το περιβάλλον. Η χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο παρά το πλήθος των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει, αφήνει ανοικτό το πεδίο για περαιτέρω έρευνα και μελέτη εξαιτίας της αδυναμίας της για πλήρη οξείδωση σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Η εξεύρεση ηλεκτροκαταλυτικών και ηλεκτρολυτικών υλικών που θα αυξήσουν περαιτέρω την απόδοση της κυψελίδας καθώς και θα επιτρέπουν την αύξηση θερμοκρασία λειτουργίας τους αποτελεί μια επιπλέον πρόκληση. Με βάση αυτά και λαμβάνοντας υπόψη τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή προτείνεται:

- α. Η ανάπτυξη και χρήση νέων ηλεκτρολυτών που θα μπορούν να λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τους 100°C.
- β. Η ανάπτυξη και χρήση νέων καταλυτών που θα ενισχύουν την απόδοση της ηλεκτροχημικής αναμόρφωσης της αιθανόλης.
- γ. Η ανάπτυξη και η χρήση νέων ηλεκτρολυτών που θα περιορίζουν το φαινόμενο της διαπερατότητας και κατά συνέπεια θα ενισχύουν την απόδοση της κυψελίδας.