

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Μεταπτυχιακή Εργασία

ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ:
Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Καθόδων με χαμηλή ή μηδενική
περιεκτικότητα λευκόχρυσου (Pt)

Υπό της

ΜΠΡΟΥΖΓΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗΣ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού, Ε.Μ.Π. 2007

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης
ΒΟΛΟΣ 2010

© 2010 Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνική Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

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

Μέλη της Τριμελούς Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής (Επιβλέπων)	Δρ. Γσιακάρας Παναγιώτης Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Μηχανολόγων
Δεύτερος Εξεταστής	Δρ. Σταπουντζής Ερρίκος Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Μηχανολόγων
Τρίτος Εξεταστής	Δρ. Ανδρίτσος Νικόλαος Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας	Μηχανολόγων

Ευχαριστίες

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και πραγματοποιήθηκε με τη συμβολή επιστημονικών συνεργατών τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά.

Με την ολοκλήρωση της Μεταπτυχιακής Εργασίας επιθυμώ να εκφράσω πρώτα από όλα τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα κ. Παναγιώτη Τσιακάρα για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση και τη συνεχή ενθάρρυνση καθ' όλην τη διάρκεια της παρούσας Εργασίας, καθώς και τα μέλη Δ.Ε.Π. της Τριμελούς μου Επιτροπής, κ. Ν. Ανδρίτσο και κ. Ε.Σταπουντζή.

Επίσης, ευχαριστώ την κα Ν.Σαχινίδου και την κα Σ.Κόντου για την πολύτιμη βοήθειά τους και τις πολύτιμες υποδείξεις τους, καθώς και τους κκ. Β.Μαραγκού, Β.Στεργιόπουλο, Γ.Ανδρεάδη, Θ.Κεραμίδα, Χρ.Βίννη και Ι.Ευθυμίου για τις αρμονικές σχέσεις και το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου και σε δύο αγαπημένα μου πρόσωπα τη Δ.Μάρου και τη Β.Στάμου για την υποστήριξή τους και την υπομονή τους στο πρόσωπό μου.

Μπρούζγου Αγγελική

Περίληψη

Κεντρικός στόχος της παρούσας Μεταπτυχιακής Εργασίας είναι η διερεύνηση νέων καινοτόμων καθοδικών καταλυτών χαμηλής (Pt/MWCNTs) και μηδενικής (Pd_xFe_y) περιεκτικότητας πλατίνας για Κυψέλες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης Απευθείας Τροφοδοσίας Αιθανόλης. Ειδικότερα, η προσπάθεια εστιάζεται στην ηλεκτροχημική μελέτη των καθοδικών καταλυτών ως προς την εξέλιξη της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου και ως προς την ανθεκτικότητά τους στην παρουσία αιθανόλης.

Στο πλαίσιο αυτό, πραγματοποιήθηκε αρχικά μια βιβλιογραφική ανασκόπηση και στη συνέχεια η πειραματική διερεύνηση βασισμένη στη διεθνή βιβλιογραφία. Πιο αναλυτικά, στο Κεφάλαιο I παρουσιάζεται η εξελισσόμενη ανάπτυξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και η μελλοντική χρησιμότητα της ανάπτυξης των κυψελίδων καυσίμου. Στο Κεφάλαιο II πραγματοποιείται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση στην οποία παρατίθεται η δομή, η αρχή λειτουργίας, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των κυψελών καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στα μειονεκτήματα αυτών που θεωρούνται παρεμποδιστικοί παράγοντες για την εμπορευματοποίησή τους και που αποτέλεσαν το κίνητρο για την εκπόνηση της παρούσας Μεταπτυχιακής Εργασίας: στην αργή κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου και στο υψηλό κόστος του καθοδικού καταλύτη. Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο III, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα.

Πιο αναλυτικά, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα οι καθοδικοί καταλύτες Pt/MWCNTs χαμηλής περιεκτικότητας πλατίνας ($25.5 \mu\text{g Pt cm}^{-2}$) παρουσιάζουν καλή καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Η δραστηριότητα αυτή αυξάνεται όταν ο καταλύτης υπόκειται θερμική κατεργασία και επιπλέον κατεργάζεται με υδροξείδιο του καλίου, καθώς κατά αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η ενεργή επιφάνεια του. Από τα πειραματικά αποτελέσματα τη βέλτιστη συμπεριφορά την παρουσίασε ο Pt/MWCNT-900°C.

Τα πειραματικά αποτελέσματα για τους καθοδικούς καταλύτες μηδενικής περιεκτικότητας πλατίνας (Pd_xFe_y) έδειξαν ότι αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη επιλογή ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, αλλά και ως προς την ανθεκτικότητά τους ως προς την παρουσία της αιθανόλης. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης Pd_3Fe_1 παρουσίασε τη βέλτιστη συμπεριφορά, η οποία ήταν συγκρίσιμη με καταλύτη πλατίνας που θεωρείται ο πιο αποδοτικός καθοδικός καταλύτης μέχρι σήμερα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	ΣΦΑΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ.
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ I.....	10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
1. ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (Α.Π.Ε.) & ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ	10
1.1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ & ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	15
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.Ι	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ.....	18
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	18
<i>Α. ΚΥΨΕΛΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....</i>	<i>19</i>
1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ	19
2. ΒΑΣΙΚΗ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	20
2.1. ΕΙΔΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	22
2.2. ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ	23
2.2.1. Δομή Κυψέλης Καυσίμου.....	23
2.2.2. Κυψέλες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης Απευθείας Τροφοδοσίας Αιθανόλης (Direct Ethanol – Polymer Electrolyte Fuel Cells, DE-PEMFCs).....	27
2.2.2.1. Αρχή Λειτουργίας.....	28
<i>Β. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΤΤΙΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ.....</i>	<i>30</i>
1. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΠΛΑΤΙΝΑΣ	32
1.1. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΠΗΡΕΑΣΜΟΥ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΠΛΑΤΙΝΑΣ	34
1.1.1. Επιφανειακή Προσρόφηση.....	34
1.1.1.1. Επίδραση καταλυτικής επιφάνειας	36
1.1.1.2. Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου.....	36
1.1.1.3. Επίδραση των προσροφημένων στην καταλυτική επιφάνεια ενδιάμεσων προϊόντων	36
1.2. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΠΗΡΕΑΣΜΟΥ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	37
1.2.1. Επίδραση της Ενέργειας Ενεργοποίησης.....	38
1.2.2. Επίδραση των Προσροφημένων Υδροξυλίων στην Καταλυτική Επιφάνεια	39
1.2.3. Επίδραση της Ηλεκτρονιακής Δομής	39
1.2.3. Επίδραση της Χημικής Σταθερότητας	41
2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΗΔΕΝΙΚΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΠΛΑΤΙΝΑΣ	42
2.1. ΜΑΚΡΟΚΥΚΛΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ.....	44
2.1.1. Η επίδραση του κεντρικού μετάλλου μετάβασης.....	45
2.1.3. Η επίδραση των υποκαταστατών	46
2.1.2. Η επίδραση της θερμικής κατεργασίας	47
2.1.3. Η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του καταλύτη.....	47
2.2. ΝΙΤΡΙΔΙΑ ΚΑΙ ΚΑΡΒΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ	48
2.2.1. Καρβίδια.....	48
2.2.2. Νιτρίδια	49
2.2.2. Οξυνιτρίδια.....	50
2.2.3. Καρβονιτρίδια	50
2.3. ΧΑΛΚΟΓΕΝΗ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	51
2.4. ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	51
2.5. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ	52
3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	53

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ. ΙΙ	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ	60
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ	60
1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	60
1.2.ΚΑΘΟΔΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ	61
1.2.1.Χαμηλής περιεκτικότητας πλατίνας.....	61
1.2.2.Ευγενών μετάλλων διαφορετικών της πλατίνας	62
1.2.3.Μηδενικής περιεκτικότητας πλατίνας.....	63
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	66
2.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER	66
2.2. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ	67
2.3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ	68
2.4. ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ	68
2.5. ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΔΙΣΚΟΥ.....	69
3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	71
3.1. Ρ _T /ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΤΟΙΧΩΜΑΤΩΝ	71
3.2. ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Pd _x Fe _y /C	73
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ	75
4.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ R _T /MWCNTs– ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΟΜΗΣ	75
4.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ R _T /MWCNTs – ΑΝΑΛΥΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	78
4.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pd _x Fe _y /C– ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΟΜΗΣ.....	81
4.4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pd _x Fe _y /C– ΑΝΑΛΥΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	83
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ. ΙΙΙ	91

Κατάλογος Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΕΙΔΗ ΚΥΦΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ [1]	23
--	----

Κατάλογος Σχημάτων

ΣΧΗΜΑ 1:ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ.....	14
ΣΧΗΜΑ 2: (Α) ΜΠΑΤΑΡΙΑ ΛΙΘΙΟΥ, (Β) ΚΥΦΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ	20
ΣΧΗΜΑ 3:ΜΟΝΗ ΚΥΦΕΛΗ ΚΑΥΣΙΜΟΥ [3].....	24
ΣΧΗΜΑ 4:ΣΥΣΤΟΙΧΙΑ ΚΥΦΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΥΝΔΕΔΕΜΕΝΕΣ ΣΕ ΣΕΙΡΑ, [3].	26
ΣΧΗΜΑ 5: ΚΥΦΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ ΛΙΘΑΝΟΛΗΣ, [11].....	28
ΣΧΗΜΑ 6:ΙΔΑΝΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΠΛΑΤΙΝΑΣ.....	32
ΣΧΗΜΑ 7: ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ.	33
ΣΧΗΜΑ 8: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΠΛΑΤΙΝΑΣ. .	33
ΣΧΗΜΑ 9:ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: (Α) GRIFFITHS, (Β) PAULING, (Γ) YEAGER	35
ΣΧΗΜΑ 10:ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗΣ.....	40
ΣΧΗΜΑ 11: (Α) ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΠΛΑΤΙΝΑΣ, (Β) ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ ΠΛΑΤΙΝΑΣ- ΝΙΚΕΛΙΟΥ	41
ΣΧΗΜΑ 12: ΣΥΜΠΛΟΚΑ $Mo_4Ru_2Se_8$	51
ΣΧΗΜΑ 13:ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΜΟΝΟΥ ΤΟΙΧΩΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΤΟΙΧΩΜΑΤΩΝ	53
ΣΧΗΜΑ 14:ΕΞΑΡΙΤΗΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΠΗΤΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΚΑΙ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ [3]	63
ΣΧΗΜΑ 15: (Α) ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ FeN_x , (Β) ΜΟΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΠΟΡΦΥΡΙΝΑΣ.....	64
ΣΧΗΜΑ 16: ΠΟΛΥ- ΠΥΡΟΛΙΤΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ [5].....	64
ΣΧΗΜΑ 17:ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΟΛΥ-ΠΥΡΟΛΙΤΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΕ ΚΥΦΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΓΙΑ 100 ΩΡΕΣ [5].	65
ΣΧΗΜΑ 18:ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΔΙΣΚΟΥ.	73
ΣΧΗΜΑ 19:ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ.	73
ΣΧΗΜΑ 20:ΦΑΣΜΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER, FTIR	75
ΣΧΗΜΑ 21: (Α) ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X, (Β) ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X ΓΙΑ Pt(220).	77
ΣΧΗΜΑ 22:ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΕΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ,	78
ΣΧΗΜΑ 23:ΒΟΛΤΑΜΟΓΡΑΦΗΜΜΑΤΑ CV, Pt/MWCNTs ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	78
ΣΧΗΜΑ 24:ΒΟΛΤΑΜΜΟΓΡΑΦΗΜΜΑΤΑ RDE ΤΩΝ Pt/MWCNTs ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ORR.....	79
ΣΧΗΜΑ 25:ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ LOGI-V ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ORR.....	80
ΣΧΗΜΑ 26:ΦΑΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pd_xFe_y/C	81
ΣΧΗΜΑ 27: ΜΙΚΡΟΓΡΑΦΙΕΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ, (Α) Pd_3Fe_1/C , (Β) Pt/C	82

ΣΧΗΜΑ 28: ΒΟΛΤΑΜΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΔΙΣΚΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ $0.5\text{MOL L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ΚΟΡΕΣΜΕΝΟ ΣΕ ΟΞΥΓΟΝΟ.	83
ΣΧΗΜΑ 29: ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟ 0.3 ΚΑΙ 0.4 V ΚΑΙ ΠΛΕΓΜΑΤΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΑΝΑΛΟΓΙΑΣ Fe/Pd.....	84
ΣΧΗΜΑ 30: ΒΟΛΤΑΜΜΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΔΙΣΚΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ $0.5\text{MOL L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ΚΟΡΕΣΜΕΝΟ ΣΕ ΟΞΥΓΟΝΟ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗ: (Α) Pt/C, (Β) $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$	86
ΣΧΗΜΑ 31: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΟΥΤΕΣΚΥ-LEVICH ΓΙΑ ΤΗΝ ORR ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Pt/C ΚΑΙ $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$	87
ΣΧΗΜΑ 32: ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ $0.5\text{MOL L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ ΚΟΡΕΣΜΕΝΟ ΣΕ N_2 ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΥΣΙΑ Η ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ $0.5\text{MOL L}^{-1}\text{CH}_3\text{OH}$ $0.5\text{MOL L}^{-1}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ΓΙΑ: (Α) Pt/C, (Β) $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$	88

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

Εισαγωγή

Το ενεργειακό πρόβλημα σήμερα, εξακολουθεί να είναι στην επικαιρότητα λόγω των πεπερασμένων φυσικών πόρων και της αυξανόμενης κατανάλωσης ενέργειας που απαιτείται εξαιτίας της αύξησης του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων. Όλες σχεδόν οι παγκόσμιες οικονομίες εξαρτώνται άμεσα ή έμμεσα από τα ορυκτά καύσιμα. Ωστόσο η βαθμιαία εξάντληση των ορυκτών καυσίμων και τα σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλούν, όπως η τρύπα του όζοντος, η όξινη βροχή κ.ά. έχουν στρέψει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας ερευνητικής κοινότητας προς την εύρεση νέων πιο καθαρών προς το περιβάλλον τρόπων παραγωγής ενέργειας. Προς αυτήν την κατεύθυνση αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων, εναλλακτικές πηγές ενέργειας έχουν αρχίσει να κερδίζουν έδαφος. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται έντονη συλλογική προσπάθεια της παγκόσμιας ερευνητικής κοινότητας για την ανάπτυξη νέων ενεργειακών τεχνολογιών παραγωγής καθαρής και φθηνής ενέργειας.

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη ανασκόπηση στην ανάπτυξη και διάχυση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και των ενεργειακών τεχνολογιών.

1. ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (Α.Π.Ε.) & ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

Οι ενεργειακές ανάγκες παγκοσμίως εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τα ορυκτά καύσιμα και θα συνεχίσουν να εξαρτώνται από αυτά για αρκετές δεκαετίες ακόμα. Η ανάγκη όμως της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας έχει γίνει αντιληπτή σε όλον τον κόσμο.

Την τελευταία δεκαετία μεγάλη έμφαση έχει δοθεί στην εκμετάλλευση της αιολικής, της ηλιακής ενέργειας, της υδροηλεκτρικής ενέργειας, της γεωθερμικής και

ιδιαίτερα στην εκμετάλλευση της βιομάζας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ενεργειακών τεχνολογιών είναι οι ανεμογεννήτριες και τα φωτοβολταϊκά ενώ, όπως θα παρουσιαστεί στη συνέχεια, γίνονται προσπάθειες ανάπτυξης τεχνολογιών μηδενικών εκπομπών ρύπων για την εκμετάλλευση της βιομάζας και των βιοκαυσίμων.

Η αιολική ενέργεια διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις ενεργειακές ανάγκες της χώρας μας. Η βιομηχανία της αιολικής ενέργειας έχει παρουσιάσει ραγδαία ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια, γεγονός που οφείλεται στο σχετικά χαμηλό κόστος της αιολικής ενέργειας σε σχέση με τις άλλες ανανεώσιμες μορφές ενέργειας. Επιπλέον, το κόστος της σχετικής τεχνολογίας είναι πολύ κοντά σε εκείνο της παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα, γεγονός που διευκολύνει την εξάπλωση της αιολικής ενέργειας παγκοσμίως. Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ενός αιολικού πάρκου δεν εκπέμπεται διοξείδιο του άνθρακα ή άλλα αέρια που ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα (μονοξείδιο του άνθρακα, διοξείδιο του θείου, καρκινογόνα μικροσωματίδια κ.α.), όπως συμβαίνει με τους συμβατικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Σε όλη τη διάρκεια της χρήσης της, μία και μόνο ανεμογεννήτρια 1,5 MW μπορεί να εξοικονομήσει περί τους 80.000 τόνους ορυκτού άνθρακα (brown coal). Από αυτό διαπιστώνεται ότι όχι μόνο δεν εντείνεται το φαινόμενο του θερμοκηπίου (κάθε κιλοβατώρα που παράγεται από αιολικά πάρκα συνεπάγεται την αποφυγή έκλυσης ενός κιλού CO₂ στην ατμόσφαιρα) αλλά δεν υπάρχουν και αρνητικές συνέπειες στη δημόσια υγεία από την ατμοσφαιρική ρύπανση. Ταυτόχρονα, πάνω από το 90% της έκτασης που φιλοξενεί ένα αιολικό πάρκο είναι διαθέσιμο για άλλες χρήσεις, οπότε και άλλες δραστηριότητες όπως για παράδειγμα οι αγροτικές μπορούν να συνυπάρχουν με την εγκατάσταση. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανθρώπινη κατασκευαστική δραστηριότητα που να μην έχει επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η χωροθέτηση των αιολικών πάρκων πρέπει να είναι προσεκτική και να συνοδεύεται από τη αντίστοιχη μελέτη περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Μ.Π.Ε.) του έργου, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η ομαλή ενσωμάτωσή τους στο τοπικό περιβάλλον και να ελαχιστοποιούνται οι επιπτώσεις τους στην βιοποικιλότητα. Αν η χωροθέτηση των ανεμογεννητριών δεν σχεδιαστεί σωστά, είναι πιθανόν να υπάρξουν αρνητικές συνέπειες για τη βιοποικιλότητα όπως π.χ. προβλήματα που μπορούν να δημιουργηθούν στα πουλιά αν οι ανεμογεννήτριες τοποθετηθούν σε σημαντικές μεταναστευτικές οδούς ή καταστροφή σημαντικών ενδιαιτημάτων εξαιτίας της διάνοιξης βοηθητικών δρόμων [1].

Όσον αφορά στην ηλιακή ενέργεια, υπάρχουν πολλά διαφορετικά συστήματα τα οποία έχουν αναπτυχθεί για την εκμετάλλευσή της: Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία εκμεταλλεύονται την ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Πρόκειται για μια τεχνολογία με τεράστια πλεονεκτήματα αλλά μεγάλο κόστος. Το κύριο πλεονέκτημα αυτών είναι ότι μπορούν να προμηθεύσουν ενέργεια σε αραιοκατοικημένες περιοχές, οι οποίες δεν καλύπτονται από τα δίκτυα ηλεκτροδότησης, βελτιώνοντας έτσι την ποιότητα ζωής και προωθώντας την αειφόρο ανάπτυξη. Οι σταθμοί ηλιακής θερμικής ενέργειας αξιοποιούν τη θερμότητα του ήλιου, πρώτα συγκεντρώνοντας την ηλιακή ακτινοβολία (παραδείγματος χάρη με τη βοήθεια παραβολικών κατόπτρων) για να θερμάνουν νερό ή κάποιο άλλο μέσο και στη συνέχεια, μετατρέποντας τον ατμό σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω μιας γεννήτριας. Η ηλιακή θερμική ενέργεια είναι πολλά υποσχόμενη για τις πόλεις, όπου η ατμοσφαιρική ρύπανση τείνει να αποτελεί ένα μεγάλο πρόβλημα. Οι σταθμοί ηλιακής θερμικής ενέργειας ανοίγουν προοπτικές για μελλοντικές μεταφορές ενέργειας από θερμές αναπτυσσόμενες σε ψυχρές ανεπτυγμένες χώρες [1].

Παγκοσμίως, η υδροηλεκτρική ενέργεια συμβάλλει κατά 19% στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγωγή ενέργειας από υδροηλεκτρικές μονάδες δεν προκαλεί ρύπανση, αλλά τα υδροηλεκτρικά έργα, κυρίως οι μεγάλες μονάδες, συχνά προκαλούν άλλες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η κατασκευή σταθμών παραγωγής υδροηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να αποτελέσει τεράστια παρέμβαση στο φυσικό περιβάλλον και όχληση για τα είδη χλωρίδας και πανίδας που ζουν στη γύρω περιοχή, ενώ τα έργα αυτά ενέχουν επίσης σημαντικούς κοινωνικούς και οικονομικούς κινδύνους.

Με τη χρήση της γεωθερμικής ενέργειας, δεν απαιτείται καμία καύση ορυκτών καυσίμων. Οι σταθμοί παραγωγής γεωθερμικής ενέργειας εκπέμπουν μόνο περίσσεια ατμού και πολύ λίγα ίχνη αερίων (1.000 με 2.000 φορές λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα από ό,τι οι σταθμοί παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα) και καταλαμβάνουν περιορισμένη επιφάνεια σε σύγκριση με τους παραδοσιακούς σταθμούς ορυκτών καυσίμων. Επιπλέον, οι προχωρημένες τεχνικές άντλησης ελαχιστοποιούν τις επιπτώσεις της διάνοιξης πηγαδιών. Η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια είναι επίσης πιο "διαθέσιμη", καθώς οι συμβατικοί σταθμοί παράγουν ηλεκτρική ενέργεια κατά το 65-75% του έτους, σε αντιδιαστολή με το 90% του έτους που την παράγουν οι σταθμοί παραγωγής γεωθερμικής ενέργειας. Παρατηρείται ότι

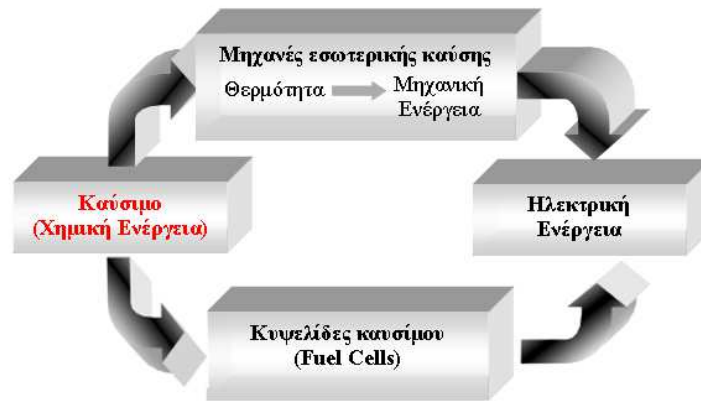
ενώ οι γεωθερμικοί πόροι δεν είναι διασπαρμένοι ομοιόμορφα, οι αντλίες γεωθερμικής ενέργειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν σχεδόν οπουδήποτε. Χάρη στη συνεχή διαθεσιμότητα της γεωθερμικής ενέργειας, η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από γεωθερμικές πηγές είναι σημαντική για μια βιομηχανία παραγωγής ενέργειας η οποία όλο και περισσότερο βασίζεται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ωστόσο, η χρήση βαθιάς γεωθερμικής ενέργειας σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας συνεχίζει να έχει μεγάλο κόστος [1].

Από το σύνολο των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας που προαναφέρθηκαν, η βιομάζα έχει μια μοναδική ιδιότητα, καθώς συνιστά ουσιαστικά μια μορφή αποθηκευμένης ηλιακής ενέργειας. Η αξιοποίηση αυτής της ενέργειας ανακυκλώνει τον άνθρακα και δεν επιβαρύνει το περιβάλλον με διοξείδιο του άνθρακα, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα. Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα επεξεργασίας της βιομάζας και η μετατροπή της σε στερεά, υγρά και αέρια καύσιμα, τα γνωστά βιοκαύσιμα.

Τα τελευταία χρόνια η σοβαρή ρύπανση του περιβάλλοντος, όπως προαναφέρθηκε, έχει στρέψει το ενδιαφέρον της παγκόσμια επιστημονικής κοινότητας στην αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων από βιοκαύσιμα. Ως προϊόντα ανανεώσιμων πηγών, τα βιοκαύσιμα είναι καθαρά, μη τοξικά και δεν περιέχουν ενώσεις επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία. Το πιο σημαντικό ίσως πλεονέκτημά τους, όπως ήδη έχει αναφερθεί, είναι ότι κατά την καύση τους δεν αυξάνεται το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), κατά συνέπεια δεν επιδεινώνεται το φαινόμενο του θερμοκηπίου, αφού τα φυτά από τα οποία παράγονται τα βιοκαύσιμα έχουν δεσμεύσει προηγουμένως με την διαδικασία της φωτοσύνθεσης το παραγόμενο CO_2 . Η μη επιβάρυνση του ισοζυγίου του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα όπως επίσης και το γεγονός ότι οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους, μπορούν να καλλιεργηθούν στους αγρούς οδηγεί στην ανεξαρτητοποίηση σε μεγάλο ποσοστό από τις πετρελαιοπαραγωγές χώρες γεγονός που ώθησε την Ε.Ε. να επιβάλει την χρήση τους από τις χώρες μέλη με συγκεκριμένο χρονοδιάγραμμα [1].

Οι κυψέλες (ή κυψελίδες καυσίμου, fuel cells) είναι ηλεκτροχημικά συστήματα (γαλβανικά στοιχεία), τα οποία παρέχουν τη δυνατότητα μετατροπής της χημικής ενέργειας ενός καυσίμου απευθείας σε ηλεκτρική. Σε αντίθεση με τα συμβατικά συστήματα παραγωγής ισχύος οι κυψελίδες καυσίμου παρακάμπτουν το ενδιάμεσο

και εξεργοβόρο στάδιο της μετατροπής της ενέργειας σε θερμότητα και την περαιτέρω μετατροπής της σε μηχανική, Σχ.1.



Σχήμα 1: Μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική

Οι κυψελίδες καυσίμου ως νέες ενεργειακές τεχνολογίες αποτελούν υψηλά υποσχόμενες διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, συνδυάζοντας εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας και ανανεώσιμα καύσιμα. Το μεγάλο τους πλεονέκτημα έγκειται: i) στις μηδενικές εκπομπές ρύπων, ii) στην μεγαλύτερη απόδοση από μια μηχανή εσωτερικής/εξωτερικής καύσης, iii) στην αθόρυβη λειτουργία τους, iv) στο χαμηλό κόστος παρασκευής και λειτουργίας, v) στη χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, vi) στην ευελιξία ως προς τις συνθήκες λειτουργίας, vii) στον μικρό όγκο που καταλαμβάνουν και viii) στον απλό τρόπο λειτουργίας τους [2].

1.1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ & ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν ηλεκτροχημικές διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος κατά τη λειτουργία των οποίων η χημική ενέργεια του καυσίμου μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική. Κατά την τελευταία εικοσαετία προτάθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι τύποι καυσίμων για την τροφοδοσία των κυψελίδων καυσίμου. Καύσιμα, όπως οι καθαροί υδρογονάνθρακες (δεκάνιο, μεθάνιο, προπάνιο), η μεθανόλη και οι υδραζίνες θεωρήθηκαν αρχικά κατάλληλα για τις κυψελίδες καυσίμου. Από αυτά οι υδραζίνες αποδείχθηκε ότι είναι καρκινογόνες, η μεθανόλη τοξική, ενώ οι υδρογονάνθρακες είχαν μικρές αποδόσεις σε πυκνότητα ρεύματος. Σήμερα, στις περισσότερες περιπτώσεις ως καύσιμο χρησιμοποιείται το υδρογόνο. Το υδρογόνο είναι αναμφισβήτητο, το ιδανικότερο καύσιμο για τις κυψελίδες καυσίμου, καθώς κατά τη χρήση του επιτυγχάνονται υψηλότερες αποδόσεις, ενώ το μόνο προϊόν που παράγεται είναι το νερό. Εξαιτίας όμως του υψηλού κόστους παραγωγής του, αλλά κυρίως εξαιτίας των προβλημάτων αποθήκευσης και διανομής του μέχρι σήμερα, τα τελευταία χρόνια, μέρος των ερευνητικών προσπαθειών έχει επενδυθεί στη χρήση ανανεώσιμων καυσίμων (φορέων υδρογόνου) κυρίως αλκοολών και ιδιαίτερα στην ανάπτυξη κυψελίδων με τροφοδοσία βιο-αιθανόλης.

Η βιο-αιθανόλη ως καύσιμο διακρίνεται από τα ακόλουθα πλεονεκτήματα τα οποία την καθιστούν ως μία πολλά υποσχόμενη επιλογή για απευθείας τροφοδοσία σε κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης:

1. Αρχικά, η αιθανόλη χαρακτηρίζεται από υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο.
2. Επιπλέον, η βιο-αιθανόλη ανάλογα με την προέλευση της μπορεί να θεωρηθεί μέχρι και 100% ανανεώσιμη και δεν είναι τοξική όπως η μεθανόλη. Επίσης μπορεί να παραχθεί σχετικά φθηνά και οικολογικά κυρίως από διάφορα φυτά και αγροτικά απόβλητα.
3. Όταν η βιο-αιθανόλη χρησιμοποιείται ως καύσιμο, το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα δε συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου διότι συμμετέχει στη διεργασία της φωτοσύνθεσης (κύκλος του διοξειδίου άνθρακα) και δε συσσωρεύεται στο περιβάλλον.
4. Το σύστημα διανομής και αποθήκευσης της μπορεί να είναι παρόμοιο με εκείνο των συμβατικών υγρών καυσίμων.

Ωστόσο, ακόμη υπάρχουν κάποιοι παράγοντες που αναστέλλουν την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, όπως:

1. Το υψηλό κόστος κατασκευής (καταλύτης, μεμβράνη).
2. Η μέχρι σήμερα χαμηλή απόδοση εξαιτίας των ακόλουθων προβλημάτων τα οποία εμφανίζονται κατά τη λειτουργία τους [3-6]: i) αργή χημική κινητική της αντίδρασης ήλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης, ii) διαπερατότητα της αιθανόλης μέσω της μεμβράνης από την άνοδο στην κάθοδο με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της εξέλιξης της αντίδρασης της καθόδου, iii) πολύ αργή κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο και κυρίως λόγω iv) του υψηλού κόστους της πλατίνας, καταλυτικό υλικό το οποίο παρουσιάζει την μεγαλύτερη καταλυτική δραστικότητα μέχρι σήμερα.

Τα εν λόγω μειονεκτήματα αποτέλεσαν έναυσμα για την πραγματοποίηση της παρούσας Μεταπτυχιακής Εργασίας, αντικείμενο έρευνας της οποίας αποτέλεσε η μελέτη καθοδικών καταλυτικών συστημάτων χαμηλής και μηδενικής περιεκτικότητας πλατίνας για τις Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης Απευθείας Τροφοδοσίας Αιθανόλης (Direct Ethanol -Polymer Electrolyte Fuel Cell, DE-PEFC).

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ.Ι

- [1] G.T. Miller, S.Spoolman, Living in the environment, Brooks/Cole, 2009, USA.
- [2] Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, Wiley, 2003, UK.
- [3] G.Andreadis, P.Tsiakaras, Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance, modelling and experimental validation, Ch.Eng.Science 61 (22) (2006) 7497-7508.
- [4] P.Tsiakaras, PtM/C (M=Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance, J. Power Sources 171 (1) (2007) 107-112.
- [5] Y.Wang, S.Song, V.Maragou, P.K. Shen, P. Tsiakaras, High surface area tungsten carbide microspheres as effective Pt catalyst support for oxygen reduction reaction, Applied Catalysis B: Environmental 89 (1-2,3) (2009) 223-228.
- [6] S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras, P.K. Shen, Direct alcohol fuel cells: A novel non platinum and alcohol inert ORR electrocatalyst, Applied Catalysis B: Environmental 78 (3-4) (2008) 381-387.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

ΣΥΝΤΟΜΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η γενική ανασκόπηση του απαιτούμενου θεωρητικού υπόβαθρου, η γνώση του οποίου επιτρέπει την καλύτερη κατανόηση τόσο των στόχων όσο και των αποτελεσμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

Αναλυτικότερα, παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με:

- i) την ανατομία και την φυσιολογία των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με πρωτονιακή αγωγιμότητα, με ιδιαίτερη έμφαση στις κυψέλες με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης και
- ii) τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο κυψελών καυσίμου, τόσο σε καταλύτες λευκόχρυσου (Pt) όσο και σε καταλύτες απουσία λευκόχρυσου.

Α. ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η ιστορία των κυψελίδων καυσίμου ανάγεται στον 19ο αιώνα και η ανακάλυψή τους οφείλεται στην εργασία του βρετανού δικαστή και επιστήμονα, Sir William Robert Grove. Τα πειράματά του το 1839 στην ηλεκτρόλυση, οδήγησαν στην πρώτη αναφορά μιας συσκευής που αργότερα θα ονομαζόταν κυψελίδα ή κυψέλη καυσίμου (fuel cell). Ο Grove θεώρησε ότι είναι δυνατό να αντιστραφεί η διεργασία της ηλεκτρόλυσης και να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από την αντίδραση του οξυγόνου με το υδρογόνο. Για να εξετάσει αυτήν τη θεωρία εσώκλεισε δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου σε χωριστά σφραγισμένα δοχεία: ένα που περιείχε υδρογόνο και ένα που περιείχε οξυγόνο. Όταν αυτά βυθίστηκαν σε αραιό θειικό οξύ, ηλεκτρικό ρεύμα άρχισε να ρέει μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, ενώ ταυτόχρονα στα δοχεία σχηματίστηκε νερό. Προκειμένου να αυξηθεί το παραγόμενο δυναμικό, ο Grove συνέδεσε αρκετές από αυτές τις συσκευές στη σειρά και δημιούργησε αυτό που ονόμασε μπαταρία αερίου (gas battery) [1].

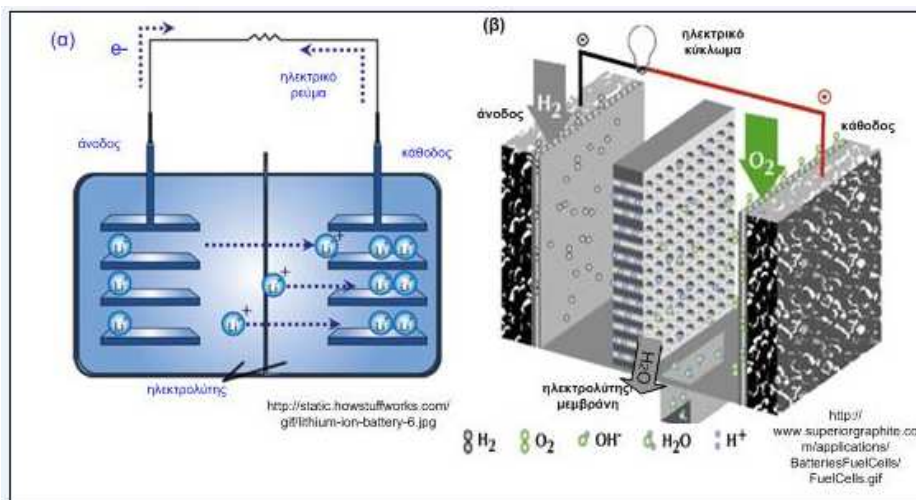
Η πρόσφατη ιστορία της κυψελίδας καυσίμου ξεκινά στις αρχές της δεκαετίας του '60. Μια αντιπροσωπεία της αμερικανικής κυβέρνησης, η εθνική αεροναυτική και διαστημική διοίκηση (NASA), έψαχναν έναν τρόπο να τροφοδοτήσουν μια σειρά επερχόμενων επανδρωμένων διαστημικών πτήσεων. Η NASA είχε ήδη αποκλείσει τις μπαταρίες δεδομένου ότι ήταν πάρα πολύ βαριές, την ηλιακή ενέργεια δεδομένου ότι ήταν πάρα πολύ ακριβή καθώς και την πυρηνική ενέργεια λόγω της επικινδυνότητάς της, με αποτέλεσμα να αναζητά μια εναλλακτική λύση. Η κυψελίδα καυσίμου θεωρήθηκε ως πιθανή λύση και η NASA ανάθεσε διάφορες ερευνητικές συμβάσεις για να αναπτύξει ένα πρακτικό σχέδιο εργασίας. Αυτή η αναζήτηση οδήγησε στην ανάπτυξη της πρώτης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Ένας χημικός ο Willard Thomas Grubb, , το 1995 τροποποίησε περαιτέρω το αρχικό σχέδιο κυψελίδων καυσίμου με τη χρησιμοποίηση μιας σουλφο-πολυστενενικής μεμβράνης (αγωγός ιόντων) ως ηλεκτρολύτη. Τρία έτη αργότερα, ένας άλλος Γερμανός χημικός, ο Leonard Niedrach, επινόησε έναν τρόπο απόθεσης λευκόχρυσου πάνω σε αυτήν τη μεμβράνη και αυτή έγινε γνωστή ως "κυψελίδα καυσίμου Grubb- Niedrach" και χρησιμοποιήθηκε στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini. Αυτή ήταν η πρώτη εμπορική χρήση των κυψελίδων καυσίμου. Τέλος, στη δεκαετία του

'90, πάνω από 150 έτη μετά από τα πειράματα του Grove, η υπόσχεση της φτηνής, καθαρής και ανανεώσιμης ενέργειας άρχισε να γίνεται πραγματικότητα καθώς οι πρώτες βιώσιμες κυψελίδες καυσίμου άρχισαν να εμφανίζονται. Το 1993 η κατασκευή του πρώτου οχήματος κυψελίδας καυσίμου (fuel cell-powered) κατασκευάστηκε από την канаδική επιχείρηση Ballard. Δύο έτη αργότερα μια συστοιχία κυψελίδων καυσίμου με πυκνότητα ισχύος 1 kW ανά λίτρο δημιουργήθηκε από τις Ballard και Daimler-Benz.

Αυτές οι εξελίξεις προετοίμασαν το έδαφος για την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου, όπως είναι γνωστές σήμερα. Την τελευταία δεκαετία, αποτελεί κοινό φαινόμενο κυψελίδες καυσίμου να εγκαθίστανται σε νοσοκομεία, σχολεία και πολλές από τις σημαντικότερες αυτοκινητοβιομηχανίες να έχουν παρουσιάσει πρωτότυπα αυτοκίνητα τροφοδοτούμενα από κυψελίδες καυσίμου. Δοκιμές λεωφορείων κυψελίδας καυσίμου έχουν πραγματοποιηθεί στο Σικάγο και το Βανκούβερ, καθώς και σε άλλες πόλεις στη Βόρεια Αμερική και στην Ευρώπη [1].

2. ΒΑΣΙΚΗ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Οι κυψέλες καυσίμου ή στοιχεία Galvani έχουν παρόμοια δομή και αρχή λειτουργίας με τις κοινές μπαταρίες, Σχ.2. Μετατρέπουν, δηλαδή, απευθείας τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική παρακάμπτοντας το εξεργοβόρο στάδιο της καύσης. Μια κυψέλη καυσίμου συνίσταται από έναν ηλεκτρολύτη και δυο ηλεκτρόδια (όπως οι κοινές μπαταρίες): την άνοδο, όπου πραγματοποιείται η οξείδωση του καυσίμου και την κάθοδο, όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγή του οξειδωτικού μέσου.

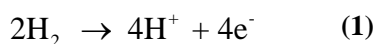


Σχήμα 2: (α) Μπαταρία λιθίου, (β) Κυψελίδα καυσίμου υδρογόνου

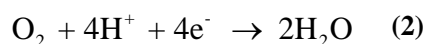
Σε αντίθεση με τις κοινές μπαταρίες, οι κυψέλες καυσίμου έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν συνεχώς τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου και να παράγουν ηλεκτρική ισχύ, εφόσον τροφοδοτούνται με αυτό συνεχώς.

Οι πρώτες κυψελίδες καυσίμου που αναπτύχθηκαν είχαν ως καύσιμο το υδρογόνο. Στη βασική τους μορφή, λειτουργούν ως εξής: το υδρογόνο και το οξυγόνο αντιδρούν στην επιφάνεια των ηλεκτρο-καταλυτών της ανόδου και της καθόδου, αντίστοιχα, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

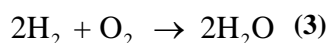
Αντίδραση ανόδου:



Αντίδραση καθόδου:



Ολική αντίδραση:



Συνοπτικά, η φυσιολογία μιας κυψέλης καυσίμου περιγράφεται από τα παρακάτω επιμέρους στάδια, Σχ.2(β):

- 1) Το υδρογόνο τροφοδοτείται στην άνοδο της κυψέλης όπου και διασπάται σε πρωτόνια (H^+) και ηλεκτρόνια (e^-).
- 2) Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω ενός εξωτερικού μεταλλικού αγωγού - ηλεκτρικού κυκλώματος - προς την επιφάνεια της καθόδου παράγοντας ηλεκτρισμό.
- 3) Τα παραγόμενα πρωτόνια επίσης μεταφέρονται προς την περιοχή της καθόδου μέσω όμως μιας άλλης οδού, του ηλεκτρολύτη.
- 4) Παράλληλα με την τροφοδοσία του υδρογόνου στην άνοδο, τροφοδοτείται αέρας ή οξυγόνο στην κάθοδο, στην επιφάνεια της οποίας αντιδρά με τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια παράγοντας νερό.

Τα ηλεκτρόδια εξυπηρετούν διάφορες λειτουργίες. Κατά αρχάς, πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγωγίμα. Επιπλέον, πρέπει να παρουσιάζουν αφενός καλή θερμική σταθερότητα (να μην υφίστανται φαινόμενα πυροσυσσωμάτωσης ή πυροδιάσπασης) και αφετέρου υψηλή χημική σταθερότητα απέναντι στο οξειδωτικό μέσο και στο καύσιμο, επειδή έρχονται σε άμεση επαφή με τα παραπάνω. Τα ηλεκτρόδια περιέχουν τα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά που διευκολύνουν την αντίδραση στην άνοδο και στην κάθοδο. Κάποια καταλυτικά υλικά είναι πολύ καλύτερα από άλλα στη διευκόλυνση των αντιδράσεων και μπορούν τα ίδια να είναι ηλεκτρονιακοί αγωγοί. Ο Grove χρησιμοποίησε

στερεά κομμάτια από μέταλλο πλατίνας και για τα δύο ηλεκτρόδια. Έτσι, η πλατίνα ήταν τόσο ο αγωγός, όσο και ο ηλεκτροκαταλύτης. Στα πιο σύγχρονα στοιχεία καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούνται ακόμα ηλεκτροκαταλύτες από πλατίνα. Οι τελευταίοι βρίσκονται σε υψηλά διασπαρμένες μορφές, όπως είναι τα νανοσωματίδια.

Ο ηλεκτροκαταλύτης πρέπει να είναι υψηλής διασποράς με στόχο να επιτυγχάνονται μεγάλοι ρυθμοί ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, με αποτέλεσμα την υψηλή ηλεκτρική ισχύ εξόδου. Για τη σωστή λειτουργία των κυψελών καυσίμου, πρέπει να είναι εύκολη η πρόσβαση του καυσίμου και του οξυγόνου στα σωματίδια του ηλεκτροκαταλύτη του αντίστοιχου ηλεκτροδίου. Επίσης, τα σωματίδια αυτά θα πρέπει να είναι σε επαφή τόσο με το ιοντικά, όσο και με το ηλεκτρονιακά αγωγίμο μέσο. Κατά συνέπεια, τα σύγχρονα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στα στοιχεία καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών αποτελούνται από πορώδη σύνθετα ιοντικών και ηλεκτρονιακών αγωγών με ενσωματωμένα νανοσύνθετα σωματίδια του ηλεκτροκαταλύτη πλατίνας.

Όσον αφορά στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, το στοιχείο που έχει παρουσιάσει όλα τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά, μέχρι σήμερα, είναι ο λευκόχρυσος (Pt), καθώς επίσης και κράματα του (π.χ. PtRu). Βέβαια, η καρδιά μιας κυψελίδας καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης. Παλαιότερα, στους περισσότερους τύπους κυψελίδων καυσίμου ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιούταν κάποιο υγρό διάλυμα (π.χ. διάλυμα καυστικού καλίου ή διάλυμα φωσφορικού οξέος). Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί κυψελίδες καυσίμου στις οποίες ο ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε στερεά κατάσταση (π.χ. μεμβράνη Nafion, ζιρκόνια σταθεροποιημένη με Ύττρια κλπ [2]). Η βασική λειτουργία του ηλεκτρολύτη έγκειται στο γεγονός ότι αυτός επιτρέπει στο εσωτερικό του την μετακίνηση μόνον ιόντων, ανιόντων ή κατιόντων.

2.1. ΕΙΔΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Το αγωγίμο μέσο, δηλαδή ο ηλεκτρολύτης, σε μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να είναι ένα οξύ, κάποια βάση, ή κάποιο άλας ή ακόμα και ένα στερεό κεραμικό που άγει τα ιόντα. Η επιλογή του ηλεκτρολύτη εξαρτάται από τη φύση του καυσίμου, τη θερμοκρασία λειτουργίας και την ειδική εφαρμογή της τεχνολογίας του στοιχείου καυσίμου.

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορων ειδών κυψελών καυσίμου, Πίν. 1, και η κατηγοριοποίησή τους γίνεται κυρίως με βάση το είδος του ηλεκτρολύτη: I) οι κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC), όπου ο ηλεκτρολύτης είναι αγωγός ανιόντων τριοξειδίου του άνθρακα, II) οι κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC), III) οι

αλκαλικές (Alkaline Fuel Cells- AFCs) όπου ο ηλεκτρολύτης άγει ανιόντα υδροξυλίου, IV) οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC) [2], όπου ο ηλεκτρολύτης είναι αγωγός ανιόντων οξυγόνου ή πρωτονίων και τέλος V) οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell/Proton Exchange Membrane Fuel Cells PEMFC) όπου το αγώγιμο ιόν είναι κατιόν υδρογόνου.

Πίνακας 1: Είδη κυψελίδων καυσίμου [1]

Τύπος κυψέλης καυσίμου	Στερεού οξειδίου (SOFCs)	Φωσφορικού οξέος (PAFCs)	Πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs)	Τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC)	Αλκαλική (AFCs)
Θερμοκρασία λειτουργίας	600-1000°C	150-200°C	50-120°C	600-750°C	25-250°C
Αγώγιμο ιόν	O ²⁻ ή H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	OH ⁻

2.2. ΚΥΨΕΛΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με πρωτονιακή αγωγιμότητα θεωρούνται οι πιο κατάλληλες για εφαρμογές σε φορητές συσκευές, αρχικά λόγω του μικρού μεγέθους τους και έπειτα λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας που παρουσιάζουν και της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας.

Από τα σημαντικότερα τμήματα μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC), είναι η διάταξη ανόδου - πολυμερικής μεμβράνης - καθόδου (Membrane Electrode Assembly - MEA). Η καρδιά της κυψέλης καυσίμου, η μεμβράνη, τοποθετείται όπως έχει προαναφερθεί ανάμεσα από τα δυο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Τα βασικά χαρακτηριστικά για την επιλογή μιας πολυμερικής μεμβράνης είναι η υψηλή πρωτονιακή της αγωγιμότητα και η ικανότητα της να παρεμποδίζει τη διέλευση προς την κάθοδο (cross-over) των καυσίμων που τροφοδοτούνται στην άνοδο.

Ωστόσο, η επιτυχημένη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης δεν εξαρτάται μόνο από τα χαρακτηριστικά της πολυμερικής μεμβράνης και τη δομή της διάταξης μεμβράνης ηλεκτροδίου, αλλά και από τα άλλα υποσυστήματα που την απαρτίζουν [1].

2.2.1. Δομή Κυψέλης Καυσίμου

Μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργεί με δύο τρόπους:

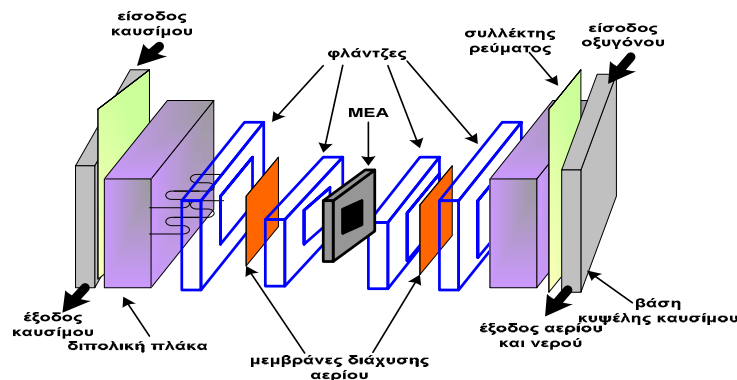
A) Με εξωτερικό αναμορφωτή: Σε αυτό το σύστημα, η αναμόρφωση του καυσίμου για την παραγωγή υδρογόνου πραγματοποιείται εξωτερικά της κυψέλης. Έτσι, η κυψέλη είναι

συνδεδεμένη με έναν εξωτερικό αναμορφωτή. Όταν πρόκειται για υδρογόνο καύσιμο, ο αναμορφωτής δεν είναι απαραίτητος εάν το υδρογόνο είναι καθαρό. Αυτού του είδους τα συστήματα αποκαλούνται κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC).

B) Ως αυτόνομο σύστημα: Το καύσιμο τροφοδοτείται απευθείας στην άνοδο και το οξυγόνο απευθείας στην κάθοδο. Σε αυτό το σύστημα, γίνεται εσωτερική αναμόρφωση. Οι κυψέλες αυτού του είδους ονομάζονται Κυψέλες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης απευθείας τροφοδοσίας καυσίμου. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετάται η κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης (Direct Ethanol Polymer Electrolyte Fuel Cells, DE-PEMFCs).

α) Περίπτωση απλής κυψέλης καυσίμου

Μια απλή κυψέλη καυσίμου περιλαμβάνει μόνο μια άνοδο και μια κάθοδο. Η απλή κυψέλη καυσίμου περιλαμβάνει τα παρακάτω μέρη: συλλέκτες ρεύματος, διπολικές πλάκες, φλάντζες, άνοδος/πολυμερική μεμβράνη/κάθοδος (MEA), μεμβράνες διάχυσης αερίων [3].



Σχήμα 3:Μονή κυψέλη καυσίμου [3]

Η διάταξη ηλεκτροδίου μεμβράνης (Άνοδος/Μεμβράνη/Κάθοδος - Membrane Electrode Assembly - MEA) είναι η καρδιά μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Ειδικότερα, είναι το μέρος όπου λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις για την παραγωγή ενέργειας.

Τα κύρια στοιχεία του ΜΕΑ (Σχ.3) είναι τα εξής:

α) (στρώμα διάχυσης αερίων)/άνοδος, β) ηλεκτρολύτης (αγωγός ιόντων), γ) (στρώμα διάχυσης αερίων)/ κάθοδος [3].

Ανάμεσα από τα δυο ηλεκτρόδια βρίσκεται η μεμβράνη (ηλεκτρολύτης) και το στρώμα διάχυσης αερίων. Όπως είναι γνωστό η λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να αυξήσει τους ρυθμούς μιας αντίδρασης, να μειώσει τα προβλήματα δηλητηρίασης των καταλυτών, να μειώσει την ποσότητα χρήσης ακριβών υλικών καθώς και να μειώσει το πρόβλημα υπερχειλίσης των ηλεκτροδίων. Το πρόβλημα που παρουσιάζεται στη μεμβράνη κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου σε υψηλή θερμοκρασία, είναι ότι πρέπει να διατηρείται ενυδατωμένη. Επιπλέον, κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία υγρού καυσίμου παρουσιάζεται το πρόβλημα της διαπερατότητας του καυσίμου από την άνοδο στην κάθοδο μέσω της μεμβράνης [3].

Τα ηλεκτρόδια υπηρετούν διάφορες λειτουργίες. Κατά αρχήν, πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγωγιμα. Επίσης, περιέχουν τα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά που διευκολύνουν την αντίδραση του καυσίμου στην άνοδο και του οξυγόνου στην κάθοδο. Ο ηλεκτροκαταλύτης πρέπει να είναι υψηλής διασποράς ούτως ώστε να επιτυγχάνονται μεγάλοι ρυθμοί ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και να έχουν ως αποτέλεσμα υψηλή ηλεκτρική ισχύ εξόδου. Για τη σωστή λειτουργία των κυψελών καυσίμου, πρέπει να είναι εύκολη η πρόσβαση του καυσίμου και του οξυγόνου στα σωματίδια του ηλεκτροκαταλύτη του αντίστοιχου ηλεκτροδίου. Επίσης, τα σωματίδια αυτά θα πρέπει να είναι σε επαφή τόσο με το ιοντικά, όσο και με το ηλεκτρονιακά αγωγιμο μέσο [3].

Όπως φαίνεται από το Σχ.3, το στρώμα διάχυσης των αερίων είναι τοποθετημένο είτε ανάμεσα από το καταλυτικό στρώμα και την πολυμερική μεμβράνη είτε αμέσως μετά το καταλυτικό στρώμα. Αυτό είναι παρασκευασμένο από πορώδες φύλλο άνθρακα. Το στρώμα διάχυσης χρησιμοποιείται κυρίως για την ομοιόμορφη διάχυση των αερίων στον καταλύτη, ως μηχανική υποστήριξη για την καλύτερη εφαρμογή των διαφορετικών μερών μιας κυψέλης καυσίμου και ως φορέας μετακίνησης των ηλεκτρονίων και απομάκρυνσης του νερού από τα ηλεκτρόδια.

Οι διπολικές πλάκες αποτελούν τα πιο ακριβά και τα πιο ελαττωματικά μέρη μιας κυψέλης καυσίμου. Ωστόσο, τα πλεονεκτήματα που παρέχουν κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου τις κάνουν απαραίτητες [4]. Η κύρια λειτουργία των διπολικών πλακών είναι η παροχή των αερίων στο στρώμα διάχυσης των αερίων μέσω των καναλιών που

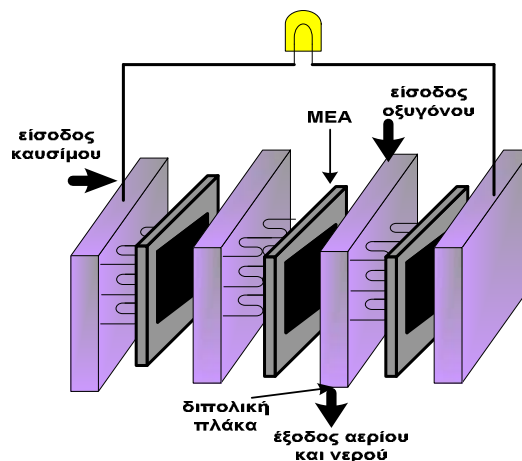
έχουν. Η αποτελεσματικότητα της μεταφοράς των αερίων εξαρτάται εν μέρει από τον τρόπο κατασκευής των διπολικών πλακών [5]. Επιπλέον, βασικές λειτουργίες των διπολικών πλακών είναι η παροχή ηλεκτρικής σύνδεσης μεταξύ των ξεχωριστών μερών της κυψέλης καυσίμου και η αποτελεσματική απομάκρυνση του νερού που σχηματίζεται στην κάθοδο [6]. Οι διπολικές πλάκες πρέπει να είναι αδιαπέραστες από τα αέρια και κατασκευασμένες από σχετικά σκληρό υλικό το οποίο θα αντέχει την πίεση που εφαρμόζεται κατά την κατασκευή της διάταξης. Σε εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία πρέπει να κατέχουν μικρό όγκο και βάρος [7].

Σε περίπτωση που οι διπολικές πλάκες είναι υπό όξινο περιβάλλον πρέπει να έχουν υψηλή χημική σταθερότητα και να παρουσιάζουν αντίσταση διάβρωσης. Η πιθανή διάβρωση των διπολικών πλακών και ο σχηματισμός οξειδίων μπορεί να προκαλέσει τη δηλητηρίαση του καταλύτη και την αύξηση της αντίστασης των πλακών με συνέπεια να μειωθεί η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου [8].

Μέχρι σήμερα ο γραφίτης είναι το υλικό το οποίο πληροί όλες τις προϋποθέσεις, αλλά το κόστος του ως υλικό και το υψηλό κόστος κατασκευής είναι πολύ υψηλά για μαζική παραγωγή.

β) Περίπτωση συστοιχίας (μπαταρίας) κυψελών καυσίμου

Οι μονές κυψέλες καυσίμου παράγουν λιγότερο από 1V, τιμή η οποία δεν είναι αρκετή για τροφοδότηση συσκευών υψηλής ισχύος. Για την παραγωγή μεγάλης ισχύος χρησιμοποιείται μια συστοιχία η οποία αποτελείται από πολλές μονές κυψέλες καυσίμου. Η σύνδεση των κυψελών καυσίμου μπορεί να είναι είτε σε σειρά είτε παράλληλα (Εικ 4) [3].



Σχήμα 4:Συστοιχία κυψελών καυσίμου συνδεδεμένες σε σειρά, [3].

2.2.2. Κυψέλες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης Απευθείας Τροφοδοσίας Αιθανόλης (Direct Ethanol – Polymer Electrolyte Fuel Cells, DE-PEMFCs)

Η ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης απευθείας τροφοδοσίας αλκοόλης ξεκίνησε το 1999. Σε αυτού του είδους τις κυψέλες καυσίμου, δεν πραγματοποιείται η αναμόρφωση του καυσίμου εξωτερικά, αλλά το καύσιμο τροφοδοτείται απευθείας στην κυψέλη όπου πραγματοποιείται η αναμόρφωση του καυσίμου εσωτερικά.

Σήμερα, αυτού του είδους οι κυψελίδες καυσίμου θεωρούνται πολλά υποσχόμενες συσκευές παραγωγής ισχύος, με μελλοντική χρήση αυτών, σε αντικατάσταση της μπαταρίας, σε φορητές συσκευές, όπως κινητά τηλέφωνα και φορητούς ηλεκτρονικούς υπολογιστές [9]. Τα τελευταία χρόνια οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης (Direct Alcohol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell – DA-PEMFCs) λόγω: i)της απλότητας της κατασκευής τους, ii)της ευκολίας αποθήκευσης και μεταφοράς των αλκοολών και iii)αφετέρου λόγω του υψηλού ενεργειακού περιεχομένου που τις χαρακτηρίζει, προσελκύουν όλο και περισσότερο το ερευνητικό ενδιαφέρον.

Από τις πρώτες αλκοόλες που δοκιμάστηκε ως καύσιμο ήταν η μεθανόλη λόγω της απλούστερης δομής της. Η μεθανόλη δεν περιέχει το δεσμό C-C στο μόριο της και παρουσιάζει υψηλή ηλεκτροχημική δραστηριότητα στο χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των συγκεκριμένων διατάξεων. Ωστόσο παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι είναι τοξική. Κατά τη χρήση της σε κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης παρουσιάζει αργή κινητική στην αντίδραση της οξειδωσης και διαπερατότητα μέσω της μεμβράνης, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η εμπορευματοποίηση κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης (Direct Methanol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells - DM –PEMFCs) [10].

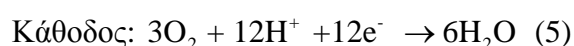
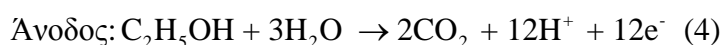
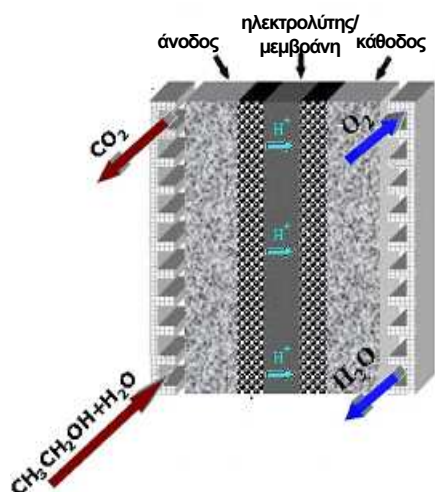
Η αιθανόλη αποτελεί τη δεύτερη απλούστερη αλκοόλη, η οποία συγκεντρώνει το διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον ως καύσιμο στις κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης. Σε σύγκριση με τις κυψελίδες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας με μεθανόλη οι κυψελίδες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας με αιθανόλη παρουσιάζουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

i) όταν χρησιμοποιείται βιοαιθανόλη ως καύσιμο το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την ηλεκτροχημική της καύση είναι σχεδόν μηδαμινό και δεν μολύνει το περιβάλλον καθώς σύμφωνα με μια μερίδα επιστημόνων πραγματοποιείται ένας κλειστός κύκλος

μετατροπής του άνθρακα, ii) συγκριτικά με τις υπόλοιπες αλκοόλες η αιθανόλη και τα ενδιάμεσα της προϊόντα είναι λιγότερο τοξικά, iii) η αποθήκευσή της, η μεταφορά της και η διανομή της είναι εύκολη και ακίνδυνη και επιπλέον, το σύστημα διανομής μπορεί να είναι παρόμοιο με αυτό της βενζίνης, iv) συγκριτικά με τις υπόλοιπες αλκοόλες και άλλα πιθανά καύσιμα έχει μεγαλύτερη ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα.

2.2.2.1. Αρχή Λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης απευθείας τροφοδοσίας με αιθανόλη είναι ακριβώς ίδια με αυτήν κυψελίδας καυσίμου υδρογόνου, Σχ.2. Στην άνοδο, όπως έχει προαναφερθεί συμβαίνει η οξείδωση του καυσίμου (αναγωγικό μέσο) και στην κάθοδο η αναγωγή του οξυγόνου (οξειδωτικό μέσο). Τα δυο ηλεκτρόδια χωρίζονται με έναν αγωγό πρωτονίων (ηλεκτρολύτης/μεμβράνη), κατά προτίμηση όξινο (μεμβράνη Nafion), ο οποίος συμβάλλει στην κίνηση των σχηματιζόμενων πρωτονίων υδρογόνου από την άνοδο προς την κάθοδο, αλλά και στην απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα που πιθανόν να παράγεται. Στο Σχ.5 δίνεται η σχηματική λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα:



Σχήμα 5: Κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης, [11]

Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, η πλήρης οξείδωση της αιθανόλης στην άνοδο σε συνδυασμό με την πλήρη αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο, έχουν ως προϊόντα το σχηματισμό υδρογόνου, διοξειδίου του άνθρακα και νερού.

Ωστόσο, κατά τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης η πλήρης εξέλιξη των αντιδράσεων (4) και (5) παρεμποδίζεται από μια σειρά προβλημάτων:

- I. Μέχρι σήμερα δεν έχει βρεθεί ο κατάλληλος καταλύτης, ώστε να πραγματοποιείται η πλήρης μετατροπή της αιθανόλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Τα κράματα πλατίνας θεωρείται ότι παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά ως προς τη διάσπαση της αιθανόλης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [12] ο καταλύτης Pt-Ru/C παρουσιάζει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά σε κυψελίδες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας με αιθανόλη.
- II. Διαπερατότητα της αιθανόλης από την άνοδο προς την κάθοδο μέσω της πολυμερικής μεμβράνης (Nafion) [11]. Το φαινόμενο αυτό προκαλεί την επιβράδυνση της εξέλιξης της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο. Επιπρόσθετα καθιστά δύσκολο το χειρισμό του καυσίμου, του νερού και της παραγόμενης θερμότητας.
- III. Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση της κυψέλης είναι η αγωγιμότητα της μεμβράνης. Η αγωγιμότητα μιας πολυμερικής μεμβράνης πρέπει να είναι υψηλή ώστε να εισρέουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερος αριθμός πρωτονίων υδρογόνου.
- IV. Το μεγαλύτερο πρόβλημα κατά τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας με αιθανόλη είναι η πολύ αργή κινητική της αντίδρασης του οξυγόνου στην κάθοδο. Η διάσπαση του μορίου του οξυγόνου με χρήση κραμάτων πλατίνας είναι πιο δύσκολη και πραγματοποιείται με πολύ πιο αργούς ρυθμούς από ότι η διάσπαση της αιθανόλης [3]. Μέχρι σήμερα έχει βρεθεί ότι τα κράματα πλατίνας παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη καταλυτική δράση.

Ως αποτέλεσμα των παραπάνω προβλημάτων που παρουσιάζονται κατά τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης είναι οι χαμηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με τις τροφοδοτούμενες με υδρογόνο και μεθανόλη κυψελίδες. Ωστόσο ο μεγαλύτερος παρεμποδιστικός παράγοντας στην αύξηση των αποδόσεων των κυψελίδων καυσίμου και συνεπώς στην ανάπτυξη τους αποτελεί η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου (oxygen reduction reaction, ORR) στην κάθοδο όπου παρουσιάζει αργή κινητική, αλλά το κυριότερο πρόβλημα εντοπίζεται: i) στη μικρή αδράνεια του καθοδικού καταλύτη ως προς την παρουσία της αιθανόλης που διαπερνάει την μεμβράνη

και ii) στο υψηλό κόστος των καθοδικών καταλυτών, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε πλατίνα.

Λόγω της δυσκολίας διάσπασης του δεσμού O-O είναι απαραίτητη η χρήση υψηλού σχετικά ποσοστού πλατίνας με συνέπεια να αυξάνεται σημαντικά το συνολικό κόστος κατασκευής μιας κυψελίδας καυσίμου. Η παγκόσμια ερευνητική κοινότητα έχοντας ως στόχο τη μείωση του κόστους κατασκευής των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης και την ταυτόχρονη αύξηση των αποδόσεων τους έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στην κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου και στην εύρεση νέων καταλυτικών συστημάτων χαμηλής ή μηδενικής περιεκτικότητας πλατίνας όσο το δυνατόν υψηλότερης καταλυτικής απόδοσης.

Στόχος λοιπόν της παρούσας Μεταπτυχιακής Εργασίας και του επόμενου μέρους του παρόντος κεφαλαίου είναι η παρουσίαση της κινητικής της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου σε καταλυτικά συστήματα πλατίνας και σε καταλυτικά συστήματα μη ευγενών μετάλλων.

B. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Σήμερα, η κύρια πρόκληση στις κυψελίδες καυσίμου είναι η ανάπτυξη νέων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών με σκοπό την αύξηση της κινητικής της αντίδρασης της οξειδωσης της αιθανόλης, αλλά κυρίως με σκοπό την αύξηση της κινητικής της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου.

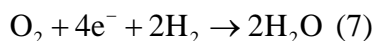
Η αντίδραση της οξειδωσης της αιθανόλης για την πλήρη μετατροπή της και την παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα περιλαμβάνει την μεταφορά 12 ηλεκτρονίων και τη διάσπαση του δεσμού C-C. Εξαιτίας όμως της μερικής οξειδωσης που συμβαίνει έχει παρατηρηθεί κατά την πραγματική λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης τα κυρίως προϊόντα να είναι ακεταλδεύδη και οξικό οξύ. Ωστόσο, τα ενδιάμεσα προϊόντα της οξειδωσης της αιθανόλης που σχηματίζονται όχι μόνο δίνουν σχεδόν μηδαμινή ισχύ η οποία δεν επαρκεί για χρήση των κυψελίδων καυσίμου σε διάφορες εφαρμογές, αλλά επίσης ορισμένες φορές δηλητηριάζουν τον καταλύτη της ανόδου με συνέπεια να μειώνεται η δραστηριότητά του και κατά συνέπεια η απόδοση της

κυψέλης καυσίμου. Πειραματικές μελέτες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα έδειξαν το καταλυτικό σύστημα PtSn να παρουσιάζει την μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα για την αντίδραση της οξείδωσης της αιθανόλης [12].

Όσον αφορά στην αναγωγή του οξυγόνου στις πρώτες πειραματικές έρευνες μελετήθηκε, όπως και στην περίπτωση της ανόδου, ο καταλύτης πλατίνας με φορέα άνθρακα εξαιτίας της υψηλής καταλυτικής του δραστηριότητας και της υψηλής χημικής του σταθερότητας. Ωστόσο, όπως προαναφέρθηκε, κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης παρατηρείται το φαινόμενο της διαπερατότητας της αιθανόλης από την άνοδο προς την κάθοδο. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται ακόμα πιο έντονο σε περίπτωση που χρησιμοποιείται αιθανόλη υψηλής συγκέντρωσης. Πειραματικές μελέτες [3, 4] έδειξαν πως αποτέλεσμα του παραπάνω φαινομένου είναι η οξείδωση της αιθανόλης στον καταλύτη της καθόδου και κατά συνέπεια η μείωση της απόδοσης της κυψέλης. Επομένως, ένα πρώτο κύριο χαρακτηριστικό που πρέπει να έχει ο καταλύτης της καθόδου για να παρουσιάζει αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα είναι να έχει ανεκτικότητα ως προς την παρουσία της αιθανόλης στην κάθοδο. Ωστόσο, ο μηχανισμός της αναγωγής του οξυγόνου παρουσιάζει μεγαλύτερη πολυπλοκότητα και η ανεκτικότητα ως προς την αιθανόλη είναι ένα μόνο από τα πολλά χαρακτηριστικά που πρέπει να παρουσιάζει ένας καθοδικός καταλύτης.

Στόχος αυτού του υποκεφαλαίου είναι η κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου κυρίως σε καταλυτικές επιφάνειες πλατίνας.

Η καθοδική αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction-ORR) θεωρείται ότι είναι η αντίδραση με τον πιο πολύπλοκο μηχανισμό και με την πιο αργή κινητική κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου. Η παραπάνω πραγματοποιείται με την πρόσληψη τεσσάρων ηλεκτρονίων από το μόριο του οξυγόνου, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:



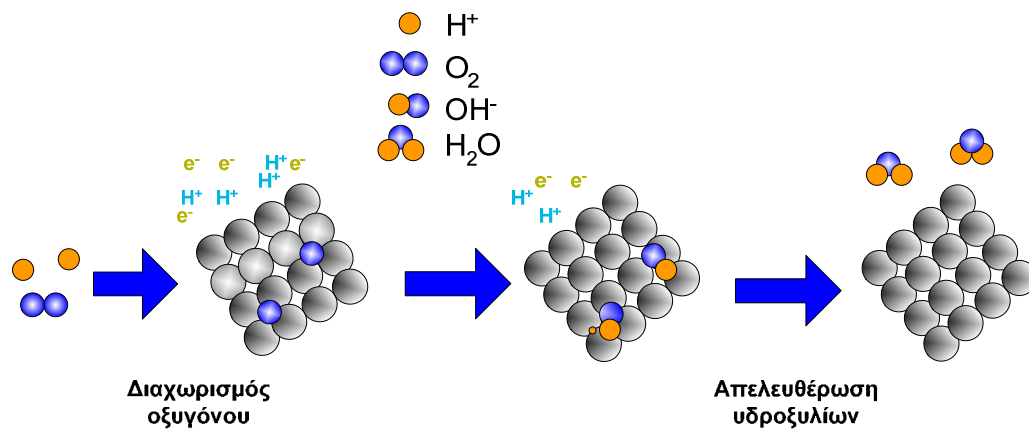
Για να λάβει χώρα η πλήρης αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου ο καθοδικός καταλύτης πρέπει να έχει δυο βασικές ιδιότητες: i) την ιδιότητα να δεσμεύει έντονα το μόριο του οξυγόνου και κατά αυτόν τον τρόπο να προκαλείται η διάσπαση του δεσμού του οξυγόνου, αλλά ταυτοχρόνως ii) να έχει την ιδιότητα να δημιουργεί χαλαρούς δεσμούς με το οξυγόνο, μετά τη διάσπαση του δεσμού του οξυγόνου, ώστε να επιτρέπει την περαιτέρω

αναγωγή των υδροξυλίων που σχηματίζονται ως ενδιάμεσα προϊόντα και την αποδέσμευσή τους από την καταλυτική επιφάνεια.

Ο παραπάνω περιγραφόμενος διπλός περιορισμός περιορίζει το εύρος των τιμών των ενεργειών δέσμευσης για το O_2 και τα OH^- που πρέπει να έχει ένας καταλύτης για να παρουσιάζει έντονη καταλυτική δραστηριότητα.

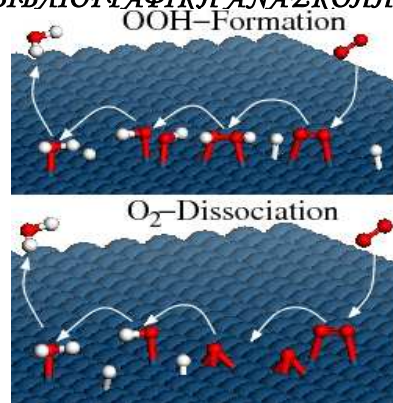
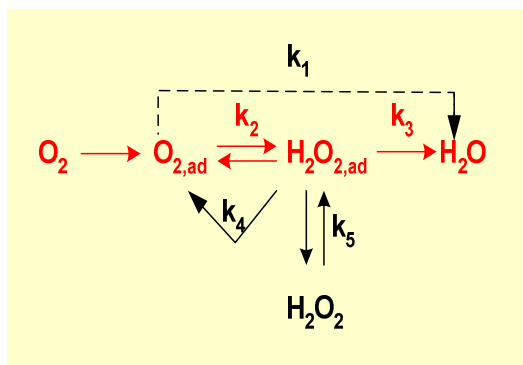
1. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΠΛΑΤΙΝΑΣ

Ο ιδανικός μηχανισμός της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου σε καταλυτική επιφάνεια πλατίνας παρουσιάζεται στο Σχ.6.



Σχήμα 6:Ιδανικός μηχανισμός της αντίδρασης της αναγωγής οξυγόνου σε καταλυτική επιφάνεια πλατίνας.

Στην πραγματικότητα, όμως, κατά τη λειτουργία μιας κυψέλη καυσίμου η αναγωγή της αντίδρασης του οξυγόνου σε υγρά διαλύματα είναι δυνατόν να λάβει χώρα μέσω δύο διαφορετικών οδών, όπως φαίνεται και από την Σχ.7 που ακολουθεί:



http://www.uni-ulm.de/theo_chem/images/ORR_Mechanisms.jpg

Σχήμα 7: Κινητική αντίδρασης αναγωγής οξυγόνου. **Σχήμα 8:** Μηχανισμός αντίδρασης αναγωγής οξυγόνου σε καταλυτική επιφάνεια πλατίνας.

k1: Απευθείας αναγωγή του οξυγόνου σε νερό με την απευθείας μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων.

k2: Μεταφορά αρχικά δύο ηλεκτρονίων και αναγωγή του οξυγόνου σε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂), και

k3: μετέπειτα αναγωγή του υπεροξειδίου του υδρογόνου σε νερό.

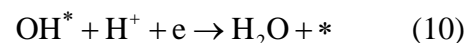
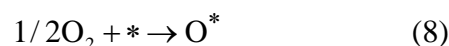
k4: Το προσροφημένο υπεροξείδιο του υδρογόνου μπορεί είτε να διαλυθεί πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη ή

k5: να προσροφηθεί στο κυρίως διάλυμα.

Σύμφωνα με μελέτες προτείνονται οι δύο παρακάτω μηχανισμοί για την απευθείας μεταφορά των τεσσάρων ηλεκτρονίων k₁ : i) ο μηχανισμός διαχωρισμού (dissociative mechanism) και ii) ο συνδυαστικός μηχανισμός (associative mechanism) αντίστοιχα, [12, 3].

Διασπαστικός Μηχανισμός (Dissociative mechanism):

Ο διασπαστικός μηχανισμός λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

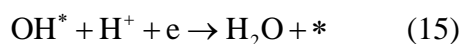


όπου με * παριστάνεται μια ενεργή θέση στην επιφάνεια του καταλύτη.

Σύμφωνα με αυτόν, σε μια καταλυτική επιφάνεια πλατίνας δεν παράγεται υπεροξείδιο του υδρογόνου. Αρχικά, διασπάται ο δεσμός οξυγόνο – οξυγόνο και σχηματίζεται προσροφημένο ατομικό οξυγόνο το οποίο στη συνέχεια με τη σειρά του προσλαμβάνει δύο

ηλεκτρόνια σε δύο διαδοχικά στάδια με αποτέλεσμα να παράγεται νερό. Εφόσον στην καταλυτική επιφάνεια δεν παραμένει προσροφημένο μόριο οξυγόνου δεν παρατηρείται παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου. Επομένως, ο μηχανισμός διαχωρισμού μπορεί να θεωρηθεί ότι περιγράφει την απευθείας παραγωγή νερού k_1 , Σχ.7.

Συνδυαστικός μηχανισμός (Associative mechanism)



Σύμφωνα με το συνδυαστικό μηχανισμό πάλι δεν σχηματίζεται υπεροξείδιο του υδρογόνου. Εφόσον το μόριο του οξυγόνου είναι προσροφημένο στην καταλυτική επιφάνεια, ο δεσμός οξυγόνο – οξυγόνο είναι πολύ πιθανό να μη διασπαστεί σύμφωνα με τον μηχανισμό που περιγράφεται στην Σχ.7 με αποτέλεσμα να μη σχηματίζεται υπεροξείδιο του υδρογόνου το οποίο με τη σειρά του θα μπορούσε να αναχθεί σε νερό ή να είναι το τελικό προϊόν. Επομένως, ο συνδυαστικός μηχανισμός μπορεί να θεωρηθεί επίσης ότι περιγράφει την απευθείας παραγωγή νερού k_1 .

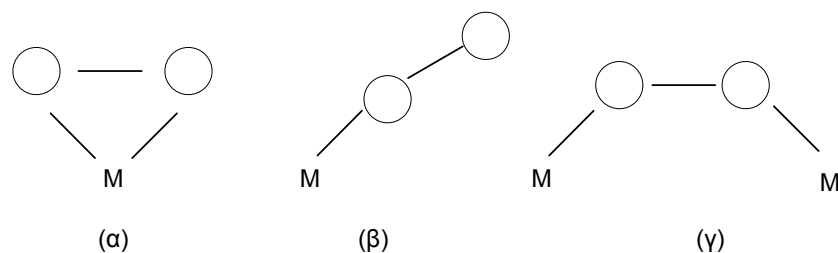
1.1. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΠΗΡΕΑΣΜΟΥ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΠΛΑΤΙΝΑΣ

1.1.1. Επιφανειακή Προσρόφηση

Η δυσκολία της αναγωγής του οξυγόνου προς νερό προκύπτει από την πολλαπλή φύση του δεσμού του μορίου του οξυγόνου και έγκειται κυρίως στη διάσπαση του δεσμού O-O. Η ικανότητα του καταλύτη να αλληλεπιδρά με το οξυγόνο καθώς και ο βαθμός της αλληλεπίδρασης αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για το βαθμό της καταλυτικής ενεργότητας στην αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου.

Καταλύτες οι οποίοι προσροφάνε το οξυγόνο "χαλαρά" ή πολύ "δυνατά" δεν θεωρούνται κατάλληλοι για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Ο ιδανικός καταλύτης έχει ακριβώς εκείνη την ενέργεια δέσμευσης η οποία μεγιστοποιεί την καταλυτική ενεργότητα (Αρχή του Sabatier).

Αναφορές έχουν αποδείξει ότι το είδος του μηχανισμού που θα επικρατήσει κατά την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου και τα τελικά προϊόντα αυτής εξαρτώνται από το είδος της αλληλεπίδρασης μεταξύ καταλύτη και οξυγόνου.



Σχήμα 9: Μοντέλα προσρόφησης: (α) Griffiths, (β) Pauling, (γ) Yeager

Γενικά, τρία είδη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μετάλλων μετάβασης και του οξυγόνου είναι αποδεκτά: (α) πλευρική αλληλεπίδραση- μοντέλο Griffiths, (β) ακριανή αλληλεπίδραση – μοντέλο Pauling, (γ) αλληλεπίδραση γέφυρας- μοντέλο Yeager, (Σχ.9). Μέχρι σήμερα έχει αποδειχθεί ότι η απευθείας αναγωγή του οξυγόνου με την μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων απαιτεί αρχικά τη διάσπαση του δεσμού O-O και μετά την μεταφορά του πρώτου ηλεκτρονίου [13].

Έρευνες [14] έχουν αποδείξει ότι το πλευρικό είδος αλληλεπίδρασης και η αλληλεπίδραση τύπου γέφυρας αποδυναμώνουν το δεσμό O-O σε τέτοιο βαθμό που η διάσπασή του είναι αναπόφευκτη. Αντίθετα, καταλύτες οι οποίοι δεν μπορούν να εκτείνουν το δεσμό O-O δεν είναι κατάλληλοι για την ολοκλήρωση της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου με αποτέλεσμα να συμβαίνει η μεταφορά μόνο δύο ηλεκτρονίων και να παράγεται υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το οποίο κάνει τον καταλύτη ηλεκτροχημικά ασταθή και μειώνει την απόδοση του συστήματος της κυψέλης καυσίμου. Επίσης, η καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου επηρεάζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την ένταση του δεσμού που δημιουργείται μεταξύ των ενδιάμεσων (παραπροϊόντων) που παράγονται κατά την αντίδραση της αναγωγής και του καταλύτη. Η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου περιλαμβάνει τα εξής ενδιάμεσα είδη: OH^* , OOH^* , O^* και H_2O_2 . Άμα οι αλληλεπιδράσεις είναι έντονες τα ενδιάμεσα είδη παραμένουν προσροφημένα στην επιφάνεια και τότε επέρχεται έμφραξη της καταλυτικής επιφάνειας. Οι ρίζες υδροξυλίων είναι από τα σημαντικότερα ενδιάμεσα που

σχηματίζονται κατά την αντίδραση της αναγωγής και μάλιστα παράγονται σε μεγάλες ποσότητες.

1.1.1.1. Επίδραση καταλυτικής επιφάνειας

Πειραματικές μελέτες [15-18] έδειξαν ότι το οξυγόνο προσροφάται στην επιφάνεια του Pt(111) ως μόριο, αλλά και ως ρίζα. Το προσροφημένο μοριακό οξυγόνο ανιχνεύθηκε στους 150K, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες ανιχνεύθηκε ως ρίζα [15].

Επιπλέον, σε καταλυτική επιφάνεια Pt(111), αποδείχθηκε ότι δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες ανιόντων υπεροξειδίου (O_2^*) [16] και ότι κατά την προσρόφηση του οξυγόνου η ταλάντωση του δεσμού O-O παρουσιάζει δύο διαφορετικές συχνότητες και αυτό το φαινόμενο οφείλεται στη δημιουργία στοιχείων υπεροξειδίου (O_2^{2-}) [17]. Ο σχηματισμός των στοιχείων των υπεροξειδίων συχνά αναφέρεται ως το πρωταρχικό στάδιο πριν την έναρξη του διασπαστικού μηχανισμού ο οποίος σε επιφάνεια Pt(111) προωθείται από διαδοχικά στάδια σχηματισμού υπεροξειδίων. Το ατομικό οξυγόνο ωστόσο είναι η πιο σταθερή μορφή του οξυγόνου σε καταλυτική επιφάνεια πλατίνας.

1.1.1.2. Επίδραση ηλεκτρικού πεδίου

Μελέτες σχετικά με την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στην προσρόφηση του οξυγόνου έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία [13, 19]. Οι Panchenko et al. [13] έδειξαν ότι μειώνοντας την τιμή του πεδίου (προς αρνητικές τιμές) η καταλυτική επιφάνεια της πλατίνας έλκει πιο έντονα το μόριο του οξυγόνου, επιμηκύνει το δεσμό O-O του προσροφημένου μορίου και αυξάνει την μεταφορά φορτίου από την καταλυτική επιφάνεια στο αντιδεσμικό τροχιακό του μορίου του οξυγόνου. Η επίδραση ομογενών ηλεκτρικών πεδίων στις ενέργειες προσρόφησης του ατομικού και μοριακού οξυγόνου και στην ενέργεια ενεργοποίησης του μοριακού οξυγόνου σε Pt(111) έχει μελετηθεί από τους Hyman and Medlin [19]. Από τις μελέτες τους βρέθηκε ότι η προσρόφηση του ατομικού και του μοριακού οξυγόνου σε Pt(111) καταλυτική επιφάνεια σταθεροποιείται όταν ασκείται αρνητικό πεδίο και αποσταθεροποιείται από θετικό πεδίο. Πιο εκτενείς αναφορές έδειξαν ότι οι ενέργειες προσρόφησης του μοριακού και του ατομικού οξυγόνου σε Pt(111) επηρεάζονται σε πολύ μικρό βαθμό από την επιβολή μεγάλων ηλεκτρικών πεδίων.

1.1.1.3. Επίδραση των προσροφημένων στην καταλυτική επιφάνεια ενδιάμεσων προϊόντων

Όσον αναφορά στην επίδραση των προσροφημένων ενδιάμεσων OH^* , OOH^* , H_2O_2 σε (111), (100) και (110) Pt καταλυτικές επιφάνειες και κατά συνέπεια στην καταλυτική απόδοση ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου οι μελέτες

πραγματοποιήθηκαν από τους Panchenko et al. [13]. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η έντονη προσρόφιση των OH^* στην Pt(100) καταλυτική επιφάνεια είναι μια πιθανή εξήγηση για τη χαμηλή καταλυτική ενεργότητα του και ότι σε καταλυτική επιφάνεια Pt(111) οι OOH^* προσροφόνται ελαφρά. Σε (100) και (110) καταλυτικές επιφάνειες πλατίνας βρέθηκε ότι οι ρίζες OOH^* είναι ασταθείς και διαχωρίζονται σε προσροφημένα OHads και Oads . Επιπλέον, διαπιστώθηκε πως το υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2) που σχηματίζεται είναι ασταθές και στις τρεις καταλυτικές επιφάνειες και διαχωρίζεται σε δύο υδροξύλια ή σε ένα μόριο νερού και ατομικό οξυγόνο.

Με βάση την παραπάνω μελέτη, προτάθηκε ότι η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου σε καταλυτική επιφάνεια πλατίνας είναι πιθανόν να προωθείται μέσω δυο παράλληλων οδών: μέσω της απευθείας μεταφοράς των τεσσάρων ηλεκτρονίων, χωρίς σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου, και μέσω της διαδοχικής μεταφοράς των τεσσάρων ηλεκτρονίων, με σχηματισμό υπεροξειδίου του υδρογόνου, με την πρώτη οδό να κυριαρχεί κατά την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου.

1.2. ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΠΗΡΕΑΣΜΟΥ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Μέχρι σήμερα έχουν γίνει πολλές υποθέσεις και παρατηρήσεις για την επίδραση των κραμάτων στον μηχανισμό της αντίδρασης της καθόδου. Για παράδειγμα, παρατηρήθηκε τράχυνση της επιφάνειας του κράματος πλατίνας εξαιτίας της έκπλυσης των πιο εύκολα δυνάμενων προς οξείδωση ευτελών μετάλλων στο κυρίως διάλυμα. Αυτό το φαινόμενο της έκπλυσης θα μπορούσε να οδηγήσει σε αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα μέσω αύξησης της καταλυτικής επιφάνειας [20]. Όταν η πλατίνα νοθεύεται με ένα άλλο μέταλλο, η αναλογία του κρυσταλλικού επιπέδου πλατίνας χαμηλού δείκτη αυξάνει, συγκρινόμενη με την απλή πλατίνα με αποτέλεσμα να αυξάνει η καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου [21].

Η επίδραση των κραμάτων στον μηχανισμό της αντίδρασης της καθόδου κατηγοριοποιείται με βάση την επίδραση στη δομή του κρυστάλλου του καταλύτη, στην ηλεκτρονιακή δομή του και με βάση την επίδραση των προσροφημένων υδροξυλίων. Σύμφωνα με έρευνες [22], η αυξημένη καταλυτική δραστηριότητα των κραμάτων πλατίνας θα μπορούσε να αποδοθεί στην ελάττωση της ένδο-ατομικής απόστασης του μετάλλου της πλατίνας, Pt-Pt. Επίσης προτάθηκε ότι οι μικρότερες ένδο-ατομικές αποστάσεις έχουν ως αποτέλεσμα να δημιουργούν πιο κατάλληλες θέσεις για την προώθηση του μηχανισμού διάσπασης του δεσμού O-O.

Στη συνέχεια, πολλές μελέτες έδειξαν πως αν εισαχθεί ένα ποσοστό ευτελούς μετάλλου με μικρότερο ατομικό μέγεθος από ότι η πλατίνα στον κρύσταλλο της , με την μέθοδο της αντικατάστασης, έχει ως αποτέλεσμα τη συστολή του κρυσταλλικού πλέγματος της πλατίνας και επομένως την ελάττωση της ένδο-ατομικής απόστασης ή της απόστασης μεταξύ των γειτονικών ατόμων Pt του κρυστάλλου. Κράματα πλατίνας που έχουν υποστεί συστολή του κρυσταλλικού πλέγματος παρουσιάζουν μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα από ότι η απλή πλατίνα, ενώ κράματα πλατίνας με διαστολή κρυσταλλικού πλέγματος είναι λιγότερο ενεργά από την απλή πλατίνα.

1.2.1. Επίδραση της Ενέργειας Ενεργοποίησης

Η ενέργεια ενεργοποίησης αποτελεί μια πολύ βασική παράμετρο για την κατανόηση του βασικού μηχανισμού της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου. Η πειραματικά μετρούμενη ενέργεια ενεργοποίησης αντιστοιχεί συνήθως στην ενέργεια ενεργοποίησης του ρυθμορυθμιστικού βήματος. Η πρόκληση για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου είναι στην εύρεση του ρυθμορυθμιστικού βήματος διότι η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου αποτελεί αντίδραση με πολύ-μεταφορά ηλεκτρονίων. Στη διεθνή βιβλιογραφία ακόμα και για την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου δεν υπάρχει ομοφωνία ως προς το ρυθμορυθμιστικό βήμα.

Μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων υπήρχε πλήρης συμφωνία και σύμφωνα με αυτά προτάθηκε το εξής [23,24]: (i) το ρυθμορυθμιστικό βήμα είναι η προσθήκη του πρώτου ηλεκτρονίου, σχηματίζοντας προσροφημένα στην επιφάνεια ΟΟΗ και (ii) οι ενεργές θέσεις του καταλύτη για διάφορα καταλυτικά συστήματα είναι παρόμοιες και η παρουσία ξένων ατόμων (εκτός του κυρίως μετάλλου) δίπλα στις ενεργές θέσεις δεν επηρεάζει δραματικά την ενέργεια ενεργοποίησης.

Σύμφωνα με κάποιες μελέτες [23] προτάθηκε ένας μηχανισμός μεταφοράς του πρώτου ηλεκτρονίου: 1) μεταφορά πρωτονίου, 2) μεταφορά ηλεκτρονίου, 3) διάσπαση και προσρόφηση υδροξυλίων.

Οι Hyman και Medlin [24] ανέφεραν πως το ενεργειακό εμπόδιο για την εξέλιξη της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου παρατηρείται κατά τη μεταφορά του πρωτονίου και τη διάσπαση του ΟΟΗ. Σύμφωνα με τη μελέτη των παραπάνω συγγραφέων, η πρωτονίωση του Ο₂ δίνει πιο σταθερό ενδιάμεσο και έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης από ότι ο μηχανισμός διαχωρισμού του Ο₂. Σύγκριση των δύο μηχανισμών οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η πρωτονίωση του οξυγόνου προηγείται της διάσπασης του Ο₂ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου.

Ανακεφαλαιώνοντας, οι μελέτες [23, 24] που έγιναν σχετικά με την επίδραση της ενέργειας ενεργοποίησης στην αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου έδειξαν ότι η μεταφορά του πρωτονίου προηγείται της διάσπασης του δεσμού O-O και πως συμπεριλαμβάνεται στο ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου.

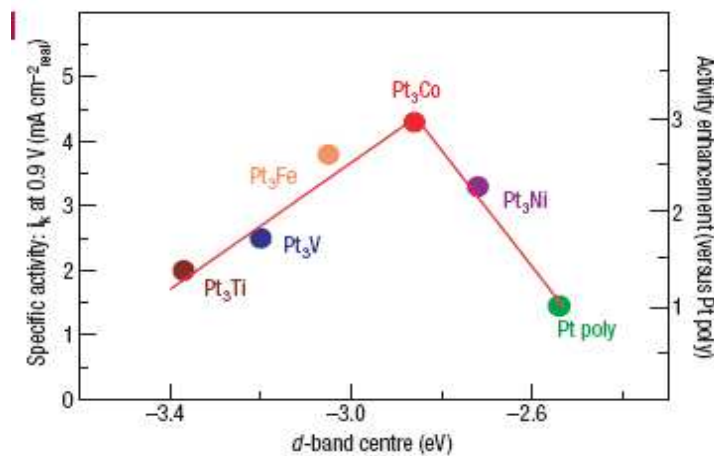
1.2.2 Επίδραση των Προσροφημένων Υδροξυλίων στην Καταλυτική Επιφάνεια

Γενικά, τα επιφανειακά προσροφημένα είδη, όπως OH ή OOH, πιστεύεται ότι είναι τα ενδιάμεσα της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου. Σε καταλυτικές επιφάνειες, η μέγιστη καταλυτική δράση μπορεί να επιτευχθεί στην περίπτωση που το οξυγόνο προσροφάται έντονα στην επιφάνεια του καταλύτη και χαλαρώνουν οι δεσμοί O-O, αλλά μετά την μεταφορά των ηλεκτρονίων ο δεσμός οξυγόνου και καταλυτικής επιφάνειας πρέπει να γίνεται πιο χαλαρός για να επιτυγχάνεται η εκρόφιση αυτού και ο σχηματισμός προϊόντων [25]. Παρόλα αυτά, βρέθηκε πως σε δεδομένο δυναμικό η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου συμβαίνει πιο αργά σε οξειδωμένη καταλυτική επιφάνεια πλατίνας σε σύγκριση με τη "γυμνή" επιφάνεια πλατίνας [26]. Η πλειοψηφία των οξειδωμένων στοιχείων (υδροξύλια ή οξείδια) θεωρούνται δηλητήρια για την καταλυτική επιφάνεια παρά ενδιάμεσα της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου και οι μη δηλητηριασμένες ενεργές θέσεις είναι αυτές που ελέγχουν το ρυθμό της αντίδρασης. Επομένως, τα προσροφημένα υδροξύλια στην καταλυτική επιφάνεια πλατίνας μπορεί να είναι δηλητήρια για τον καταλύτη αλλά και ενδιάμεσα της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου.

1.2.3. Επίδραση της Ηλεκτρονιακής Δομής

Η αλλαγή στην ηλεκτρονιακή δομή σε συνδυασμό με τα κενά της d-ζώνης παίζουν επίσης πολύ μεγάλο ρόλο στη δραστηριότητα των κραμάτων της πλατίνας ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Οι Mukerjee και οι συνεργατες του [27] διερεύνησαν την καταλυτική δραστηριότητα κραμάτων πλατίνας (Pt-M: M = Fe, Co, Ni, Mn, Cr) με βάση τις αλλαγές στην ηλεκτρονιακή δομή τους. Με βάση την παραπάνω έρευνα βρέθηκε πως νοθεύοντας τον καταλύτη πλατίνας με κάποιο μέταλλο μετάβασης, τα ηλεκτρόνια της d-ζώνης της πλατίνας συμπληρώνουν τα κενά d-τροχιακά των ευτελών μετάλλων, αυξάνοντας έτσι το κενό της d-ζώνης της πλατίνας. Η έκταση της αύξησης βρέθηκε να εξαρτάται από την από την ηλεκτροαρνητικότητα του μεταβατικού στοιχείου.

Η αλλαγή στην ηλεκτρονιακή δομή εξαιτίας της προσθήκης δευτέρου μετάλλου μπορεί να αποδοθεί επίσης στη συστολή του κρυσταλλικού πλέγματος και στην αλλαγή των προσροφητικών ικανοτήτων των κραμάτων της πλατίνας. Ο Stamenkovic και οι συνεργάτες του [28] επίσης μελέτησαν τη σχέση μεταξύ της πειραματικά προσδιοριζόμενης ηλεκτρονιακής δομής (κέντρο της d-ζώνης) και της δραστηριότητας ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου των μεταλλικών καταλυτικών επιφανειών, Pt_3M ($M = Ni, Co, Fe, Ti, V$).



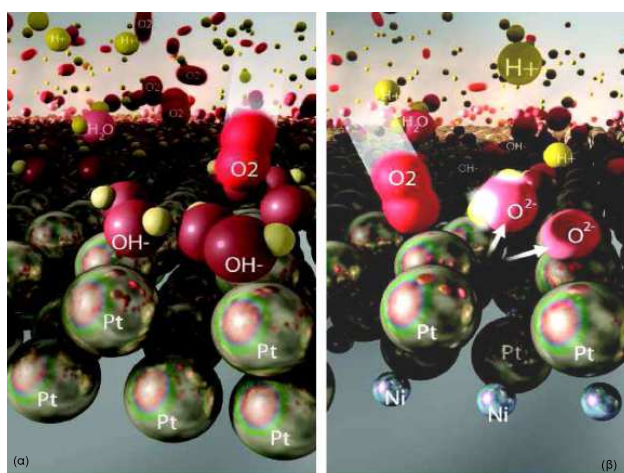
Σχήμα 10: Σχέση μεταξύ των καταλυτικών ιδιοτήτων και της ηλεκτρονιακής δομής των κραμάτων Pt_3M [28]

Σύμφωνα με την παραπάνω μελέτη βρέθηκε ό,τι και εδώ ισχύει η Αρχή Sabatier, με το Pt_3Co να εμφανίζει την μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα, Σχ.10. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στην ηλεκτρονιακή δομή, η οποία πήρε την μορφή της από τις προσροφητικές ιδιότητες των κραμάτων πλατίνας.

Επομένως, για να παρουσιάζει ένας καταλύτης πολύ καλή δραστηριότητα ως προς την αναγωγή του οξυγόνου θα πρέπει να είναι ικανός να εξισορροπεί δύο φαινόμενα αλληλεπίδρασης: 1) τη σχετικά μεγάλη ενέργεια προσρόφησης του O_2 και των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης και 2) το σχετικά μικρό βαθμό κάλυψης της καταλυτικής επιφάνειας από τα οξειδωμένα είδη και ιδιαίτερα από τα προσροφημένα ανιόντα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της απλής πλατίνας, εάν μια μεταλλική επιφάνεια δημιουργεί με το οξυγόνο, τα οξείδια ή ανιόντα δυνατούς δεσμούς το κέντρο της d-ζώνης θα είναι τόσο κοντά στο επίπεδο Fermi με αποτέλεσμα ο ρυθμός της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου να περιορίζεται από τον αριθμό των ελεύθερων υδροξυλίων στην επιφάνεια και

τα ελεύθερες αρνητικά φορτισμένες θέσεις της πλατίνας. Από την άλλη πλευρά, όταν το κέντρο της d-ζώνης είναι πολύ μακριά από το επίπεδο Fermi, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του Pt_3V και Pt_3Ti , η επιφάνεια θα είναι λιγότερη καλυμμένη με προσροφημένα υδροξύλια ή ανιόντα, αλλά η ενέργεια προσρόφησης του O_2 και των ενδιάμεσων προϊόντων θα είναι πολύ χαμηλή για να υπάρξει υψηλός ρυθμός αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου.

Η μορφή της καμπύλης της Σχ.10 εξηγείται από την αρχή του Sabatier: εάν ο καταλύτης προσροφά έντονα το οξυγόνο ο ρυθμός της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου θα περιοριστεί από το ρυθμό απομάκρυνσης των οξειδίων και των ανιόντων που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια. Εάν ο καταλύτης δεν αναπτύσσει τόσο ισχυρούς δεσμούς με το οξυγόνο, ο ρυθμός της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου θα περιοριστεί από το ρυθμό μεταφοράς του ηλεκτρονίου και του πρωτονίου στο προσροφημένο O_2 . Ωστόσο, στην πράξη τα δύο παραπάνω φαινόμενα δε συμβαίνουν χωριστά σε καταλύτες με βάση την πλατίνα. Συνήθως σχετίζεται το ένα με το άλλο ή δρουν ταυτόχρονα κατά την καταλυτική δράση της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου.



Σχήμα 11: (α) Καταλύτης πλατίνας, (β) Διμεταλλικός καταλύτης πλατίνας- νικελίου

1.2.3. Επίδραση της Χημικής Σταθερότητας

Η χημική σταθερότητα των κραμάτων είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας για την απόδοση των καταλυτών και απασχολεί σε μεγάλο βαθμό την επιστημονική κοινότητα.

Η επίδραση του διαφορετικού μετάλλου στη σταθερότητα του καθοδικού καταλύτη πλατίνας σε μια κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης μπορεί να θεωρηθεί είτε θετική ή αρνητική. Η χημική διαλυτοποίηση, για παράδειγμα των βασικών μετάλλων του κράματος της πλατίνας είναι επιζήμια στην επίδοση μιας κυψελίδας καυσίμου και έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ανθεκτικότητά της. Κατά τη διάρκεια λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου, ένα σημαντικό βήμα είναι η μεταφορά του πρωτονίου μέσα στην μεμβράνη στο ιοντομερές και στο καταλυτικό στρώμα της καθόδου. Ο αριθμός των θέσεων ανταλλαγής ιόντων είναι περιορισμένος μέσα σε μια μεμβράνη και σε ένα καταλυτικό στρώμα [29]. Τα κατιόντα των διαλυμένων μετάλλων του κράματος της πλατίνας λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτρονιακής τους συγγένειας, σε σχέση με τα πρωτόνια, με τις σουλφονικές ομάδες της μεμβράνης μπορούν εύκολα να καταλάβουν τις ελεύθερες θέσεις και να λειτουργήσουν ως δηλητήρια σε αυτές. Η κατάληψη των πρωτονιακών θέσεων από τα κατιόντα των μετάλλων μπορούν: i) να μειώσουν την αγωγιμότητα της μεμβράνης (ή να αυξήσουν την αντίσταση αυτής) λόγω της αφυδάτωσής της, αυξάνοντας την αντίστασή της, ii) να αυξήσουν την αντίσταση του καταλυτικού στρώματος εξαιτίας της υψηλής αντίστασης του ιονομερούς, iii) να μειώσουν τη διάχυση του οξυγόνου στο στρώμα του ιονομερούς και iv) να υποβαθμίσουν την ποιότητα της μεμβράνης, όπως τα κατιόντα σιδήρου. Επιπλέον, η έκπλυση των βασικών μετάλλων του κράματος πλατίνας μπορεί να προκαλέσει απώλεια της εγγενούς δομής του κράματος, και επομένως ενίσχυση της καταλυτικής δραστηριότητας ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Ωστόσο, συνολικά η έκπλυση του βασικού μετάλλου μειώνει την ολική απόδοση της κυψέλης καυσίμου και επιταχύνει την υποβάθμισή της.

2. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΜΗΔΕΝΙΚΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΠΛΑΤΙΝΑΣ

Τις τελευταίες δεκαετίες παρά το γεγονός ότι έχει γίνει μεγάλη πρόοδος όσον αφορά στη λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου [30-32] οι μεγαλύτερες προκλήσεις οι οποίες παρεμποδίζουν την εμπορευματοποίηση αυτών, όπως το υψηλό κόστος, η χαμηλή ανθεκτικότητα, παραμένουν. Όπως έχει αναφερθεί, ένας από τους παράγοντες που συμβάλλουν στο υψηλό κόστος αυτών είναι το υψηλό κόστος της πλατίνας. Επομένως, κρίνεται απαραίτητη η εύρεση νέων εναλλακτικών καταλυτών σε αντικατάσταση ή μείωση της ποσότητας της πλατίνας στα καταλυτικά συστήματα ή ακόμα και αύξηση της

καταλυτικής δράσης των καταλυτικών συστημάτων. Για τους παραπάνω λόγους, η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα καταβάλλει προσπάθειες για: 1) αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας και ταυτόχρονη μείωση του ποσοστού της πλατίνας, με την προσθήκη δεύτερου διαφορετικού μετάλλου μετάβασης, όπως; Cr, Ni, Fe, Co, κ.τ.λ., και 2) αύξηση της χρήσης της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας της πλατίνας και αύξηση της διασποράς της χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια και φορείς μεγάλης επιφάνειας.

Σύμφωνα με την πρώτη προσέγγιση, μπορούν να παρασκευασθούν κράματα με υψηλή καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Ωστόσο, παρά το γεγονός της υψηλής δραστηριότητας υπάρχουν ανησυχίες σχετικά με τη διάρκεια σταθερότητας αυτών των κραμάτων εξαιτίας της έκπλυσης των μη ευγενών μετάλλων υπό τις συνθήκες λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου. Η έκπλυση μπορεί να προκαλέσει τα ακόλουθα προβλήματα: (α) υποβάθμιση της δραστηριότητας του καταλύτη ή και απώλεια αυτής, (β) υποβάθμιση της πρωτονιακής αγωγιμότητας της μεμβράνης από την ιοντική μόλυνση και (γ) αύξηση της αντίστασης του καταλυτικού στρώματος της καθόδου.

Όσον αφορά στη δεύτερη προσέγγιση, η βελτίωση της χρήσης της πλατίνας χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια και μεγάλη επιφάνεια φορέα μπορεί να μειώσει αποτελεσματικά το ποσοστό χρήσης πλατίνας, αλλά μειώνεται ταυτόχρονα και η καταλυτική ενεργότητα [33]. Σε τέτοιου είδους καταλύτες, η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων της πλατίνας είναι το κύριο πρόβλημα, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου.

Σε όλα τα παραπάνω προστίθεται επιπλέον το γεγονός της παγκόσμιας απαίτησης της πλατίνας στην κατασκευή κοσμημάτων και τη χρήση της σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς καθώς και τη σημερινή απαίτηση στις κυψελίδες καυσίμου με αποτέλεσμα τη δραματική αύξηση της τιμής πώλησής της τις τελευταίες δεκαετίες.

Αλλα μέταλλα τα οποία έχουν παρουσιάσει υψηλή καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου είναι: Pd, Ir, και Ru, την τελευταίας δεκαετία, παρουσιάζουν και αυτά αύξηση στην τιμή πώλησής τους, με συνέπεια να μην αποτελούν την ιδανική λύση.

Συμπερασματικά για την μείωση του κόστους των κυψελίδων καυσίμου, εναλλακτικοί καταλύτες οι οποίοι είναι συγχρόνως χαμηλοί σε κόστος και αποτελεσματικοί ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου θεωρούνται επιτακτική ανάγκη.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια τάση ως προς την ανάπτυξη καταλυτών μη ευγενών μετάλλων [34]. Ως εναλλακτικοί καταλύτες έχουν προταθεί, για παράδειγμα, τύπου περοβσκίτη και καρβίδια του βολφραμίου. Τα παραπάνω παρουσιάζουν υψηλά

υποσχόμενη καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου ιδιαίτερα σε βασικό περιβάλλον. Ωστόσο, σε μια κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης όπου ο ηλεκτρολύτης είναι έντονα όξινος αυτού του είδους οι καταλύτες δεν είναι τόσο επιθυμητοί. Πρόσφατα βρέθηκε, ωστόσο, πως καταλύτες μακροκυκλικοί μεταβατικών μετάλλων παρουσιάζουν πολύ καλή συμπεριφορά σε όξινο περιβάλλον [35]. Παρά το γεγονός ότι παρουσίασαν βαθμό καταλυτικής δραστηριότητας παρόμοιο με αυτό της πλατίνας, ο μικρός βαθμός της σταθερότητάς τους υπό συνθήκες λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου ήταν ένα σημαντικό μειονέκτημα.

Οι καταλύτες μη ευγενών μετάλλων θεωρούνται οι μελλοντικοί καταλύτες για εφαρμογές σε κυψελίδες καυσίμου. Παρά τις πολλές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν, όπως χαμηλή καταλυτική δραστηριότητα, χαμηλή σταθερότητα και η έλλειψη βασικής γνώσης του καταλυτικού μηχανισμού, οι καταλύτες μη ευγενών μετάλλων ελκύουν το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας της αφθονίας τους και του χαμηλού τους κόστους.

Είναι γενικώς αποδεκτό πως εξαιτίας της υψηλής πίεσης για μείωση της περιβαλλοντικής μόλυνσης και αύξηση των πηγών παραγωγής ενέργειας, η διερεύνηση για καταλύτες μη ευγενών μετάλλων θα ενταθεί.

2.1. ΜΑΚΡΟΚΥΚΛΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ

Το 1964 η ερευνητική ομάδα του Jasinski [36] δημοσίευσε το πρωτοπόρο έργο τους, παρασκευή ηλεκτροδίων χρησιμοποιώντας φθαλοκυανίνη κοβαλτίου προσροφημένη σε άνθρακα και νικελίου ηλεκτρόδια, ως υποσχόμενους καταλύτες για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Λαμβάνοντας ως οδηγό την παραπάνω εργασία, πολλά άλλα μακροκυκλικά N4-συμπλέγματα μεταβατικών μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου πορφυρίνες και φθαλοκυανίνες επίσης μελετήθηκαν. Τα μέταλλα μετάβασης τα οποία μελετήθηκαν είναι: Mn, Ru, Pd, Pt, Ir, Cr, Ni, Cu, Zn, Mo, Al, Sn, Sb, Ga, Na, Ag, ιόν του βαναδίου καθώς και ιόντα ουρανυλίου. Όλα τα παραπάνω στοιχεία παρουσίασαν ένα συγκεκριμένο επίπεδο καταλυτικής δραστηριότητας ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου [35,37]. Από τους παραπάνω καταλύτες τα μακροκυκλικά συμπλέγματα σιδήρου και κοβαλτίου παρουσίασαν την μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι παρουσίασαν εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου, δηλαδή δεν παρουσίασαν καταλυτική δράση ως προς την οξειδωση του καυσίμου. Από τότε τα μακροκυκλικά συμπλέγματα κοβαλτίου και σιδήρου

έχουν μελετηθεί εκτενέστατα ως τα πιο υποσχόμενα καταλυτικά συστήματα στην προσπάθεια αντικατάστασης της πλατίνας.

Με βάση τα παραπάνω και έχοντας υπόψη και τον μηχανισμό της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου ο Beck οι συνεργάτες του και η ομάδα του Zagal [38,39] πρότειναν τη χηλική ένωση N4 μεταβατικών μετάλλων και ένα διαφορετικό μηχανισμό για την αντίδραση της αναγωγής: Το πρώτο βήμα του μηχανισμού είναι η προσρόφηση του οξυγόνου στο κέντρο του καταλυτικού μετάλλου και ο σχηματισμός δεσμού οξυγόνου-καταλύτη, ακολουθούμενος από την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από κέντρο του μετάλλου στο δεσμό του οξυγόνου. Αυτός ο δεσμός στη συνέχεια υπόκειται και άλλη αναγωγή η οποία δίνει ως ενδιάμεσα προϊόντα, όπως νερό ή υπεροξείδια. Οι αναγόμενες N4-χηλικές ενώσεις θα αναγεννηθούν για να συμπληρώσουν τον καταλυτικό κύκλο.

Περαιτέρω μελέτες έδειξαν ότι δραστηριότητα και η σταθερότητα τέτοιου είδους μακροκυκλικών συμπλεγμάτων μεταβατικών μετάλλων θα μπορούσε να βελτιωθεί σημαντικά με θερμή κατεργασία. Τις τελευταίες δεκαετίες, αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται συχνά για αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας των μακροκυκλικών ενώσεων ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Παρά ωστόσο τις προσπάθειες η σταθερότητα παραμένει ένα άλυτο πρόβλημα. Μια υπόθεση είναι ότι το υπεροξείδιο του υδρογόνου που σχηματίζεται είναι πολύ ισχυρό για τους καταλύτες και καταστρέφει τις ενεργές τους θέσεις με αποτέλεσμα να επέρχεται η υποβάθμισή του. Η μέθοδος της θερμής κατεργασίας μπορεί να καταστρέψει τη δομή του συμπλόκου και να σχηματιστούν είδη Fe-Nx ή Co-Nx τα οποία είναι πολύ ενεργά [36]. Παρόλα αυτά, η δομή των ενεργών θέσεων δεν έχει διερευνηθεί σε βάθος, παρά το γεγονός ότι οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα με πολύ αναλυτικά όργανα.

Μέχρι σήμερα, έχει αναγνωριστεί πως η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα των μακροκυκλικών συμπλεγμάτων σιδήρου Fe- και κοβαλτίου Co μπορούν να επηρεαστούν σε μεγάλο βαθμό από άλλους παράγοντες, όπως: το είδος του κέντρου του μετάλλου μετάβασης, τη δομή του συμπλόκου, το είδος του φορέα, την μέθοδο σύνθεσης κ.ά.

2.1.1. Η επίδραση του κεντρικού μετάλλου μετάβασης

Η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, εξαρτώμενη από τη φύση του κεντρικού μετάλλου, μπορεί να λάβει χώρα μέσω της μεταφοράς δύο ηλεκτρονίων σχηματίζοντας υπεροξείδια ή μέσω της μεταφοράς τεσσάρων ηλεκτρονίων σχηματίζοντας νερό ή μέσω

και των δύο δρόμων ταυτοχρόνως. Το κεντρικό μέταλλο μετάβασης του μακροκυκλικού συστήματος παίζει καθοριστικό ρόλο στον μηχανισμό της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου. Τα περισσότερα συμπλέγματα σιδήρου μπορούν να αναγάγουν το οξυγόνο απευθείας σε νερό μέσω της μεταφοράς τεσσάρων ηλεκτρονίων, ενώ αυτά του κοβαλτίου δίνουν υπεροξειδία ως κύριο προϊόν. Για τις χηλική ένωση N4 η σειρά καταλυτικής δραστηριότητας είναι η ακόλουθη: Fe > Co > Ni > Cu = Mn [40]. Ο Alt και οι συνεργάτες του [41] εξήγησαν την παραπάνω σειρά δραστηριότητας με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών. Σύμφωνα με το μοντέλο τους, ο πίσω δεσμός των συμπληρωμένων dxz και dyz τροχιακών και τα δύο άδεια τροχιακά dz, ευνοούν την μερική μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο στα άδεια ή μερικώς συμπληρωμένα π* τροχιακά του οξυγόνου.

Γενικά τα συμπλέγματα του κοβαλτίου Co παρουσίασαν μεγαλύτερη σταθερότητα από ότι του σιδήρου, είτε υπέστηκαν θερμική κατεργασία είτε όχι. Η σειρά σταθερότητας των μετάλλων βρέθηκε να είναι: Co > Fe > Mn [42]. Ο σχηματισμός από διμεταλλικών μακροκυκλικών συστημάτων συνδεδεμένα μετωπικά μπορεί να προάγει την μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων προς σχηματισμό νερού [43]. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου μπορεί να βελτιωθεί χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά κέντρα μετάλλων, όπως προτάθηκε από το Chu και τους συνεργάτες του [44]. Με σκοπό να συνδυάσουν τα πλεονεκτήματα του συμπλόκου του σιδήρου (μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων) με την υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα του συμπλόκου του κοβαλτίου, κατεργάστηκαν θερμικά ένα μίγμα μεταβατικών μέταλλο-πορφυρικών ενώσεων (V/Fe, Co/Fe, Ni/Fe, ή Cu/Fe) για να σχηματίσουν ένα διμεταλλικό καταλύτη και να μετρήσουν την καταλυτική του δραστηριότητα ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο διαφορετικών μετάλλων μετάβασης και του μορίου του οξυγόνου προωθεί τη διάσπαση του δεσμού O-O, διευκολύνοντας κατά αυτόν τον τρόπο τη μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων για το σχηματισμό νερού.

2.1.3. Η επίδραση των υποκαταστατών

Οι υποκαταστάτες παίζουν πολύ μεγάλο ρόλο επίσης στην αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Δε χρησιμεύουν μόνο ως ενεργές θέσεις, αλλά επίσης διατηρούν το μέταλλο σε μια σταθερή μορφή πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Τα υποκαταστάτα από το μακροκυκλικό σύμπλοκο φαίνεται να έχουν μικρότερη επίδραση από ότι το είδος του μακροκυκλικού καταλύτη [45]. Η πλειοψηφία των σχηματιζόμενων συμπλόκων παρουσιάζουν έντονη καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση της αναγωγής του

οξυγόνου. Η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων παραπάνω μπορεί να αποδοθεί μερικώς στην επαγωγική και μεσομοριακή επίδραση των υποκαταστατών στο κεντρικό μεταλλικό ιόν. Παρά το γεγονός αυτό όταν αυτά τα σύμπλοκα δοκιμάστηκαν υπό συνθήκες λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, δεν παρουσίασαν υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα [46, 47].

2.1.2. Η επίδραση της θερμικής κατεργασίας

Από το 1970 έχει αναφερθεί ό,τι η θερμική κατεργασία των μετάλλων, των χηλικών συμπλόκων N4, σε υψηλή θερμοκρασία θα μπορούσε να επηρεάσει σημαντικά την αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας και σταθερότητας κατά την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου [48, 49]. Από τότε αυτή η πρωτοπόρα για την εποχή της έρευνα κίνησε το παγκόσμιο ερευνητικό ενδιαφέρον. Η μέγιστη τιμή καταλυτικής δραστηριότητας παρατηρείται όταν η θερμική κατεργασία λαμβάνει χώρα στους 600 °C και η ιδανική σταθερότητα στους 800–900 °C. Μερικές πρόσφατες έρευνες [50-52] απέδειξαν ότι η ιδανική καταλυτική δραστηριότητα για καταλύτες χηλικών-N4 συμπλόκων μπορεί να αποκτηθεί ύστερα από θερμική επεξεργασία του καταλύτη σε θερμοκρασιακό εύρος 500–700°C. Ωστόσο έχει αποδειχθεί ότι για να παρουσιάζει ο καταλύτης σταθερή συμπεριφορά υπό συνθήκες λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου πρέπει η θερμοκρασία πυρόλυσης να είναι μεγαλύτερη από 800°C. Καταστροφική ήταν η επίδραση της θερμοκρασίας, στο ηλεκτρόδιο, όταν ξεπέρασε τους 1100 °C [53]. Γενικά έχει αποδειχθεί ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα μπορεί να αυξηθεί μέχρι και 20 φορές πιο πάνω, αλλά το μεγαλύτερο μειονέκτημα, η μη ηλεκτροχημική σταθερότητα, παραμένει για τους περισσότερους υπό εξέταση καταλύτες [54, 55].

Η θερμική κατεργασία μπορεί να διευκολύνει το δεσμό των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια αζώτου από την μοριακή επιφάνεια του γραφίτη. Η μοριακή επιφάνεια γραφίτη εξυπηρετεί ως φορέας του καταλύτη. Πιστεύεται ότι η εσωτερική δομή του πυρήνα των N4- μακροκυκλικών ενώσεων παραμένει αναλλοίωτη μετά τη θερμική κατεργασία και μετά δρα ως καταλυτικό κέντρο ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Η καλύτερη ηλεκτροχημική σταθερότητα των κέντρων θεωρείται ως δεδομένο ότι είναι αποτέλεσμα της ηλεκτρονιακής ένταξης σε ένα σωματίδιο σταθερού άνθρακα [56].

2.1.3. Η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του καταλύτη

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η δομή των N4-χηλικών συμπλόκων μπορεί να καταστραφεί σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης, δεν είναι απαραίτητο να

χρησιμοποιηθούν μακροκυκλικά σύμπλοκα ακριβών μετάλλων ως πρόδρομοι για την παρασκευή του καταλύτη [57]. Οι πιο γνωστοί πρόδρομοι καταλύτες είναι το σίδηρο και το κοβάλτιο, ανόργανα άλατα όπως κυανιούχα άλατα, χλωρίδια, κ.ά. και σύμπλοκα σιδήρου, όπως σιδηροκυάνιο [58, 59]. Τα μη οργανικά υλικά αποτελούν τα πιο οικονομικά συμφέροντα από την άποψη της εμπορευματοποίησης των κυψελίδων καυσίμου. Οι πηγές αζώτου είναι κρίσιμες για την καταλυτική δραστηριότητα και βρέθηκε ότι ο πιο σημαντικός παράγοντας είναι το περιεχόμενο του αζώτου στα υλικά. Είναι αποδεκτό ότι όσο μεγαλύτερο το ποσοστό του αζώτου τόσο μεγαλύτερη καταλυτική επιφανειακή πυκνότητα υπάρχει και επομένως μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα [60].

Επίσης, άλλοι παράγοντες που βρέθηκε να επηρεάζουν την καταλυτική δραστηριότητα είναι: η κατανομή των πόρων στο φορέα άνθρακα, η ειδική επιφανειακή περιοχή και το περιεχόμενο του άνθρακα σε N ή O. [60]. Επιπρόσθετα, θεωρήθηκε ότι και το ποσοστό του μετάλλου στο φορέα άνθρακα μπορεί να επηρεάζει την καταλυτική δραστηριότητα [61]. Επιπλέον, διαφορετική δραστηριότητα παρουσιάζουν οι καταλύτες που ετοιμάζονται με την μέθοδο της πυρόλυσης ενός σταδίου και με την μέθοδο της πυρόλυσης πολλών σταδίων [62].

2.2. ΝΙΤΡΙΔΙΑ ΚΑΙ ΚΑΡΒΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ

Τα νιτρίδια και τα καρβίδια των μετάλλων μετάβασης αποτελούν δυο κύρια υλικά ηλεκτροδίων. Αυτό οφείλεται στην καλή ηλεκτρική αγωγιμότητά τους, στην αντίσταση που παρουσιάζουν ως προς τη διάβρωση και στην ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα. Στο παρελθόν είχαν γίνει αρκετές μελέτες σε αυτά τα υλικά ως ηλεκτροκαταλύτες για την οξείδωση του υδρογόνου και της μεθανόλης και την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου σε βασικά και όξινα μέσα [63].

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα γίνει μια σύντομη αναφορά στα νιτρίδια και στα καρβίδια των μετάλλων μετάβασης και στη συνέχεια στους καταλύτες που έχουν μελετηθεί σε όξινα μέσα.

2.2.1. Καρβίδια

Τα καρβίδια των μετάλλων μετάβασης είναι από τα πιο ευρέως μελετημένα υλικά λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν. Το 1963 οι Mazza and Trassatti [63] ανακάλυψαν πρώτοι ότι πολλά καρβίδια μεταβατικών μετάλλων, όπως το βολφράμιο, το τιτάνιο και το ταντάλιο είναι ενεργά ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου σε όξινα μέσα. Από αυτά το βολφράμιο παρουσίασε τη μέγιστη καταλυτική

δραστικότητα. Παρόλα αυτά, οι καταλυτικές ενεργότητες ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου δεν ήταν πολύ υψηλές για να εφαρμοστούν σε κυψελίδες καυσίμου.

Πρόσφατα έγιναν προσπάθειες για εφαρμογή των καρβιδίων των μετάλλων μετάβασης σε κυψελίδες καυσίμου. Συγκεκριμένα, εφόσον το καρβίδιο του βολφραμίου παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτά της πλατίνας ως προς την ηλεκτρονιακή δομή και τη χημειορόφηση του υδρογόνου και του οξυγόνου [64], έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον για εφαρμογές ως ηλεκτρόδιο των κυψελίδων καυσίμου. Οι Levy και Boudart [65] αναφέρουν ότι η παρόμοια συμπεριφορά του καρβιδίου του βολφραμίου οφείλεται στην αλλαγή της κατανομής των ηλεκτρονίων στο βολφράμιο εξαιτίας της προσθήκης άνθρακα, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει ανάλογη δομή με τη ζώνη σθένους της πλατίνας. Από την άλλη πλευρά, εξαιτίας της μικρής σταθερότητας του σε όξινο περιβάλλον, έχουν αρχίσει να γίνονται μελέτες και σε βασικό περιβάλλον [66].

2.2.2. Νιτρίδια

Τα νιτρίδια ως ηλεκτροκαταλύτες σε κυψελίδες καυσίμου δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς σε σύγκριση με άλλους καταλύτες μη ευγενών μετάλλων. Παρά το γεγονός αυτό, οι ηλεκτροχημικές τους ιδιότητες και η σταθερότητα τους σε ένα ευρύ φάσμα τιμών pH δείχνουν ότι πρόκειται για πολλά υποσχόμενους καταλύτες. Το 1960 οι Giner and Swette [67] ανέφεραν το νιτρίδιο του τιτανίου ως ένα καινοτόμο ηλεκτροκαταλύτη μη ευγενών μετάλλων. Ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσίασε λιγότερο διαβρωτική συμπεριφορά από ότι το μέταλλο του τιτανίου. επίσης, βρέθηκε ότι η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου γίνεται μέσω της μεταφοράς των τεσσάρων ηλεκτρονίων, ενώ με το απλό τιτάνιο η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου πραγματοποιείται με τη μεταφορά δύο ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να σχηματίζεται και υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα προτάθηκε ότι τα νιτρίδια των μετάλλων θα μπορούσαν να αυξήσουν την καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Είναι αξιοσημείωτο ότι το νιτρίδιο του κοβαλτίου βρέθηκε να προωθεί την αναγωγή του οξυγόνου προς νερό με την μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων. Τα νιτρίδια του μολυβδαινίου αποτελούν έναν άλλος τύπο νιτρίδιων που έχουν μελετηθεί ως καταλύτες σε κυψελίδες καυσίμου [68]. Με αυτούς τους καταλύτες παρατηρήθηκε η μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων. Είναι πολύ πιθανόν η κατανομή των ηλεκτρονίων στον μόλυβδο, η οποία προκλήθηκε από την προσθήκη του αζώτου, να προωθεί τη διάσπαση και την προσρόφηση του οξυγόνου.

2.2.2. Οξυνιτρίδια

Υπό κανονικές συνθήκες τα νιτρίδια των μετάλλων παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα και καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου σε αλκαλικά μέσα. Παρόλα αυτά, υπάρχουν λίγες εργασίες όσον αφορά σε όξινα μέσα. Πρόσφατα έχει αναφερθεί για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου ένας καινούργιος τύπος ημιαγωγικού υλικού, στοιχείων μετάλλου- οξυγόνου- αζώτου. Για πρώτη φορά ο Ota και οι συνεργάτες του [69] ανακάλυψαν ότι τα στοιχεία μέταλλο-οξυγόνο-άζωτο είναι σταθερά και ενεργά ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου σε όξινα μέσα. Όταν μια καταλυτική επιφάνεια πλατίνας καλύπτεται με οξειδία πλατίνας η καταλυτική δραστηριότητα μειώνεται δραματικά. Λαμβάνοντας υπόψη το περιβάλλον της καθόδου, όπου το οξυγόνο είναι παρόν, ένα στρώμα οξειδίων μετάλλων στον καταλύτη θα σχηματιστεί εύκολα και συγκεκριμένα σε χαμηλό εύρος πυκνότητας ρεύματος. Το στρώμα οξειδίων που σχηματίζεται θα καθορίσει τη συμπεριφορά της κυψελίδας καυσίμου. Ωστόσο σε καταλύτη οξυνιτρίδιο του ταντάλου, το στρώμα των οξειδίων του ταντάλου έχει θετική επίδραση στη συμπεριφορά των κυψελίδων καυσίμου.

Οξυνιτρίδια μεταβατικών μετάλλων με περοβσκίτη, όπως: LaTiO_2N , ANbO_2N , and ATaO_2N ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{etc.}$) μελετήθηκαν επίσης [70]. Αυτά βρέθηκαν να είναι σταθερά ηλεκτροχημικά και χημικά σε όξινα μέσα. Η καταλυτική τους δραστηριότητα ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου ήταν ιδιαίτερα υψηλή δίνοντας δυναμικά 0.8V, 0.85V και 0.8V για LaTiO_2N , BaNbO_2N και SrNbO_2N αντίστοιχα σε 0.1M H_2SO_4 .

2.2.3. Καρβονιτρίδια

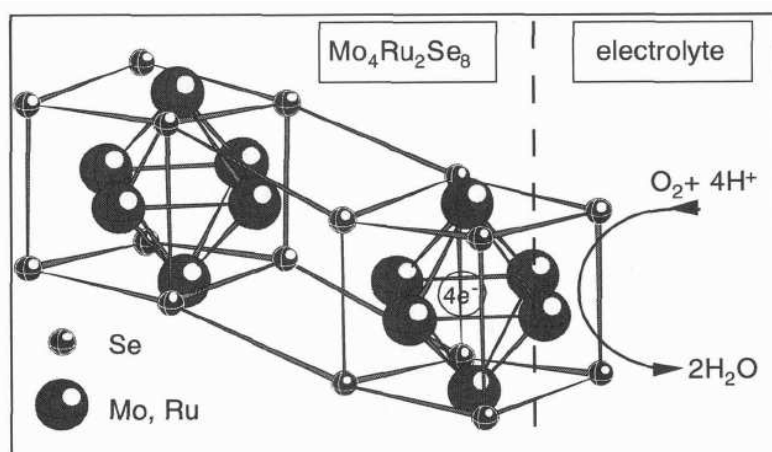
Τα καρβονιτρίδια των μετάλλων (μέταλλο-άνθρακας-στοιχεία αζώτου) είναι ένα άλλο είδος πολλά υποσχόμενων καταλυτών για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Συγκρινόμενα με τα καρβίδια και τα νιτρίδια τα καρβονιτρίδια είναι λιγότερο γνωστά. Πρόσφατα αυτές οι ενώσεις έχουν προσελκύσει πολύ το επιστημονικό ενδιαφέρον εξαιτίας των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους και σταθερότητάς τους. Σε πρωτοπόρες μελέτες [71] ανακαλύφθηκε η ηλεκτροκαταλυτική δράση αυτών ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου και η ηλεκτροχημική σταθερότητά τους, κυρίως χρησιμοποιώντας μέταλλα Ta, Cr, Fe και Co σε πολύ όξινο περιβάλλον. Επίσης σε αυτήν την περίπτωση παρατηρήθηκε αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας της θερμικής κατεργασίας. Η μέγιστη καταλυτική δραστηριότητα παρατηρήθηκε όταν η θερμική κατεργασία έγινε στους 800°C. Επίσης, βρέθηκε ότι η καταλυτική δραστηριότητα επηρεάζεται και από το λόγο μέταλλο- οξυγόνο- άζωτο, ο οποίος μπορεί να

βελτιστοποιηθεί με την μέθοδο της θερμικής κατεργασίας. Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική δράση είναι η κρυσταλλικότητα, η οποία αυξάνεται με τη θερμική κατεργασία.

2.3. ΧΑΛΚΟΓΕΝΗ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Αυτού του είδους τα υλικά έχουν δομικό σύμπλεγμα με επαναλαμβανόμενο κρυσταλλικό πλέγμα το οποίο εμπεριέχει στο κέντρο ένα πλέγμα μεταλλικού ιόντος περιτριγυρισμένο από πολλά μη μεταλλικά ιόντα.

Ένα είδος χαλκογενούς μεταβατικού μετάλλου που παρατηρήθηκε να έχει υψηλή καταλυτική ενεργότητα είναι ο Mo_6M_3 . Όταν το M_3 είναι ρουθίνιο τότε η καταλυτική δραστηριότητα είναι υψηλή. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη των μικτών οκτάεδρων συμπλόκων, όπως φαίνεται στο Σχ.12.



Σχήμα 12: Σύμπλοκα $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$

Αυτά τα σύμπλοκα δράνε ως αποθήκη για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στο προσανατολισμένο οξυγόνο. Το Σχ.12 παρουσιάζει τον καταλυτικό μηχανισμό σε ένα σύμπλοκο βασισμένο σε ένα τριαδικό σύστημα στοιχείων: Mo-Ru-Se. Πρόσφατα πολλά χαλκογενή όπως Ir, Pt, Os και Rh έχουν αναφερθεί για την υψηλή καταλυτική τους δραστηριότητα.

2.4. ΟΞΕΙΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Τις τελευταίες δεκαετίες τα οξείδια μετάλλων έχουν μελετηθεί εκτενώς για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου και την ηλεκτροχημική συμπεριφορά τους. Από

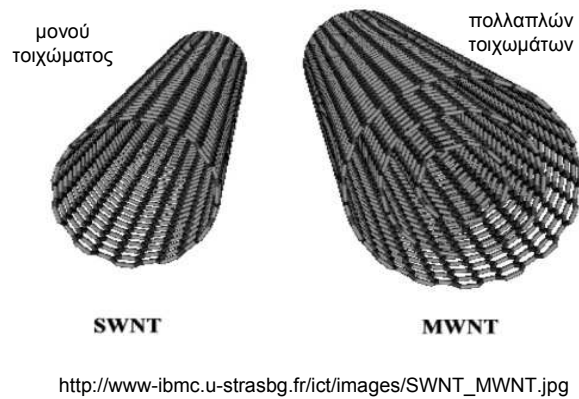
αυτά δύο είδη είναι τα πιο προσιτά: ο περοβσκίτης και ο τύπος σπινελίου εξαιτίας της υψηλής αγωγιμότητάς τους και της εκπληκτικής καταλυτικής τους δραστηριότητας. Ωστόσο, αυτού του είδους οι καταλύτες παρουσιάζουν έντονη δραστηριότητα σε βασικό περιβάλλον, ενώ σε όξινο παρουσιάζουν χαμηλή καταλυτική δραστηριότητα. Πρόσφατα μελετήθηκαν οξειδία τιτανίου τύπου ρουτιλίου (TiO_2) και άλλα μονομεταλλικά οξειδία με σκοπό τη βελτίωση της αντίδρασης της αναγωγής σε όξινα μέσα [72]. Από την παραπάνω έρευνα βρέθηκε ότι, όταν χρησιμοποιείται βασικό μέσο, η αντίδραση πραγματοποιείται με τη μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων, ενώ, όταν χρησιμοποιείται όξινο, πραγματοποιείται με την μεταφορά δύο ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να παράγονται υπεροξειδία του υδρογόνου και να μην ολοκληρώνεται η αναγωγή του οξυγόνου [73]. Άλλοι καταλύτες που εξετάστηκαν επίσης σε όξινα μέσα είναι οι ZrO_{2-x} , TiO_{2-x} , SnO_{2-x} , NbO_{2-x} και $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}$. Τα οξειδία ZrO_{2-x} και $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}$ βρέθηκαν να έχουν καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα από ότι η πλατίνα. Παρόλα αυτά ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα δεν έχει διευκρινιστεί ακόμα.

2.5. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ

Η χρησιμότητα της νανοτεχνολογίας για την εύρεση λύσεων ως προς την παραγωγή καθαρής ενέργειας είναι πολύ σημαντική. Είναι κοινώς αποδεκτό ότι η νανοτεχνολογία θα έχει σημαντική επίδραση στην παραγωγή ενέργειας και στην αποθήκευση της. Τα τελευταία χρόνια η νανοτεχνολογία βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς, όπως στην παραγωγή υδρογόνου και αποθήκευσής του, στις μπαταρίες και κυρίως στις κυψελίδες καυσίμου [3].

Τα νάνο-υλικά προσελκύουν όλο και περισσότερο το παγκόσμιο επιστημονικό ενδιαφέρον εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Ένα είδος νάνο-υλικών είναι οι νανოსωλήνες που αποτελούν τα υλικά -κλειδιά για τη μελέτη της νανοτεχνολογίας. Είναι μονοδιάστατα υλικά με μοναδικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες που μπορούν να αξιοποιηθούν σε πολλές μελλοντικές χρήσεις.

Οι νανοςωλήνες διαχωρίζονται στους μονού τοιχώματος και στους πολλαπλών τοιχωμάτων, όπως φαίνεται από το Σχ.13.



Σχήμα 13: Νανοσωλήνες μονού τοιχώματος και πολλαπλών τοιχωμάτων

Η πρόκληση στον τομέα της ανάπτυξης των νανοσωλήνων είναι: (i) η σύνθεση και ο έλεγχος της δομής τους και (ii) η κατανόηση του μηχανισμού δημιουργίας τους [3].

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης χάρη στα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν αποτελούν μελλοντικά υποσχόμενα ενεργειακά συστήματα για την παραγωγή καθαρής και φθηνής ηλεκτρικής ισχύος. Τις τελευταίες δεκαετίες παρά το γεγονός ότι έχει γίνει μεγάλη πρόοδος όσον αφορά στη λειτουργία τους οι μεγαλύτερες προκλήσεις οι οποίες παρεμποδίζουν την εμπορευματοποίηση αυτών, παραμένουν: i) το φαινόμενο της διαπερατότητας της αλκοόλης το οποίο συμβάλλει στην ήδη αργή κινητική της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου στη κάθοδο και ii) το υψηλό κόστος της πλατίνας, η οποία έχει αποδειχθεί το πιο αποδοτικό ηλεκτροκαταλυτικό υλικό μέχρι σήμερα.

Για τους παραπάνω λόγους, η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα καταβάλλει προσπάθειες για: 1) την αύξηση της αδράνειας του καθοδικού καταλύτη ως προς την παρουσία της αιθανόλης και ταυτόχρονη μείωση του ποσοστού της πλατίνας, και 2) την αύξηση της χρήσης της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας της πλατίνας και αύξηση της διασποράς της χρησιμοποιώντας νανουκικά και φορείς μεγάλης επιφάνειας.

Όλα τα προαναφερθέντα ζητήματα καθιστούν αναγκαίο το σχεδιασμό και την ανάπτυξη καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών τα οποία θα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την πλατίνα, αλλά θα κοστίζουν πολύ λιγότερο.

Τα παραπάνω αποτέλεσαν και το έναυσμα για τη διεξαγωγή της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, η πειραματική διερεύνηση της οποίας έχει προσανατολιστεί στην μελέτη νέων καθοδικών καταλυτών μικρής και μηδενικής περιεκτικότητας πλατίνας: i) νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (Pt/MWCNT) και ii)(Pd_xFe_y/C) τα αποτελέσματα της οποία παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ. ΙΙ

- [1] W.Vielstich, A.Lamm, H.A.Gasteiger, Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications, Wiley, 2003, UK.
- [2] S.C.Singhal, K.Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications, Elsevier Advanced Technology, 2003, UK.
- [3] J.Zhang, PEM Fuel Cells Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications, Springer, 2008, London.
- [4] X.Z.Yuan, H.J.Wang, J.J.Zhang, D.Wilkinson, Bipolar plates for PEM fuel cells – from materials to processing, J New Mat Electrochem Syst 8 (2005) 257–67.
- [5] J.S.Cooper, Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact, J Power Sources 129 (2004) 152–69.
- [6] D.P.Davies, P.L.Adcock, M.Turpin, S.J. Rowen, Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells, J. Power Sources 86 (2000) 237–42.
- [7] D. Busick, M.Wilson, Development of composite materials for PEFC bipolar plates, Res Mat Soc Symp Proc 575 (2000) 247–51.
- [8] A.Heinzel, F.Mahlendorf, O. Niemzig, C.Kreuz, Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells, J Power Sources 131 (2004) 35–40.
- [9] Hordeski, Michael F., Emergency and Back up Power Sources: Preparing for Blackouts and Brownouts, The Fairmont Press, Inc, Lilburn GA, 2005, United States.
- [10] S.Song, P.Tsiakaras, Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs), Applied Catalysis B: Environmental 63 (2006) 187–193.
- [11] G. Andreadis, P. Tsiakaras, Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance, modelling and experimental validation, Chemical Engineering Science 61 (22) (2006) 7497-7508.
- [12] P.Tsiakaras, PtM/C (M=Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol –PEMFCs: Structural characteristics and cell performance, J.Power Sources 171 (1) (2007) 107-112.
- [13] Panchenko A, Koper MTM, Shubina TE, Mitchell SJ, Roduner E., Ab initio calculations of intermediates of oxygen reduction on low-index platinum surfaces, J. Electrochem. Soc.151(12) (2004) A2016–27.
- [14] Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, Handbook of fuel cells – fundamentals, technology and applications, volume 2: electrocatalysis, John Wiley & Sons, Chychester, (2003) 465–80.
- [15] Luntz AC, Grimblot J, Fowler DE., Sequential precursors in dissociative chemisorption: O₂ on Pt(111), Phys. Rev. B 39(17) (1989) 12903.

- [16] Outka DA, Støhr J, Jark W, Stevens P, Solomon J, Madix RJ., Orientation and bond length of molecular oxygen on Ag(110) and Pt(111): a near-edge X-ray-absorption fine-structure study, *Phys. Rev. B* 35(8) (1987) 4119.
- [17] Steininger H, Lehwald S, Ibach H., Adsorption of oxygen on Pt(111), *Surf. Sci.* 123(1) (1982) 1–17.
- [18] Eichler A, Hafner J., Molecular precursors in the dissociative adsorption of O₂ on Pt(111), *Phys. Rev. Lett.* 79(22) (1997) 4481.
- [19] Hyman MP, Medlin JW., Theoretical study of the adsorption and dissociation of oxygen on Pt(111) in the presence of homogeneous electric fields, *J. Phys. Chem. B* 109(13) (2005) 6304–10.
- [20] M.T.Paffett, J.G. Beery, S.Gottesfeld, Oxygen reduction at Pt_{0.65}Cr_{0.35}, Pt_{0.2}Cr_{0.8} and roughened platinum, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1431–6.
- [21] K.Kinoshita, Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 845–8.
- [22] V.Jalan, E.J. Taylor, Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric acid, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2299–302.
- [23] Wang Y, Balbuena PB. Roles of roton and electric field in the electroreduction of O₂ on Pt(111) surfaces: results of an ab-initio molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. B* 108(14) (2004) 4376–84.
- [24] Hyman MP, Medlin JW., Mechanistic study of the electrochemical oxygen reduction reaction on Pt(111) using density functional theory, *J. Phys. Chem. B* 110(31) (2006) 15338–44.
- [25] J.K.Norskov, J .Rossmeisl, A .Logadottir, L .Lindqvist, J.R.Kitchin, T.Bligaard, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17886–92.
- [26] J.X.Wang, N.M.Markovic, R.R.Adzic, Kinetic analysis of oxygen reduction on Pt(111) in acid solutions: intrinsic kinetic parameters and anion adsorption effects, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4127–33.
- [27] S.Mukerjee, S.Srinivasan, M.P.Soriaga, Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995)1409–22.
- [28] Hyman MP, Medlin JW., Effects of electronic structure modifications on the adsorption of oxygen reduction reaction intermediates on model Pt(111)-alloy surfaces, *J. Phys. Chem. C* 111(45) (2007) 17052–60.
- [29] H.A.Gasteige, S.S.Kocha, B.Sompalli, F.T.Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 9–35.
- [30] J.Larminie, A.Dick, Fuel cell systems explained. New York: John Wiley & Sons Ltd (2000).

- [31] M.Arita, Technical issues of fuel cells systems for automotive application, Fuel Cells 2 (2002) 10–14.
- [32] N.Sato, Environmental science and energy technologies of automotive Engineering in the 21st century, Oyo Butsuri 72 (2003) 857–64.
- [33] K.Kinoshita, Electrochemical oxygen technology. New York: John Wiley & Sons Ltd, (1992) 1–112.
- [34] L.Zhang, J.Zhang, D.P.Wilkinson, Wang H. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions, J. Power Sources 156 (2006) 171–82.
- [35] C.WB.Bezerra, L.Zhang, H.Liu, K.Lee, A.LB.Marques, E.P.Marques, et al, A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction, J. Power Sources 173 (2007) 891–908.
- [36] R. Jasinski, A new fuel cell cathode catalyst. Nature 201 (1964) 1212–13.
- [37] J.H. Zagal, W.Vielstich, H.A.Gasteiger, Handbook of fuel cells – fundamental, technology and applications, volume 2. New York: John Wiley & Sons Ltd, 37 (2003) 544–54.
- [38] F.Beck, The redox mechanism of the chelate-catalysed oxygen cathode, J. Appl. Electrochem. 7 (1977) 239–45.
- [39] J.H.Zagal, Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions, Coord. Chem. Rev. 119 (1992) 89–136.
- [40] K.Wiesener, D.Ohms, V.Neumann, R.Franke, N4 macrocycles as electrocatalysts for the cathodic reduction of oxygen, Mater. Chem. Phys. 22 (1989) 457–75.
- [41] H.Alt, M.Binder, G.Sandstede, Mechanism of the electrocatalytic reduction of oxygen on metal chelates, J. Catal. 28 (1973) 8–19.
- [42] R.Jiang, L.Xu, R.Jin, S.Dong, Chemically modified electrode XI: Preparation and stability of metallotetraphenylporphyrin adsorbed on glassy carbon electrode. Fenxi Huaxue 13 (1985) 270–75.
- [43] R.R Durand, C.S.Bencosme, J.P.Collman, F.C.Anson, Mechanistic aspects of the catalytic reduction of dioxygen by cofacial metalloporphyrins, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 2710–18.
- [44] D.Chu, R.Jiang, Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells, Solid State Ionics 148 (2002) 591–9.
- [45] D.M.Drazic, Z.V.Ledinski, S.K.Zececic, Transition metal catalysts for porous carbon air-electrodes in neutral chloride electrolytes, J. Appl. Electrochem. 13 (1983) 337–40.
- [46] C.Kretzschmar, K.Wiesiner, Study of the operation of tungsten carbide anode and iron phthalocyanine cathodes in fuel cells with a sulphuric acid electrolyte. Elektrokhimiya 14 (1978) 1330–4.

- [47] A.Biloul, P.Gouerec, M.Savy, G.Scarbeck, S.Besse, J.Riga, Oxygen electrocatalysis under fuel cell conditions: behaviour of cobalt porphyrins and tetraazaannulene analogues, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1139–46.
- [48] H.Alt, M.Binder, G.Sandstede, Mechanism of the electrocatalytic reduction of oxygen on metal chelates, *J. Catal.* 28 (1973) 8–19.
- [49] H.Jahnke, M.Schonbron, G.Zimmerman, Organic Dyestuffs as catalysts for fuel cells, *Top Curr.Chem.* 61 (1976) 133–81.
- [50] G.Faubert, G.Lalande, R.Cote, D.Guay, J.P.Dodelet, L.T.Weng, et al, Heat-treated iron and cobalt tetraphenylporphyrins adsorbed on carbon black: Physical characterization and catalytic properties of these materials for the reduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1689–701.
- [51] G.Lalande, R.Cote, G.Tamizhmani, D.Guay, J.P.Dodelet, L.Dignard-Bailey, et al. Physical, chemical and electrochemical characterization of heat-treated characterization of heat-treated tetracarboxylic cobalt phthalocyanine adsorbed on carbon black as electrocatalyst for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim Acta* 40 (1995) 2635–46.
- [52] M. Bron, S.Fiechter, M.Hilgendorff, P.Bogdanoff, Catalysts for oxygen reduction from heat-treated carbon-supported iron phenantroline complexes, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 211–16.
- [53] I.Iliev, S.Gamburtsev, A.Kaisheva, Optimization of the pyrolysis temperature of carbon-CoTMPP catalysts for air electrodes in alkaline media, *J. Power Sources* 17 (1986) 345–52.
- [54] P.Vasudevan, Santosh, N.Mann, S.Tyagi, Transition metal complexes of porphyrins and phthalocyanines as electrocatalysts for dioxygen reduction, *Transition Met. Chem.* 15 (1990) 81–90.
- [55] J.A.R. V. Veen, H.A. Colijin, J.F.van Baar, On the effect of a heat treatment on the structure of carbon-supported metalloporphyrins and phthalocyanines, *Electrochim.Acta* 33 (1988) 801–4.
- [56] P.Bogdanoff, I Herrmann, M.Hilgendorff, I.Dorbandt, S.Fiechter, H.Tributsch, Probing structural effects of pyrolysed CoTMPP-based electrocatalysts for oxygen reduction via new preparation strategies, *J. New Mater Electrochem. Syst.* 7 (2004) 85–92.
- [57] A.L.Bouwkamp, W.Visscher, J.A.Veen, Electrochemical reduction of oxygen: an alternative method to prepare active CoN₄ catalysts, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 379–86.
- [58] S.Gupta, D.Tryk, I.Bae, W.Aldred, E.Yeager, Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction, *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 19–27.
- [59] J.Fournier, G.Lalande, R.Cote, D.Guay, J.P.Dodelet, Activation of various Fe-based precursors on carbon black and graphite supports to obtain catalysts for the reduction of oxygen in fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 218–226.

- [60] F.Jaouen, S.Marcotte, J.P.Dodelet, G.Lindbergh, Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of iron acetate adsorbed on various carbon supports, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1376–86.
- [61] G.Lalande, G.Tamizhmani, R.Cote, L.Dignard-Bailey, M.L.Trudeau, R.Schulz, et al. Influence of loading on the activity and stability of heat-treated carbon-supported cobalt phthalocyanine electrocatalysts in solid polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1162–8.
- [62] G.Wei, J.S.Wainright, R.F.Savinell, Catalytic activity for oxygen reduction reaction of catalysts consisting of carbon, nitrogen and cobalt, *J. New Mater Electrochem. Syst.* 3 (2000) 121–29.
- [63] F.Mazza, S.Trassatti, Tungsten, titanium, and tantalum carbides and titanium nitrides as electrodes in redox systems, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 847–9.
- [64] L.H.Bennett, J.R.Cuthill, A.J.McAlister, N.E.Erickson, Electronic structure and catalytic behavior of tungsten carbide. *Science* 184 (1974) 56365.
- [65] R.B.Levy, M.Boudart, Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis *Science* 181 (1973) 547–9.
- [66] K.Lee, A.Ishihara, S.Mitsushima, N.Kamiya, K.I. Ota, Transition metal carbides for new cathode material of polymer electrolyte fuel cell, *Electrochemical Society Proceeding Volume 2004–21*.
- [67] J.Giner, L.Swette, Oxygen reduction on titanium nitride in alkaline electrolyte. *Nature* 211 (1966) 1291–2.
- [68] H.Zhong, H.Zhang, G.Liu, Y.Liang, J.Hu, B.Yi, A novel non-noble electrocatalyst for PEM fuel cell based on molybdenum nitride. *Electrochem Commun* 8 (2006) 707–12.
- [69] A.Ishihara, K.Lee, S.Do, S.Mitsushima, N. Kamiya, M.Hara, et al., Tantalum oxynitride for a novel cathode of PEFC, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005) A201–3.
- [70] K.Domen, Report code number 100010143. New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Strategic development of PEFC technologies for practical application, development of technology for next-generation fuel cells, development of alternative(low-cost) precious metal catalyst, FY 2005–2006 progress reports;2007.
- [71] J.H.Kim, A.Ishihara, S.Mitsushima, N.Kamiya, K.I.Ota, Oxygen reduction reaction of Ta-C-N prepared by reactive sputtering with heat treatment. *Electrochemistry* 75 (2007) 166–8.
- [72] J.H.Kim, A.Ishihara, S.Mitsushima, N.Kamiya, K.I.Ota, Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEFC, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2492–7.
- [73] B.Parkinson, F.Decker, J.F. Juliao, M.Abramovich, H.C.Chagas, The reduction of molecular oxygen at single crystal rutile electrodes, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 521–5.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ

Σκοπός της παρούσας πειραματικής διερεύνησης είναι η μελέτη καινοτόμων καθοδικών ηλεκτροκαταλυτικών υλικών: i) χαμηλής περιεκτικότητας πλατίνας σε νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων και ii) μηδενικής περιεκτικότητας πλατίνας, Pd_xFe_y/C . Επιπλέον, και κύριο μέρος της παρούσας έρευνας αποτελεί η διεθνής βιβλιογραφική διερεύνηση των προηγμένων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών καθόδου χαμηλής και μηδενικής περιεκτικότητας πλατίνας για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, βάσει της οποίας έγινε ο προσανατολισμός της πειραματικής διερεύνησης της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

1. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Μέχρι σήμερα, στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης υδρογόνου και αλκοολών, η πλατίνα (Pt) και το παλλάδιο (Pd) αποτελούν τα πιο πολύ-χρησιμοποιημένα υλικά για την κάθοδο, αλλά και την άνοδο. Το υψηλό κόστος και τα λίγα αποθέματα πλατίνας περιορίζουν την εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου και αυξάνουν το κόστος τους. Τα παραπάνω αποτελούν κίνητρο για την παγκόσμια ερευνητική κοινότητα, η οποία έχει προσανατολιστεί προς την εξεύρεση νέων καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών χαμηλής ή μηδενικής περιεκτικότητας πλατίνας, ως εναλλακτικά υλικά σε εφαρμογές στις κυψελίδες καυσίμου. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται οι πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα των καθοδικών καταλυτών για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης.

Όπως είναι γνωστό, οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να έχουν μελλοντικά, πολλές εφαρμογές, όπως: στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε φορητές συσκευές και σε άλλα εξαιτίας των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν, τα οποία αναφέρθηκαν στην Εισαγωγή της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Από τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα οι ηλεκτροκαταλύτες πλατίνας ή οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση την πλατίνα έχουν

παρουσιάσει την μεγαλύτερη απόδοση όσον αφορά στις αντιδράσεις ηλεκτροξείδωσης. Με σκοπό λοιπόν την μείωση της περιεκτικότητας της πλατίνας σε καταλυτικά συστήματα καταβάλλεται προσπάθεια ομοιόμορφης κατανομής της πλατίνας σε φορέα άνθρακα μεγάλης επιφάνειας με στόχο την πλήρη εκμετάλλευση της καταλυτικής επιφάνειας της.

Ωστόσο, παρά τι προσπάθειες που γίνονται για μείωση της περιεκτικότητας της πλατίνας, τα συνολικά της αποθέματα θα εξαντληθούν εάν για παράδειγμα για την κατασκευή ενός αυτοκινήτου 100kW χρειάζονταν 100gr Pt. Δηλαδή 1.5 δις αυτοκίνητα, αριθμός προβλεπόμενος για το 2020, θα χρειαστούν 150,000 τόνους πλατίνας. Η απαιτούμενη ποσότητα (150,000 τόνοι) είναι πολύ μακριά από τα συνολικά αποθέματα τα οποία υπολογίζονται περίπου στους 28,000 τόνους. Σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η χρήση της δεν περιορίζεται μόνο στις κυψελίδες καυσίμου, αλλά και στην κατασκευή κοσμημάτων, στη βιομηχανία, κ.ά., δημιουργείται μια πιο έντονη ανησυχητική κατάσταση για το μέλλον των κυψελίδων καυσίμου. Με τον καιρό έχουν προταθεί πολλές πιθανές λύσεις, μια εκ των βασικών να είναι η παρασκευή καταλυτών χαμηλού ποσοστού πλατίνας και ιδιαιτέρως μηδενικού ποσοστού πλατίνας..

1.2.ΚΑΘΟΔΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Σε σύγκριση με την αντίδραση της ηλεκτροξείδωσης της αιθανόλης στην άνοδο, η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου παρουσιάζει πολύ πιο αργή κινητική με τιμές ρεύματος, 10^{-7} - 10^{-9} σε σχέση με αυτή της αιθανόλης 10^{-3} A/cm². Είναι επομένως προφανές ότι η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου διαδραματίζει ουσιώδες ρόλο και είναι η αντίδραση κλειδί για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των κυψελίδων καυσίμου. Μέχρι σήμερα, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, η πλατίνα έχει βρεθεί να είναι ο πιο αποδοτικός καταλύτης. Ωστόσο, είναι πολύ δύσκολο να μειωθεί η περιεκτικότητα της πλατίνας ενός καταλυτικού συστήματος, χωρίς να μειωθεί ταυτοχρόνως και η απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

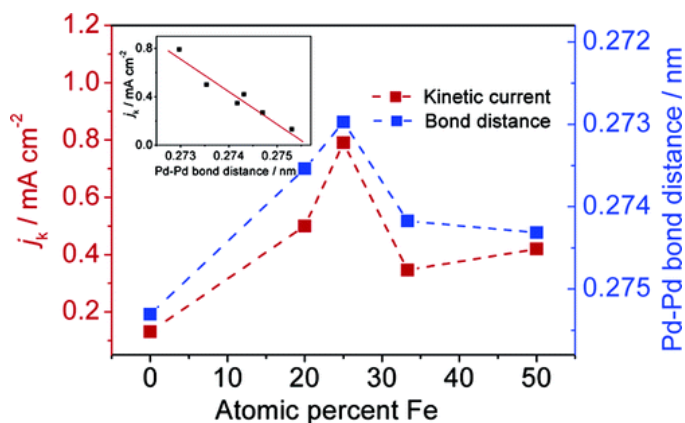
1.2.1.Χαμηλής περιεκτικότητας πλατίνας

Έρευνες που έχουν γίνει έδειξαν ότι καταλυτικά συστήματα με βάση την πλατίνα παρουσίασαν μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα από ότι η καθαρή πλατίνα εξαιτίας της αλλαγής στην ηλεκτρονιακή δομή, στην επιφανειακή δομή και στη δομή του κρυστάλλου. Επίσης στη διεθνή βιβλιογραφία έχει αναφερθεί πως παρασκευάζοντας δι-μεταλλικό καταλύτη πλατίνας, χρησιμοποιώντας ένα από τα στοιχεία της πρώτης σειράς των μεταβατικών μετάλλων ενισχύεται κατά πολύ η καταλυτική δραστηριότητα σε σχέση

με την απλή πλατίνα. Η προσθήκη του δεύτερου μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του εύρους της d-ζώνης, μειώνοντας κατά αυτόν τον τρόπο την προσροφητική ικανότητα της καταλυτικής επιφάνειας για τα προσροφημένα ενδιάμεσα με δεσμούς οξυγόνου που σχηματίζονται και αυξάνοντας την αντίδραση της κινητικής. Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει, παρασκευάστηκαν καταλύτες πλατίνας τύπου όστρακου και δι-μεταλλικοί καταλύτες πλατίνας-κοβαλτίου (πυρήνας) με χαμηλό ποσοστό πλατίνας οι οποίοι έδειξαν πολύ καταλυτική δραστηριότητα χάρη στη μεγάλη επιφάνεια των εκπλυόμενων σωματιδίων του κοβαλτίου στην επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος και χάρη στην ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση των ατόμων της πλατίνας. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι τα καρβίδια του βολφραμίου ως φορέας πλατίνας παρουσίασαν καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα από ότι η πλατίνα σε φορέα άνθρακα. Η υψηλή αυτή τιμή θα μπορούσε να αποδοθεί στην συνεργατική επίδραση μεταξύ της πλατίνας και των καρβιδίων.

1.2.2. Ευγενών μετάλλων διαφορετικών της πλατίνας

Το παλλάδιο παρουσιάζει παρόμοιες ιδιότητες με την πλατίνα εφόσον ανήκουν στην ίδια ομάδα. Επιπλέον, το παλλάδιο κοστίζει λιγότερο και είναι σε αφθονία στη γη ως και 50 φορές παραπάνω ποσότητα από ότι η πλατίνα. Οι παραπάνω λόγοι οδήγησαν τους ερευνητές να χρησιμοποιήσουν το παλλάδιο ως εναλλακτικό καταλυτικό ανοδικό και καθοδικό υλικό στις κυψελίδες καυσίμου. Όσον αφορά στη χρήση του παλλαδίου στην κάθοδο αναφέρεται [1] ότι παρουσίασε λίγο χαμηλότερη καταλυτική δραστηριότητα από την πλατίνα, αλλά υποστηρίζεται ότι η νόθευση αυτού με το κατάλληλο υλικό, μπορεί να ενισχύσει την καταλυτική του δράση. Ανάμεσα σε αυτά τα υλικά τα προτεινόμενα είναι της πρώτης σειράς μέταλλα μετάβασης, όπως Fe, Co και Ni. Η επίδραση του σιδήρου στην πλατίνα έχει μελετηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Βασιζόμενοι στα θεωρητικά αποτελέσματα [2], η προσθήκη του σιδήρου στο παλλάδιο προκαλεί συρρίκνωση του μετάλλου και μείωση της απόστασης μεταξύ των ατόμων του παλλαδίου. Επιπλέον, βρέθηκε ότι η ενδο-ατομική απόσταση των ατόμων του παλλαδίου σχετίζεται με την καταλυτική δράση ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, όπως φαίνεται στο Σχ.14 [3].



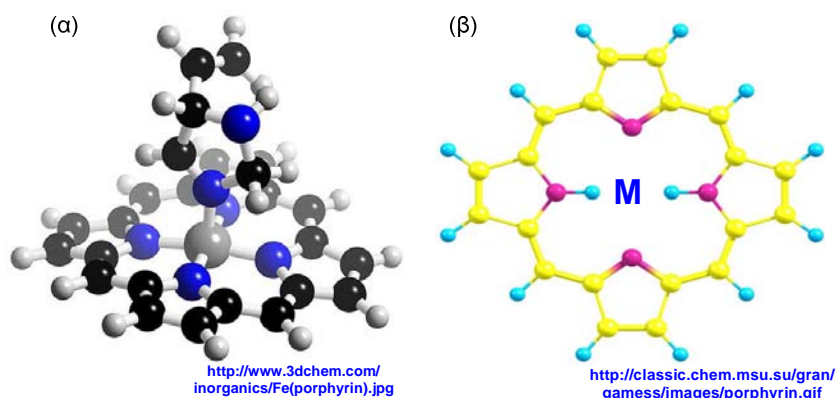
Σχήμα 14: Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από τη δομή του καταλυτικού υλικού και τη σύνθεσή του [3]

Από το Σχ.14 φαίνεται ότι όσο μειώνεται η απόσταση μεταξύ του δεσμού Pd-Pd, τόσο αυξάνεται η καταλυτική ενεργότητα. Επιπλέον, διαφαίνεται ότι σε ποσοστό σιδήρου 25% παρουσιάζεται η μεγαλύτερη καταλυτική δραστηριότητα και τέλος αναφέρθηκε ότι όταν ο λόγος Pd/Fe είναι 3:1, τότε ο καταλύτης παρουσιάζει τη μέγιστη καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.

Εκτός από τα μέταλλα μετάβασης της πρώτης σειράς, έχουν γίνει προσπάθειες για βελτίωση της καταλυτικής δράσης του παλλαδίου και με άλλα στοιχεία, όπως: Cu, Cr, P, Au, Se, W, Mo, Ti, τα οποία έδειξαν συγκρίσιμη συμπεριφορά με αυτή της πλατίνας. Επιπρόσθετα εκτός από δυαδικά συστήματα έχουν εξεταστεί και τριαδικά καταλυτικά συστήματα, όπως: Pd-Co-Au, Pd-Co-Ag, Pd-Co-Cu, Pd-Fe-Ir ως προς την αντίδραση αναγωγής οξυγόνου [1].

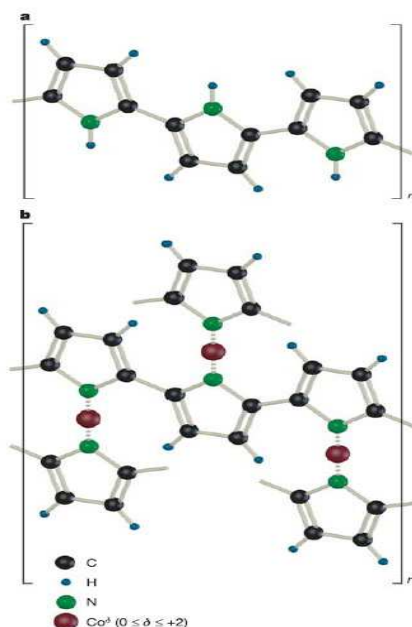
1.2.3. Μηδενικής περιεκτικότητας πλατίνας

Από τους καταλύτες με μηδενική περιεκτικότητα πλατίνας, οι οποίοι έχουν μελετηθεί για την αντίδραση της αναγωγής οξυγόνου οι επεξεργασμένες πυρολιθικά μεταλλικές πορφυρίνες MN_x ($M=Co, Fe$) έχουν προσελκύσει το μεγαλύτερο επιστημονικό ενδιαφέρον. Η μεγάλη καταλυτική τους δραστηριότητα οφείλεται στις ενεργές θέσεις FeN_2-C και FeN_4-C , στις οποίες το σίδηρο συγχρονίζεται με δύο ή τέσσερα πυριδινικά ή πυρολιθικά άτομα αζώτου ενσωματωμένα στο συζευγμένο επίπεδο του άνθρακα μεταξύ του σιδήρου και του αζώτου [4]. Ωστόσο, μελέτες έχουν δείξει ότι τα παραπάνω καταλυτικά συστήματα παρουσιάζουν χαμηλή καταλυτική ενεργότητα και ηλεκτροχημική αστάθεια.



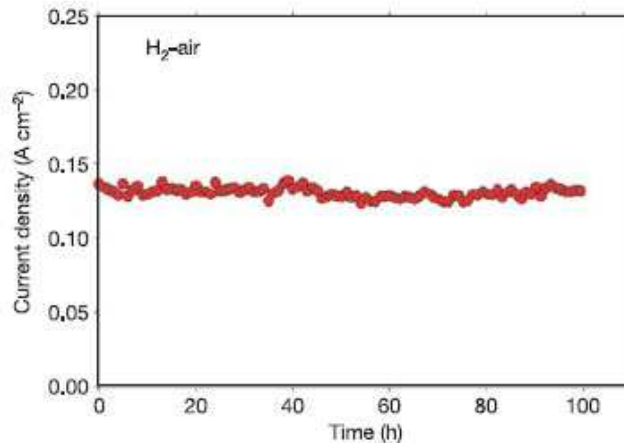
Σχήμα 15: (α) Καταλυτικό σύστημα FeN_x, (β) Μόριο μεταλλικής πορφύρας

Για την αύξηση της καταλυτικής τους δραστηριότητας, οι ηλεκτροκαταλυτικές θέσεις FeN₄, οι οποίες είναι και οι ενεργές θέσεις του καταλύτη, συγχωνεύτηκαν επιτυχώς στο στρώμα του γραφίτη από στοιχιζόμενους νανοσωλήνες γραφίτη, παρουσιάζοντας ιδιότητες πολλά υποσχόμενες για χρήση ως καθοδικοί καταλύτες. Επιπλέον, στη διεθνή βιβλιογραφία [5] έχει αναφερθεί το πολύ- πυρολιτικά επεξεργασμένο κοβάλτιο, ως ένα νέο είδος μη πολύτιμων καθοδικών καταλυτών, Σχ.16.



Σχήμα 16: Πολύ- πυρολιτικά επεξεργασμένο καταλυτικό σύστημα κοβαλτίου [5]

Ο παραπάνω καταλύτης έδωσε πυκνότητα ισχύος σχεδόν $0.15\text{W}/\text{cm}^2$ σε κυψελίδα καυσίμου υδρογόνου πολυμερικής μεμβράνης και δεν παρουσίασε υποβάθμιση για πάνω από 100 ώρες.



Σχήμα 17: Πυκνότητα ρεύματος καταλυτικού συστήματος πολύ-πυρολιτικά επεξεργασμένου καταλυτικού συστήματος κοβαλτίου σε κυψελίδες καυσίμου υδρογόνου για 100 ώρες [5].

Επίσης στη διεθνή βιβλιογραφία οι νανοκρύσταλλοι νιτριδίων (CrN [6] και $\text{Mo}_2\text{N}/\text{C}$ [7]) έχουν αναφερθεί ως αρκετά καταλυτικά ενεργοί για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Στην περίπτωση του CrN , το οξυγόνο ανάχθηκε με δύο τρόπους παράλληλα: i) μερικώς σε μόρια νερού, μέσω της μεταφοράς τεσσάρων ηλεκτρονίων και ii) σε μόρια υπεροξειδίου του υδρογόνου και μετά σε νερό, μέσω της μεταφοράς δύο ηλεκτρονίων. Ενώ στην περίπτωση του Mo_2N η αναγωγή του οξυγόνου σε νερό έγινε απευθείας μόνο μέσω της μεταφοράς τεσσάρων ηλεκτρονίων.

Βάσει της παραπάνω διερεύνησης των προηγμένων υλικών, αντικείμενο των πειραματικών μετρήσεων της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί η μελέτη για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, δύο νέων καινοτόμων καθοδικών υλικών: Pt/MWCNTs (Multi-Wall Carbon Nanotubes) και $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$. Στη συνέχεια δίνονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιηθήκανε για τη διερεύνηση της δομής των καταλυτικών συστημάτων και για την ηλεκτροχημική μελέτη αυτών.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Στο υποκεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της δομής και της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των καταλυτών που παρασκευάστηκαν. Πιο συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης των καταλυτών που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (*FTIR*), της περίθλασης ακτίνων X (*X-ray Diffraction-XRD*) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy-TEM*). Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μια σύντομη περιγραφή των τεχνικών των ηλεκτροχημικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της ενεργότητας των παρασκευασθέντων καταλυτών, ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και την ανθεκτικότητά τους ως προς την παρουσία της αλκοόλης, όπως: η κυκλική βολταμετρία (*Cyclic Voltammetry-CV*) και η βολταμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (*Rotating Disk Electrode-RDE*).

2.1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER

Η γνώση και η κατανόηση της δομής διαφόρων ενώσεων καθώς και η λήψη, η ανάγνωση, η ερμηνεία των φασμάτων για τον προσδιορισμό της δομής και την ταυτοποίηση μιας υγρής, στερεής ή αερίου ουσίας είναι σημαντικοί παράμετροι κατά την μελέτη των υλικών. Η υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτίνεται από την περιοχή του ορατού μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων και υποδιαιρείται στις περιοχές του:

- 1) Εγγύς IR 0.8-2.5 μ
- 2) Μέσου IR 2.5-25 μ
- 3) Άπω IR 25-1000 μ

Η κύρια περιοχή που παρουσιάζει ενδιαφέρον για αναλυτικού σκοπούς είναι το μέσο IR, από 4000 έως 400 κυματαριθμούς, cm^{-1} (κυματαριθμός = $1/\lambda$, λ : μήκος κύματος σε cm).

Η υπέρυθη φασματοσκοπία είναι οπτική μέθοδος ανάλυσης και στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Η υπέρυθη φασματομετρία διερευνά τις μοριακές δονήσεις (τάσης και κάμψης) και όχι τις ηλεκτρονιακές διεγέρσεις και μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη δομή της ουσίας. Απαραίτητη είναι η ύπαρξη μεταβολής στο μέγεθος και τη διεύθυνση της διπολικής ροπής του δεσμού. Έτσι διακρίνονται οι ενώσεις σε ενεργές (π.χ HCl) και σε ανενεργές (π.χ H₂) στο IR. Σε ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρης φασματομετρίας διακρίνουμε δύο περιοχές, αυτή των

χαρακτηριστικών ομάδων $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ που οι ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση των ομάδων και στην περιοχή $1400-600\text{ cm}^{-1}$ όπου οι απορροφήσεις σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου και η περιοχή αυτή αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα της κάθε ένωσης. Υπάρχουν τρία είδη φασματόμετρων: 1) τα συμβατικά IR με χρήση μονοχρωμάτων, 2) FT-IR το οποίο χρησιμοποιείται και στη συγκεκριμένη πειραματική διερεύνηση και 3) φασματόμετρα IR για ειδικού τύπου αναλύσεις χωρίς παραγωγή φάσματος.

Τα φασματόμετρα FT-IR μπορούν να εξετάζουν ταυτόχρονα πολλά σημεία του φάσματος. Η διαδικασία αυτή γίνεται από 10 έως 20 δευτερόλεπτα και επαναλαμβάνεται συνήθως από 20 έως 100 φορές. Το τελικό φάσμα προκύπτει από τον μέσο όρο των επαναλήψεων που έχουν εκτελεστεί. Η εξέταση πολλών σημείων ταυτόχρονα προσδίδει στα όργανα μεγάλη ταχύτητα καταγραφής, υψηλή διαχωριστική ικανότητα, χαμηλό θόρυβο [8].

2.2. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X

Η τεχνική της περίθλασης των ακτίνων X χαρακτηρίζεται ως μία από τις πιο γνωστές μεθόδους δομικού χαρακτηρισμού ενός στερεού. Οι ακτίνες X χάρη στο μικρό μήκος κύματος που εκπέμπουν μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης τους στο χώρο, τις ένδο-ατομικές αποστάσεις και τη χημική σύσταση της στερεάς φάσης. Η μέθοδος XRD χρησιμοποιείται επίσης και για τον υπολογισμό του μεγέθους των στερεών κρυστάλλων.

Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην περίθλαση μιας μονοχρωματικής ακτινοβολίας X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg:

$$n\lambda = 2d\mu\theta \quad (16)$$

Τα διαστήματα d που προσδιορίζονται είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Η ένταση της περιθλούμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ [8].

2.3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ

Στα συμβατικά ηλεκτρονικά μικροσκόπια διέλευσης ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μια δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό μικροσκόπιο είναι 80-120kV. Μικροσκόπια υψηλότερης διακριτικής ικανότητας λειτουργούν με δυναμικά 200-500 kV, ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φθάνουν μέχρι τα 3MV.

Η εκπομπή των ηλεκτρονίων πραγματοποιείται διαμέσου μιας καθόδου, είτε με θερμιονική εκπομπή, είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου. Με τη βοήθεια συγκεντρωτικών μαγνητικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που φωτίζεται καθώς και η εστίαση της δέσμης. Μετά το δείγμα, τα ηλεκτρόνια οδηγούνται με τη βοήθεια συγκεντρωτικών φακών σε μια φθορίζουσα οθόνη. Σημειώνεται ότι το δείγμα πρέπει να είναι αρκούντως λεπτό, ανάλογα βέβαια και με την πυκνότητα και τη στοιχειακή σύνθεσή του, εξαιτίας του γεγονότος ότι τα ηλεκτρόνια υφίστανται ισχυρή ελαστική και μη ελαστική σκέδαση από τα άτομα του δείγματος [8].

2.4. ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ

Η κυκλική βολταμμετρία γραμμικής σάρωσης έχει καθιερωθεί τα τελευταία χρόνια ως η δημοφιλέστερη ίσως τεχνική για την μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η ιδιαίτερη σημασία της κυκλικής βολταμμετρίας οφείλεται στο γεγονός, ότι η μη στατική αυτή μέθοδος είναι η καταλληλότερη για την προκαταρκτική εξέταση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης από ποιοτική κυρίως αλλά και από ημι-ποσοτική πλευρά. Αποτελεί κατεξοχήν διαγνωστική μέθοδο, με την οποία μπορεί να διαπιστωθεί: α) αν μια ηλεκτροχημική αντίδραση είναι αντιστρεπτή ή όχι, β) αν στο ηλεκτρόδιο συμβαίνουν φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης, γ) αν το λαμβανόμενο σήμα είναι φαρανταϊκό, δ) αν η αντίδραση διεξάγεται σε ένα ή περισσότερα στάδια, ε) αν παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα, στ) αν συμβαίνουν φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμπόδισης και ζ) αν η αντίδραση συνοδεύεται από ομοιογενείς χημικές αντιδράσεις.

Οι λόγοι αυτοί σε συνδυασμό με την ευκολία των μετρήσεων, συντελούν στην εκτεταμένη χρήση της κυκλικής βολταμμετρίας στα πεδία της ηλεκτροχημείας, της ανόργανης και οργανικής χημείας και της βιοχημείας. Η αποτελεσματικότητά της οφείλεται στην ικανότητα της για γρήγορη παρατήρηση της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς διαφόρων ενώσεων σε μια ευρεία περιοχή δυναμικών.

Το βασικό χαρακτηριστικό της κυκλικής βολταμμετρίας είναι η γραμμική μεταβολή του δυναμικού που του ηλεκτροδίου εργασίας, που βρίσκεται βυθισμένο σε μη αναδευόμενο διάλυμα και η καταγραφή της αντίστοιχης καμπύλης I-E. Η γραμμική σάρωση γίνεται μεταξύ δύο δυναμικών είναι συνεχής και κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φθάνει στα οριακά σημεία η σάρωση αλλάζει φορά.

Οι καμπύλες ρεύματος-δυναμικού λέγονται κυκλικά βολταμμογραφήματα και οι όποιες διαφορές παρατηρούνται στην μορφή αυτών, μεταξύ των διαδοχικών σαρώσεων αποτελούν σημαντικές πληροφορίες για τον μηχανισμό της διεξαγωγής της εξεταζόμενης ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

Η μορφή ενός κυκλικού βολταμμογραφήματος επηρεάζεται από τον τρόπο και την ταχύτητα μεταφοράς μάζας από και προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και από την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου κατά τη διεξαγωγή της κύριας ηλεκτροδιακής αντίδρασης. Εφόσον τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας διεξάγονται σε μη αναδευόμενο διάλυμα και με την προσθήκη φέροντα ηλεκτρολύτη στην κυψελίδα, ο μόνος τρόπος μεταφοράς μάζας των ηλεκτρενεργών ουσιών είναι η διάχυση. Στις αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (μεγάλες τιμές της ταχύτητας μεταφοράς φορτίου), η ταχύτητα μεταφοράς φορτίου είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάχυσης και η κινητική της αντίδρασης ελέγχεται καθαρά από τη διάχυση. Όταν η ταχύτητα μεταφοράς φορτίου παίρνει ενδιάμεσες τιμές, η κινητική της αντίδρασης ελέγχεται τόσο από τη διαδικασία μεταφοράς φορτίου όσο και από τη διάχυση (ημιαντιστρεπτές ηλεκτροδιακές αντιδράσεις), ενώ στις μη-αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις η ταχύτητα μεταφοράς φορτίου είναι πολύ μικρή [9].

2.5. ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΔΙΣΚΟΥ

Πρόκειται για μια πολαρογραφική τεχνική για στερεά ηλεκτρόδια. Υπάρχουν πολλοί τρόποι για να αυξήσεις τον ρυθμό μεταφοράς μάζας με ανάδευση. Γενικά είναι αποδεκτό ότι η κίνηση του ηλεκτροδίου μέσα στο διάλυμα αποδεικνύεται πιο αποτελεσματική από την ανάδευση του διαλύματος με παραγωγή φυσαλίδων ενός αερίου, με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Ένας από τους καλύτερους τρόπους να έχεις ικανοποιητική μεταφορά μάζας των αντιδρώντων σου με αρκετά επαναλήψιμο τρόπο, είναι η χρήση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου. Το ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου αποτελείται από μία κυλινδρική μεταλλική ράβδο εμπεδωμένη μέσα σε μια μεγαλύτερη κυλινδρική πλαστική (συνήθως είναι Teflon) συσκευή συγκράτησης (holder). Το ηλεκτρόδιο κόβεται και

γυαλίζεται καλά μαζί με τον holder, έτσι ώστε μόνο η κάτω άκρη του μεταλλικού κυλίνδρου να έρχεται σε επαφή με το διάλυμα.

Το κυριότερο χαρακτηριστικό του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου είναι ότι ο ρυθμός μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια είναι ομοιόμορφος. Αυτό σε καμιά περίπτωση δεν είναι αυταπόδεικτο, αφού γνωρίζουμε ότι η γραμμική ταχύτητα των σημείων πάνω στην επιφάνεια αυξάνει με την απόστασή τους από το κέντρο της περιστροφής. Επιπλέον, μια άλλη σημαντική ιδιότητα του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου είναι ότι η ροή του διαλύματος γύρω από το ηλεκτρόδιο είναι στρωτή ακόμα και σε υψηλούς ρυθμούς περιστροφής. Σύμφωνα με την υδροδυναμική, η μετάβαση από την στρωτή ροή σε τυρβώδη εξαρτάται από ένα αδιάστατο αριθμό που είναι ο αριθμός Reynolds, Re. Αυτός προκύπτει από την χαρακτηριστική ταχύτητα, u , το χαρακτηριστικό μήκος, l , διαιρεμένο με το κινηματικό ιξώδες, ν . Το τελευταίο μέγεθος αντιστοιχεί στο ιξώδες διαιρεμένο με την πυκνότητα και έχει διαστάσεις cm^2/sec (τις ίδιες διαστάσεις με το συντελεστή διάχυσης). Ο αριθμός Reynolds, Re, δίνεται από την σχέση :

$$\text{Re} = u l / \nu \quad (17)$$

Η χαρακτηριστική ταχύτητα, u και το χαρακτηριστικό μήκος, l , πρέπει να οριστούν χωριστά για διαφορετικές γεωμετρίες, και σε κάθε περίπτωση υπάρχει μια κρίσιμη τιμή του αριθμού Reynolds, στην οποία η στρωτή ροή αλλάζει σε τυρβώδη ροή. Για ένα σωλήνα, το u είναι η μέση γραμμική ταχύτητα του ρευστού στο σωλήνα, $l = r$ και η αντίστοιχη κρίσιμη τιμή του αριθμού Reynolds είναι περίπου 2×10^3 . Σε αραιά υδατικά διαλύματα το ν είναι κοντά στα $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Έτσι, η ροή σε σωληνώσεις είναι πάντα τυρβώδης, ενώ σε μικρούς τριχοειδείς σωλήνες είναι σχεδόν πάντα στρωτή.

Στην περίπτωση του περιστρεφόμενου δίσκου, η χαρακτηριστική ταχύτητα είναι η γραμμική ταχύτητα στην εξωτερική άκρη του δίσκου, που δίνεται από την σχέση :

$$u = \omega r \quad (18)$$

όπου ω είναι η γωνιακή ταχύτητα, εκφρασμένη σε rad/sec . Το χαρακτηριστικό μήκος είναι ίσο με r και η κρίσιμη τιμή του αριθμού Reynolds είναι περίπου 1×10^5 . Οι συνθήκες για στρωτή ροή είναι επομένως :

$$\text{Re} = (\omega r) r / \nu = \omega r^2 / \nu < 1 \times 10^5 \quad (19)$$

Για μια τυπική ακτίνα, περίπου 0.3 cm, βρίσκουμε ότι $\omega < 1 \times 10^4$, το οποίο αντιστοιχεί σε ένα ρυθμό περιστροφής περίπου $1 \times 10^5 \text{ rpm}$. Πρέπει να τονιστεί ότι οι κρίσιμες τιμές του αριθμού Reynolds παριστάνουν το άνω όριο για στρωτή ροή σε ιδανικά ομαλές επιφάνειες. Αν η επιφάνεια είναι τραχύς, μπορεί να έχουμε τυρβώδη ροή και σε

μικρότερους αριθμούς Reynolds. Για αυτό το λόγο, τα περισσότερα ηλεκτρόδια περιστρεφόμενου δίσκου λειτουργούν με μέγιστο ρυθμό περιστροφής 1×10^4 rpm. Το κατώτερο όριο του ρυθμού περιστροφής καθορίζεται από την απαίτηση η οριακή πυκνότητα ρεύματος, που προκύπτει από την περιστροφή, να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή που θα είχαμε σε στάσιμο διάλυμα, δηλαδή χωρίς ανάδευση. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι το κατώτερο όριο είναι συνήθως περίπου 400 rpm.

Πρέπει όμως να παίρνουμε υπόψη στις προηγούμενες διαπιστώσεις και τις διαστάσεις του ηλεκτροδίου που έχουμε κάθε φορά. Για παράδειγμα, αν κάποιος χρησιμοποιήσει ένα ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενο δίσκου σε βιομηχανική κλίμακα, δηλαδή η επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι της τάξης των 1000 cm^2 , τότε θα προσεγγίζουμε τον κρίσιμο αριθμό Reynolds στα όρια του ηλεκτροδίου με ρυθμό περιστροφής μόνο 30 rpm, και η τύρβη να έχει ξεκινήσει σε ακόμα χαμηλότερους ρυθμούς περιστροφής.

Σε άλλη ακραία περίπτωση που κάποιος θέλει να χρησιμοποιήσει περιστρεφόμενα μικροηλεκτρόδια, ο ελάχιστος ρυθμός περιστροφής υπαγορεύεται από την απαίτηση το πάχος του στρώματος διάχυσης να είναι μικρό σε σχέση με την ακτίνα του ηλεκτροδίου. Επειδή η ροή είναι στρωτή, μπορούμε να υπολογίσουμε με ακρίβεια τον ρυθμό μεταφοράς μάζας [9].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1. Ρι/ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΤΟΙΧΩΜΑΤΩΝ

Όπως έχει αναφερθεί και στο υποκεφάλαιο της κινητικής αντίδρασης του οξυγόνου για καταλύτες μηδενικής περιεκτικότητας πλατίνας, του Κεφαλαίου ΙΙ της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, δύο κύριοι παράγοντες που συμβάλλουν στην αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας είναι: 1) η θερμική κατεργασία κατά τη διάρκεια παρασκευής του καταλύτη και 2) η όσο το δυνατόν ομοιόμορφη κατανομή του καταλύτη στο φορέα για να γίνεται όσο δυνατόν μεγαλύτερη αξιοποίηση της καταλυτικής της επιφάνειας.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω ένα είδος καταλυτών που εξετάζονται είναι οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (μεγαλύτερη διασπορά της πλατίνας) επεξεργασμένοι με θερμική κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασιακές τιμές (700, 800 και 900 °C). Οι εξεταζόμενοι καταλύτες παρασκευάστηκαν με την μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα, σε συνεργασία με το Εργαστήριο Οπτικοακουστικών

Υλικών και Τεχνολογίας, στο τμήμα Φυσικής και Μηχανικής του Sun Yat- Sen Πανεπιστημίου, στην Κίνα.

Δομικός Χαρακτηρισμός

Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών ως προς τη δομή τους πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), περίθλασης ακτίνων X (X-ray Diffraction-XRD) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy-TEM).

Οι μετρήσεις της φασματοσκοπίας υπερύθρου πραγματοποιήθηκαν με φασματόμετρο Nicolet 5700 (Thermo, USA). Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X ελήφθησαν με χρήση ενός περιθλασίμετρου D/Max-(Rigaku Co, Japan) χρησιμοποιώντας λάμπα Cu μήκους κύματος $\lambda=0.15406\text{nm}$ και λειτουργώντας στα 40kV και 40 mA. Το εύρος της περιοχής σάρωσης ήταν 20-90° και ο ρυθμός σάρωσης 5° min⁻¹. Η περιοχή 62-72°, τέλος σαρώθηκε με ρυθμό 1° min⁻¹ με σκοπό να αποκτηθεί μια πλήρης εικόνα του μεγέθους του σωματιδίου, σύμφωνα με την μέθοδο Scherrer.

Οι μικρογραφίες των δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης ελήφθησαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JEM-2010 (HR), με δυναμικό επιτάχυνσης 200kV.

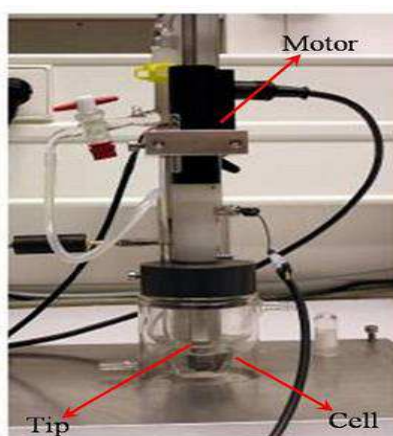
Ηλεκτροχημικός Χαρακτηρισμός

Στη συνέχεια για την εκτίμηση της καταλυτικής δραστηριότητας των καινοτόμων καθοδικών καταλυτών πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας (Cyclic Voltammetry-CV) και της βολταμετρίας περιστρεφόμενου δίσκου (Rotating Disk Electrode-RDE).

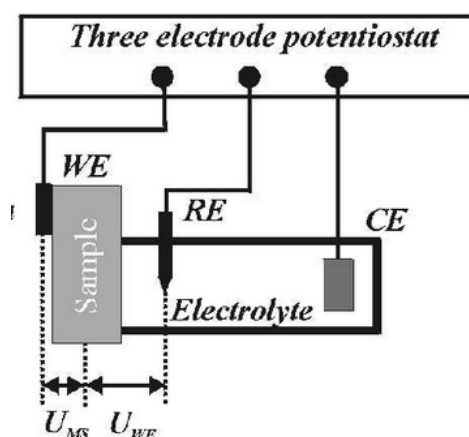
Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν στον ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL 5000, σε κυψέλη τριών ηλεκτροδίων, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (SCE) ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο ένα λεπτό φύλλο λευκόχρυσου. Ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (GC) έπαιξε το ρόλο του υποστρώματος ως το λεπτό φιλμ του καταλύτη. Το λεπτό στρώμα του καταλύτη, το οποίο αποτελεί και το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε ως εξής: ένα μίγμα αποτελούμενο από 5.0 mg ηλεκτροκαταλύτη, 1.8mL αιθανόλη και 0.2 mL Nafion διάλυμα (5wt%), αναδεύτηκε με υπερήχους για 10 λεπτά προκειμένου να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη πάστα. Η παρασκευασμένη πάστα στη συνέχεια τοποθετήθηκε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου του υαλώδους άνθρακα και ξηράθηκε μέχρι να σχηματιστεί

ένα λεπτό καταλυτικό υμένιο. Η ποσότητα της πλατίνας στον καταλύτη ήταν $25.5 \mu\text{g cm}^{-2}$ για κάθε καταλύτη. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, όπου απομακρύνονταν το οξυγόνο με τη ροή αζώτου.

Οι μετρήσεις βολταμετρίας περιστρεφόμενου δίσκου έγιναν σε διάλυμα θειικού οξέος (0.5 mol L^{-1}) κορεσμένο σε οξυγόνο, σε εύρος δυναμικού από 1.0 έως 0 V, με ταχύτητα περιστροφής 2500 rpm και ρυθμό σάρωσης 5 mV s^{-1} .



Σχήμα 18: Πειραματική συσκευή βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου.



Σχήμα 19: Πειραματική συσκευή κυκλικής βολταμετρίας.

3.2. ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$

Όπως έχει επισημανθεί στο Κεφάλαιο ΙΙ της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, ένας από τους στόχους της παγκόσμιας ερευνητικής κοινότητας είναι η μείωση του κόστους των κυψελίδων καυσίμου, μέσω εύρεσης νέων καταλυτικών συστημάτων που να παρουσιάζουν παρόμοια ηλεκτροχημική συμπεριφορά με αυτή της πλατίνας. Επιπρόσθετο εμπόδιο για την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης είναι η διαπερατότητα της αιθανόλης από την άνοδο στην κάθοδο, με αποτέλεσμα την κατάληψη των ενεργών θέσεων του καταλύτη της καθόδου και την μείωση της κινητικής της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου.

Βάσει λοιπόν των παραπάνω στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εξετάζεται καταλυτικό σύστημα παλλαδίου/ σιδήρου με φορέα άνθρακα για διαφορετικού λόγους παλλαδίου/σιδήρου. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι το παλλάδιο παρουσιάζει παρόμοια καταλυτική ενεργότητα με την πλατίνα, ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό αξιοσημείωτο που παρουσιάζει το παλλάδιο είναι

η ανενεργή συμπεριφορά του ως προς την παρουσία της αιθανόλης και την οξείδωσή της [10,11]. Ωστόσο το κύριο μειονέκτημα του παλλαδίου είναι η μικρότερη ηλεκτροχημική του σταθερότητα σε σχέση με την πλατίνα. Ωστόσο έχει αναφερθεί ότι η τα κράματα παλλαδίου παρουσιάζουν μεγαλύτερη ηλεκτροχημική σταθερότητα και μπορούν να αυξήσουν και την καταλυτική ενεργότητά του.

Δομικός Χαρακτηρισμός

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των παρασκευαζόμενων καταλυτών μελετήθηκαν, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης. Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X ελήφθησαν με χρήση ενός περιθλασίμετρου D/Max-(Rigaku Co, Japan) χρησιμοποιώντας λάμπα Cu μήκους κύματος $\lambda=0.15406\text{nm}$ και λειτουργώντας στα 40kV και 40mA. Το εύρος της περιοχής σάρωσης ήταν $10-90^\circ$ και ο ρυθμός σάρωσης 5°min^{-1} . Οι μικρογραφίες των δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης ελήφθησαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JEM-2010 (HR), με δυναμικό επιτάχυνσης 200kV.

Ηλεκτροχημικός Χαρακτηρισμός

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν στον ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL 5000, όπως ακριβώς αναφέρθηκε παραπάνω, σε κυψέλη τριών ηλεκτροδίων, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (SCE) ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο ένα λεπτό φύλλο λευκόχρυσου. Ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (GC) έπαιξε το ρόλο του υποστρώματος ως το λεπτό φιλμ του καταλύτη. Το λεπτό στρώμα του καταλύτη, το οποίο αποτελεί και το ηλεκτρόδιο εργασίας παρασκευάστηκε ως εξής: ένα μίγμα αποτελούμενο από 5.0 mg ηλεκτροκαταλύτη, 0.9 mL αιθανόλη και 0.1 mL Nafion διάλυμα (5wt%), αναδεύτηκε με υπερήχους για 15 λεπτά προκειμένου να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη πάστα. Η παρασκευασμένη πάστα στη συνέχεια τοποθετήθηκε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου του υαλώδους άνθρακα και ξηράθηκε μέχρι να σχηματιστεί ένα λεπτό καταλυτικό υμένιο. Η ποσότητα της πλατίνας στον καταλύτη ήταν $25.5 \mu\text{g cm}^{-2}$ για κάθε καταλύτη. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος $0.5\text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, ενώ σε κάποιες από τις μετρήσεις προστέθηκαν 0.5mol L^{-1} αιθανόλης. Κατά τη διάρκεια της κυκλικής βολταμμετρίας το ηλεκτρολυτικό διάλυμα ήταν κορεσμένο σε άζωτο υψηλής καθαρότητας. Το εύρος του δυναμικού σάρωσης κυμάνθηκε από -0.2415 έως 1.0V , με ρυθμό σάρωσης 20mV sec^{-1} .

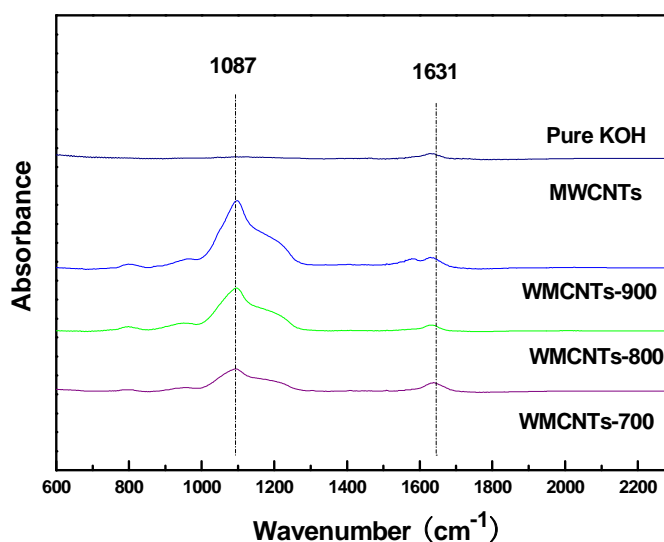
Οι μετρήσεις βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος κορεσμένο σε οξυγόνο. Κατά τον έλεγχο της καταλυτικής ενεργότητας ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, ο ηλεκτρολύτης ήταν κορεσμένος σε οξυγόνο και το εύρος δυναμικού ήταν από 0.9 – 0V, με ρυθμό σάρωσης 5mV sec⁻¹.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt/MWCNTs– ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΟΜΗΣ

1. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Το είδος των χημικών ομάδων που σχηματίστηκαν στην καταλυτική επιφάνεια των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Τα αποτελέσματα για τα παρασκευασμένα δείγματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες δίνονται στο Σχ.20. Αξίζει να σημειωθεί ότι για την αύξηση της ηλεκτροχημικής επιφάνειας των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή τους υδροξείδιο του καλίου (KOH), του οποίου η χρησιμότητα έγκειται στο γεγονός ότι συμβάλλει στην πιο ομοιόμορφη κατανομή του καταλύτη στο φορέα.

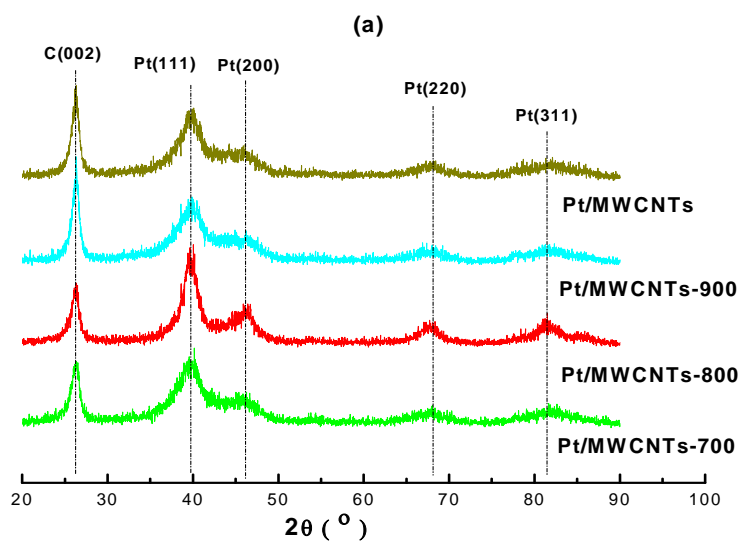


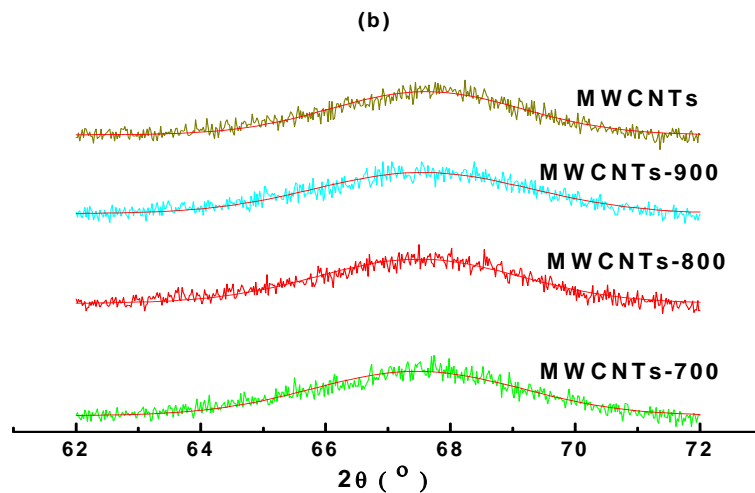
Σχήμα 20: Φάσμα φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, FTIR

Η κορυφή που παρατηρείται στα 1631cm^{-1} αποδίδεται στις κινήσεις ταλαντώσεων επιμήκυνσης του ΟΗ. Ενώ η κορυφή στα 1087cm^{-1} αποδίδεται στις κινήσεις ταλαντώσεων επιμήκυνσης του δεσμού C-O. Από το παραπάνω φάσμα είναι εμφανές ότι υπάρχουν πολλές χημικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και είναι κατανεμημένες στην ενεργή επιφάνεια των νανοσωλήνων. Οι χημικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο αυξάνουν την υδροφοβικότητα των νανοσωλήνων και κατά συνέπεια την πιο ομοιόμορφη κατανομή των ατόμων του μετάλλου στο φορέα (νανοσωλήνες άνθρακα). Επιπλέον, συμβάλλουν κατά κάποιο βαθμό στην ηλεκτροχημική σταθερότητα των μεταλλικών ιόντων. Τα άτομα των μετάλλων μετά την αναγωγή παρέμειναν στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων και είχαν την τάση συνένωσης και σχηματισμού νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων. Τα νανοσωματίδια που σχηματίστηκαν μπορούσαν να σταθεροποιηθούν σχηματίζοντας ισχυρούς δεσμούς με τις ομάδες C-O και O-H, στην επιφάνεια των νανοσωλήνων [12-14].

2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X των καταλυτών παρουσιάζονται στο Σχ.21. Από την ανάλυση των ακτίνων X, Σχ.2 (α) παρουσιάζεται στην τιμή $20-25^\circ$ μια κορυφή περίθλασης για όλα τα υπό εξέταση δείγματα. Αυτή η κορυφή οφείλεται στην ύπαρξη εξαγωνικού γραφίτη (002). Επίσης από την XRD ανάλυση φαίνεται ότι όλοι οι καταλύτες εμφανίζουν τα χαρακτηριστικά της κρυστάλλινης Pt κεντρικής πρόσοψης κυβικής (fcc) δομής.



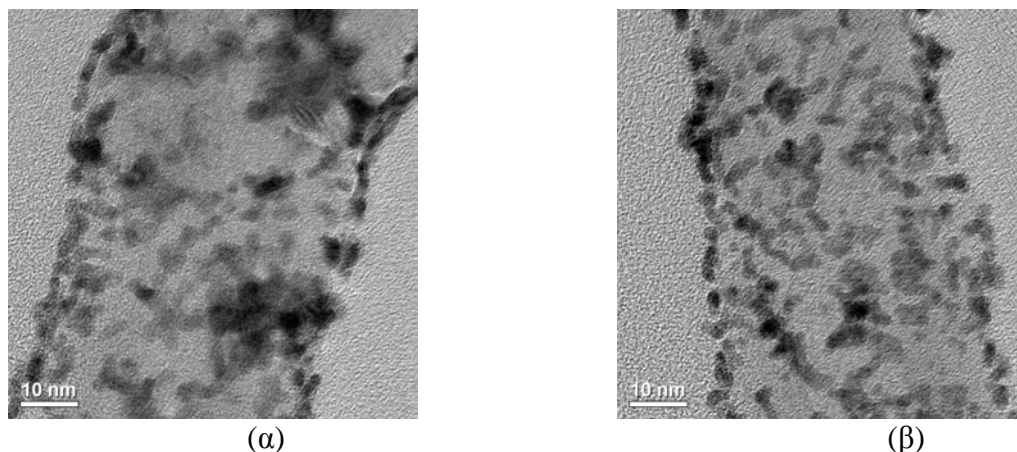


Σχήμα 21: (a) Ανάλυση περίθλασης ακτίνων X, (b) Ανάλυση περίθλασης ακτίνων X για Pt(220).

Οι κορυφές περίθλασης στις τιμές 2θ : 39.6, 46.3, 67.4 και 81.6 αποδίδονται στην ύπαρξη Pt(111), Pt(200), Pt(220) και Pt(311), αντίστοιχα. Το επίπεδο Pt(220) χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος του σωματιδίου της πλατίνας, σύμφωνα με την μέθοδο Scherrer [15]. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων για τους καταλύτες Pt/MWCNTs-700, Pt/MWCNTs-800, Pt/MWCNTs-900 και Pt/MWCNTs βρέθηκε 2.9, 2.8, 2.9 και 3.2 nm αντίστοιχα.

3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Οι μικρογραφίες των δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης στο Σχ.22 δείχνει την ομοιόμορφη κατανομή του καταλύτη (α) σε νανοσωλήνες θερμικά κατεργασμένους στους 900°C με υδροξείδιο του καλίου και (β) σε νανοσωλήνες ανεπεξέργαστους. Για την τεχνική της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης επιλέχτηκε το δείγμα που κατεργάστηκε θερμικά στους 900°C, διότι, όπως θα συζητηθεί παρακάτω, παρουσίασε τη βέλτιστη ηλεκτροχημική συμπεριφορά.



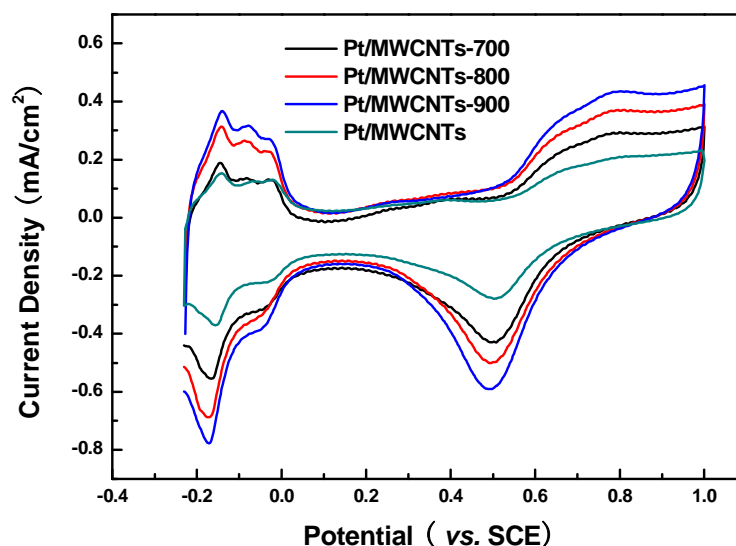
Σχήμα 22: Μικρογραφίες τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, (α) Pt/MWCNTs 900°C, (β) Pt/MWCNTs

Η ομοιόμορφη κατανομή του καταλύτη επιτεύχθηκε χάρη στην αύξηση της επιφανειακής περιοχής και στην επίδραση του υδροξυλίου του καλίου.

4.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pt/MWCNTs – ΑΝΑΛΥΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

1. Κυκλική βολταμμετρία (CV)

Τα αποτελέσματα των βολταμογραφημάτων παρουσιάζονται στο Σχ.23.



Σχήμα 23: Βολταμογραφήματα CV, Pt/MWCNTs για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου σε $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Από την ολοκλήρωση της κορυφής του ρεύματος προσρόφησης του υδρογόνου και τη σταθερά προσρόφησης του υδρογόνου του πολυκρυσταλλικής Pt, $210 \mu\text{C cm}^{-2}$, υπολογίζεται η ηλεκτροχημική επιφανειακή περιοχή (electrochemical surface areas- S_{ESA}) σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

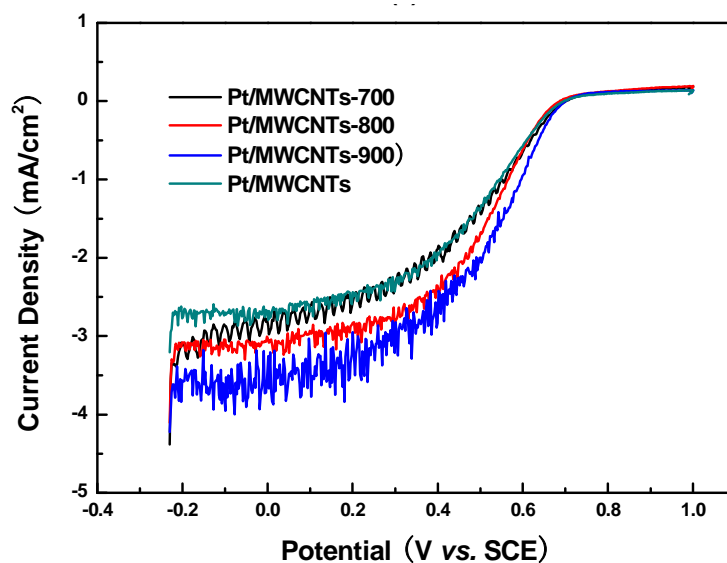
$$S_{\text{ESA}}[\text{m}^2\text{Pt} / \text{gPt}] = \text{charge}[\mu\text{Ccm}^{-2}] / \{210[\mu\text{Ccm}^{-2}\text{Pt}] \times \text{Ptloading}[\text{mgcm}^{-2}]\} \times 10^{-1} \quad (20)$$

Η ηλεκτροχημική επιφανειακή περιοχή για τα καταλυτικά συστήματα Pt/MWCNTs-700, Pt/MWCNTs-800, Pt/MWCNTs-900 και Pt/MWCNTs, υπολογίστηκε 25,50,60 και 20 m^2g^{-1} , αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται, η κατεργασία των δειγμάτων με υδροξύλιο του καλίου και η θερμική κατεργασία είχαν ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της ηλεκτροχημικής επιφάνειας των καταλυτών, ιδιαίτερα στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MWCNTs-900. Αύξηση της ηλεκτροχημικής επιφάνειας σημαίνει υψηλότερη εκμετάλλευση της πλατίνας και αποδεικνύει ότι το υδροξύλιο του καλίου ενισχύει την αλληλεπίδραση του αρχικού μίγματος του καταλύτη με το φορέα των νανοσωλήνων με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη διασπορά του καταλύτη στο φορέα, Σχ.22. Αξίζει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα των καταλυτών σε πλατίνα είναι ίδια για όλα τα δείγματα.

1. Βολταμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE)

Στο Σχ.24 παρουσιάζονται τα βολταμμογραφήματα περιστρεφόμενου δίσκου των καταλυτών.



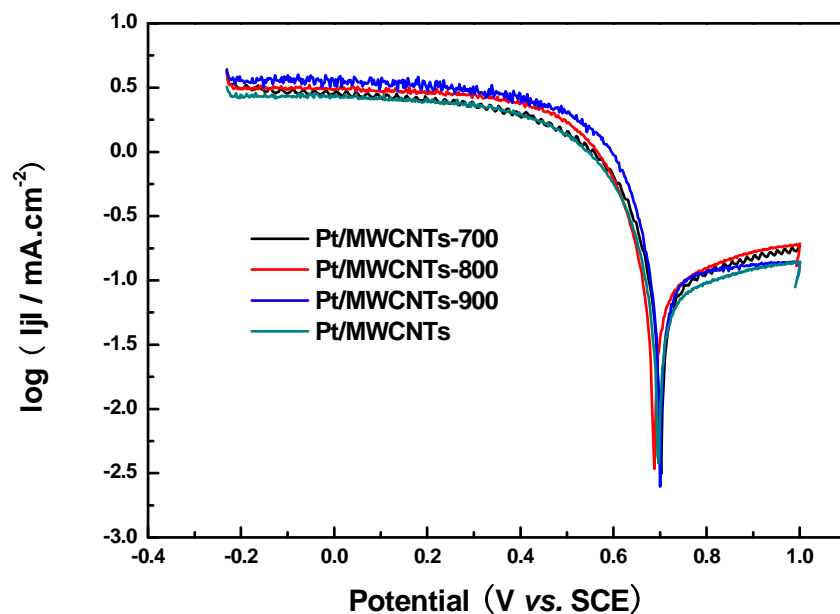
Σχήμα 24: Βολταμμογραφήματα RDE των Pt/MWCNTs για την αντίδραση ORR σε υδατικό διάλυμα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ κορεσμένο σε οξυγόνο.

Από το Σχ.24 είναι εμφανής η επίδραση του υδροξυλίου του καλίου στην καταλυτική ενεργότητα των καταλυτικών συστημάτων ως προς την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου. Η αύξηση της θερμοκρασίας της θερμικής κατεργασίας βελτιώνει περαιτέρω την καταλυτική δραστηριότητα των συστημάτων.

Από το Σχ.25 παρατηρείται ότι το σημείο εκκίνησης δυναμικού για την αντίδραση αναγωγής οξυγόνου είναι το ίδιο για όλες τις περιπτώσεις, 0.7 V. Είναι γνωστό ότι η καταλυτική ενεργότητα ανά μονάδα μάζας καταλύτη είναι το καθαρό ρεύμα της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου σε δεδομένο δυναμικό. Το ρεύμα αυτό μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$MA = I_{kin} = \frac{i_{lim} i_{obs}}{i_{lim} - i_{obs}} \quad (21)$$

όπου i_{lim} είναι το μέγιστο ρεύμα που μπορεί να μας δώσει η αντίδραση και i_{obs} είναι το ρεύμα που παρατηρείται κατά την ηλεκτροχημική μέτρηση.



Σχήμα 25: Διάγραμμα $\log I-V$ των καταλυτικών συστημάτων για την ORR

Από τα Σχ.24&25 και την εξίσωση 21 υπολογίζεται για το καταλυτικό σύστημα Pt/MWCNTs-900 η μέγιστη καταλυτική ενεργότητα ανά μονάδα μάζας, 79.2 mA mg^{-1} και

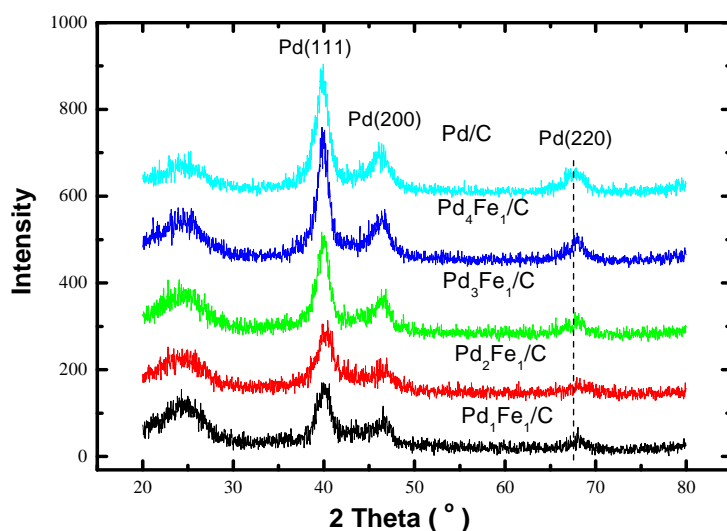
οι αντίστοιχες τιμές για τα καταλυτικά συστήματα Pt/MWCNTs-700, Pt/MWCNTs-800 και Pt/MWCNTs είναι 56.3, 66.9 και 52.3 mA mg⁻¹ σε δεδομένο δυναμικό 0.5V.

Η υψηλή καταλυτική ενεργότητα του καταλυτικού συστήματος Pt/MWCNTs-900 θα μπορούσε να αποδοθεί στην ομοιόμορφη και πολύ καλή διασπορά των νανοσωματιδίων της πλατίνας η οποία οφείλεται: i) στην μεγάλη επιφάνεια των νανοσωματιδίων των πολλαπλών τοιχωμάτων, ii) στην μεγάλη διασπορά των πόρων των νανοσωματιδίων ενεργοποιημένα από το υδροξύλιο του καλίου και iii) στη θερμική κατεργασία.

4.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pd_xFe_y/C – ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΟΜΗΣ

1. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X παρουσιάζονται στο Σχ.26. Τα υπό εξέταση δείγματα σύμφωνα με αυτό παρουσιάζουν τυπική δομή fcc, με τις γωνίες περίθλασης μετατοπισμένες σε υψηλότερες θέσεις σε σχέση με αυτές του παλλαδίου. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι έχει επέλθει συρρίκνωση του κρυσταλλικού πλέγματος του παλλαδίου καθώς έχει προστεθεί σε αυτό μέταλλο με μικρότερη ατομική ακτίνα. Υπενθυμίζεται σε αυτό το σημείο, και σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί στη Βιβλιογραφική Ανασκόπηση και στο Κεφάλαιο ΙΙ, ότι η συρρίκνωση του κρυσταλλικού πλέγματος έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ένδο-ατομικής απόστασης Pd-Pd με αποτέλεσμα την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας. Από το παρακάτω φάσματα των καταλυτών παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν κορυφές σιδήρου ή οξειδίων αυτού, γεγονός που μπορεί να δικαιολογηθεί από την πιθανή μη πλήρη ανάπτυξή τους.



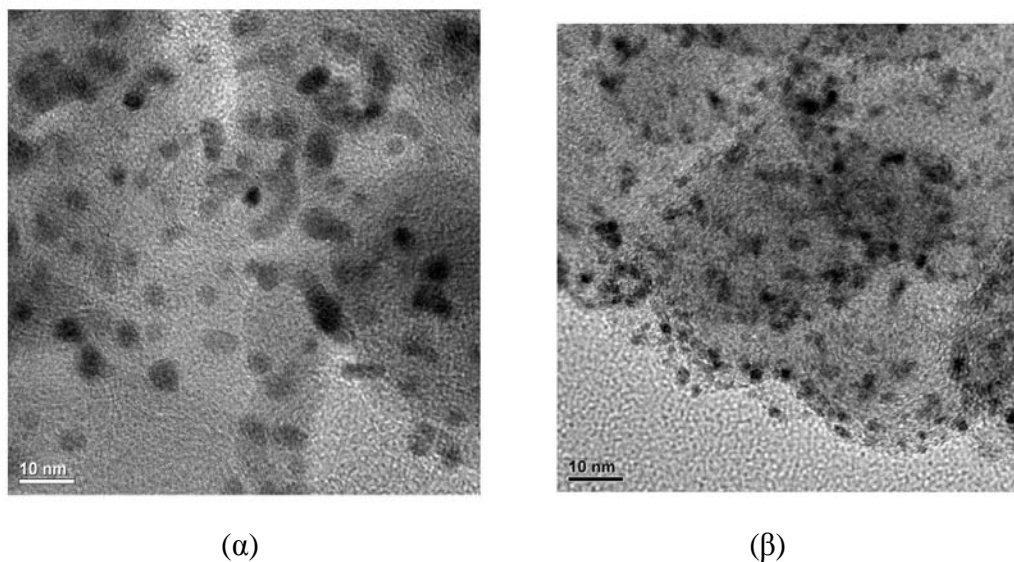
Σχήμα 26: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των καταλυτών Pd_xFe_y/C

Επίσης, υπολογίστηκε το μέγεθος των σωματιδίων και η πλεγματική σταθερά από την εξίσωση Scherrer και Bragg [15] για τους διαφορετικής αναλογίας καταλύτες που μελετήθηκαν: Pd/C, Pd₄Fe₁/C, Pd₃Fe₁/C, Pd₂Fe₁/C και Pd₁Fe₁/C με αντίστοιχο μέγεθος σωματιδίων 3.8, 4.3, 2.8, 3.4 και 4.4 nm και πλεγματική σταθερά 0.3910, 0.3894, 0.3886, 0.3900 και 0.3902 nm. Σημειώνεται ότι η πλεγματική σταθερά και το μέγεθος των σωματιδίων υπολογίστηκαν από τη γραμμή περίθλασης (220).

2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Για τη διερεύνηση της δομής του καταλύτη που παρουσίασε την βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά και ενεργότητα (Pd₃Fe₁/C) δίνεται στο Σχ.27 η ανάλυση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης σε σχέση με την απλή πλατίνα με φορέα άνθρακα, η οποία παρουσιάζει εξίσου την ίδια καλή ανθεκτικότητα ως προς την παρουσία της αιθανόλης, όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω στην ανάλυση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

Από τις μικρογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης είναι ξεκάθαρο ότι ο καταλύτης Pd₃Fe₁ αποτελείται από σωματίδια με μεγαλύτερη διάμετρο και η κατανομή του είναι πολύ ανομοιόμορφη και μικρή, σε σχέση με αυτήν της πλατίνας.



Σχήμα 27: Μικρογραφίες τεχνικής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, (α) Pd₃Fe₁/C, (β) Pt/C

Παρόλα αυτά το καταλυτικό σύστημα Pd₃Fe₁/C παρουσίασε συγκρίσιμη ηλεκτροχημική συμπεριφορά με αυτή του καταλυτικού συστήματος της πλατίνας ως προς την αντίδραση της αναγωγής οξυγόνου με αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό την υψηλή ανθεκτικότητά του ως προς την παρουσία της αιθανόλης, όπως θα συζητηθεί στη συνέχεια

της συζήτησης των πειραματικών αποτελεσμάτων. Σύμφωνα λοιπόν με την παραπάνω παρατήρηση αναμένεται ότι μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη θα παρουσιάσει πολλά υποσχόμενη καταλυτική συμπεριφορά ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.

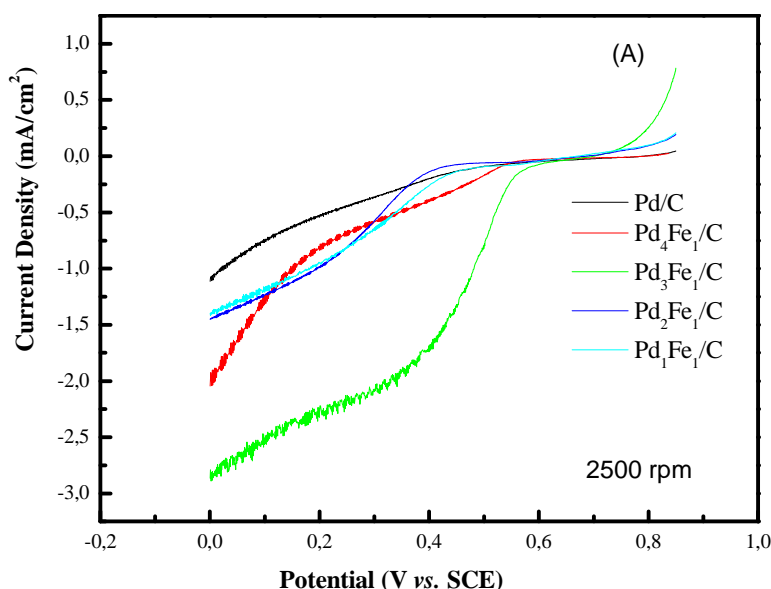
4.4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ Pd_xFe_y/C– ΑΝΑΛΥΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές αναλύσεις για τη μελέτη της συμπεριφοράς των καταλυτών ως προς την παρουσία της αιθανόλης και την καταλυτική τους ενεργότητα για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου.

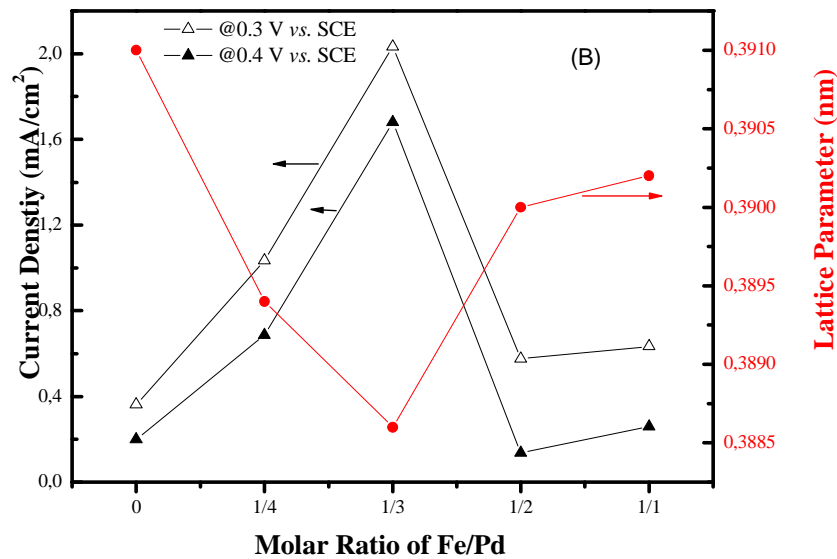
1. Βολταμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE)

Από το Σχ.28 είναι εμφανής η επίδραση του σιδήρου στην καταλυτική ενεργότητα του παλλαδίου για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η βελτιωμένη καταλυτική ενεργότητα του παλλαδίου μετά την προσθήκη του σιδήρου οφείλεται στις αλλαγές που επέρχονται στη δομή του κρυστάλλου του παλλαδίου. Επίσης, σημειώνεται ότι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η ύπαρξη των ατόμων του σιδήρου στην επιφάνεια του καταλύτη ενισχύουν την ενεργότητα του καταλύτη [16]. Στο Σχ.29, παρουσιάζονται οι τιμές πυκνότητας ρεύματος για τα δυναμικά 0.3 και 0.4 V σε σχέση με το λόγο σιδήρου-παλλαδίου και των πλεγματικών σταθερών που προέκυψαν από τις αναλύσεις περίθλασης των ακτίνων X.



Σχήμα 28: Βολταμμογραφήματα ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ κορεσμένο σε οξυγόνο.



Σχήμα 29: Πυκνότητες ρεύματος για δυναμικό 0.3 και 0.4 V και πλεγματικές σταθερές συναρτήσει της μοριακής αναλογίας Fe/Pd.

Από το Σχ.29 φαίνεται ότι η πυκνότητα ρεύματος μεγιστοποιείται για συγκεκριμένη σύσταση. Όπως παρατηρείται, αυτό συμβαίνει όταν η αναλογία σιδήρου παλλαδίου είναι 1 προς 3. Συγκεκριμένα για δυναμικά 0.3 και 0.4 V οι μέγιστες τιμές είναι 2 και 1.7 mA cm⁻², αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η μέγιστη καταλυτική ενεργότητα παρατηρείται για την μικρότερη πλεγματική σταθερά, 0.3886 nm.

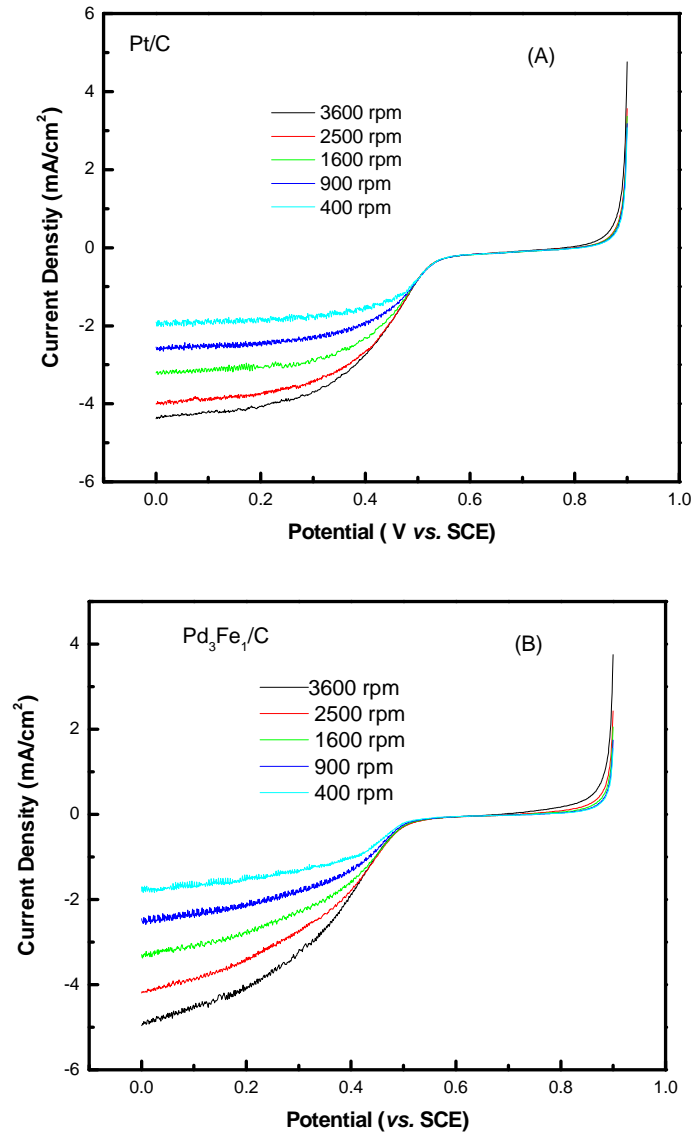
Ωστόσο, το πιο σημαντικό σημείο της πειραματικής διερεύνησης είναι η σύγκριση των εξεταζόμενων καταλυτών με αυτόν της πλατίνας, για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Για αυτό το σκοπό πραγματοποιήθηκαν παράταιρων ηλεκτροχημικές μετρήσεις βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στο Σχ.30 11 (A) και (B).

Συγκρίνοντας το (A) και το (B) είναι εμφανές και στις δύο περιπτώσεις ότι με την αύξηση του ρυθμού περιστροφής το ρεύμα αυξάνει και στις δύο περιπτώσεις. Οι υψηλότερες τιμές ρεύματος για υψηλότερους ρυθμούς περιστροφής αντιστοιχούν με τη σειρά τους σε υψηλότερους ρυθμούς καταλυτικού κύκλου για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Σημειώνεται ότι με τον όρο αυτό εκφράζεται ο αριθμός των μορίων ενός συγκεκριμένου αντιδρώντος που καταναλώνεται ή ενός προϊόντος που παράγεται ανά κέντρο καταλύτη και ανά μονάδα χρόνου.

Επιπλέον, διαπιστώνεται, από τη σύγκριση των δύο σχημάτων, για την ενεργότητα των καταλυτών του παλλαδίου και του σιδήρου ότι για οποιοδήποτε ρυθμό περιστροφής

επιδεικνύουν συγκρίσιμες αποδόσεις, γεγονός που συμφωνεί με τη διεθνή βιβλιογραφία [11].

Ο ρόλος του σιδήρου στην καταλυτική ενεργότητα έχει αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία [16]. Σύμφωνα με αυτήν ο σίδηρος μπορεί να ενεργήσει εν δυνάμει ως μέσο οξειδοαναγωγής. Η συνεισφορά του στην αύξηση της ενεργότητας του καταλύτη του παλλαδίου για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου μπορεί να ερμηνευθεί λαμβάνοντας υπόψη τα παρακάτω: Ο σίδηρος αποτελεί ένα ηλεκτροθετικό στοιχείο στο οποίο μπορούν εύκολα να προσκολληθούν τα άτομα του οξυγόνου. Η αναπτυσσόμενη ηλεκτροστατική δύναμη ευνοεί την πραγματοποίηση της αναγωγικής αντίδρασης με την μεταφορά τεσσάρων ηλεκτρονίων, όπως έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφική ανασκόπηση, βελτιώνοντας έτσι την αναγωγική δράση.

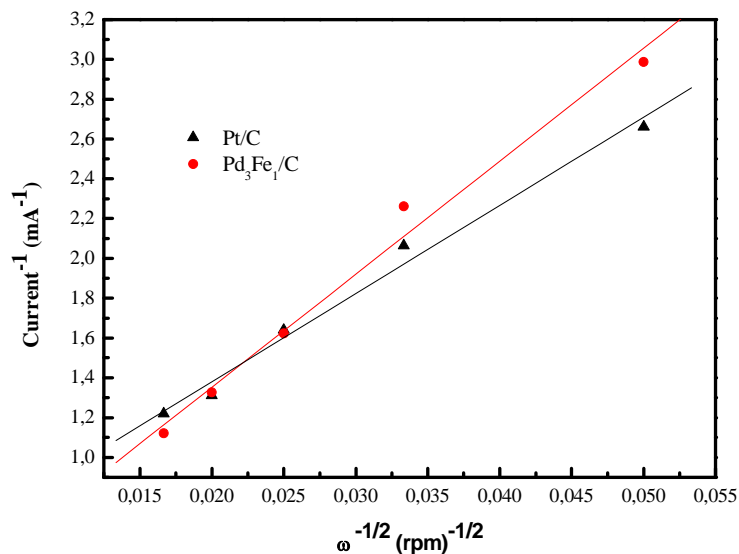


Σχήμα 30: Βολταμμογραφήματα ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου για την αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου σε υδατικό διάλυμα $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ κορεσμένο σε οξυγόνο για τον καταλύτη: (α) Pt/C, (β) $\text{Pd}_3\text{Fe}_1/\text{C}$.

Τέλος, για την κινητική της αντίδρασης της αναγωγής οξυγόνου στο λεπτό στρώμα του ηλεκτροδίου μπορεί να αναλυθεί με τα διαγράμματα Koutecky-Levich που παρουσιάζονται στο Σχ.12. Οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος που χρησιμοποιήθηκαν αντιστοιχούν στην τιμή του δυναμικού 0.1 V , που ελήφθησαν με την τεχνική βολταμμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου. Από το Σχ.31 φαίνεται ότι στην περίπτωση του παλλαδίου παρουσιάζεται μεγαλύτερη κλίση. Η κλίση αυτή συνδέεται άμεσα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων, όπως δίνεται από την παρακάτω εξίσωση.

$$1/I = 1/I_k + 1/B\omega^{1/2} \quad (22)$$

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



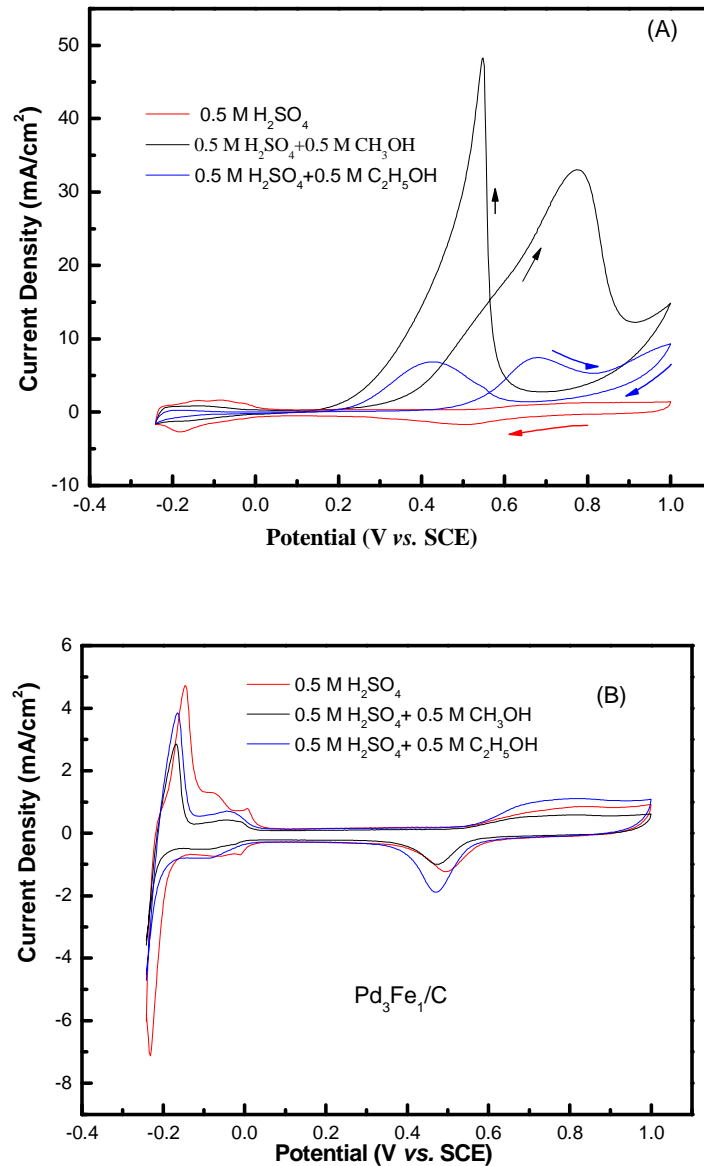
Σχήμα 31: Διαγράμματα Koutecky-Levich για την ORR για τους καταλύτες Pt/C και Pd₃Fe₁/C.

Όσο μεγαλύτερη η κλίση τόσο περισσότεροι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχει στον μηχανισμό της αντίδρασης. Από το Σχ.31 συμπεραίνεται ότι κατά συνέπεια για το παλλάδιο η αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου πραγματοποιείται με τον μηχανισμό μεταφοράς τεσσάρων ηλεκτρονίων. Ωστόσο, σε χαμηλά δυναμικά όπου η κλίση της καμπύλης του παλλαδίου είναι μικρότερη, θεωρείται ότι επικρατεί ο μηχανισμός μεταφοράς δύο ηλεκτρονίων, αποτελέσματα που συμφωνούν και με τη βιβλιογραφία [17]. Ακόμα όμως και σε αυτήν την περίπτωση ο καταλύτης παρουσιάζει συγκρίσιμη συμπεριφορά με αυτήν της πλατίνας.

2. Κυκλική βολταμετρία

Όπως έχει προαναφερθεί στη Βιβλιογραφική Ανασκόπηση του Κεφαλαίου ΙΙ μια επιπλέον σημαντική ιδιότητα που θα πρέπει να παρουσιάζει ένας καλός καθοδικός καταλύτης είναι να είναι ανθεκτικός στην αιθανόλη και να μην προκαλεί την οξειδωσή της.

Για τη διερεύνηση των παρασκευασθέντων καταλυτών ως προς αυτήν την ιδιότητά τους πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις με την μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας.



Σχήμα 32: Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας σε υδατικά διαλύματα 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ κορεσμένο σε N₂ για τον καταλύτη κατά την απουσία ή την παρουσία 0.5 mol L⁻¹ CH₃OH 0.5 mol L⁻¹ C₂H₅OH για: (α) Pt/C, (β) Pd₃Fe₁/C.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συγκεκριμένες μετρήσεις ελήφθησαν με φορτίο καταλύτη 0.127 mg cm⁻². Από το Σχ.32 είναι εμφανές ότι η παρουσία της αλκοόλης παρεμποδίζει την προσρόφηση και την εκρόφηση του υδρογόνου. Επίσης, παρατηρείται ότι η αιθανόλη

αρχίσει να οξειδώνεται σε τιμές δυναμικού 0.5V. Όσον αφορά στην περίπτωση του παλλαδίου η επίδραση της αλκοόλης στην προσρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου είναι μικρότερη σε σχέση με την πλατίνα. Παρατηρείται επιπλέον ότι δε συμβαίνει οξείδωση αλκοολών στην επιφάνεια του παλλαδίου.

Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα παρατηρείται ότι η πυκνότητα ρεύματος από την οξείδωση των αλκοολών στο παλλάδιο είναι αμελητέα σε σύγκριση με την πλατίνα. Συνεπάγεται λοιπόν πως ο καταλύτης του παλλαδίου είναι ανενεργός ως προς την οξείδωση των αλκοολών, σε σχέση με τον καταλύτη πλατίνας.

Συνεπώς, με βάση το σύνολο των ηλεκτροχημικών μετρήσεων και των πειραματικών αποτελεσμάτων τα καταλυτικά συστήματα Pt/MWCNTs και Pd₃Fe₁/C αποτελούν πολλά υποσχόμενους καθοδικούς καταλύτες για τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης καθώς παρουσιάζουν παρόμοια και κάποιες φορές καλύτερη συμπεριφορά από την πλατίνα.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αποτέλεσε η μελέτη μιας σειράς νέων ηλεκτροκαταλυτικών καθοδικών καταλυτών, Pt/MWCNTs και Pd_xFe_y/C, για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Ο δομικός χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές: φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, περίθλασης ακτίνων X και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης. Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας και της βολταμμετρίας περιστρεφόμενου δίσκου.

Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων για τους καταλύτες Pt/MWCNTs, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η παρασκευή καταλυτών πλατίνας με φορέα νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων επιτρέπει την ομοιόμορφη διασπορά του καταλύτη στο φορέα και επομένως την μεγαλύτερη εκμετάλλευσή της ενεργής του επιφάνειας. Η προσθήκη υδροξειδίου του καλίου προωθεί τη δημιουργία χημικών ομάδων περιεχομένου οξυγόνου με αποτέλεσμα η διασπορά του καταλύτη στο φορέα να βελτιώνεται σε μεγάλο βαθμό. Από τα πειραματικά αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για τους καταλύτες Pt/MWCNTs συνάγεται ότι η ενεργή επιφάνεια του καταλύτη Pt/MWCNT αυξήθηκε κατά πολύ όταν υπέστη θερμική κατεργασία με το Pt/MWCNT-900 να παρουσιάζει την μέγιστη καταλυτική ενεργότητα. Σημειώνεται ότι η ποσότητα της πλατίνας που χρησιμοποιήθηκε ανέρχεται μόνο στα 25.5 μg Pt cm⁻².

Οι επόμενοι υπό μελέτη καταλύτες, μηδενικής περιεκτικότητας σε πλατίνα, Pd_xFe_y/C , βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων μπορούν να θεωρηθούν ανταγωνιστικοί με τον καταλύτη πλατίνας. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις έδειξαν ότι η προσθήκη του σιδήρου βελτιώνει την ενεργότητα του παλλαδίου ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα όταν η αναλογία παλλαδίου σιδήρου, Pd:Fe είναι 3:1, ο καταλύτης παρουσιάζει συγκρίσιμες αποδόσεις για την αναγωγική αντίδραση, με τον καταλύτη Pt/C. Ταυτόχρονα σύμφωνα με τις μετρήσεις ο καταλύτης Pd_3Fe_1/C είναι ανενεργός ως προς την παρουσία της αιθανόλης, επιδεικνύοντας εξαιρετική εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου κατά την ταυτόχρονη παρουσία αλκοόλης και οξυγόνου.

Εξάγεται λοιπόν το συμπέρασμα ότι προκειμένου να μειωθεί το κόστος των κυψελίδων καυσίμου και να προωθηθεί η εμπορευματοποίησή τους θεωρείται επιτακτική ανάγκη η μείωση της περιεκτικότητας της πλατίνας στους καταλύτες ή η καθόλου χρήση αυτής. Οι μέχρι σήμερα προσπάθειες της παγκόσμιας ερευνητικής κοινότητας δείχνουν ότι αυτό είναι εφικτό, αλλά τις περισσότερες φορές εις βάρος της απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου. Οι μελλοντικές ερευνητικές προσπάθειες, επομένως, πρέπει να είναι συνεχείς για να βρεθεί η χρυσή τομή ανάμεσα στο χαμηλό κόστος και στην μέγιστη απόδοση αυτών.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦ. ΙΙΙ

- [1] E.Antolini, Palladium in Fuel cell catalysis, *Energy Environ.Sci.* 2 (2009) 915-931.
- [2] Y.Suo, L.Zhuang, J.Lu, First Principles considerations in the design of Pd-Alloy catalysts for oxygen reduction, *Angew.Chem.Soc.* 46 (2007) 2862-2864.
- [3] M.HShao, K.Sasaki, R.R.Adzic, Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction, *J.Am.Chem.Soc.* 128 (2006) 3256-3257.
- [4] F.Jaouen, S.Marcotte, J.P.Dodelet, G.Lindbergh, Iron based catalysts with improved oxygen reduction activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J.Phys.Chem.B* 107 (2003) 1376-1385.
- [5] R.Bashyam, P.Zelenay, A class non-precious metal composite catalysts for fuel cells, *Nature* 443 (2006) 63-66.
- [6] H.Zhong, X.Chen, H.Zhang, M.Wang, S.L.Mao, Proton exchange membrane fuel cells with chromium nitride nanocrystals as electrocatalysts, *Appl.Phys.Lett.* 91 (2007) 163103.
- [7] H.Zhong, H.Zhang, G.Liu, Y.Liang, J.Hu, B.Yi, A novel non noble electrocatalyst for PEM fuel cell based on the molybdenum nitride, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 707-712.
- [8] Μ.Όξενκιουν-Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εργαστηριακές Ασκήσεις, 2003, Αθήνα.
- [9] J.Zhang, PEM Fuel Cells Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications, Springer, 2008, London.
- [10] O.Savado, K.Lee, K.Oishi, S.Mitsushima, N.Kamiya, K.I.Ota, New Palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium, *Electroch.Comm.* 6 (2004) 105-109.
- [11] M.H.Shao, K.Sasaki, R.R.Adzic, Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction, *J.Am.Chem.Soc.* 128 (2006) 3526-3527.
- [12] C.Xu, L.Cheng, P.Shen, Y.Liu, Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media, *Electrochem.Comm.* 9 (2007) 997-1001.
- [13] X.L.Li, T.J.Lou, X.M.Sun, Y.D.Li, Highly sensitive WO₃ hollow-sphere gas sensors, *In.Chem.* 43 (2004) 5442-5449.
- [14] W.H.Shen, Y.F.Zhu, X.P.Dong, J.L.Gu, J.L.Shi, A New Strategy to Synthesize TiO₂-hollow Spheres Using Carbon Spheres as Template, *Chem. Lett.* 34 (2005) 840-841.
- [15] V.Radmilovic, H.A.Gasteiger, P.N.Ross, Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation, *J.Catal.* 154 (1995) 98-106.
- [16] W.Vielstich, A.Lamm, H.A.Gasteiger, Fuel cell electrocatalysis, Handbook of fuel cells-fundamentals technologies and applications, Wiley, 2003.
- [17] R.Cai, S.Song, B.Ji, W.Yang, Q.Xin, G.Sun, S.Douvartzides, P.Tsiakaras, Benzene electro-oxidation, in a PEMFC for phenol and electricity cogeneration, *Appl.Catal.* 61 (2005) 184-191.