

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**  
**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

Διδακτορική Διατριβή

**ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ**  
**ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ**  
**ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΜΕ**  
**ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ**

υπό

**ΒΑΙΟΥ ΣΤΕΡΓΙΟΠΟΥΛΟΥ**

Διπλ. Μηχανολόγου Μηχανικού, ΠΘ, 2005

M.Eng. Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, ΠΘ, 2009

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των  
απαιτήσεων για την απόκτηση του  
Διδακτορικού Διπλώματος

**ΒΟΛΟΣ 2009**





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

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

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

© 2009 Βάιος Στεργιόπουλος

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



## Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

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



## Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και είναι αποτέλεσμα πολυετούς συνεργασίας με ανθρώπους των οποίων τη συμβολή δε θα μπορούσα να παραλείψω.

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του καθόλη τη διάρκεια των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών μου σπουδών. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Καθηγητές κκ. Νικόλαο Βλάχο, Νικόλαο Ανδρίτσο, Μιχαήλ Στουκίδη, Αθανάσιο Παπαθανασίου, Ερρίκο Σταπουντζή και Γεώργιο Μαρνέλο για την προσεκτική ανάγνωση της διατριβής.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους συναδέλφους – μέλη του εργαστηρίου με τους οποίους είχα την τύχη και την τιμή να συνεργαστώ όλα τα χρόνια της παρουσίας μου στο ΕΕΣΜΕ. Ειδικότερα, ευχαριστώ την φίλη και συνεργάτιδα Δρ. Σωτηρία Κόντου για την βοήθειά της κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων και τη γενικότερη συνεργασία μαζί της. Επιπλέον, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον πολύτιμο συνεργάτη Γιώργο Ανδρεάδη με τον οποίο είχαμε μια παράλληλη πορεία ως υποψήφιοι διδάκτορες και με τη βοήθεια του οποίου αντιμετωπίστηκαν όλα τα προβλήματα που παρουσιάστηκαν στην πορεία αυτή.

Πάνω απ' όλα πρέπει να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την οικογένεια μου για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή της στο πρόσωπό μου.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην αναφερθώ στην Ιωάννα Κούτλα, φίλη, συνάδελφο και πάνω απ' όλα άνθρωπο της ζωής μου, χωρίς την βοήθεια και ηθική υποστήριξή της οποίας δεν θα είχε ολοκληρωθεί η παρούσα διατριβή.

Βάιος Στεργιόπουλος





## Περίληψη

Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου με απευθείας τροφοδοσίας αλκοόλης αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας με στόχο την ανάπτυξή της σε βαθμό που να είναι δυνατή η πρακτική εφαρμογή της σε φορητές και σταθερές εφαρμογές μικρής κλίμακας παραγωγής ισχύος. Εμπόδια που σχετίζονται άμεσα τόσο με τα ηλεκτροκαταλυτικά όσο και με τα ηλεκτρολυτικά υλικά που χρησιμοποιούνται περιορίζουν την άμεση πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας ακόμα και για τις δύο περιπτώσεις που έχουν διερευνηθεί εκτενέστερα, δηλαδή με καύσιμο μεθανόλη και αιθανόλη. Όσον αφορά στα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά, οι κοινοί ηλεκτροκαταλύτες που χρησιμοποιούνται για την ηλεκτροκατάλυση του υδρογόνου δεν είναι ικανοί για την πλήρη και αποδοτική οξείδωση των αλκοολών, τουλάχιστον όχι στις συνήθεις συνθήκες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου. Από την άλλη, στην περίπτωση των υγρών αλκοολών, παρατηρείται το φαινόμενο κατά το οποίο, το υγρό καύσιμο που τροφοδοτείται στην άνοδο κινείται, μέσω των συνήθως χρησιμοποιούμενων ηλεκτρολυτικών πολυμερικών μεμβρανών, προς την πλευρά της καθόδου, με αποτέλεσμα τόσο την αξιοποίηση του καυσίμου σε χαμηλότερο βαθμό, όσο, κυρίως, την οξείδωση του καυσίμου πάνω στον καθοδικό καταλύτη. Το γεγονός αυτό προκαλεί την ανάπτυξη μικτού δυναμικού μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου και συνεπώς, τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Η αντιμετώπιση των δύο αυτών κύριων μειονεκτημάτων των κυψελίδων καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης αποτελεί αντικείμενο της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια.

Οι ηλεκτρολυτικές πολυμερικές μεμβράνες που έχουν μελετηθεί για χρήση στις κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας αποτελούνται κατά κύριο λόγο από μεμβράνες υπερφθωροσουλφονικού οξέος (perfluorosulfonic acid membranes – PFSA), με κυριότερο εκπρόσωπο τις μεμβράνες Nafion που αναπτύχθηκαν από την εταιρία DuPont κατά την δεκαετία του '60. Παρά το γεγονός ότι ο ρόλος τους σε μια κυψελίδα καυσίμου, εκτός από την αγωγή των ιόντων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, είναι και ο διαχωρισμός μεταξύ των αντιδρώντων που τροφοδοτούνται στην άνοδο και την κάθοδο, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, στην περίπτωση των υγρών αλκοολών αυτό δεν συμβαίνει στην πράξη, με αρνητικές συνέπειες για την απόδοση της

κυψελίδας. Ο μηχανισμός με τον οποίο πραγματοποιείται αυτή η κίνηση δεν έχει διατυπωθεί ακόμα με μεγάλη ακρίβεια, ωστόσο η πλήρης κατανόησή του είναι ιδιαίτερα σημαντική ώστε να καθοριστούν κατάλληλα οι συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας, κάτω από τις οποίες θα ελαχιστοποιείται η κίνηση του καυσίμου και συνεπώς οι απώλειες ισχύος από την κυψελίδα.

Άλλου τύπου πολυμερικές ηλεκτρολυτικές μεμβράνες που έχουν αναπτυχθεί με σκοπό την αντικατάσταση των συνήθως χρησιμοποιούμενων PFSA μεμβρανών σε υψηλότερες θερμοκρασίες, εξακολουθούν να υστερούν, τόσο σε όρους ιοντικής αγωγιμότητας όσο και σε όρους σταθερότητας στις υψηλές θερμοκρασίες όπου καλούνται να λειτουργήσουν. Επομένως, σημαντικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στη βελτιστοποίηση της λειτουργίας των κυψελίδων DEFC με τους συνήθεις ηλεκτρολύτες Nafion®.

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης και ειδικότερα αιθανόλης, με έμφαση στην επίδραση των χαρακτηριστικών του ηλεκτρολυτικού υλικού στην απόδοση της κυψελίδας. Γίνεται προσπάθεια για την κατανόηση της επίδρασης στη λειτουργία της κυψελίδας του φαινομένου μεταφοράς των υγρών αντιδρώντων μέσα από την ηλεκτρολυτική πολυμερική μεμβράνη (γνωστό και ως φαινόμενο *crossover*). Συγκεκριμένα μελετάται, η επίδραση της μεθόδου παρασκευής των ηλεκτροδίων στη λειτουργία της κυψελίδας και το ρυθμό μεταφοράς μάζας του καυσίμου μέσα από τη μεμβράνη. Γίνεται μια συστηματική και συγκριτική μελέτη των ρυθμών μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού μέσα από διατάξεις μεμβράνης-ηλεκτροδίων, με μεμβράνες Nafion διαφορετικού πάχους και τέλος, εξετάζεται η σταθερότητα των μεμβρανών PFSA σε προσομοιωμένες συνθήκες λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου. Σκοπός της μελέτης αυτής είναι να διαπιστωθούν οι παράμετροι που επηρεάζουν την κίνηση του καυσίμου και του νερού μέσα από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, έτσι ώστε να είναι δυνατό να προτυποποιηθούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες, αφενός να υπάρχει μεγαλύτερη αξιοποίηση του καυσίμου, αφετέρου να είναι δυνατή η καλύτερη διαχείριση του νερού στο σύστημα της κυψελίδας, με αποτέλεσμα και στις δύο περιπτώσεις, τη βελτίωση της απόδοσης του συστήματος. Τέλος μελετάται

η επίδραση του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο λειτουργεί η πολυμερική μεμβράνη, πάνω στη χημική σταθερότητα του υλικού και συνεπώς στη διάρκεια ζωής της κυψελίδας. Αποδεικνύεται ότι οι ηλεκτροχημικές συνθήκες υπό τις οποίες λειτουργεί η κυψελίδα έχουν σημαντική επίδραση στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυμερούς.



## Abstract

The direct ethanol fuel cell technology is the subject of extensive research aiming at the practical realization of small scale power generating mobile and stationary applications. Obstacles related to the electrocatalytic and electrolytic materials used currently limit the practical application and commercialization of the technology in its current state, for both cases of methanol and ethanol as fuel. Concerning the electrocatalysis of the alcohols, the known catalysts used for hydrogen electrocatalysis are insufficient for the electrooxidation of ethanol and methanol, at least not at the usual operating conditions of low temperature fuel cells. However, one of the main problems that occur when liquid alcohols are used as fuel is related to properties of the electrolytic polymer membrane: fuel which is fed to the anode compartment moves through the membrane towards the cathode compartment leading to a lower fuel utilization factor. At the same time, this quantity of fuel is oxidized on the cathode catalyst. This results in the development of a mixed potential between the anode and cathode electrodes, and consequently, in a cell performance deterioration. The confrontation of these two main low temperature fuel cell drawbacks is the subject of interest of the scientific community the past few years.

The electrolytic polymer membranes that have been used more extensively in low temperature fuel cells are mainly perfluorosulfonic acid membranes (PFSA). The main representative is Nafion, developed in the '60s by DuPont. One of the main properties that must characterize the polymer membrane, besides its conductivity, is the fact that it must keep the reactants fed at the anode and at the cathode separated. In the liquid alcohol case, as mentioned before, this does not apply in reality, thus inhibiting an optimized cell performance. The mechanism of the fuel movement through the membrane is not fully understood in detail, however the understanding of this mechanism is of crucial importance in order to determine the cell operating conditions under which this motion can be limited together with the power losses that are induced by it.

Other polymer membranes have been developed as well in order to replace the commonly used PFSA membranes, especially for high temperature operation.

However, they are still inferior in terms of both conductivity and chemical stability under the desired operating conditions. Therefore, much interest is focused on the optimization of Nafion based DEFC performance.

In the present thesis, the low temperature direct ethanol fuel cell operation is studied, emphasizing on the effect of the electrolyte characteristics on the cell's performance. Effort is put on the understanding of the liquid reactant crossover through the membrane on the cell performance. More specifically, the effect of the electrode preparation procedure on the fuel mass transport rate through the membrane is studied. A systematic and comparative study of the ethanol and water mass transport rates through different Nafion based Membrane Electrode Assemblies (MEAs) is undertaken. The aim of this study is to determine the parameters that affect the movement of ethanol and water through the membrane electrolyte in order to standardize the conditions under which the fuel utilization is maximized, while at the same time the water management in the cell system is optimized. Finally, the effect of the reactive environment in which the fuel cell operates on the chemical stability of the polymer and on the cell's lifetime is also studied. It is proved that the electrochemical conditions under which the cell operates deteriorate significantly the polymer properties and the cell's performance.

## Πίνακας Περιεχομένων

Πίνακας Περιεχομένων .....	xv
Κατάλογος Σχημάτων .....	xxi
<b>Μέρος Α΄:</b> .....	1
Εισαγωγή – Θεωρητικό υπόβαθρο .....	1
<b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>:</b> .....	2
<b>Εισαγωγή</b> .....	2
Ενέργεια.....	2
Εναλλακτικά καύσιμα.....	2
Κυψελίδες καυσίμου .....	3
Κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης (Direct Alcohol Fuel Cells-DAFC) .....	5
Στόχος της διατριβής.....	7
<b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>:</b> .....	9
<b>Τεχνολογία κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης</b> .....	9
Εφαρμογές.....	17
Θερμοδυναμική των κυψελίδων καυσίμου DAFC και κινητική των αντιδράσεων .....	19
Ηλεκτροχημική Κινητική.....	22
Το Φαινόμενο της Υπέρτασης.....	26
Βιβλιογραφία .....	32
<b>Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>:</b> .....	33
<b>Ηλεκτρο-οξείδωση της αιθανόλης σε κυψελίδες καυσίμου DE-PEMFC.</b> .....	33
Εισαγωγή .....	33
Ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης.....	33
Ηλεκτροκαταλύτες λευκοχρύσου .....	39
Πολυμεταλλικοί ηλεκτροκαταλύτες με βάση το λευκόχρυσο.....	40

Ηλεκτροκαταλύτες PtRu .....	40
Ηλεκτροκαταλύτες PtSn.....	42
Άλλοι διμεταλλικοί ηλεκτροκαταλύτες .....	48
Τριμεταλλικοί ηλεκτροκαταλύτες με βάση το λευκόχρυσο .....	51
Μέθοδοι παρασκευής ηλεκτροκαταλυτών .....	56
Τεχνικές βελτίωσης της απόδοσης των DEFC.....	59
Ανάλυση προϊόντων.....	60
Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης υψηλής θερμοκρασίας .....	66
Σύνοψη .....	68
Βιβλιογραφία.....	71
<b>Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>:</b> .....	<b>79</b>
<b>Στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες κυψελίδων καυσίμου</b> .....	<b>79</b>
Εισαγωγή .....	79
Ιδιότητες στερεού πολυμερικού ηλεκτρολύτη .....	79
Μεμβράνες Nafion.....	82
Μοντέλα Δομής.....	84
Μοντέλα Ρόφησης .....	87
Κίνηση και μεταφορά πρωτονίων.....	90
Πολυμερικοί ηλεκτρολύτες άλλων τύπων.....	99
Μεμβράνες υδρογονανθράκων .....	99
Αρωματικά πολυμερή .....	99
Σύνθετες μεμβράνες οξέος.....	100
Βιβλιογραφία.....	101
<b>Β' Μέρος:</b> .....	<b>109</b>
Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων .....	109
Εισαγωγή .....	110
<b>Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>:</b> .....	<b>111</b>



<b>Η επίδραση της παρασκευής των ηλεκτροδίων στη λειτουργία της κυψελίδας</b> .....	111
Εισαγωγή .....	111
Πειραματικό μέρος .....	113
Παρασκευή της καταλυτικά επιστρωμένης ηλεκτρολυτικής μεμβράνης .....	113
Χαρακτηρισμός με XRD .....	115
Βολταμετρία εκρόφησης CO <sup>[14]</sup> .....	116
Μετρήσεις μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου .....	116
Αποτελέσματα και σχολιασμός .....	117
Αποτελέσματα ανάλυσης XRD .....	117
Αποτελέσματα βολταμετρίας εκρόφησης CO .....	121
Αποτελέσματα λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου .....	123
Συμπεράσματα .....	125
Βιβλιογραφία .....	126
<b>Κεφάλαιο 6<sup>ο</sup>:</b> .....	129
<b>Η επίδραση του μηχανισμού μεταφοράς αλκοόλης μέσα από την πολυμερική μεμβράνη στην απόδοση κυψελίδας καυσίμου DAFC.</b> .....	129
Εισαγωγή .....	129
Πειραματική προετοιμασία .....	131
Πορώδες ηλεκτρολυτικής μεμβράνης Nafion-115 .....	131
Μετρήσεις ρυθμού μεταφοράς αλκοόλης μέσα από το πολυμερές .....	131
Βολταμετρία οξείδωσης προσροφημένων ενώσεων ( <i>Adsorption stripping voltammetry</i> ). .....	132
Μετρήσεις απλής κυψελίδας καυσίμου .....	132
Αποτελέσματα και σχολιασμός .....	134
Συμπεράσματα .....	145
Βιβλιογραφία .....	145

<b>Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup>:</b> .....	149
<b>Συμπεριφορά κίνησης μιγμάτων αιθανόλης-νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη Nafion 115.</b> .....	149
Εισαγωγή .....	149
Πειραματικό μέρος .....	151
Παρασκευή διάταξης μεμβράνης – ηλεκτροδίων.....	151
Μετρήσεις ρυθμών μεταφοράς (crossover).....	152
Αποτελέσματα και συζήτηση.....	153
Η επίδραση της θερμοκρασίας .....	153
Η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης .....	154
Επίδραση της ογκομετρικής παροχής του He, $F_{He}$ .....	158
Συμπεριφορά διόγκωσης της μεμβράνης Nafion .....	161
Συμπεράσματα.....	162
Βιβλιογραφία .....	162
<b>Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup>:</b> .....	167
<b>Συγκριτική μελέτη της κίνησης μιγμάτων αιθανόλης – νερού μέσα από μεμβράνες Nafion διαφορετικού πάχους.</b> .....	167
Εισαγωγή .....	167
Πειραματικό μέρος .....	170
Παρασκευή MEA. ....	170
Πειραματική διαδικασία .....	170
Πειραματικά Αποτελέσματα.....	172
Επίδραση της θερμοκρασίας .....	172
Επίδραση της συγκέντρωσης.....	177
Επίδραση της ροής $N_2$ στην κάθοδο .....	180
Σύγκριση μεταξύ των τριών μεμβρανών .....	183
<i>Επίδραση της συγκέντρωσης</i> .....	186
Συμπεράσματα.....	187
	xviii

Βιβλιογραφία .....	188
<b>Κεφάλαιο 9°:</b> .....	191
<b>Ηλεκτροχημική μελέτη της υποβάθμισης των ιδιοτήτων υμένα υπερθωροσουλφονικού οξέος.</b> .....	191
Εισαγωγή .....	191
Πειραματική προετοιμασία .....	194
Αποτελέσματα και σχολιασμός .....	196
Ανάθεση κορυφών στα φάσματα FTIR του υμένα PFSA. ....	196
In-situ ηλεκτροχημική μελέτη φασματοσκοπίας FTIR. ....	198
Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	204
Επίδραση των ιόντων σιδήρου. ....	205
Συμπεράσματα.....	206
Βιβλιογραφία.....	207
<b>Κεφάλαιο 10°:</b> .....	211
<b>Συμπεράσματα – Προτάσεις</b> .....	211
Ανασκόπηση των αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα .....	211
Συμβολή της διδακτορικής διατριβής.....	216
Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	217
Μοντελοποίηση των φαινομένων μεταφοράς μάζας σε κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης .....	217
Μοντελοποίηση των φαινομένων μεταφοράς θερμότητας σε κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. ....	217
Πειραματική διερεύνηση συμπεριφοράς κυψελίδων καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης με ηλεκτρολύτες υψηλών θερμοκρασιών .....	217
Πειραματική μελέτη ηλεκτροκαταλυτικής συμπεριφοράς καταλυτών Pt <sub>x</sub> Sn <sub>y</sub> /C .....	218
<b>Παράρτημα Α:</b> .....	219
Πειραματικές τεχνικές και συσκευές .....	219
Εισαγωγή .....	219

Παρασκευή ηλεκτροκαταλυτών και διατάξεων MEA. ....	219
Φυσικός χαρακτηρισμός καταλυτών και τεχνικές φασματοσκοπίας .....	220
Ηλεκτροχημικές μετρήσεις .....	227
Σύστημα Μετρήσεων Ρυθμών Μεταφοράς .....	231
Συστημα τροφοδοσίας .....	233
Συστημα ελεγχου θερμοκρασίας .....	234
Συστημα κυψελιδας. ....	237
Σύστημα ανάλυσης -αέρια χρωματογραφία .....	237
Ακρίβεια πειραματικών μετρήσεων .....	238
<b>Παράρτημα Β:</b> .....	241
Διαχείριση νερού στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης .....	241
Εισαγωγή .....	241
Διεργασίες μεταφοράς και παραγωγής νερού μέσα στην κυψελίδα καυσίμου .....	241
Ηλεκτροόσμωση.....	243
Αντίστροφη Διάχυση .....	244
Υγρασία των αντιδρώντων – Ενυδάτωση της μεμβράνης στην άνοδο κατά τη λειτουργία της κυψελίδας.....	246
Μέθοδοι και τεχνικές για την ενυδάτωση των αντιδρώντων .....	251
Μεταφορά μέσα από την πολυμερική μεμβράνη .....	252
Συνθήκες Πειραματικών Μετρήσεων .....	254
Αποτελέσματα .....	255
Ενυδάτωση της μεμβράνης .....	255
Επίδραση της σχετικής υγρασίας των ρευμάτων των αντιδρώντων στην απόδοση της κυψελίδας.....	257
Αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, ξηρή τροφοδοσία .....	259
Πλημμύριση των ηλεκτροδίων. Αέρια αντιδρώντα, υπέρκορα σε ατμούς νερού. ....	261
Βελτιστοποίηση του συστήματος .....	264
Βιβλιογραφία .....	266

## Κατάλογος Σχημάτων

<b>Σχήμα 2.1:</b> Δομή μιας κυψελίδας καυσίμου.	9
<b>Σχήμα 2.2:</b> Διάταξη κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.	10
<b>Σχήμα 2.3:</b> Εύρος εφαρμογών των κυψελίδων καυσίμου.	18
<b>Σχήμα 2.4:</b> Πλεονεκτήματα κυψελίδων καυσίμου.	18
<b>Σχήμα 2.5:</b> Σύγκριση απόδοσης κυψελών καυσίμου με συμβατικές τεχνολογίες.	18
<b>Σχήμα 2.6:</b> Σύγκριση απόδοσης κυψελίδας καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot).	21
<b>Σχήμα 2.7:</b> Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου και τα είδη των υπερτάσεων που αναπτύσσονται.	31
<b>Σχήμα 3.1:</b> Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας οξειδωσης αιθανόλης σε διαφορετικούς διμεταλλικούς καταλύτες με βάση τον λευκόχρυσο.	40
<b>Σχήμα 3.2:</b> Επίδραση του φορτίου ανοδικού καταλύτη για διαφορετικούς διμεταλλικούς καταλύτες PtSn. Σε όλες τις περιπτώσεις $T_{cell} = 90^{\circ}C$ .	44
<b>Σχήμα 3.3:</b> Μέγιστη πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της ατομικής αναλογίας Sn σε διαφορετικούς Pt <sub>x</sub> Sn <sub>y</sub> /C καταλύτες και για διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας.	45
<b>Σχήμα 3.4:</b> Λειτουργία κυψελίδας DEFC στους $90^{\circ}C$ με ανοδικούς καταλύτες PtSn διαφορετικής περιεκτικότητας σε Sn.	46
<b>Σχήμα 3.5:</b> α)Σύγκριση της οξειδωσης της αιθανόλης σε καταλύτες Pt/C (ETEK) και PtPd/C σε θερμοκρασία $25^{\circ}C$ και β)Επίδραση της θερμοκρασίας στην οξειδωση της αιθανόλης σε καταλύτη PtPd/C σε διάλυμα 1M EtOH και 0.1M HClO <sub>4</sub> , με ρυθμό σάρωσης $25mV s^{-1}$ .	49
<b>Σχήμα 3.6:</b> Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας κυψελίδας DEFC με καταλύτες Ir/C, Ir <sub>3</sub> Sn/C, Pt/C, Pt <sub>3</sub> Sn/C. $T_{cell} = 90^{\circ}C$ , Φορτίο ανοδικού καταλύτη: $1.5 mg/cm^2$ . Τροφοδοσία ανόδου: 1ml/min υδατικού διαλύματος 1mol/L EtOH. Φορτίο καθοδικού καταλύτη: $1.0 mg/cm^2$ (Pt/C 40% από Johnson Matthey Corporation.). $P_{cathode}=2bar$ .	49
<b>Σχήμα 3.7:</b> Καμπύλες πρόσθιας σάρωσης CV για την EOR σε διάλυμα 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και 1.0M EtOH, με χρήση καταλυτών PtRuSn <sub>x</sub> με διαφορετικά ποσοστά Sn (PtRuSn <sub>x</sub> /C (x=0, 10, ή 20 wt%)).	54
<b>Σχήμα 3.8:</b> Βολταμογράφημα γραμμικής σάρωσης ( <i>linear sweep voltammogram-LSV</i> ) της οξειδωσης της αιθανόλης σε καταλύτες PtSn/C, PtSnNi/C και PtSnRh/C. Ρυθμός σάρωσης των δυναμικών: $\nu = 0.01V/s$ .	55

<b>Σχήμα 3.9:</b> Μέγιστη πυκνότητα ισχύος καταλυτών PtSn/C που έχουν παρασκευαστεί με παρόμοιες μεθόδους, αλλά έχουν αναχθεί με διαφορετικό τρόπο.	58
<b>Σχήμα 3.10:</b> Φασματοσκοπική ανάλυση SNIFTIR των ενώσεων που εμφανίζονται κατά τη χημειορόφηση και οξείδωση της αιθανόλης σε καταλύτη λευκόχρυσου, ως συνάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου (από 0.15V vs RHE (καμπύλη a) έως 1.35V vs RHE (καμπύλη j) σε βήματα 0.1V). Διάλυμα 0.1 M EtOH σε 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	62
<b>Σχήμα 3.11:</b> Σύγκριση αριθμού mol e <sup>-</sup> s <sup>-1</sup> με βάση τα προϊόντα που ανιχνεύονται και του αριθμού των mol e <sup>-</sup> s <sup>-1</sup> που αντιστοιχούν στο ρεύμα λειτουργίας της κυψέλης.	65
<b>Σχήμα 3.12:</b> Εκλεκτικότητα της οξείδωσης της αιθανόλης σε λειτουργία κυψελίδας καυσίμου προς οξικό οξύ, ακεταλδεΐδη και CO <sub>2</sub> για διαφορετικές τιμές έντασης ρεύματος και σε διαφορετικές θερμοκρασίες.	65
<b>Σχήμα 3.13:</b> Μετρήσεις Κυκλικής Βολταμετρίας. Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης της αιθανόλης, ακεταλδεΐδης, και οξικού οξέως σε διαφορετικά δυναμικά σε θερμοκρασία 80°C, πάνω από καταλύτες PtSn/C διαφορετικής αναλογίας Pt:Sn. Σε μεγέθυνση στο ένθετο, η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης του οξικού οξέως.	66
<b>Σχήμα 3.14:</b> Σύγκριση λειτουργίας κυψελίδων PEMFC με τροφοδοσία H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> , μεθανόλης και αιθανόλης.	70
<b>Σχήμα 4.1:</b> Χημική δομή των μεμβρανών υπερφθωροσουλφονικού οξέως.	82
<b>Σχήμα 4.2:</b> Χημική δομή του Nafion.	84
<b>Σχήμα 4.3:</b> Δίκτυο ιοντικών συμπλεγμάτων με σφαιρική δομή κατά τους Gierke et al.	85
<b>Σχήμα 4.4:</b> Σχηματική απεικόνιση της δομής του Nafion.	87
<b>Σχήμα 4.5:</b> Μηχανισμός Grotthuss κίνησης πρωτονίων σε υδατικά διαλύματα.	92
<b>Σχήμα 5.1:</b> Λεπτομερής σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας παρασκευής ηλεκτροδίων με a) την συμβατική μέθοδο και b) την τυπική διαδικασία μεταφοράς με θερμική αποτύπωση.	114
<b>Σχήμα 5.2:</b> Φάσματα XRD του εμπορικού καταλύτη PtRu όπως παραλήφθηκε (PtRu-JM) και του ιδίου έπειτα από τα στάδια b, c και d της διαδικασίας παρασκευής του ηλεκτροδίου, όπως αυτά περιγράφονται στον Πίνακα 5.1.	119
<b>Σχήμα 5.3:</b> Φάσματα XRD του εμπορικού καθοδικού καταλύτη Pt όπως παραλήφθηκε (PtRu-JM) και του ιδίου έπειτα από τα στάδια b, c και d της διαδικασίας παρασκευής του ηλεκτροδίου, όπως αυτά περιγράφονται στον Πίνακα 5.1.	120
<b>Σχήμα 5.4:</b> Βολταμετρία εκρόφησης CO του ανοδικού καταλύτη PtRu σε MEA που παρασκευάστηκαν με την συμβατική μέθοδο (MEA-CON) και με τη μέθοδο θερμικής αποτύπωσης (MEA-DTM), σε θερμοκρασία 30°C. Παρουσιάζονται οι δύο πρώτες σαρώσεις	xxii

για κάθε περίπτωση. Ρυθμός σάρωσης  $5 \text{ mV s}^{-1}$  σε ατμόσφαιρα Ar. Η προσρόφηση του CO στον καταλύτη πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή δυναμικού  $0.1 \text{ V vs RHE}$  στο ηλεκτρόδιο, σε ατμόσφαιρα 5% CO/Ar, για διάστημα 30min. Ανοδικός καταλύτης: PtRu black (Johnson Matthey Corp.), φορτίο μετάλλου:  $3.0 \text{ mg cm}^{-2}$ . Καθοδικός καταλύτης: Pt black (Johnson Matthey Corp.), φορτίο μετάλλου:  $3.0 \text{ mg cm}^{-2}$ . Ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion<sup>®</sup>-115.

123

**Σχήμα 5.5:** Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου DMFC. Σύγκριση της συμπεριφοράς των ηλεκτροδίων παρασκευασμένων με την συμβατική μέθοδο (CON) και με τη μέθοδο μεταφοράς με θερμική αποτύπωση (DTM).  $T_{\text{cell}} = 90 \text{ C}$ . Άνοδος:  $C_{\text{methanol}} = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , ογκομετρική παροχή υγρού μίγματος:  $1.0 \text{ mL min}^{-1}$ , ανοδικός καταλύτης: PtRu/C (Johnson Matthey Corp.), φορτίο μετάλλου:  $3.0 \text{ mg cm}^{-2}$ . Κάθοδος:  $P_{\text{O}_2} = P_{\text{air}} = 2 \text{ atm}$ , καθοδικός καταλύτης: Pt black (Johnson Matthey Corp.), φορτίο μετάλλου:  $3.0 \text{ mg cm}^{-2}$ . Ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion<sup>®</sup>-115.

124

**Σχήμα 6.1:** Γραφική απεικόνιση της συσκευής μετρήσεων απλής κυψελίδας καυσίμου. (1). Κυψελίδα καυσίμου, (2) θερμαντική ράβδος, (3) δοχείο υδατικού διαλύματος αλκοόλης, (4) αντλία, (5) θερμαντικός μανδύας, (6) δοχείο ανάκτησης αλκοόλης, (7) ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα, (8) συμπυκνωτής, (9) ροόμετρο, (10) ηλεκτρικό φορτίο, (11) ηλεκτρόδιο αναφοράς.

133

**Σχήμα 6.2:** Η επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος αλκοόλης στο πορώδες της μεμβράνης Nafion 115 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

135

**Σχήμα 6.3:** Η επίδραση της συγκέντρωσης της αλκοόλης στο ρυθμό μεταφοράς των υδατικών διαλυμάτων μεθανόλης και αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion 115.  $T_{\text{cell}} = 75^\circ\text{C}$ , Τροφοδοσία διαλύματος:  $1.0 \text{ ml/min}$ ,  $P_{\text{N}_2} = 2 \text{ atm}$ , Παροχή αζώτου:  $290 \text{ ml/min}$ .

136

**Σχήμα 6.4:** Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς των υδατικών διαλυμάτων μεθανόλης και αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion 115.  $C_{\text{alcohol}} = 1.0 \text{ mol/L}$ , Τροφοδοσία διαλύματος:  $1.0 \text{ ml/min}$ ,  $P_{\text{N}_2} = 2 \text{ atm}$ , Παροχή αζώτου:  $290 \text{ ml/min}$ .

137

**Σχήμα 6.5:** Σύγκριση καμπυλών βολταμετρίας stripping σε καταλύτη Pt/C και σε θερμοκρασία  $75^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{alcohol}} = 1.0 \text{ mol/L}$ , Τροφοδοσία διαλύματος:  $1.0 \text{ ml/min}$ . Το δυναμικό προσρόφησης της μεθανόλης και της αιθανόλης ήταν  $0.05 \text{ V}$  και  $0.3 \text{ V}$  (vs DHE) αντίστοιχα. Το εύρος σάρωσης ήταν από το δυναμικό προσρόφησης έως  $1.2 \text{ V}$  (vs DHE). Ρυθμός σάρωσης:  $10 \text{ mV/s}$ .

137

**Σχήμα 6.6:** Καμπύλες ανοδικής πόλωσης σε Pt/C για καύσιμο μεθανόλη και αιθανόλη.  $T_{\text{cell}} = 75^\circ\text{C}$ , Άνοδος: Pt/C (20%),  $1.0 \text{ mg/cm}^2$ ,  $C_{\text{alcohol}} = 1.0 \text{ mol/L}$ , Τροφοδοσία διαλύματος:  $1.0$

xxiii

ml/min. Κάθοδος: Pt/C (20%), 1.0 mg/cm<sup>2</sup>, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1 atm, T<sub>sat</sub> = 85°C, Παροχή H<sub>2</sub> = 40 ml/min, Ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion 115. 139

**Σχήμα 6.7:** Καμπύλες γαλβανοστατικής πόλωσης κυψελίδων DMFC και DEFC. (a) Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας (b) Δυναμικό ηλεκτροδίου συναρτήσκει πυκνότητας ρεύματος. Τα κλειστά σύμβολα αντιστοιχούν στην ανοδική πόλωση και τα ανοιχτά σύμβολα στην καθοδική πόλωση. T<sub>cell</sub>=75°C, Άνοδος: PtRu/C (20~10%, Johnson Matthey Corp.), 2.0mg(Pt+Ru)/cm<sup>2</sup>, C<sub>alcohol</sub>=1.0 mol/L, Τροφοδοσία διαλύματος: 1.0ml/min. Κάθοδος: Pt/C (20% Johnson Matthey Corp.), 1.0 mg Pt/cm<sup>2</sup>, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=2 atm, Ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion 115 (■), DEFC, (●) DMFC). 140

**Σχήμα 6.8:** Επίδραση της συγκέντρωσης αλκοόλης στη λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου DAFC. (a) DMFC, (b) DEFC. T<sub>cell</sub> = 75°C. Άνοδος: PtRu/C (20~10% Johnson Matthey Corp.), 2.0mg (Pt+Ru)/cm<sup>2</sup>. Τροφοδοσία διαλύματος στην άνοδο: 1.0 ml/min. Κάθοδος: Pt/C (20%, Johnson Matthey Corp.), 1.0mg Pt/cm<sup>2</sup>, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 2 atm, ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion 115. 143

**Σχήμα 6.9:** Πυκνότητα ισχύος των κυψελίδων DAFC συναρτήσκει της πυκνότητας ρεύματος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της αλκοόλης στα υδατικά διαλύματα τροφοδοσίας της ανόδου. (a) DMFC, (b) DEFC. Συνθήκες λειτουργίας ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8. 144

**Σχήμα 6.10:** Επίδραση της συγκέντρωσης της αλκοόλης στο υδατικό διάλυμα πάνω στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος των DAFC. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι ίδιες με τη περιγραφή του Σχήματος 6.8. 144

**Σχήμα 7.1:** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της κυψελίδας καυσίμου για τις μετρήσεις ρυθμού μεταφοράς μέσα από τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη. 151

**Σχήμα 7.2:** Η επίδραση της θερμοκρασίας σε διαφορετικές παροχές He στην κάθοδο a),b), c) για το ρυθμό μεταφοράς του νερού και d),e),f) για το ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης. Παροχή υγρού μίγματος στην άνοδο =0.2 mL/min, Συνολική πίεση P=1 atm, Επιφάνεια ηλεκτροδίου = 4.0 cm<sup>2</sup>. 154

**Σχήμα 7.3:** Διαγράμματα Arrhenius σε ογκομετρική παροχή He F<sub>He</sub> = 640 ml/min. Συγκέντρωση αιθανόλης: .2.0 και 4.0 mol/L. Παροχή υγρού μίγματος στην άνοδο =0.2 mL/min, Συνολική πίεση P=1 atm, Επιφάνεια Ηλεκτροδίου = 4.0 cm<sup>2</sup>. Τα κλειστά σύμβολα (●), (■) αντιστοιχούν στο νερό και τα ανοιχτά στην αιθανόλη (○), (□). 155

**Σχήμα 7.4:** Η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε διαφορετικές τιμές ογκομετρικής παροχής He στην κάθοδο στο ρυθμό μεταφοράς a) του νερού και b) της αιθανόλης. Θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας T<sub>cell</sub>: 75°C και 90°C. Παροχή υγρού 154



μίγματος στην άνοδο =0.2 mL/min. Συνολική πίεση  $P=1$  atm. Επιφάνεια Ηλεκτροδίου = 4.0  $\text{cm}^2$ . 156

**Σχήμα 7.5:** Η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε διαφορετικές θερμοκρασίες στο ρυθμό μεταφοράς α) του νερού και β) της αιθανόλης. Ογκομετρική παροχή He στην κάθοδο  $F_{\text{He}} = 640$  mL/min. Παροχή υγρού μίγματος στην άνοδο =0.2 mL/min. Συνολική πίεση  $P=1$  atm. Επιφάνεια Ηλεκτροδίου = 4.0  $\text{cm}^2$ . 157

**Σχήμα 7.6:** Η επίδραση της ογκομετρικής παροχής του He σε διαφορετικές θερμοκρασίες στο ρυθμό μεταφοράς α) του νερού και β) της αιθανόλης. Παροχή υγρού μίγματος στην άνοδο =0.2 mL/min, Συνολική πίεση  $P=1$  atm, Επιφάνεια Ηλεκτροδίου = 4.0  $\text{cm}^2$ . 159

**Σχήμα 7.7:** Σύγκριση του ρυθμού μεταφοράς του νερού στην αρχή και στο πέρας των πειραματικών μετρήσεων. 160

**Σχήμα 8.1:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N112, για διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας.  $F_{\text{N}_2}=160$  cc/min. 171

**Σχήμα 8.2:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N112. για διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας.  $F_{\text{N}_2}=160$  cc/min. 171

**Σχήμα 8.3:** Διαγράμματα Arrhenius για τη μεταφορά α) της αιθανόλης και β) του νερού μέσα από μεμβράνη N112.  $F_{\text{N}_2}=160$ cc/min. 172

**Σχήμα 8.4:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς α) της αιθανόλης και β) του νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N115, για διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας.  $F_{\text{N}_2}=160$  cc/min. 173

**Σχήμα 8.5:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς α) της αιθανόλης και β) του νερού του νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N117. για διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας.  $F_{\text{N}_2}=160$  cc/min. 173

**Σχήμα 8.6:** Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα στο ρυθμό μεταφοράς α) της αιθανόλης και β) του νερού, μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N112, για διαφορετικές θερμοκρασίες.  $F_{\text{N}_2}=160$  cc/min. 176

**Σχήμα 8.7:** Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα στο ρυθμό μεταφοράς α) της αιθανόλης και β) του νερού, μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N115, για διαφορετικές θερμοκρασίες.  $F_{\text{N}_2}=160$  cc/min. 176

**Σχήμα 8.8:** Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα στο ρυθμό μεταφοράς α) της αιθανόλης και β) του νερού, μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N117, για διαφορετικές θερμοκρασίες.  $F_{\text{N}_2}=160$  cc/min. 177

xxv

**Σχήμα 8.9:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N112, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις. 179

**Σχήμα 8.10:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς του νερού, μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N112, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις. 179

**Σχήμα 8.11:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N115, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις. 180

**Σχήμα 8.12:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N115, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις. 180

**Σχήμα 8.13:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N117, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις. 181

**Σχήμα 8.14:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N117, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις. 181

**Σχήμα 8.15:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.  $F_{N_2}=160\text{cc/min}$ . 182

**Σχήμα 8.16:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.  $F_{N_2}=160\text{cc/min}$ . 183

**Σχήμα 8.17:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.  $F_{N_2}=160\text{cc/min}$ . 183

**Σχήμα 8.18:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.  $F_{N_2}=160\text{cc/min}$ . 184

**Σχήμα 8.19:** Επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.  $F_{N_2}=160\text{cc/min}$ . 185

**Σχήμα 8.20:** Επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.  $F_{N_2}=160\text{cc/min}$ .

185

**Σχήμα 9.1:** (a) Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης των *in-situ* ηλεκτροχημικών μετρήσεων φασματοσκοπίας FTIR, (b) Μεγέθυνση του σχηματισμού του λεπτού στρώματος διαλύματος και αναπαράσταση της διαδρομής της ακτίνας υπεριώθρων μέσα από τον υμένα PFSA.

193

**Σχήμα 9.2:** Φάσματα FTIR (a) εμπορικής μεμβράνης Nafion<sup>®</sup>, (b) του εργαστηριακά παρασκευασμένου υμένα PFSA. Στο ένθετο απεικονίζεται η δομή του ιονομερούς PFSA.

195

**Σχήμα 9.3:** In-situ φάσματα FTIR υπό διαφορετικές συνθήκες πόλωσης παρουσία αντιδραστήριου Fenton (3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 4 ppm  $\text{Fe}^{2+}$ ): (a) OCP, (b) 600 mV, (c) 700 mV, (d) 800 mV και (e) 900 mV.

197

**Σχήμα 9.4:** Καμπύλες μεταβολής της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής των ομάδων  $\text{CF}_2$  ( $1150\text{ cm}^{-1}$ ) συναρτήσει του χρόνου: (○) OCP, (●) 600 mV, (■) 700 mV, (▲) 800 mV και (◆) 900 mV.

199

**Σχήμα 9.5:** Καμπύλες μεταβολής της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής των ομάδων  $\text{SO}_3^-$  ( $1059\text{ cm}^{-1}$ ) συναρτήσει του χρόνου: (○) OCP, (●) 600 mV, (■) 700 mV, (▲) 800 mV and (◆) 900 mV.

200

**Σχήμα 9.6:** Σύγκριση της έντασης της κορυφής των ομάδων  $\text{CF}_2$  και  $\text{SO}_3^-$  έπειτα από 240 minutes σε αντιδραστήριο Fenton. (●) ομάδες  $\text{SO}_3^-$ , (▲) ομάδες  $\text{CF}_2$ .

201

**Σχήμα 9.7:** Επίδραση της συγκέντρωσης  $\text{H}_2\text{O}_2$  στην αποσύνθεση του υμένα PFSA παρουσία αντιδραστήριου Fenton. (○) 0.3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , OCP, (●) 3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , OCP, (□) 0.3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 700mV, (■) 3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 700mV, (△) 0.3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 900mV και (▲) 3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 900mV.

203

**Σχήμα 9.8:** Επίδραση διαφορετικού ηλεκτρολύτη στην αποσύνθεση του υμένα PFSA. (○) 3 wt. %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , OCP, (□) Αντιδραστήριο Fenton, OCP, (●) 3 wt. %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 900 mV και (■) Αντιδραστήριο Fenton, 900 mV.

204

**Σχήμα A.1:** Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας υπεριώθρων.

225

**Σχήμα A.2:** Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL5000.

226

**Σχήμα A.3:** Πειραματική διάταξη.

230

**Σχήμα A.4:** Αντλία Σύρριγγας.

231

xxvii

<b>Σχήμα A.5:</b> Σύστημα κορεστών αερίων. Η μόνωσή τους είναι απαραίτητη, τόσο για την μείωση απωλειών θερμότητας, όσο και για την αποφυγή σχηματισμού σταγόνας.	232
<b>Σχήμα A.6:</b> Θερμαντικές ράβδοι.	233
<b>Σχήμα A.7:</b> Θερμορυθμιστές.	235
<b>Σχήμα A.8:</b> Συσκευή κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.	235
<b>Σχήμα A.9:</b> Καμπύλη βαθμονόμησης του αέριου χρωματογράφου για το νερό.	238
<b>Σχήμα B.1:</b> Θερμοκρασίες και πιέσεις στις οποίες παράγεται στην κυψελίδα καυσίμου αρκετό νερό, ώστε να εφυγράνει τόσο την είσοδο του υδρογόνου, όσο και την είσοδο του αέρα.	248
<b>Σχήμα B.2:</b> Προφίλ νερού σε μια κυψελίδα καυσίμου α) υποθέτοντας ομοιόμορφη πυκνότητα ρεύματος και ισόθερμες συνθήκες και β) υποθέτοντας πραγματική πυκνότητα ρεύματος και αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα από την είσοδο στην έξοδο.	249
<b>Σχήμα B.3:</b> Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας της κυψελίδας με δύο διαφορετικές μεθόδους ενυδάτωσης της μεμβράνης.	254
<b>Σχήμα B.4:</b> Διαγράμματα Δυναμικού-Έντασης (α) και Ισχύος-Έντασης (β) που προέκυψαν για την κυψελίδα καυσίμου κατά την πραγματοποίηση του πειράματος σε συνθήκες $T=50^{\circ}\text{C}$ , και τροφοδοσία ξηρού υδρογόνου και οξυγόνου.	256
<b>Σχήμα B.5:</b> Απεικόνιση περιοχών υπερτάσεων.	257
<b>Σχήμα B.6:</b> Διαγράμματα Δυναμικού-Έντασης και Ισχύος-Έντασης που προέκυψαν για την κυψελίδα καυσίμου κατά την πραγματοποίηση του πειράματος σε συνθήκες $T=70^{\circ}\text{C}$ , αφού είχε προηγηθεί ενυδάτωση της μεμβράνης με τροφοδοσία ξηρού υδρογόνου και οξυγόνου.	258
<b>Σχήμα B.7:</b> Σύγκριση της λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου σε διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας των αντιδρώντων.	259
<b>Σχήμα B.8:</b> Διάγραμμα δυναμικού-έντασης και ισχύος-έντασης σε θερμοκρασία $T=75^{\circ}\text{C}$ . Προβλήματα από υπερβολική ποσότητα νερού στη μεμβράνη.	260
<b>Σχήμα B.9:</b> Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας σε θερμοκρασία $T_{\text{cell}}=45^{\circ}\text{C}$ .	261
<b>Σχήμα B.10:</b> Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας σε θερμοκρασία $T_{\text{cell}}=75^{\circ}\text{C}$ .	262
<b>Σχήμα B.11:</b> Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας έντασης ρεύματος α) $T_{\text{cell}}=60^{\circ}\text{C}$ , β) $T_{\text{cell}}=70^{\circ}\text{C}$ και γ) $T_{\text{cell}}=80^{\circ}\text{C}$ και υπό βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας.	263

**Μέρος Α΄:**

**Εισαγωγή – Θεωρητικό υπόβαθρο**

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>:

## Εισαγωγή

### Ενέργεια

Στο ξεκίνημα του 21<sup>ου</sup> αιώνα, το σημαντικότερο ίσως πρόβλημα που καλείται να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα είναι η κάλυψη των ενεργειακών της αναγκών. Η αύξηση του πληθυσμού παγκοσμίως, οι ταχύτατοι ρυθμοί ανάπτυξης χωρών όπως η Κίνα και η Ινδία, καθώς και ο ενεργοβόρος τρόπος ζωής των δυτικών κοινωνιών, έχουν οδηγήσει σε ραγδαία αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων.

Παράλληλα, οι συμβατικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος, για τις μεταφορές και σε άλλους τομείς της καθημερινότητας, βασίζονται κυρίως στη χρήση ορυκτών καυσίμων. Αυτή επιφέρει επιπτώσεις στο περιβάλλον, όπως η ένταση του φαινομένου του θερμοκηπίου εξαιτίας της αυξημένης εκπομπής αέριων ρύπων. Επιπλέον, εξαιτίας της σταδιακής εξάντλησης των γνωστών αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων, η τιμή τους έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες με επαγόμενες επιπτώσεις στην παγκόσμια οικονομία. Με βάση τα παραπάνω προκύπτει η ανάγκη για υιοθέτηση νέων τεχνολογιών παραγωγής ισχύος από ηπιότερες προς το περιβάλλον πηγές, με στόχο την απεξάρτηση από την χρήση ορυκτών καυσίμων, καθώς και την αποδοτικότερη παραγωγή ισχύος. Σε αυτή την κατεύθυνση έχουν προταθεί νέες τεχνολογίες, με υψηλές, σε σχέση με τις συμβατικές τεχνολογίες, αποδόσεις, οι οποίες σε συνδυασμό με τη χρήση εναλλακτικών καυσίμων ενδεχομένως να αποτελέσουν μια λύση στο πρόβλημα της κάλυψης των ενεργειακών απαιτήσεων.

### Εναλλακτικά καύσιμα

Για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων έχουν γίνει πολλές προτάσεις. Η πιο ενδιαφέρουσα, αφορά στο υδρογόνο, κυρίως εξαιτίας των περιβαλλοντικών οφελών που σχετίζονται με τη χρήση του. Το υδρογόνο αποτελεί κατά την καύση του το πιο καθαρό καύσιμο, καθώς έχει ως μοναδικό προϊόν το νερό. Η χρήση του επομένως, όσον αφορά στις επιπτώσεις προς το περιβάλλον, φαντάζει ιδανική. Ωστόσο, πολλά προβλήματα που σχετίζονται με την παραγωγή, αποθήκευση και

διανομή του, αποτελούν ανασταλτικούς παράγοντες προς την ευρεία υιοθέτηση τεχνολογιών που στηρίζονται στη χρήση του.

Παρά τα όποια εμπόδια προς την εξάπλωση των τεχνολογιών υδρογόνου, τα πολλά πλεονεκτήματα που διαθέτει κατά την χρήση του, έχουν οδηγήσει σε συντονισμένες προσπάθειες για την ανάπτυξη και εξάπλωση τεχνολογιών που βασίζονται σε αυτό. Έντονες ερευνητικές προσπάθειες εστιάζονται στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου (ηλεκτρόλυση με ηλεκτρική ενέργεια από ΑΠΕ, καταλυτική αναμόρφωση υδρογονανθράκων, αεριοποίηση βιομάζας κ.ά.), στην ανάπτυξη τεχνολογιών αποθήκευσης υδρογόνου (υπό πίεση, σε υγρή μορφή, χημικά υδρίδια, υδρίδια μετάλλων κ.ά.) και μείωση του υψηλού κόστους και, τέλος, στην βελτιστοποίηση της απόδοσης κατά τη χρήση του, είτε σε κλασικές μηχανές εσωτερικής καύσης, είτε ως καύσιμο που θα τροφοδοτεί συστήματα νέων τεχνολογιών, όπως είναι για παράδειγμα οι κυψελίδες καυσίμου.

### **Κυψελίδες καυσίμου**

Ήδη από το 1839, ο William Grove διατύπωσε την βασική αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου, η οποία παραμένει μέχρι και σήμερα αναλλοίωτη:

*Η κυψελίδα καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική συσκευή η οποία μετατρέπει συνεχώς την χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια (και ποσότητα θερμότητας) για όσο διάστημα παρέχονται καύσιμο και οξειδωτικό.*

Κατά συνέπεια, οι κυψελίδες καυσίμου έχουν ομοιότητες τόσο με τις κοινές μπαταρίες, με τις οποίες μοιράζονται την ηλεκτροχημική φύση της διαδικασίας παραγωγής ενέργειας, όσο και με τις συμβατικές μηχανές, οι οποίες σε αντίθεση με τις μπαταρίες, λειτουργούν συνεχώς όταν τροφοδοτούνται από κάποιου είδους καύσιμο. Ωστόσο, οι αναλογίες σταματούν εδώ, καθώς, αντίθετα με τις μπαταρίες, οι κυψελίδες καυσίμου δεν χρειάζονται επαναφόρτιση και σε αντίθεση με τις συμβατικές μηχανές, η λειτουργία τους είναι πιο αποδοτική, αφού δεν περιορίζονται από τη θεωρητική απόδοση του Carnot. Τέλος, στην περίπτωση που ως καύσιμο χρησιμοποιείται το υδρογόνο, τα προϊόντα της ηλεκτροχημικής διεργασίας είναι ηλεκτρική ενέργεια και καθαρό νερό. Εν γένει, οι κυψελίδες καυσίμου είναι δυνατό να λειτουργήσουν με διάφορα καύσιμα και οξειδωτικά. Ωστόσο, η έρευνα αρχικά εστίαστηκε στη χρήση υδρογόνου ως καυσίμου, εξαιτίας

της απλότητας της διεργασίας και των καθαρών προϊόντων της αντίδρασης. Καθώς το υδρογόνο δεν βρίσκεται ελεύθερα στη φύση, αλλά προέρχεται είτε από επεξεργασία ορυκτών καυσίμων, είτε μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού, διεργασίες αρκετά ενεργοβόρες, αργότερα η έρευνα επεκτάθηκε στη διερεύνηση της πιθανότητας χρήσης συνηθισμένων καυσίμων είτε για απευθείας τροφοδοσία των κυψελίδων καυσίμου, είτε για την παραγωγή υδρογόνου μέσω κατάλληλης επεξεργασίας. Ως οξειδωτικό μέσο στην κάθοδο, τροφοδοτείται κυρίως καθαρό οξυγόνο, για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης της κυψελίδας, ενώ είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί και απλός αέρας, οπότε η απόδοση της κυψελίδας περιορίζεται, λόγω της χαμηλότερης συγκέντρωσης οξυγόνου.

Το υδρογόνο αποτελεί ιδανικό καύσιμο για την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου, ωστόσο, εξαιτίας των μειονεκτημάτων που προαναφέρθηκαν, έχουν δοκιμαστεί και άλλες πιθανές εναλλακτικές λύσεις. Επειδή το ενδιαφέρον για τις κυψελίδες καυσίμου εστιάζεται σε μεγάλο βαθμό στη χρήση της τεχνολογίας στον τομέα των μεταφορών, σε μικρές φορητές εφαρμογές, αλλά και σε σταθερές εφαρμογές μικρής ή μέσης κλίμακας παραγωγής ισχύος, οι διερευνητικές μελέτες για εύρεση άλλων εναλλακτικών καυσίμων επικεντρώνονται σε υγρά κυρίως καύσιμα, έτσι ώστε να είναι πιο εύκολη η μετάβαση από τα συμβατικά καύσιμα (πετρέλαιο, βενζίνη). Σε αυτή την κατεύθυνση, πολυάριθμες εργασίες έχουν δημοσιευθεί όπου μελετάται η χρήση αλκοολών, είτε ως πηγή υδρογόνου, έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία, είτε για απευθείας τροφοδοσία στις κυψελίδες καυσίμου. Μεταξύ των αλκοολών που έχουν μελετηθεί, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει η μεθανόλη και η αιθανόλη, που χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργειακή πυκνότητα.

Μεγάλος αριθμός εργασιών που ασχολήθηκαν με τη διερεύνηση της απευθείας τροφοδοσίας αλκοολών στις κυψελίδες καυσίμου, αρχικά επικεντρώθηκε στη μελέτη της μεθανόλης. Ωστόσο, το γεγονός ότι η μεθανόλη είναι τοξική, με αποτέλεσμα να τίθεται θέμα ασφαλούς χρήσης της, οδήγησε σε αύξηση του ενδιαφέροντος γύρω από τη χρήση της αιθανόλης. Η αιθανόλη, παράλληλα, εκτός από την μεγαλύτερη ασφάλεια που προσφέρει, διαθέτει και ένα ακόμα χαρακτηριστικό, το οποίο, στα πλαίσια της ευρύτερης στροφής προς φιλικότερες



προς το περιβάλλον τεχνολογίες, αναδεικνύεται σε σημαντικό πλεονέκτημα έναντι της μεθανόλης. Όπως είναι γνωστό, είναι δυνατόν να παραχθεί αιθανόλη από τη ζύμωση οργανικών και βιολογικών προϊόντων. Επομένως, η παραγωγή της αιθανόλης είναι δυνατή με τη ζύμωση καρπών, φυτών ή γεωργικών υπολειμμάτων πλούσιων σε σάκχαρα. Θεωρητικά, κατά την καύση της αιθανόλης, το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, είναι δυνατόν να επαναχρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη των φυτών, τα οποία θα επεξεργαστούν στη συνέχεια για την παραγωγή αιθανόλης. Με αυτό τον τρόπο, ο κύκλος της αιθανόλης σχεδόν κλείνει και για αυτό το λόγο αποδίδεται ένας ανανεώσιμος χαρακτήρας στο καύσιμο. Συνεπώς, ο χαρακτηρισμός της αιθανόλης ως βιοκαύσιμο, η υψηλή της ενεργειακή πυκνότητα, η ευκολία και η ασφάλεια κατά τη χρήση της, αποτελούν τα συγκριτικά της πλεονεκτήματα έναντι της μεθανόλης και την καθιστούν ως ένα πολλά υποσχόμενο εναλλακτικό καύσιμο για το μέλλον. Οι πολλές προσδοκίες που έχουν δημιουργηθεί γύρω από την πιθανή ευρεία χρήση της αιθανόλης σε συνδυασμό με την τεχνολογία κυψελίδων καυσίμου αντικατοπτρίζεται στις ολοένα πολλαπλασιαζόμενες ερευνητικές προσπάθειες της επιστημονικής κοινότητας την τελευταία δεκαετία τουλάχιστον.

### **Κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης (Direct Alcohol Fuel Cells- DAFC)**

Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου με απευθείας τροφοδοσίας αλκοόλης παρότι αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας δεν έχει αναπτυχθεί σε σημείο ώστε να είναι άμεσα δυνατή η πρακτική εφαρμογή της. Η αιτία είναι ότι και στις δύο περιπτώσεις της μεθανόλης και της αιθανόλης, έχουν προκύψει κάποια εμπόδια, τα οποία σχετίζονται άμεσα τόσο με τα ηλεκτροκαταλυτικά όσο και με τα ηλεκτρολυτικά υλικά που χρησιμοποιούνται. Όσον αφορά στα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά, οι κοινοί ηλεκτροκαταλύτες που χρησιμοποιούνται για την ηλεκτροκατάλυση του υδρογόνου δεν είναι ικανοί για την πλήρη και αποδοτική οξειδωση των αλκοολών, τουλάχιστον όχι στις συνήθεις συνθήκες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου, κατά τις οποίες η κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων της οξειδωσης του καυσίμου στην άνοδο και της αναγωγής του οξειδωτικού μέσου στην κάθοδο είναι ιδιαίτερα αργή. Από την άλλη, στην περίπτωση των υγρών αλκοολών,

παρατηρείται το φαινόμενο κατά το οποίο, το υγρό καύσιμο που τροφοδοτείται στην άνοδο κινείται, μέσω των συνήθως χρησιμοποιούμενων ηλεκτρολυτικών πολυμερικών μεμβρανών, προς την πλευρά της καθόδου, με αποτέλεσμα τόσο την αξιοποίηση του καυσίμου σε χαμηλότερο βαθμό, όσο, κυρίως, την οξείδωση του καυσίμου πάνω στον καθοδικό καταλύτη. Το γεγονός αυτό προκαλεί την ανάπτυξη μικτού δυναμικού μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου και συνεπώς, τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Η αντιμετώπιση των δύο αυτών κύριων μειονεκτημάτων των κυψελίδων καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης αποτελεί αντικείμενο της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια.

Στην περίπτωση των ηλεκτροκαταλυτικών υλικών, γίνεται προσπάθεια ανάπτυξης νέων σύνθετων ηλεκτροκαταλυτών που θα ευνοούν την πλήρη οξείδωση των αλκοολών, αλλά και ανάπτυξη τεχνικών οι οποίες θα επιτρέπουν τη σύνθεση των ηλεκτροκαταλυτών με κατάλληλη δομή και μορφολογία η οποία θα ευνοεί την καλύτερη εξέλιξη της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Σε κάθε περίπτωση, η μείωση του κόστους, με την ελαχιστοποίηση της χρήσης ευγενών μετάλλων ως ηλεκτροκαταλυτών, αποτελεί έναν ακόμα σημαντικό στόχο ώστε να είναι δυνατή η πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας.

Οι ηλεκτρολυτικές πολυμερικές μεμβράνες που έχουν μελετηθεί για χρήση στις κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας αποτελούνται κατά κύριο λόγο από μεμβράνες υπερφθωροσουλφονικού οξέος (perfluorosulfonic acid membranes – PFSA), με κυριότερο εκπρόσωπο τις μεμβράνες Nafion που αναπτύχθηκαν από την εταιρία DuPont κατά την δεκαετία του '60. Παρά το γεγονός ότι ο ρόλος τους σε μια κυψελίδα καυσίμου, εκτός από την αγωγή των ιόντων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, είναι και ο διαχωρισμός μεταξύ των αντιδρώντων που τροφοδοτούνται στην άνοδο και την κάθοδο, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, στην περίπτωση των υγρών αλκοολών αυτό δεν συμβαίνει στην πράξη, με αρνητικές συνέπειες για την απόδοση της κυψελίδας. Ο μηχανισμός με τον οποίο πραγματοποιείται αυτή η κίνηση δεν έχει διατυπωθεί ακόμα με μεγάλη ακρίβεια, ωστόσο η πλήρης κατανόησή του είναι ιδιαίτερα σημαντική ώστε να καθοριστούν κατάλληλα οι συνθήκες λειτουργίας της

κυψελίδας, κάτω από τις οποίες θα ελαχιστοποιείται η κίνηση του καυσίμου και συνεπώς οι απώλειες ισχύος από την κυψελίδα.

Άλλου τύπου πολυμερικές ηλεκτρολυτικές μεμβράνες έχουν επίσης αναπτυχθεί με σκοπό τόσο την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας όσο και τη διεύρυνση του εύρους θερμοκρασιών εντός του οποίου μπορούν να λειτουργήσουν οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Επειδή η αγωγιμότητα των μεμβρανών PFSA είναι συνάρτηση του περιεχόμενου νερού σε αυτές, η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρολύτη PFSA περιορίζεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 100°C, έτσι ώστε να διατηρεί την ιοντική του αγωγιμότητα το πολυμερές. Τα νέα πολυμερικά υλικά αναπτύσσονται με στόχο την λειτουργία σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, διατηρώντας υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, σε θερμοκρασίες όπου είναι δυνατή η αύξηση της κινητικής των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και επομένως και η αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας. Έτσι, έχουν αναπτυχθεί είτε σύνθετα πολυμερή, όπου η βάση εξακολουθεί να είναι κάποιο πολυμερές τύπου PFSA, αλλά ενισχύεται η πολυμερική αλυσίδα με ενώσεις που μπορούν να συγκρατήσουν μόρια νερού στη δομή τους, όπως για παράδειγμα είναι οι ζεόλιθοι, είτε πολυμερή με τελείως διαφορετική δομή, όπου η ιοντική αγωγιμότητα δεν εξαρτάται από την παρουσία νερού.

### **Στόχος της διατριβής**

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης και ειδικά αιθανόλης, με έμφαση στην κατανόηση της επίδρασης στη λειτουργία της κυψελίδας του φαινομένου μεταφοράς των υγρών αντιδρώντων μέσα από την ηλεκτρολυτική πολυμερική μεμβράνη (γνωστό και ως φαινόμενο *crossover*). Συγκεκριμένα μελετάται, η επίδραση της μεθόδου παρασκευής των ηλεκτροδίων στη λειτουργία της κυψελίδας και το ρυθμό μεταφοράς μάζας του καυσίμου μέσα από τη μεμβράνη. Γίνεται μια συστηματική και συγκριτική μελέτη των ρυθμών μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού μέσα από διατάξεις μεμβράνης-ηλεκτροδίων, με μεμβράνες Nafion διαφορετικού πάχους και τέλος, εξετάζεται η σταθερότητα των μεμβρανών PFSA σε προσομοιωμένες συνθήκες λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου. Σκοπός της μελέτης αυτής είναι να διαπιστωθούν οι

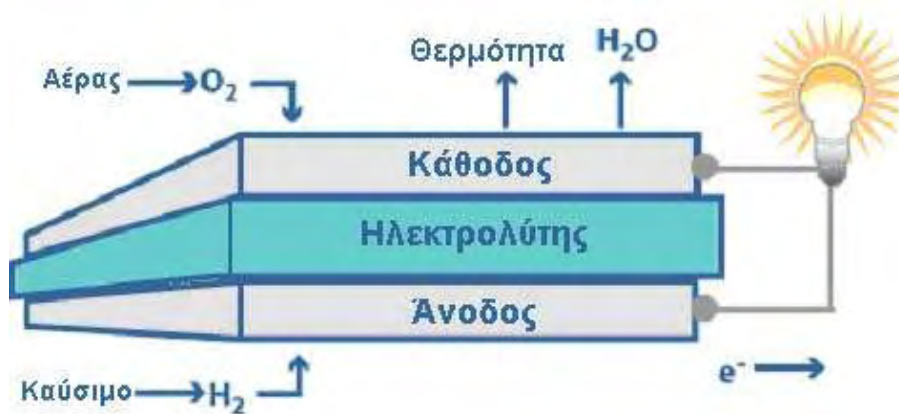
παράμετροι που επηρεάζουν την κίνηση του καυσίμου και του νερού μέσα από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, έτσι ώστε να είναι δυνατό να προτυποποιηθούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες, αφενός να υπάρχει μεγαλύτερη αξιοποίηση του καυσίμου, αφετέρου να είναι δυνατή η καλύτερη διαχείριση του νερού στο σύστημα της κυψελίδας, με αποτέλεσμα και στις δύο περιπτώσεις, τη βελτίωση της απόδοσης του συστήματος.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>:

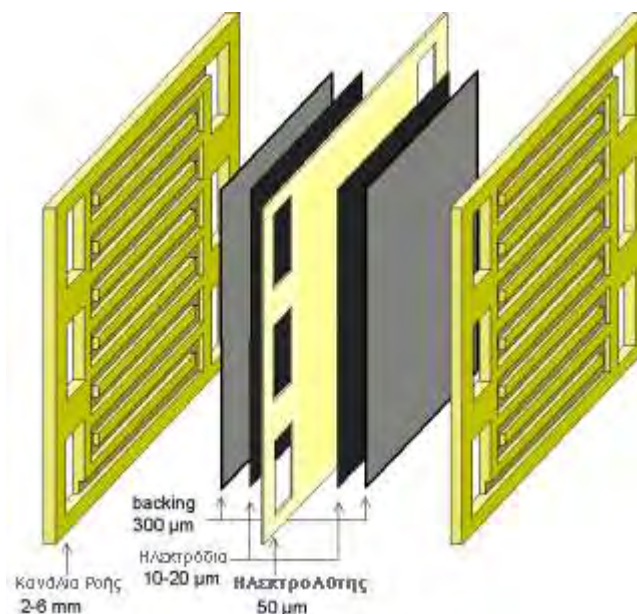
### Τεχνολογία κυψελίδων καυσίμου

#### πολυμερικής μεμβράνης

Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι κυψελίδων καυσίμου οι οποίοι διαχωρίζονται ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, ο οποίος καθορίζει με τη σειρά του και το εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας κάθε τύπου. Ωστόσο, η βασική αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου είναι κοινή σε όλους τους τύπους και έγκειται στην ηλεκτροχημική διάσπαση του καυσίμου και του οξειδωτικού σε δύο διακριτά ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα, την ανταλλαγή ιόντων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων μέσω ενός ηλεκτρολύτη και την κίνηση των ηλεκτρονίων, τα οποία απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του καυσίμου στην άνοδο, μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο, όπου πραγματοποιείται η αναγωγή του οξειδωτικού μέσου. Αυτή η προσανατολισμένη κίνηση των ηλεκτρονίων, δηλαδή η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, αποτελεί το κύριο επιθυμητό προϊόν κατά τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου.



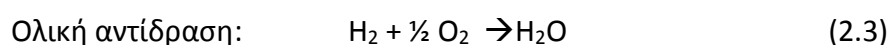
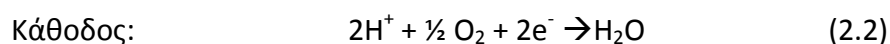
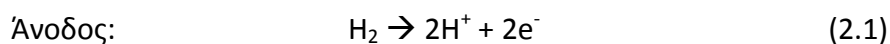
Σχήμα 2.2: Δομή μιας κυψελίδας καυσίμου



**Σχήμα 2.2:** Διάταξη κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης

### Ανατομία μιας κυψελίδας καυσίμου

Η βασική δομή μιας κυψελίδας καυσίμου, των δύο ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1. Στην τυπική μορφή του σχήματος, η τροφοδοσία του καυσίμου (π.χ. υδρογόνο), πραγματοποιείται στο τμήμα της ανόδου και του οξυγόνου στο τμήμα της καθόδου. Μέσω μιας συνολικής χημικής ισορροπίας δύναμης αυτά αντιδρούν παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και ταυτόχρονα εκλύεται θερμότητα. Ο ηλεκτρολύτης, εκτός από την αγωγή των ιόντων που παράγονται στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των ηλεκτροδίων, εξυπηρετεί σαν διαχωριστικό μέσο που αποτρέπει τη διάχυση των δύο αερίων από το ένα ηλεκτρόδιο προς το άλλο. Όταν ο ηλεκτρολύτης είναι πρωτονιακός αγωγός, το υδρογόνο οξειδώνεται στην άνοδο προς σχηματισμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Τα πρωτόνια, διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη και αντιδρούν στην κάθοδο με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την άνοδο. Η ροή του ιοντικού φορτίου μέσω του ηλεκτρολύτη πρέπει να εξισορροπείται από τη ροή των ηλεκτρονίων που γίνεται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, και είναι ακριβώς αυτή η ισορροπία που παράγει την ηλεκτρική ενέργεια. Συνολικά το φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί από τις εξής αντιδράσεις:



Όπως αναφέρθηκε, ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, οι κυψελίδες καυσίμου ταξινομούνται σε διάφορα είδη, και οι παραπάνω αντιδράσεις διαφοροποιούνται ελαφρώς, καθώς είναι διαφορετικό το ιόν που κινείται μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Έτσι κατά περίπτωση, μέσω του ηλεκτρολύτη κινούνται πρωτόνια, υδροξύλια, οξειδία ή ανθρακικά ιόντα. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται συνοπτικά τα διάφορα είδη κυψελίδων καυσίμου με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της κάθε περίπτωσης. Όπως φαίνεται, κάθε τύπος κυψελίδας, έχει ένα χαρακτηριστικό εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας, το οποίο σε μεγάλο βαθμό καθορίζεται από τις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Η θερμοκρασία λειτουργίας με τη σειρά της καθορίζει αφενός τις ιδιότητες που απαιτείται να διαθέτουν τα υπόλοιπα συστατικά μέρη της κυψελίδας (καταλύτες, στοιχεία διασύνδεσης, διπολικόί δίσκοι κτλ.), αφετέρου καθορίζει έως ένα σημείο τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην κυψελίδα κατά τη λειτουργία της, την απόδοση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και εν γένει τη συνολική απόδοση της κυψελίδας.

#### Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC)

Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη κάποιο στερεό πολυμερές το οποίο είναι πρωτονιακός αγωγός και για το λόγο αυτό είναι γνωστές και ως κυψελίδες καυσίμου μεμβράνης αγωγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells - PEMFC). Αυτού του τύπου οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν αντικείμενο μελέτης της διατριβής αυτής και περισσότερες λεπτομέρειες για τα χαρακτηριστικά της λειτουργίας τους θα αναπτυχθούν σε επόμενες ενότητες.

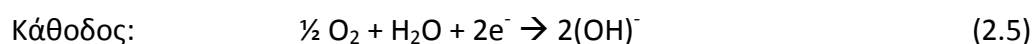
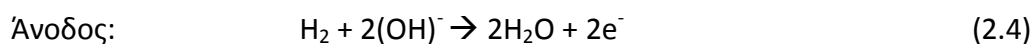
**Πίνακας 2.1: Τύποι κυψελίδων καυσίμου**

Τύπος Κελιού	Ηλεκτρολύτης	Ιόν	Θερμοκρασία Λειτουργίας	Καύσιμο	Ηλεκτρική Απόδοση (συστήματος)	Ισχύς / Εφαρμογές
Αλκαλικό (AFC)	KOH	OH <sup>-</sup>	60-120 °C	Καθαρό H <sub>2</sub>	35-55%	<5kW Ειδικές εφαρμογές (στρατός, διάστημα)
Πολυμερικής Μembrάνης (PEFC)	Στερεό Πολυμερές (Nafion <sup>®</sup> )	H <sup>+</sup>	50-100 °C	Καθαρό H <sub>2</sub> (με ανοχή σε CO <sub>2</sub> )	35-45%	5-250kW Αυτοκίνητα, Φορητές συσκευές
Φωσφορικού Οξέως (AFC)	Φωσφορικό Οξύ	H <sup>+</sup>	~220 °C	Καθαρό H <sub>2</sub> (με ανοχή σε CO <sub>2</sub> και περίπου 1% CO)	40%	200kW
Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (MCFC)	Ανθρακικά Άλατα Λιθίου και Καλίου	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	~ 650 °C	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , άλλοι υδρογονάνθρακες (με ανοχή σε CO <sub>2</sub> )	>50%	200kW-MW Αυτόνομες Μονάδες
Στερεού Οξειδίου (SOFC)	Ηλεκτρολύτης Στερεού Οξειδίου (ύττρια, ζιρκόνια)	O <sup>2-</sup>	600-1000 °C	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , άλλοι υδρογονάνθρακες (με ανοχή σε CO <sub>2</sub> )	>50%	200kW-MW Αυτόνομες Μονάδες

### Κυψελίδες καυσίμου αλκαλικού ηλεκτρολύτη (AFC)

Ο ηλεκτρολύτης των κυψελίδων καυσίμου αυτής της κατηγορίας είναι πυκνό διάλυμα (85%κ.β.) KOH για υψηλότερες θερμοκρασίες (~250°C), ή αραιότερο διάλυμα (35 ως 50% κ.β.) KOH για χαμηλότερες θερμοκρασίες (<120°C). Ο ηλεκτρολύτης διατηρείται σε μια μήτρα (συνήθως από αμίαντο), και ένα πλήθος ηλεκτροκαταλυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί (π.χ., Ni, Ag, οξείδια μετάλλου και ευγενή μέταλλα).

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





Στις κυψελίδες αυτού του τύπου, το CO αποτελεί δηλητήριο, ενώ το CO<sub>2</sub> αντιδρά με το KOH προς σχηματισμό K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, αλλοιώνοντας έτσι τον ηλεκτρολύτη. Ακόμα και μικρή ποσότητα CO<sub>2</sub> στον αέρα θεωρείται εν δυνάμει δηλητήριο για το αλκαλικό κελί. Γενικά, καταλληλότερο καύσιμο για τα AFC θεωρείται το υδρογόνο, ωστόσο και ορισμένα DCFC χρησιμοποιούν (διαφορετικούς) αλκαλικούς ηλεκτρολύτες.

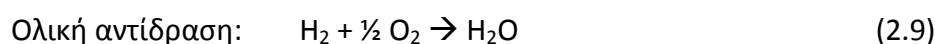
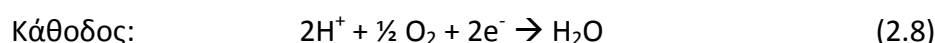
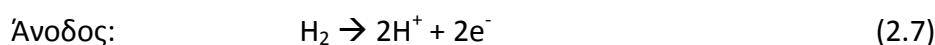
*Πλεονεκτήματα:* Το κυριότερο χαρακτηριστικό των AFC είναι η άριστη λειτουργία τους με υδρογόνο (H<sub>2</sub>) και οξυγόνο (O<sub>2</sub>), σε σύγκριση με άλλα κελιά καυσίμου, η οποία οφείλεται στην υψηλή ενεργότητα των καθοδικών ηλεκτροκαταλυτών προς την αναγωγή του O<sub>2</sub> σε αλκαλικό περιβάλλον, όπως επίσης και η δυνατότητα χρήσης διάφορων ηλεκτροκαταλυτών.

*Μειονεκτήματα:* Η ευαισθησία του ηλεκτρολύτη στην παρουσία CO<sub>2</sub> κάνει απαραίτητη τη χρήση καυσίμου υδρογόνου υψηλής καθαρότητας. Συνεπώς, η χρήση συστήματος αναμόρφωσης για την παραγωγή H<sub>2</sub> θα απαιτούσε ένα πολύ αποδοτικό σύστημα απομάκρυνσης CO και CO<sub>2</sub>. Ακόμη, εάν ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται αέρας, θα πρέπει πάλι να απομακρύνεται το CO<sub>2</sub>. Παρά το γεγονός ότι αυτές οι απαιτήσεις δεν είναι τεχνικώς δύσκολο να εφαρμοστούν, η επίδρασή τους στο μέγεθος και τη συνολική απόδοση του συστήματος είναι σαφώς αρνητική.

#### Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέως (PAFC)

Με τυπική θερμοκρασία λειτουργίας μεταξύ 150 και 220°C, τα κελιά καυσίμου αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη πυκνό διάλυμα φωσφορικού οξέως (95% κ.β. σε φορέα SiC). Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι περιορισμένη, ενώ και ο ηλεκτροκαταλύτης Pt της ανόδου δηλητηριάζεται έντονα από τη παρουσία CO.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες :



Έχουν αναπτυχθεί κυρίως για χρήση σε σταθερές εφαρμογές και τόσο στις ΗΠΑ, όσο και στην Ιαπωνία, πολλές μονάδες βρίσκονται ήδη σε λειτουργία. Εξάλλου, είναι από τις λίγες κυψελίδες καυσίμου που διατίθενται για εμπορική χρήση. Όμως, ο ρυθμός ανάπτυξής τους έχει μειωθεί την τελευταία δεκαετία καθώς έχει ευνοηθεί η ανάπτυξη των PEFC.

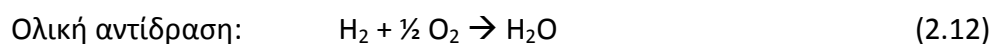
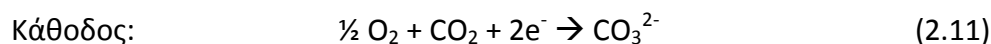
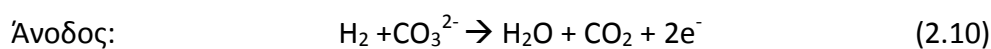
*Πλεονεκτήματα:* Είναι πολύ λιγότερο ευαίσθητες στο CO σε σχέση με τις PEFC και τις AFC και αντέχουν στην ύπαρξη μέχρι και 1% CO. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους επιτρέπει μια ευελιξία στο σχεδιασμό όσον αφορά στη διαχείριση της θερμότητας. Έχουν αναφερθεί συστήματα PAFC με απόδοση συστήματος περίπου 37 – 42 % (με βάση τη χαμηλή θερμογόνο δύναμη, LHV, φυσικού αερίου ως καύσιμο), η οποία είναι υψηλότερη από τις αντίστοιχες αποδόσεις συστημάτων PEFC (αλλά χαμηλότερη από αυτές συστημάτων SOFC ή MCFC). Επιπλέον, η απορριπτόμενη θερμότητα από τα PAFC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή στις περισσότερες εμπορικές ή βιομηχανικές εφαρμογές.

*Μειονεκτήματα:* Η αναγωγή του οξυγόνου στην πλευρά της καθόδου είναι πιο αργή σε σχέση με τις AFC, και απαιτεί χρήση καταλύτη Pt. Παρότι λιγότερο περίπλοκη από την αντίστοιχη για τις PEFC, η προ-επεξεργασία του καυσίμου είναι απαραίτητη και στις PAFC, για τον περιορισμό του μονοξειδίου του άνθρακα. Τέλος, η ιδιαίτερα διαβρωτική φύση του φωσφορικού οξέως, κάνει αναγκαία τη χρήση ακριβών υλικών στα υπόλοιπα μέρη της κυψελίδας (όπως στους διπολικούς δίσκους που θα πρέπει να είναι από γραφίτη).

#### *Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC)*

Ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως ένας συνδυασμός από ανθρακικά άλατα αλκαλίων, ο οποίος βρίσκεται σε μια κεραμική μήτρα  $\text{LiAlO}_2$ . Η κυψελίδα λειτουργεί σε θερμοκρασία περίπου 600 – 700°C όπου το άλας σχηματίζει ένα υψηλά αγώγιμο τήγμα. Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, δεν είναι απαραίτητη η χρήση ευγενών μετάλλων ως καταλυτών. Έτσι, στην άνοδο μπορεί να χρησιμοποιηθεί Ni και στην κάθοδο οξείδιο νικελίου, που έχουν επαρκή καταλυτική δράση στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Για τον ίδιο λόγο, η χρήση κοινών υδρογονανθράκων είναι δυνατή, αφού μπορεί να γίνει αναμόρφωσή τους εσωτερικά στο κελί.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα ηλεκτροχημικό κελί τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι οι ακόλουθες:



Η ανάπτυξη των κυψελίδων αυτού του τύπου, λόγω του μεγάλου μεγέθους τους, όπως και λόγω του μεγάλου χρόνου εκκίνησης που απαιτείται, έχει περιοριστεί για εφαρμογές σε σταθερές ή κινητές μονάδες παραγωγής ισχύος μεγάλης κλίμακας (π.χ. μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, πλοία, υποβρύχια). Επίσης, η ανάπτυξη και εξέλιξή τους γίνεται για ένα ευρύ φάσμα συμβατικών ή/και ανανεώσιμων καυσίμων. Παρόλο που την τελευταία δεκαετία είχε σημειωθεί κάμψη στην ανάπτυξή τους, τα MCFC έχουν ήδη εφαρμοστεί σε πολλές πιλοτικές μονάδες και εξετάζεται η εγκατάσταση νέων μονάδων ηλεκτροπαραγωγής από διάφορες ευρωπαϊκές χώρες.

*Πλεονεκτήματα:* Η σχετικά υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας (650°C) επιτρέπει τη χρήση κοινών ηλεκτροκαταλυτών, όπως το νικέλιο, ευελιξία ως προς τη χρήση καυσίμων και υψηλές αποδόσεις της τάξης του 40-50%. Επιπλέον, η απορριπτόμενη θερμότητα, που βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία, επιτρέπει τη χρήση ενός ανώτερου κύκλου ανεβάζοντας την συνολική απόδοση του συστήματος έως 50-60%.

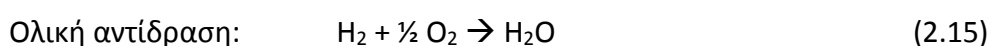
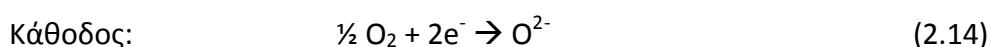
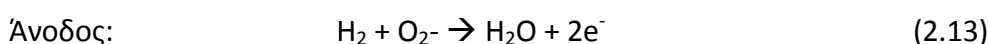
*Μειονεκτήματα:* Η κύρια πρόκληση που πρέπει να αντιμετωπίσουν οι μελετητές των MCFC είναι η ανάγκη για χρήση ακριβών υλικών στην κατασκευή των διαφόρων τμημάτων της κυψελίδας, τα οποία θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή στη διαβρωτική φύση του ηλεκτρολύτη, αλλά και αντοχή στην υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, η οποία επιδρά αρνητικά στο χρόνο ζωής του. Επίσης, η ανάγκη για παροχή CO<sub>2</sub> στην κάθοδο, συνήθως με ανακυκλοφορία από την έξοδο της ανόδου, ώστε να σχηματίζεται το ανθρακικό ιόν, περιπλέκει τη δομή του κελιού. Οι υψηλές αντιστάσεις λόγω επαφής και η αντίσταση στη κάθοδο περιορίζει την πυκνότητα ισχύος σε περίπου 100–200 mW/cm<sup>2</sup> για συνήθη δυναμικά λειτουργίας.

*Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου (SOFC)*

Σε αυτή την περίπτωση, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα στερεό, μη-πορώδες οξειδίο μετάλλου, συνήθως ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$ ). Η κυψελίδα λειτουργεί σε θερμοκρασίες από  $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ , όπου η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι ικανή ώστε να επιτρέπεται η κίνηση ιόντων οξυγόνου μέσα από αυτόν. Το υλικό της ανόδου είναι συνήθως κάποιο κεραμικό από  $\text{Co-ZrO}_2$  ή  $\text{Ni-ZrO}_2$ , και το αντίστοιχο υλικό της καθόδου είναι συνήθως  $\text{LaMnO}_3$  ντοπαρισμένο με στρόντιο Sr.

Στα πρώτα στάδια ανάπτυξης των SOFC, η περιορισμένη αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών απαιτούσε θερμοκρασίες λειτουργίας κοντά στους  $1000^\circ\text{C}$ , πρόσφατα όμως, η θερμοκρασία λειτουργίας μειώθηκε με χρήση λεπτότερου ηλεκτρολύτη και βελτιωμένης καθόδου σε περίπου  $650\text{-}850^\circ\text{C}$ , ενώ γίνονται προσπάθειες για ανάπτυξη υλικών που θα επιτρέπουν την περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες :

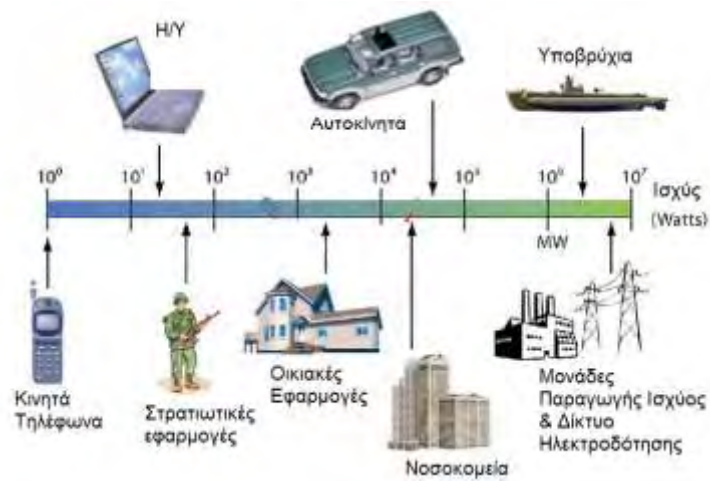


*Πλεονεκτήματα:* Τα SOFC έχουν την μεγαλύτερη περίοδο συνεχούς έρευνας και ανάπτυξης, από την δεκαετία του '50. Η στερεά φύση του ηλεκτρολύτη, επιτρέπει τη διαμόρφωση διαφόρων γεωμετριών, όπως κυλινδρικής, επίπεδης, ή μονολιθικής. Η κεραμική σύνθεση του κελιού εκμηδενίζει πιθανά προβλήματα λόγω διάβρωσης. Η κινητική των κυψελίδων SOFC είναι αρκετά γρήγορη, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας, ενώ το μονοξείδιο του άνθρακα δεν προκαλεί απενεργοποίηση του καταλύτη, αντίθετα μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατευθείαν ως καύσιμο, όπως και στην περίπτωση των MCFC. Οι κυψελίδες SOFC επίπεδης γεωμετρίας έχει αποδειχθεί ότι επιτυγχάνουν πυκνότητες ισχύος παραπλήσιες των PEFC. Όπως και στην περίπτωση των MCFC, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας επιτρέπει τη χρήση της απορριπτόμενης θερμότητας για συμπαραγωγή, ανεβαζοντας την απόδοση ενός συστήματος SOFC από 40% σε πάνω από 50% για υβριδικά συστήματα, ενώ υπάρχει η δυνατότητα επίτευξης αποδόσεων ακόμα και άνω του 60%.

*Μειονεκτήματα:* Η υψηλή θερμοκρασία, ενώ επιτρέπει την επίτευξη υψηλών αποδόσεων προκαλεί προβλήματα μείωσης της μηχανικής αντοχής της κυψελίδας. Είναι δυνατό να παρουσιαστούν ασυνέχειες μεταξύ των υλικών λόγω διαφορετικής θερμικής διαστολής, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η στεγανοποίηση σε διατάξεις επίπεδης γεωμετρίας. Επίσης, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας, υπάρχουν αρκετοί περιορισμοί στην επιλογή των υλικών και γίνεται δυσκολότερη η διαδικασία παρασκευής του κελιού. Όλα τα παραπάνω προκαλούν την μείωση της πυκνότητας ισχύος της συστοιχίας (η οποία όμως παραμένει σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των PAFC και MCFC), και μείωση του χρόνου ζωής του της κυψελίδας (που επίσης παραμένει μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των MCFC και των PEFC).

### **Εφαρμογές**

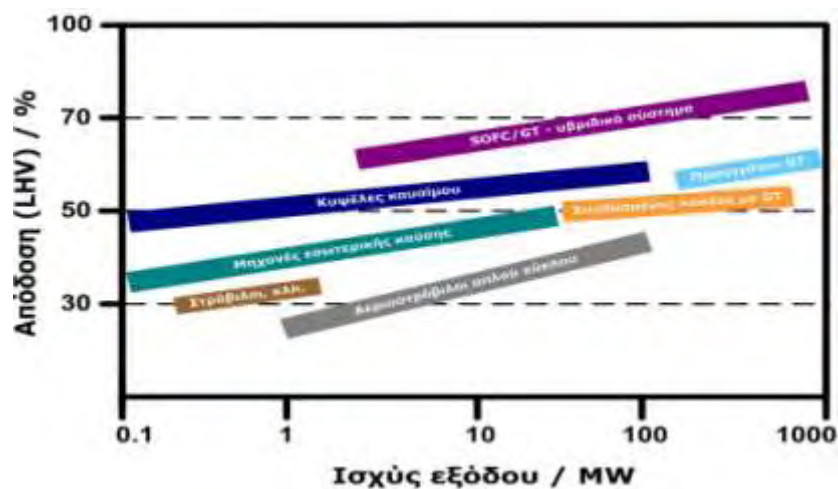
Το μεγάλο ενδιαφέρον που έχει προσελκύσει η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου οφείλεται, μεταξύ άλλων, στο εύρος των εφαρμογών όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 2.3, η παραγόμενη ισχύς που μπορούν να αποδώσουν οι κυψελίδες καυσίμου κυμαίνεται από λίγα mW έως αρκετά MW, με το είδος της κυψελίδας που χρησιμοποιείται να διαφέρει ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής. Η μεγάλη ευελιξία που εμφανίζουν οι κυψελίδες καυσίμου ως προς τη δυνατότητα εφαρμογών, σε συνδυασμό με άλλα πλεονεκτήματα που διαθέτουν, όπως αυτά που φαίνονται στο Σχήμα 2.4, αλλά και των υψηλών αποδόσεων που μπορούν να επιτύχουν συγκριτικά με τις συμβατικές τεχνολογίες (Σχήμα 2.5), κάνουν ιδιαίτερα ελκυστική τη χρήση αυτής της τεχνολογίας. Ωστόσο, η ευρεία εμπορική χρήση της τεχνολογίας αυτής δεν μπορεί να επιτευχθεί πριν λυθούν πρακτικά προβλήματα, όπως αύξηση του κύκλου ζωής της λειτουργίας τους, αύξηση της αξιοπιστίας τους και φυσικά σημαντική μείωση του κόστους.



Σχήμα 2.3 : Εύρος εφαρμογών των κυψελίδων καυσίμου



Σχήμα 2.4: Πλεονεκτήματα κυψελίδων καυσίμου



Σχήμα 2.5: Σύγκριση απόδοσης κυψελών καυσίμου με συμβατικές τεχνολογίες

## Θερμοδυναμική των κυψελίδων καυσίμου DAFC και κινητική των αντιδράσεων

Είναι γνωστό ότι η θερμική απόδοση  $\eta_{th}$  μιας θερμικής μηχανής ισούται με:

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad (2.16)$$

όπου με  $Q_{in}$  παριστάνεται η ολική θερμότητα που παρέχεται από την καύση και με  $W_{net}$  το καθαρό έργο που παράγεται. Η μέγιστη απόδοση μιας θερμικής μηχανής καθορίζεται από το θεωρητικό, αντιστρεπτό κύκλο του Carnot και υπακούει υποχρεωτικά στον περιορισμό του. Σύμφωνα με αυτόν τον περιορισμό, για μία μηχανή που λειτουργεί μεταξύ δύο πηγών θερμότητας, σε θερμοκρασίες  $T_H$  και  $T_L$  αντίστοιχα ( $T_H > T_L$ ), η μέγιστη θεωρητική απόδοση, εξαρτάται από το λόγο της χαμηλής προς την υψηλή θερμοκρασία. Η χαμηλή αντιστοιχεί συνήθως, στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, οπότε η απόδοση καθορίζεται από την υψηλότερη θερμοκρασία του κύκλου.

$$\eta_{th,Carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.17)$$

Στην πραγματικότητα, όλες οι μη-αντιστρεπτές θερμικές μηχανές που λειτουργούν μεταξύ των ίδιων θερμοκρασιών  $T_L$  και  $T_H$  έχουν μικρότερες αποδόσεις από την θεωρητική, εξαιτίας των απωλειών λόγω αναντιστρεπτοτήτων που αναπτύσσονται κατά τη διεργασία της καύσης.

Σε αντίθεση με τις θερμικές μηχανές, οι κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν σχεδόν ισοθερμοκρασιακά, εφόσον οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε σταθερή θερμοκρασία. Έτσι, το μεγαλύτερο ποσοστό της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε ηλεκτρική και μόνο ένα μικρό ποσοστό μετατρέπεται σε θερμότητα. Συνεπώς, η καθαρή ηλεκτρική απόδοση της κυψελίδας εξαρτάται από το καύσιμο που χρησιμοποιείται και την έκταση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, ενώ οι θερμικές απώλειες είναι σημαντικά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες στην περίπτωση των θερμικών μηχανών, με αποτέλεσμα η θεωρητική απόδοση των κυψελίδων να είναι αρκετά υψηλή. Το μέγιστο έργο που θεωρητικά μπορεί να παραχθεί,  $W_{max,cell}$ ,

ισούται με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs,  $\Delta G$ , κατά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις:

$$W_{max, cell} = - \Delta G \quad (2.18)$$

και η θερμική απόδοση της κυψελίδας ισούται με το λόγο του έργου προς τη μεταβολή της ενθαλπίας των αντιδράσεων:

$$n_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.19)$$

Κατά τη λειτουργία μιας πραγματικής κυψελίδας καυσίμου η απόδοσή είναι

$$n_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \times \frac{\Delta E}{\Delta E_0} \times n_f \times n_{aux} \quad (2.20)$$

όπου  $\Delta E/\Delta E_0$  είναι η ηλεκτρική απόδοση της κυψελίδας,  $n_f$  είναι το ποσοστό αξιοποίησης του καυσίμου και  $n_{aux}$  η απόδοση των βοηθητικών υποσυστημάτων (αντλία τροφοδοσίας, σύστημα ψύξης κτλ.). Έτσι, η πραγματική απόδοση μιας κυψελίδας δίνεται από τη σχέση:

$$n = n_{ideal} \times n_{\text{electrical efficiency}} \times n_f \times n_{aux} \quad (2.21)$$

Το ποσοστό αξιοποίησης του καυσίμου λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι στην κυψελίδα τροφοδοτείται περίσσεια καυσίμου ως προς τη στοιχειομετρική ποσότητα που απαιτείται για την επίτευξη του ρεύματος λειτουργίας. Επομένως, δεν αντιδρά όλη η ποσότητα του καυσίμου που εισέρχεται στην κυψελίδα. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε, στις κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης, ποσότητα του καυσίμου διαπερνά τον ηλεκτρολύτη προς την πλευρά της καθόδου, με αποτέλεσμα πάλι ένα μέρος μόνο της ποσότητας του καυσίμου να συμμετέχει στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Στο Σχήμα 2.6 γίνεται σύγκριση της θερμικής απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου με την αντίστοιχη μιας θερμικής μηχανής. Είναι εμφανές ότι η απόδοση μιας θερμικής μηχανής αυξάνεται, καθώς η θερμοκρασία μεγαλώνει, εφόσον αυξάνεται η μέγιστη θερμική απόδοση από τον κύκλο του Carnot. Η αύξηση αυτή



είναι ιδιαίτερα έντονη μέχρι τους 1000°C. Αντίθετα, η απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου παρουσιάζει μια σχετική μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία αποδίδεται στη μείωση της ενέργειας Gibbs και συνεπάγεται την αντίστοιχη μείωση του μέγιστου παραγόμενου ηλεκτρικού έργου.

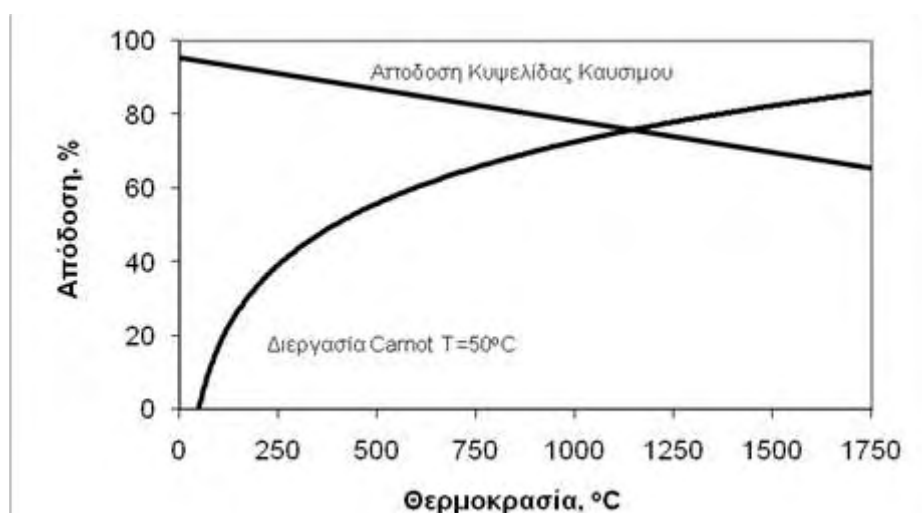
Το ηλεκτρικό έργο που παράγεται οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων λόγω της διαφοράς δυναμικού  $E$  που αναπτύσσεται στα ηλεκτρόδια, συμβολίζεται με  $W_{cell}$  και εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$W_{cell} = n_e F E \quad (2.22)$$

όπου με  $n_e$  παριστάνεται ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά mole καυσίμου και με  $F$  η σταθερά του Faraday (96484.6 Cb/mol). Προκύπτει ότι η θερμική απόδοση των κυψελίδων καυσίμου θα είναι:

$$\eta_{th,cell} = \frac{n_e F E}{HHV} \quad (2.23)$$

όπου το  $Q_{in}$  έχει αντικατασταθεί από την μέγιστη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, HHV (High Heating Value).



Σχήμα 2.6: Σύγκριση απόδοσης κυψελίδας καυσίμου και θερμικής μηχανής (Carnot)

Η μέγιστη θερμική απόδοση για ένα ηλεκτροχημικό κελί σχετίζεται επίσης με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος,  $E^o$ , στην κατάσταση ισορροπίας, όπου δεν παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα από το κελί:

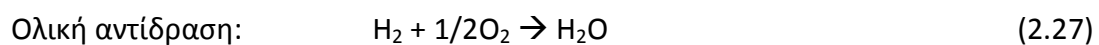
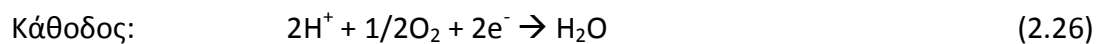
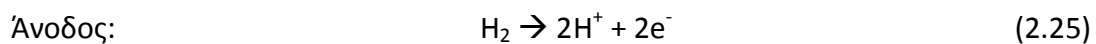
$$\eta_{th,max} = \frac{n_e FE^o}{HHV} \quad (2.24)$$

### Ηλεκτροχημική Κινητική

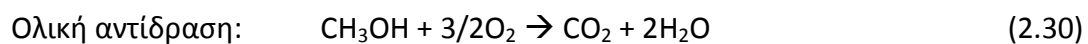
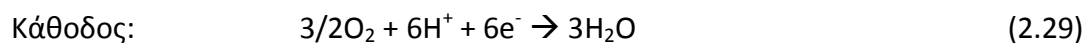
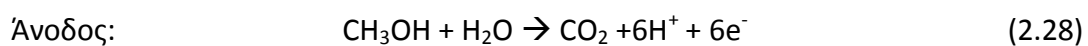
Η ηλεκτροχημική κινητική θεωρία είναι δυνατόν να καθορίσει το μηχανισμό και την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου ενός στοιχείου καυσίμου.

Η ηλεκτροχημική αντίδραση που πραγματοποιείται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη εξαρτάται τόσο από το είδος του ηλεκτρολύτη, όσο και από το καύσιμο με το οποίο τροφοδοτείται το κελί. Έτσι οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια, όταν ως καύσιμο χρησιμοποιείται υδρογόνο, μεθανόλη και αιθανόλη και ως οξειδωτικό οξυγόνο, είναι οι ακόλουθες:

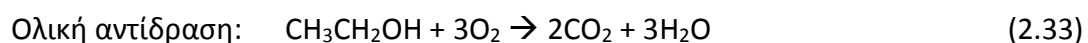
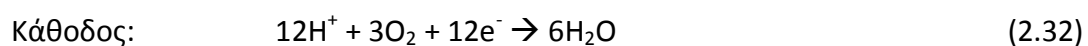
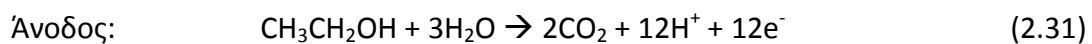
#### Υδρογόνο



#### Μεθανόλη



#### Αιθανόλη



Για τις παραπάνω περιπτώσεις, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, και το δυναμικό ισορροπίας σε θερμοκρασία 25°C και πίεση μιας ατμόσφαιρας είναι αντίστοιχα:

### Υδρογόνο

$$\Delta G_{\text{H}_2} = 237 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{και} \quad \Delta V = 1.23\text{V} \quad (2.34)$$

### Μεθανόλη

$$\Delta G_{\text{CH}_3\text{OH}} = -702,7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{και} \quad \Delta V = 1,213\text{V} \quad (2.35)$$

### Αιθανόλη

$$\Delta G_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = -1326.7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{και} \quad \Delta V = 1.14587\text{V} \quad (2.36)$$

Η θερμική απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου που λειτουργεί ιδανικά και αντιστρεπτά, δίνεται από τη σχέση:

$$n_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G_{\text{fuel}}}{\Delta H_{\text{form}}} \quad (2.37)$$

επομένως, για κάθε ένα από τα παραπάνω καύσιμα, θα είναι:

### Υδρογόνο:

$$\Delta H_{\text{form H}_2} = \Delta H_{\text{prod}} - \Delta H_{\text{react}} = 286 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2.38)$$

$$n_{\text{ideal}} = \frac{237}{286} = 0.82867 \quad (2.39)$$

### Μεθανόλη:

$$\Delta H_{\text{form CH}_3\text{OH}} = \Delta H_{\text{prod}} - \Delta H_{\text{react}} = -726.7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2.40)$$

$$n_{\text{ideal}} = \frac{-702.7}{-726.7} = 0.967 \quad (2.41)$$

### Αιθανόλη:

$$\Delta H_{\text{form CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} = \Delta H_{\text{prod}} - \Delta H_{\text{react}} = -1367.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2.42)$$

$$n_{\text{ideal}} = \frac{-1326.7}{-1367.9} = 0.96988 \quad (2.43)$$

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

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

$$\eta = E - E_0 \quad (2.44)$$

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

Αν θεωρηθεί η γενική συνολική αντίδραση:



τότε η εξίσωση του Nernst, δίνεται από την σχέση :

$$E = E^0 - \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \quad (2.46)$$

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

Η πυκνότητα ρεύματος  $I$  που διαρρέει το ηλεκτρόδιο μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της υπέρτασης, μέσω της εξίσωσης Butler – Volmer, που αποτελεί άλλη

μια θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.47)$$

όπου  $I_0$  είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα,  $\eta$  η υπέρταση,  $F$  η σταθερά του Faraday,  $R$  και  $T$ , η παγκόσμια σταθερά αερίων και η απόλυτη θερμοκρασία αντίστοιχα.

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής αποτελεί μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας καταλύτη-ηλεκτρολύτη-αντιδρώντος, για μια ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση. Εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτροδίου, την κάλυψη του από τα ροφημένα είδη, τη θερμοκρασία λειτουργίας και τη σύσταση της αέριας φάσης που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο και τέλος, από την αντίδραση που λαμβάνει χώρα. Μεγάλη τιμή του  $I_0$  σημαίνει μικρή αντίσταση στην μεταφορά φορτίου. Η τιμή του μπορεί να κυμαίνεται από πολύ μικρές έως πολύ μεγάλες τιμές. Για παράδειγμα, η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής για την παραγωγή υδρογόνου σε μια μεταλλική επιφάνεια, κυμαίνεται από  $10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ , για έναν καλό ηλεκτροκαταλύτη όπως ο λευκόχρυσος, έως  $10^{-13} \text{ A cm}^{-2}$  για ένα ηλεκτρόδιο που περιέχει μόλυβδο.

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

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

$$I = I_0 n F \eta / RT \quad (2.48)$$

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

$$\eta = a + b \log i \quad (2.49)$$

για καθοδικές υπερτάσεις:

$$a = 2,303RT \log i_0 / \alpha nF \quad \text{και} \quad b = -2,303RT / \alpha nF \quad (2.50)$$

για ανοδικές υπερτάσεις:

$$a = -2,303RT \log i_0 / (1-\alpha)nF \quad \text{και} \quad b = 2,303RT / (1-\alpha)nF \quad (2.51)$$

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

### Το Φαινόμενο της Υπέρτασης

Όπως αναφέρθηκε, η απόκλιση του πραγματικού δυναμικού από το μέγιστο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ορίζεται ως υπέρταση. Η απόκλιση αυτή οφείλεται σε αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται κατά την μεταφορά φορτίου, κατά τη μεταφορά μάζας προς τα ηλεκτρόδια, αλλά και σε ηλεκτρικές αντιστάσεις ωμικής φύσης. Οι αναντιστρεπτότητες αυτές εκφράζονται ποσοτικά από την υπέρταση. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η υπέρταση μπορεί να θεωρηθεί σαν το άθροισμα των ακόλουθων επί μέρους όρων:

- α) της υπέρτασης ενεργοποίησης,  $\eta_{act}$ , που οφείλεται σε αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια
- β) της υπέρτασης συγκέντρωσης,  $\eta_{conc}$ , που οφείλεται σε αντιστάσεις μεταφοράς μάζας προς την περιοχή που πραγματοποιείται η ανταλλαγή φορτίου και
- γ) της ωμικής υπέρτασης,  $\eta_{ohm}$ , που οφείλεται στην ηλεκτρονιακή αντίσταση των ηλεκτροδίων, στις αντιστάσεις επαφών, και στην ιοντική αντίσταση του

ηλεκτρολύτη. Η ωμική υπέρταση ισούται με το γινόμενο της έντασης  $I$  του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα επι την συνολική ωμική αντίσταση  $R_T$  της κυψελίδας.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η υπέρταση δίνεται από τη σχέση:

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{conc.} + \eta_{Ohm} \quad (2.52)$$

Στις κυψελίδες καυσίμου ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής διεργασίας που πραγματοποιείται σχετίζεται άμεσα με την εμφάνιση της υπέρτασης, η οποία καθορίζει την απόδοση λειτουργίας τους.

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της κυψελίδας αποδίδονται, συνήθως, μέσω διαγραμμάτων «έντασης ρεύματος – δυναμικού». Σύμφωνα με θεωρητικές αναλύσεις, διαπιστώθηκε ότι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (θεωρητική ΗΕΔ) μιας κυψελίδας, χαμηλής κυρίως θερμοκρασίας, είναι αρκετά υψηλότερο από την αντίστοιχη πειραματική τιμή, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μια έντονη πτώση του δυναμικού. Η τάση, λοιπόν, ελαττώνεται, συνεχώς, από μια μέγιστη τιμή, που αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό του κελιού, ενώ το ρεύμα που διαρρέει το κελί αυξάνεται. Η μείωση αυτή οφείλεται στους τρεις παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω, καθένας από τους οποίους υπερισχύει των άλλων σε διαφορετικές περιοχές τιμών του ρεύματος.

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

$$n_{act} = A \ln \frac{I}{I_0} \quad (2.53)$$

όπου  $A$  είναι μια σταθερά που εξαρτάται από τα ηλεκτρόδια και τις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας. Η παραπάνω σχέση ισχύει όταν  $I > I_0$ .

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

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

$$V = IR \quad (2.54)$$

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

$$n_{\text{Ohm}} = Ir \quad (2.55)$$

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

Μεταβαίνοντας σε πολύ μεγάλα ρεύματα, ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι ιδιαίτερα γρήγορος, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόδια να μην τροφοδοτούνται



επαρκώς με αντιδρώντα. Παρατηρείται, λοιπόν εμφάνιση φαινομένων αντίστασης στη μεταφορά μάζας που επηρεάζουν την απόδοση της κυψελίδας.

Αναλυτικότερα, κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψελίδας, είναι προφανές ότι η συγκέντρωση τόσο του οξυγόνου όσο και του υδρογόνου μειώνεται. Η πτώση αυτή, που εξαρτάται από την ποσότητα ρεύματος που παράγεται, αλλά και από φυσικούς παράγοντες που συνδέονται με την κυκλοφορία του αέρα και του καυσίμου μέσω της κυψελίδας, έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της μερικής πίεσης του οξυγόνου και του υδρογόνου. Η μείωση της μερικής πίεσης των αερίων αντανακλάται στο δυναμικό της κυψελίδας, το οποίο εμφανίζει σημαντική πτώση, η οποία καλείται υπέρταση συγκέντρωσης. Μία υπολογιστική προσέγγιση αυτής της υπέρτασης μπορεί να γίνει με τη βοήθεια της εξίσωσης του Nernst, η οποία σχετίζεται με τις μερικές πιέσεις αντιδρώντων και προϊόντων (βλέπε Εξ. 2.46).

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

$$P_2 = P_1(1 - I/I_i) \quad (2.56)$$

οπότε, η εξίσωση του Nerst παίρνει τη μορφή:

$$n_{\text{conc}} = -B \ln(1 - I/I_i) \quad (2.57)$$

όπου  $B$  είναι μια σταθερά, η οποία εξαρτάται από τα αντιδρώντα και τις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας.

Με τη βοήθεια της παραπάνω σχέσης υπολογίζεται η πτώση δυναμικού που οφείλεται στα φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας. Ωστόσο, η θεωρητική αυτή προσέγγιση εμφανίζει πολλές αδυναμίες, ειδικά στην περίπτωση που τα ρεύματα τροφοδοσίας της κυψελίδας δεν αποτελούνται από καθαρό οξυγόνο και υδρογόνο, αλλά χρησιμοποιείται αέρας και κάποιο άλλο καύσιμο. Μια αρκετά καλή

εμπειρική σχέση που εφαρμόζεται, παρέχοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι η παρακάτω:

$$\eta_{\text{conc}} = m \exp(nI) \quad (2.58)$$

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

Στο Σχήμα 2.7 παρατίθεται ένα τυπικό διάγραμμα ρεύματος/δυναμικού, όπου απεικονίζεται η επίδραση της υπέρτασης (ενεργοποίησης, ωμικής και συγκέντρωσης), στο δυναμικό της κυψελίδας.

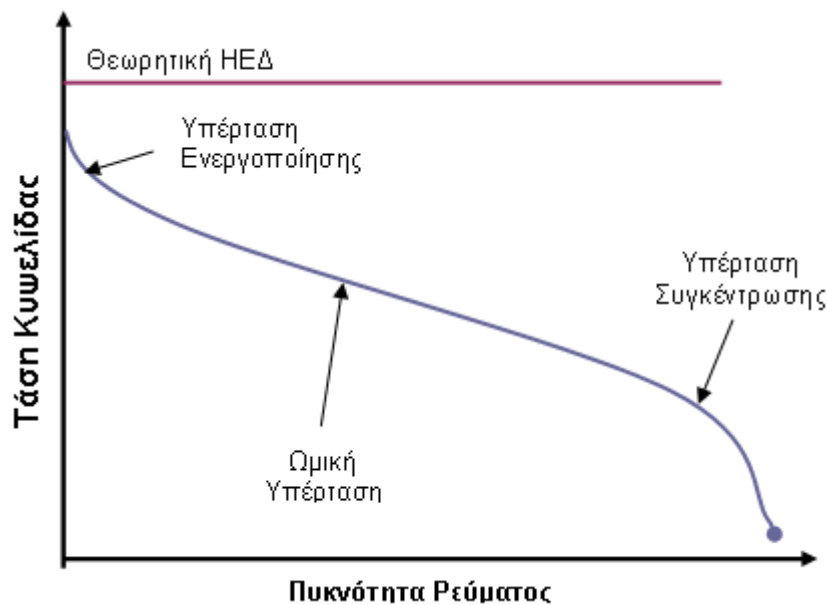
Θα πρέπει, ωστόσο να αναφερθεί και η περίπτωση της μεταφοράς μάζας του καυσίμου μέσω του ηλεκτρολύτη (*fuel crossover*), καθώς και της εμφάνισης εσωτερικών ρευμάτων, φαινόμενα που συνδέονται άμεσα μεταξύ τους και έχουν αντίκτυπο στην πτώση του δυναμικού της κυψελίδας και συνεπώς στην απόδοσή της. Αναλυτικότερα, κατά την τροφοδοσία της κυψελίδας με καύσιμο, είναι πιθανή η διέλευση του, από την άνοδο, μέσω του ηλεκτρολύτη, προς την κάθοδο. Επιπλέον, είναι δυνατή η μεταφορά μικρής ποσότητας ηλεκτρονίων κατά μήκος του ηλεκτρολύτη, αν και επιλέγεται μεταξύ των ιδιοτήτων του, υψηλή ιοντική και αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Τα δύο αυτά φαινόμενα εμφανίζονται ουσιαστικά ισοδύναμα, εφόσον η διέλευση ενός μορίου υδρογόνου, για παράδειγμα, από την άνοδο στην κάθοδο, ισοδυναμεί με τη ροή δύο ηλεκτρονίων, εσωτερικά, μέσω της μεμβράνης, τα οποία διαφορετικά θα είχαν παραχθεί στην άνοδο με την διάσπαση του υδρογόνου.

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

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

$$n_n = A \ln \frac{I + I_n}{I_o} \quad (2.59)$$

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



**Σχήμα 2.7:** Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου και τα είδη των υπερτάσεων που αναπτύσσονται

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

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης, δεν έχουν αναπτυχθεί επαρκώς για πρακτικές εφαρμογές, εξαιτίας της αργής κινητικής της οξείδωσης των αλκοολών με τους συνήθεις ηλεκτροκαταλύτες και εξαιτίας των περιορισμών και εμποδίων που θέτουν οι ιδιότητες των ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούνται σήμερα. Στα επόμενα κεφάλαια, παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τους ηλεκτροκαταλύτες που έχουν μελετηθεί και τις αντίστοιχες αποδόσεις για την οξείδωση κυρίως της αιθανόλης, όπως επίσης και σχετικά με τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες, τις ιδιότητες τους και πώς αυτές επηρεάζουν την λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου.

## **Βιβλιογραφία**

1. Supramaniam Srinivasan, Fuel Cells, form fundamental to applications, Springer Science+Business Media, LLC, 2006.
2. EG&G Technical Services, Inc., Fuel cell handbook, 7th edition., 2004.
3. X. Yuan and H. Wang, PEM Fuel Cell Fundamentals, in , JiuJun Zhang (ed.), PEM Fuel Cell Electrocatalysts and catalyst layers, Springer.
4. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd ed., Wiley, 2003.

# Ηλεκτρο-οξείδωση της αιθανόλης σε κυψελίδες καυσίμου DE-PEMFC.

### Εισαγωγή

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, όπου έγινε αναφορά στις θεωρητικές αποδόσεις των κυψελίδων καυσίμου, αναφέρθηκε ότι θεωρητικά, με την άμεση τροφοδοσία κάποιας αλκοόλης είναι δυνατόν να επιτευχθούν υψηλότερες αποδόσεις σε σύγκριση με την αντίστοιχη απόδοση του υδρογόνου. Στην πράξη, παρατηρείται ότι οι αποδόσεις είναι σημαντικά χαμηλότερες, τόσο σε επίπεδο αποδιδόμενης ισχύος, όσο και σε επίπεδο αξιοποίησης του καυσίμου. Μια από τις κυριότερες αιτίες για την χαμηλή απόδοση των κυψελίδων καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης, σχετίζεται με την ικανότητα των ηλεκτροκαταλυτών να οδηγήσουν σε πλήρη οξείδωση της αλκοόλης στις τυπικές συνθήκες λειτουργίας μιας κυψελίδας.

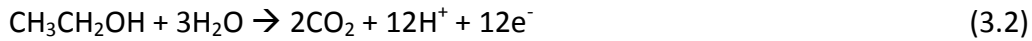
Ένας επιπλέον ανασταλτικός παράγοντας για την ανάπτυξη της τεχνολογίας, ώστε να είναι δυνατή η πρακτική εφαρμογή της, είναι η χρήση υψηλού φορτίου καταλύτη ώστε να επιτυγχάνονται ικανοποιητικές αποδόσεις, γεγονός που αυξάνει σημαντικά το κόστος. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια ανασκόπηση των εργασιών που έχουν δημοσιευτεί στη βιβλιογραφία, σχετικά με τις προσπάθειες ανάπτυξης περισσότερο ενεργών καταλυτών για την οξείδωση της αιθανόλης, όπως επίσης και σχετικά με τις τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για την παρασκευή ηλεκτροκαταλυτών και ηλεκτροδίων με επιθυμητές δομές και χαμηλό καταλυτικό φορτίο.

### Ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης

Σε μια κυψελίδα καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, η συνολική αντίδραση που πραγματοποιείται στα δύο ηλεκτρόδια είναι η εξής:



Ωστόσο, το οξυγόνο δεν έρχεται σε άμεση επαφή με την αιθανόλη, αλλά η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο ημιαντιδράσεις πάνω στα ηλεκτρόδια. Στο μεν ηλεκτρόδιο της ανόδου η αιθανόλη οξειδώνεται σύμφωνα με την ημιαντίδραση:

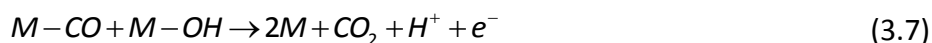
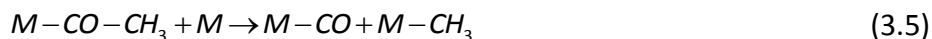
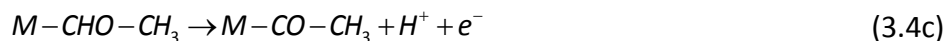
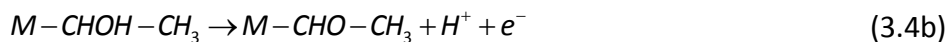
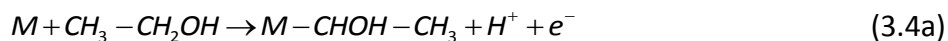


στο δε καθοδικό ηλεκτρόδιο το οξυγόνο ανάγεται σύμφωνα με την ημιαντίδραση:

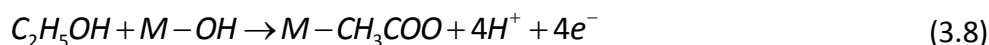


Η διαδικασία της πλήρους οξείδωσης της αιθανόλης προς διοξείδιο του άνθρακα δεν πραγματοποιείται με ευθύ τρόπο, αλλά σε μια σειρά από ενδιάμεσα στάδια. Καθώς το μόριο της αιθανόλης προσροφάται πάνω στα καταλυτικά σωματίδια, διασπάται σε ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία βρίσκονται ροφημένα επίσης πάνω στα σωματίδια του καταλύτη. Για τη μεγιστοποίηση της ενέργειας που είναι δυνατόν να ληφθεί από ένα μόριο αιθανόλης, δηλαδή τη πραγματοποίηση της πλήρους οξείδωσής της και τη λήψη του μεγαλύτερου δυνατού πλήθους ηλεκτρονίων (12 στην περίπτωση της αιθανόλης), απαιτείται ένα επιπλέον άτομο οξυγόνου, αφού το μόριο της αιθανόλης περιέχει μόνο ένα. Το επιπλέον άτομο οξυγόνου το παρέχει το νερό που θα πρέπει επίσης να έχει προσροφηθεί πάνω στα καταλυτικά ενεργά κέντρα ώστε να διασπαστεί προς ρίζες  $-\text{OH}$ . Επομένως ο καταλύτης που θα χρησιμοποιηθεί για την οξείδωση της αιθανόλης θα πρέπει είναι αρκετά ενεργός τόσο για την διαστατική χημειορόφηση της αιθανόλης, όσο και για αυτήν του νερού [1].

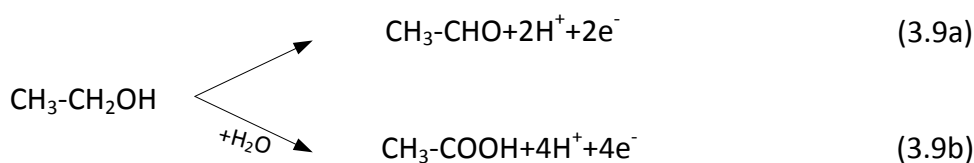
Ο πλέον συνηθισμένος ηλεκτρολύτης στις κυψελίδες PEM είναι κάποια μεμβράνη περφθωροσουλφονικού οξέος, επομένως, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε όξινο περιβάλλον. Μια σειρά από ηλεκτροχημικές και φασματοσκοπικές μελέτες [2-7] που έχουν πραγματοποιηθεί στην προσπάθεια κατανόησης του ακριβούς μηχανισμού της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης, οδήγησε στην διατύπωση ενός προτεινόμενου μηχανισμού [8] σχετικά με τα διάφορα στάδια που ακολουθεί η αντίδραση:



όπου M είναι κάποιο ενεργό καταλυτικό κέντρο. Παράλληλα, η αιθανόλη μπορεί επίσης να αντιδράσει με κάποια προσροφημένη υδροξυλική ρίζα προς σχηματισμό οξικής ρίζας, μια πορεία που περιλαμβάνει την ανταλλαγή 4 ηλεκτρονίων:

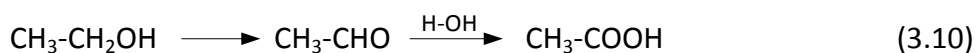


Ένας αποτελεσματικός καταλύτης θα πρέπει να είναι σε θέση να προάγει τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης της αιθανόλης (3.4a-3.4c), τη διάσπαση του δεσμού C-C (3.2) και την οξείδωση του  $CO_{ads}$  (3.7) ώστε να είναι δυνατή η πλήρη οξείδωση της αιθανόλης προς  $CO_2$ . Επιπλέον, πρέπει να είναι ικανός, όπως αναφέρθηκε, για την ενεργοποίηση (activation) του νερού (3.6), και μάλιστα σε χαμηλά δυναμικά, ώστε να είναι δυνατή η περαιτέρω οξείδωση των  $CO_{ads}$  (3.7) χωρίς επιπτώσεις στο συνολικό δυναμικό της κυψελίδας. Ο πιο γνωστός και ενεργός καταλύτης για την οξείδωση οξυγονομένων υδρογονανθράκων σε όξινο περιβάλλον, ο οποίος να διαθέτει τα περισσότερα από τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι ο λευκόχρυσος [9]. Ωστόσο, η ικανότητά του για την διάσπαση του δεσμού άνθρακα – άνθρακα είναι περιορισμένη, με αποτέλεσμα η αντίδραση να μην οδηγείται στην πλήρη οξείδωση, αλλά να παράγονται ενδιάμεσες ενώσεις με δύο άτομα άνθρακα με υψηλή απόδοση (yield) [7, 10]. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί με φασματοσκοπία υπερύθρων ότι τα καταλυτικά σωματίδια του καθαρού λευκοχρύσου δηλητηριάζονται ταχύτατα από ισχυρά προσροφημένα ενδιάμεσα προϊόντα της διαστατικής χημειορόφησης της αιθανόλης, όπως για παράδειγμα CO [11-14], ενώ άλλα ενδιάμεσα προσροφημένα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν με αυτόν τον τρόπο είναι η ακεταλδεΐδη και το οξικό οξύ [12-14] που σχηματίζονται ως εξής:



Πιο λεπτομερείς μελέτες με ανάλυση των προϊόντων της ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης σε καταλύτη λευκοχρύσου επέτρεψαν την καλύτερη κατανόηση

του μηχανισμού της αντίδρασης, ο οποίος περιλαμβάνει αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται είτε παράλληλα (ταυτόχρονη διεξαγωγή των αντιδράσεων 3.9a και 3.9b), είτε σε σειρά:



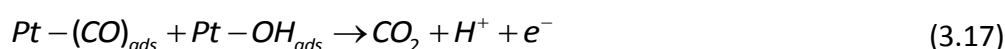
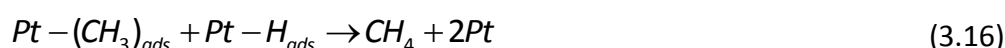
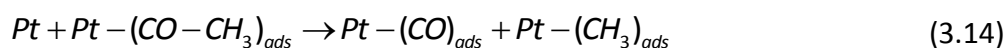
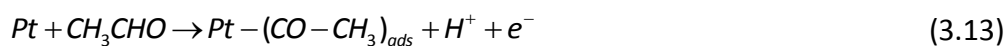
Η αντίδραση (3.9a) πραγματοποιείται κυρίως σε υψηλό δυναμικό ηλεκτροδίου ( $E > 0.8\text{V vs RHE}$ ), όπου τα μόρια του νερού ενεργοποιούνται προς το σχηματισμό  $(\text{OH})_{\text{ads}}$  στην επιφάνεια του καταλύτη. Η αντίδραση (3.9b) λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερα δυναμικά ( $E < 0.6\text{V vs RHE}$ ) [13]. Στα ενδιάμεσα δυναμικά, ( $0,6\text{V vs RHE} < E < 0.8\text{V vs RHE}$ ), πραγματοποιείται η διαστατική προσρόφηση του νερού πάνω στον καταλύτη:



έτσι ώστε να είναι δυνατή η περαιτέρω οξείδωση της ακεταλδεΐδης προς οξικό οξύ (αντίδραση 3.10):



Η πλήρης οξείδωση προς  $\text{CO}_2$  δεν είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί σε καταλύτη λευκοχρύσου. Παρόλα αυτά, τόσο  $\text{CO}$  όσο και  $\text{CO}_2$  παρατηρήθηκαν ως προϊόντα της αντίδρασης, είτε με φασματοσκοπία υπερύθρων [11] είτε με DEMS [12], είτε με αέρια χρωματογραφία [13], μαζί με κάποια ίχνη μεθανίου σε χαμηλά δυναμικά ( $E < 0.4\text{V vs RHE}$ ) [12]. Η ύπαρξη αυτών των προϊόντων μπορεί να εξηγηθεί σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:





Τόσο η παρουσία των δηλητηρίων όσο και των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης, προκαλούν μείωση της διάρκειας ζωής του καταλύτη και μειωμένη απόδοση του καυσίμου σε όρους ωφέλιμου παραγόμενου έργου (ηλεκτρόνια). Είναι επομένως απαραίτητο να αναπτυχθούν ηλεκτροκαταλύτες που θα διευκολύνουν της διάσπαση του δεσμού C–C σε χαμηλή θερμοκρασία και θα οξειδώνουν το CO σε χαμηλό δυναμικό, δηλαδή να είναι ικανοί να οδηγήσουν σε μείωση της υπέρτασης της οξείδωσης (υπέρταση ενεργοποίησης).

Λαμβάνοντας υπόψη την πολυπλοκότητα του μηχανισμού οξείδωσης της αιθανόλης, φαίνεται πως η πλήρης οξείδωση δεν είναι δυνατή χωρίς την χρήση πολυμεταλλικών καταλυτών που θα αποτελούνται από διάφορα μέταλλα με τις απαιτούμενες ιδιότητες για τη σύνθεση ενός καταλύτη που θα συνδυάζει όλα τα επιθυμητά χαρακτηριστικά [15]. Εφόσον ο λευκόχρυσος διαθέτει πολλά από τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, οι κύριες προσπάθειες που γίνονται αφορούν στην ενίσχυση των ιδιοτήτων του λευκόχρυσου με ένα ή περισσότερα μέταλλα [16]. Η επιλογή των κατάλληλων μετάλλων ως προσθέτων ήταν, μέχρι πρόσφατα, έως ένα σημείο εμπειρική, ωστόσο οι Wasmus και Kuver [17] πρότειναν την κατάστροψη μιας στρατηγικής που βασίζεται στο καλά δομημένο θεωρητικό υπόβαθρο σε συνδυασμό με αποτελέσματα πειραματικών μελετών για την επιλογή των κατάλληλων υλικών. Με βάση τη θεωρητική δουλειά του Nørskov με τους συνεργάτες του [18-20], οι οποίοι μελετούν αντιδράσεις πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες και συσχέτισαν την αντιδραστικότητα (*reactivity*) των μετάλλων μετάβασης με τις επιδράσεις που επιφέρουν κατά την κραμάτωσή τους, είναι δυνατό να γίνει μια θεωρητική προσέγγιση για την επιλογή κατάλληλων διμεταλλικών ή πολυμεταλλικών καταλυτών. Στηριζόμενος σε αυτή την εργασία, ο Demirçi [21], προσπαθεί να περιγράψει την καταλυτική συμπεριφορά πολυμεταλλικών κραμάτων ως προς την οξείδωση της μεθανόλης, της αιθανόλης και του μυρμηκικού οξέως. Σύμφωνα με την ανάλυση αυτή, στην περίπτωση της μεθανόλης ο καλύτερος καταλύτης αποδεικνύεται ότι είναι ο Pt-Ru, συμπέρασμα που συμφωνεί με τα ευρεία σχετικά αποτελέσματα στην βιβλιογραφία. Εξηγείται, λοιπόν, ότι η κραμάτωση του ρουθηνίου με το λευκόχρυσο οδηγεί σε μετατόπιση προς τα κάτω του κέντρου d-band του λευκόχρυσου, και συνεπώς, την

αποδυνάμωση της ισχύος της προσρόφησης CO-ενώσεων οι οποίες οξειδώνονται περαιτέρω ευκολότερα εξαιτίας του Ru που αποτελεί μια καλή πηγή ενώσεων (OH). Αντίστοιχη ανάλυση για την περίπτωση της αιθανόλης καταλήγει στο συμπέρασμα ότι ένας πιθανά ενεργός καταλύτης για την οξείδωσή της είναι ο Pd-Ni, παρά την απουσία πειραματικών αποτελεσμάτων που να στηρίζουν αυτή την εκτίμηση. Μάλιστα, σε αντίθεση με αυτή την εκτίμηση, έχει αναφερθεί ότι το Pd δεν είναι τόσο ενεργό προς τη διάσπαση του δεσμού C-C όσο ο λευκόχρυσος [22]. Ενδέχεται, λοιπόν, σε αυτό τον συνδυασμό Pd και Ni, το κύρια ενεργό μέταλλο να είναι το Ni και ο ρόλος του Pd να περιορίζεται σε αυτόν του ενισχυτικού πρόσθετου μετάλλου. Βέβαια, το παλλάδιο (Pd), μαζί με τον χρυσό (Au) και τον άργυρο (Ag), είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι είναι αρκετά δραστικοί καταλύτες για την οξείδωση της αιθανόλης, σε αλκαλικό όμως περιβάλλον, όπου ο μηχανισμός της αντίδρασης διαφοροποιείται. Σε κάθε περίπτωση όμως, αυτή η ανάλυση δεν παρέχει σαφείς ενδείξεις για την επιλογή κατάλληλων πολυμεταλλικών υλικών για την οξείδωση της αιθανόλης, ούτε εξηγήσεις όσον αφορά στην καταλυτική συμπεριφορά των πειραματικά αποδεδειγμένων αποτελεσματικών υλικών, όπως είναι για παράδειγμα ο καταλύτης Pt-Sn. Αιτία για την αδυναμία θεωρητικής εξήγησης της καταλυτικής συμπεριφοράς αυτών των καταλυτών αποτελεί η έλλειψη κατάλληλων δεδομένων για την περίπτωση του κασσίτερου [21].

Εξαιτίας της αδυναμίας θεωρητικής προσέγγισης στην επιλογή κατάλληλων καταλυτικών υλικών για την περίπτωση της οξείδωσης της αιθανόλης, στην παρούσα φάση, η διερεύνηση τέτοιων νέων ηλεκτροκαταλυτών βασίζεται ακόμα σε μια κατά κάποιο τρόπο εμπειρική προσέγγιση. Έτσι λοιπόν, η πλειονότητα των ερευνητικών προσπαθειών βασίζεται στην ενίσχυση του λευκοχρύσου με κάποιο μέταλλο μετάβασης, στην κατεύθυνση της, τυχαίας έως ένα σημείο, εύρεσης ενός συνδυασμού μετάλλων που θα διαθέτει τις επιθυμητές ιδιότητες. Στη συνέχεια, γίνεται μια ανασκόπηση των πειραματικών εργασιών που έχουν δημοσιευτεί τα τελευταία χρόνια σχετικά με την διερεύνηση νέων πολυμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών για την οξείδωση της αιθανόλης.

Μια πολύ σημαντική δουλειά στη καταγραφή των πειραματικών εργασιών σχετικά με τους πολυμεταλλικούς καταλύτες για κυψελίδες καυσίμου χαμηλής

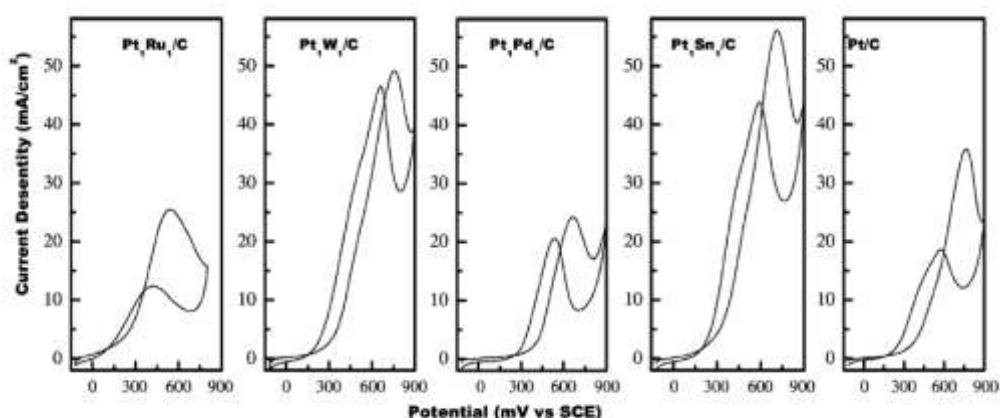
θερμοκρασίας, τους τρόπους παρασκευής και τις ιδιότητές τους, πραγματοποιήθηκε από τον Antolini [23-26]. Ο ίδιος, σε συνεργασία με τους Gonzalez και Colmatti [27-29] έχει συμμετάσχει ενεργά στην ανάπτυξη νέων ηλεκτροκαταλυτών και στην προσπάθεια για σύνδεση των μεθόδων παρασκευής και των δομικών χαρακτηριστικών των καταλυτών με την ενεργότητά τους για την οξείδωση της αιθανόλης, όπως επίσης και στη μελέτη νέων καθοδικών καταλυτών για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης. Ωστόσο, ένας σημαντικός αριθμός εργασιών έχει δημοσιευτεί έκτοτε σχετικά με την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης με ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Σκοπός αυτής της ανασκόπησης είναι η καταγραφή αυτών των πιο πρόσφατων πειραματικών εργασιών στο πεδίο της ανάπτυξης νέων ηλεκτροκαταλυτών για την οξείδωση της αιθανόλης.

### **Ηλεκτροκαταλύτες λευκοχρύσου**

Όπως έχει αναφερθεί, ο λευκόχρυσος αποτελεί έναν ιδιαίτερα ενεργό ηλεκτροκαταλύτη για την οξείδωση οξυγονομένων υδρογονανθράκων, και επομένως και για την οξείδωση της αιθανόλης. Η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης πάνω σε Pt, είτε σε όξινο, είτε σε αλκαλικό περιβάλλον, αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης εδώ και δεκαετίες και ήδη εδώ και αρκετά χρόνια έχει αποδειχθεί ότι η δομή του καταλύτη, και συγκεκριμένα ο κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός του μετάλλου, έχει σημαντική επίδραση τόσο στο δυναμικό έναυσης της οξείδωσης, όσο και στην ισχύ της προσρόφησης πάνω στον καταλύτη των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης, όπως το CO, τα οποία πιθανότατα να οδηγήσουν στην απενεργοποίησή του λόγω δηλητηρίασης [30]. Σε κάθε περίπτωση, όμως, και ανεξάρτητα από τον προσανατολισμό του κρυστάλλου, το δυναμικό έναυσης της οξείδωσης της αιθανόλης πάνω στον καθαρό λευκόχρυσο παραμένει αρκετά υψηλό ( $E > 0.4V$  vs RHE) [30]. Σε όρους πραγματικής λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου, αυτό συνεπάγεται μια πολύ υψηλή τιμή υπέρτασης ενεργοποίησης με συνέπεια την σημαντική μείωση της απόδοσης. Η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου στο λευκόχρυσο και η κραμάτωσή του με αυτόν, οδηγεί σε διαφοροποίηση του προσανατολισμού και σε μεταβολή της πλεγματικής σταθεράς του κρυστάλλου του Pt, με αποτέλεσμα την μεταβολή αφενός του δυναμικού έναυσης της οξείδωσης της

αιθανόλης (Σχήμα 3.1), αλλά και την πιθανότητα ρόφησης του μορίου της αιθανόλης πάνω σε αυτόν [31].

Τα δομικά χαρακτηριστικά των καταλυτών, όπως έχουν προσδιοριστεί με αναλύσεις ακτίνων (XRD), οπτικές αναλύσεις (SEM, TEM) ή άλλες, συσχετιζόμενα με την ενεργότητά τους προς την οξείδωση της αιθανόλης, η οποία προσδιορίζεται είτε με μετρήσεις ημιστοιχείου, είτε με μετρήσεις μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου, έχουν οδηγήσει σε κάποια γενικά συμπεράσματα ως προς τα μέταλλα τα οποία δρουν πιο αποτελεσματικά στην ενίσχυση της καταλυτικής ικανότητας του λευκόχρυσου. Ωστόσο, δεν έχουν προκύψει ακόμα σαφή στοιχεία ως προς τα ιδανικά χαρακτηριστικά της δομής των καταλυτών. Σε κάθε περίπτωση όμως, έχει αποδειχθεί ότι η ικανότητα του λευκόχρυσου για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης ενισχύεται αποτελεσματικότερα με την προσθήκη δύο κυρίως στοιχείων, του ρουθηνίου, Ru, και του κασσίτερου, Sn.



**Σχήμα 3.1:** Καμπύλες κυκλικής βολταμετρίας οξείδωσης αιθανόλης σε διαφορετικούς διμεταλλικούς καταλύτες με βάση τον λευκόχρυσο. [31].

## Πολυμεταλλικοί ηλεκτροκαταλύτες με βάση το λευκόχρυσο

### Ηλεκτροκαταλύτες PtRu

Καθώς η έρευνα σχετικά με την απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης στις κυψελίδες καυσίμου εστιάστηκε αρχικά στην περίπτωση της μεθανόλης, οι πλέον αποτελεσματικοί και ενεργοί καταλύτες για την οξείδωση της μεθανόλης βρέθηκαν ότι είναι οι διμεταλλικοί καταλύτες λευκοχρύσου και ρουθηνίου, Pt-Ru. Έχει προταθεί ότι με την προσθήκη του ρουθηνίου ο ηλεκτροκαταλύτης αποκτά έναν πολύπλευρο ρόλο στην αντίδραση ηλεκτροοξείδωσης της αλκοόλης. Αφενός,

θεωρείται ότι ο δυαδικός καταλύτης συμμετέχει με το ονομαζόμενο διλειειτουργικό μηχανισμό (*bifunctional mechanism*) [32-33], κατά τον οποίο, τα κέντρα του λευκόχρυσου επιτρέπουν τη διαστατική χημειορόφηση των μορίων της αλκοόλης σε αυτά, ενώ τα κέντρα των οξειδίων του ρουθηνίου που βρίσκονται στο διμεταλλικό καταλύτη, διασπώντας μόρια νερού σε χαμηλότερα δυναμικά από αυτά που απαιτούνται με τον καθαρό λευκόχρυσο, παρέχουν άτομα οξυγόνου σε διπλανά κέντρα για την οξείδωση των προσροφημένων στο λευκόχρυσο ενώσεων. Αφετέρου, η κραμάτωση του ρουθηνίου με το λευκόχρυσο, επιφέρει μεταβολή στην ηλεκτρονιακή κατάσταση του λευκόχρυσου [32,34-35] επιτρέποντας έτσι την ευκολότερη χημειορόφηση των μορίων της αλκοόλης. Ωστόσο, η ύπαρξη άμορφων οξειδίων του ρουθηνίου ενισχύει το διλειειτουργικό μηχανισμό, ενώ η ύπαρξη κρυσταλλικού ρουθηνίου και η κραμάτωσή του με το λευκόχρυσο ενισχύει την ηλεκτρονιακή επίδραση, συνεπώς η μορφή με την οποία το ενισχυτικό πρόσθετο μέταλλο βρίσκεται στον καταλύτη επηρεάζει σημαντικά τον ακριβή μηχανισμό της οξείδωσης. Τόσο ο τρόπος παρασκευής των καταλυτών, ο οποίος επηρεάζει την έκταση της κραμάτωσης και την αναγωγή ή όχι των οξειδίων των μετάλλων, αλλά και η ατομική αναλογία μεταξύ των μετάλλων αυτών, αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους για την καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη, χωρίς έως τώρα να έχει γίνει μια ακριβής εκτίμηση ως προς την βέλτιστη αναλογία Pt/Ru ή τον τρόπο παρασκευής που θα οδηγήσει σε έναν καταλύτη με ενισχυμένο το διλειειτουργικό μηχανισμό και βελτιστοποιημένη την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του κράματος.

Στην περίπτωση της οξείδωσης της μεθανόλης, οι διμεταλλικοί καταλύτες Pt-Ru έχουν μελετηθεί εκτενώς και είναι πλέον αποδεδειγμένο ότι με αυτούς η ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερα. Στην περίπτωση της αιθανόλης όμως, έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία του ρουθηνίου δρα αρνητικά ως προς τη διαστατική χημειορόφηση της αιθανόλης. Έτσι, παρά το γεγονός ότι η αιθανόλη προσροφάται στα ενεργά καταλυτικά κέντρα, η διάστασή της προς ενδιάμεσες ενώσεις που θα οξειδωθούν περαιτέρω, περιορίζεται σε σημαντικό βαθμό, περισσότερο και από την περίπτωση του καθαρού λευκόχρυσου [7, 36]. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι εξαιτίας της παρουσίας του ρουθηνίου, μειώνεται το πλήθος των γειτονικών κέντρων λευκόχρυσου, τα οποία είναι

απαραίτητα για τη διάσπαση του δεσμού C-C. Ωστόσο, έχει βρεθεί ότι το ποσοστό ρουθηνίου δεν μπορεί να είναι πολύ χαμηλό, καθώς κάτω από μια τιμή ατομικής αναλογίας Pt/Ru 4:1 τα ενεργά κέντρα του ρουθηνίου δεν μπορούν να παρέχουν αρκετά άτομα οξυγόνου για την οξείδωση των ενδιάμεσων ενώσεων [36], ενώ, αντίθετα, υψηλά ποσοστά ρουθηνίου συνεπάγονται μειωμένα ενεργά κέντρα λευκοχρύσου όπου πραγματοποιείται η χημειορόφηση της αιθανόλης. Την ύπαρξη μιας μέγιστης τιμής περιεκτικότητας σε ρουθίνιο για την οποία η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης είναι αποτελεσματικότερη, έδειξαν πρόσφατα και οι Chatterjee et al. [37], όπου η πυκνότητα ρεύματος ανά μονάδα μάζας λευκόχρυσου, όπως και η ηλεκτροχημική επιφάνεια του καταλύτη, γίνεται μέγιστη για 21 % (at.) Ru.

Πρόσφατες εργασίες έχουν προτείνει μηχανισμούς μέσα από τους οποίους είναι δυνατόν να αυξηθεί η εκλεκτικότητα της οξείδωσης της αιθανόλης προς CO<sub>2</sub>. Έπειτα από μια εργασία των Del Colle et al [38] οι οποίοι πρότειναν ότι είναι δυνατή η πλήρης οξείδωση της αιθανόλης προς CO<sub>2</sub> σε καταλύτη Pt-Ru ακόμα και με χαμηλή περιεκτικότητα σε Ru, όταν τα άτομα του Ru βρίσκονται στο «σκαλοπάτι» μεταξύ δύο επιπέδων από άτομα λευκόχρυσου, οι Giz, Camara και Maia με χρήση φασματοσκοπίας FTIR έδειξαν ότι πράγματι, η εκλεκτικότητα προς CO<sub>2</sub> της οξείδωσης της αιθανόλης ενισχύεται σε ηλεκτρόδια με μεγαλύτερη τραχύτητα, καθώς διευκολύνεται η διάσπαση του δεσμού C-C [39]. Όμως, παρά τις όποιες βελτιώσεις, ή την εύρεση συνθηκών για τις οποίες η καταλυτική ενεργότητα των καταλυτών Pt-Ru μπορεί να ενισχυθεί, είναι πλέον κοινά αποδεκτό ότι δεν είναι οι πλέον αποτελεσματικοί για την περίπτωση της αιθανόλης.

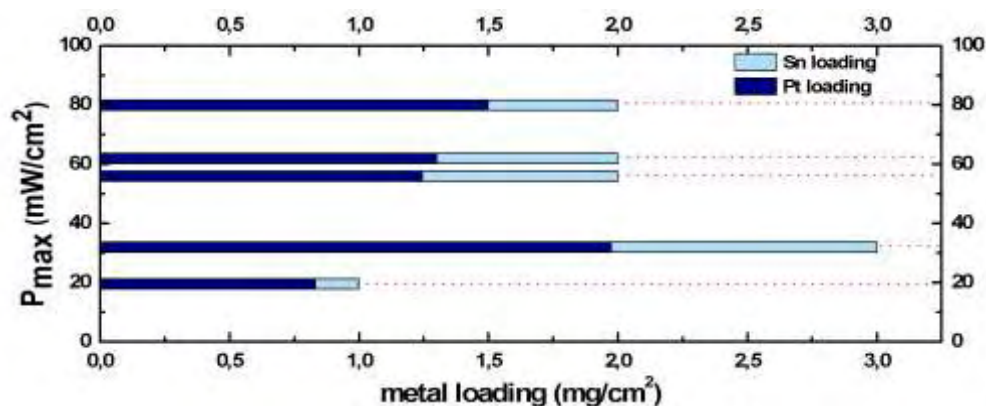
### **Ηλεκτροκαταλύτες PtSn**

Πολυάριθμες εργασίες έχουν δείξει πως οι πλέον αποτελεσματικοί καταλύτες για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης είναι οι καταλύτες Pt-Sn [23, 31, 40]. Ο ρόλος του κασσίτερου ως πρόσθετου στο λευκόχρυσο είναι παρόμοιος με αυτόν του ρουθηνίου, καθώς η παρουσία του Sn ενισχύει επίσης τον διλειτουργικό μηχανισμό. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα των εν λόγω καταλυτών δεν έγκειται στην προώθηση της πλήρους οξείδωσης, καθώς η εκλεκτικότητα προς CO<sub>2</sub> είναι χαμηλότερη από την περίπτωση του καθαρού λευκόχρυσου, ενώ ταυτόχρονα

δυσχεραίνεται η διάσπαση του δεσμού C-C κατά τη χημειορόφηση της αιθανόλης [41]. Η αποτελεσματικότητα των Pt-Sn, οφείλεται στην μεγαλύτερη εκλεκτικότητα της οξείδωσης προς οξικό οξύ, έναντι της υψηλής εκλεκτικότητας προς ακεταλδεΐδη σε καταλύτη Pt. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι καθώς η αιθανόλη ροφάται στα κέντρα του Pt, ευνοείται ο σχηματισμός ακεταλδεΐδης προσροφημένης πάνω σε αυτά. Έπειτα, με τη βοήθεια του διλειτουργικού μηχανισμού, κατά τον οποίο ο κασσίτερος προσφέρει ρίζες OH, η ακεταλδεΐδη οξειδώνεται περαιτέρω προς οξικό οξύ [41]. Επομένως, με τον τρόπο αυτό υπάρχει κίνηση μεγαλύτερου αριθμού ηλεκτρονίων από ότι στην περίπτωση του Pt, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος στις κυψελίδες DAFC με καταλύτες Pt-Sn.

Από τις αναφορές στη βιβλιογραφία, δεν έχει εξακριβωθεί ποιά θα μπορούσε να είναι η βέλτιστη δομή ενός καταλύτη Pt-Sn. Μεταξύ των δημοσιευμένων αποτελεσμάτων υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση των παραμέτρων, όπως είναι το φορτίο του καταλύτη, η σύστασή του, η επιφάνεια των ηλεκτροδίων κτλ. Κρίνοντας εκ του αποτελέσματος, δηλαδή τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος που επιτυγχάνεται σε λειτουργία κυψελίδας DEFC, είναι δυνατόν αν εξαχθούν κάποια χρήσιμα συμπεράσματα. Στο Σχήμα 3.2, παρουσιάζεται μια σύγκριση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος που έχει καταγραφεί σε δημοσιευμένες εργασίες για την οξείδωση της αιθανόλης με καταλύτες PtSn, συναρτήσεως του καταλυτικού φορτίου και της περιεκτικότητας σε Sn [28, 42-45]. Η πρώτη παρατήρηση που μπορεί να προκύψει από το Σχήμα 3.2 είναι ότι τόσο χαμηλές όσο και υψηλές τιμές καταλυτικού φορτίου έχουν ως αποτέλεσμα σχετικά μικρές πυκνότητες ισχύος. Στην πρώτη περίπτωση, το πλήθος των ενεργών κέντρων Pt είναι περιορισμένο σε αριθμό, με αποτέλεσμα την μη ικανοποιητική οξείδωση της αιθανόλης. Παράλληλα, το πλήθος περιοχών καλυμμένων με Sn ή οξειδιά του είναι επίσης αρκετά περιορισμένο, με αποτέλεσμα την απουσία ικανού αριθμού OH ριζών για την περαιτέρω οξείδωση των προσροφημένων ενώσεων. Στην δεύτερη περίπτωση, όπου το καταλυτικό φορτίο είναι υψηλό, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε οξειδία Sn τα οποία δεν είναι ηλεκτρικά αγωγίμα, το αποτέλεσμα είναι πάλι το ίδιο, δηλαδή περιορισμένη πυκνότητα ισχύος. Επομένως, παρά τη διάθεση για μείωση του

συνολικού μεταλλικού φορτίου στην κατεύθυνση περιορισμού του κόστους, φαίνεται πως κάτι τέτοιο θα έχει αρνητικές συνέπειες στην απόδοση της κυψελίδας.



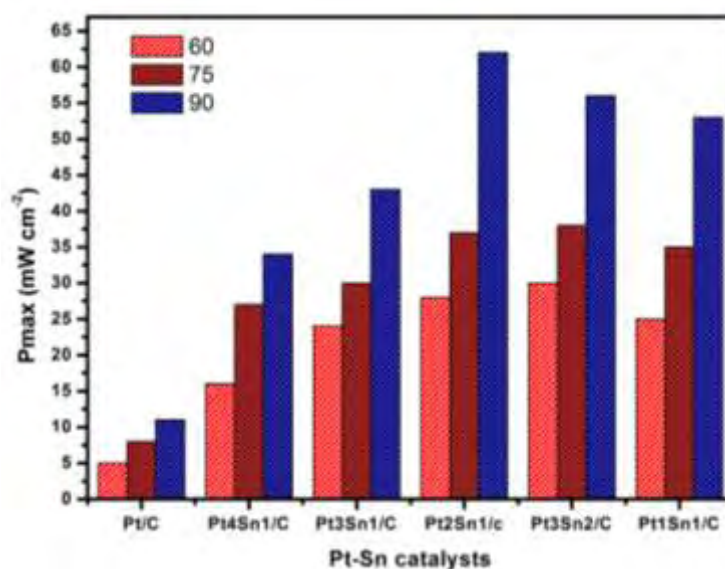
**Σχήμα 3.2:** Επίδραση του φορτίου ανοδικού καταλύτη για διαφορετικούς διμεταλλικούς καταλύτες PtSn. Σε όλες τις περιπτώσεις  $T_{cell} = 90^{\circ}C$  (Δεδομένα από [28, 42-45]).

Η δεύτερη παρατήρηση που προκύπτει από το Σχήμα 3.2 σχετίζεται με την περιεκτικότητα του Sn στον διμεταλλικό καταλύτη. Για κοινό μεταλλικό φορτίο ίσο με  $2.0 \text{ mg/cm}^2$ , μικρές διαφοροποιήσεις στην περιεκτικότητα του Sn, από 25% [45], σε 35% [43] και σε 37,7% [42] προκαλούν πτώση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος από 80 σε 62 και 56  $\text{mW/cm}^2$ , αντίστοιχα. Συνεπώς, φαίνεται πως υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ της ατομικής αναλογίας των δύο μετάλλων και της απόδοσης του καταλύτη σε μια κυψελίδα DEFC. Μάλιστα, όπως και στην περίπτωση του Ru, φαίνεται πως υπάρχει μια βέλτιστη περιεκτικότητα σε Sn για την οποία η αποδιδόμενη πυκνότητα ισχύος μεγιστοποιείται (Σχήμα 3.3) [46]. Ένα μέτρο για το πως διαφορετικές περιεκτικότητες σε Sn επηρεάζουν τα δομικά χαρακτηριστικά του διμεταλλικού καταλύτη και συνεπώς, την καταλυτική του ενεργότητα, αποτελεί η πλεγματική σταθερά του κρυστάλλου του Pt. Καθώς το ποσοστό του Sn αυξάνεται, φαίνεται πως αυξάνεται γραμμικά και η πλεγματική σταθερά του Pt στον διμεταλλικό καταλύτη [46]. Όμως, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, η αποδιδόμενη πυκνότητα ισχύος παρουσιάζει μια μέγιστη τιμή συναρτήσει του %Sn, επομένως μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι για ένα εύρος τιμών της πλεγματικής σταθεράς, ο καταλύτης έχει κατάλληλα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και κατάλληλη δομή ώστε να επιτρέπεται η αποτελεσματικότερη οξείδωση της αιθανόλης. Ωστόσο, υπάρχουν αντικρουόμενες αναφορές στη βιβλιογραφία σχετικά με την αναλογία Pt-Sn η οποία θα αποδίδει υψηλότερη πυκνότητα ισχύος. Η ομάδα των Lamy et al. [15] μελετώντας



διάφορους  $Pt_xSn_y/C$  καταλύτες με την αναλογία Pt:Sn να κυμαίνεται από 9:1 έως 1:1, αναφέρει ότι την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει ο καταλύτης  $Pt_9Sn_1/C$  με ποσοστό Sn 10%, ενώ, οι Zhou et al. [31] αναφέρουν ότι η βέλτιστη απόδοση της κυψελίδας επιτυγχάνεται με ποσοστό Sn που κυμαίνεται από 30-40%, ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας. Παρόμοια αναλογία Pt:Sn (25-50%) αναφέρει και ο Srinase ότι χαρακτηρίζεται από υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα για την οξείδωση της αιθανόλης [47]. Μεταξύ των καταλυτών που αναφέρονται στην πρώτη περίπτωση και αυτών που αναφέρονται στις δύο τελευταίες περιπτώσεις, η κύρια διαφορά είναι ότι έχουν παρασκευαστεί με διαφορετικές μεθόδους, γεγονός που υποδηλώνει ότι η μέθοδος παρασκευής των καταλυτών παίζει σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωσή τους και τελικά, στην καταλυτική τους ενεργότητα. Περισσότερα επί του θέματος αναλύονται στη συνέχεια.

Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι στις προαναφερόμενες εργασίες, στους διμεταλλικούς καταλύτες που εξετάστηκαν, ο κασσίτερος υπήρχε κυρίως σε οξειδωμένη κατάσταση, χωρίς ωστόσο να έχει εξακριβωθεί η αναλογία μεταξύ κραματωμένης και οξειδωμένης κατάστασής του.



**Σχήμα 3.3:** Μέγιστη πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της ατομικής αναλογίας Sn σε διαφορετικούς  $Pt_xSn_y/C$  καταλύτες και για διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας [46].

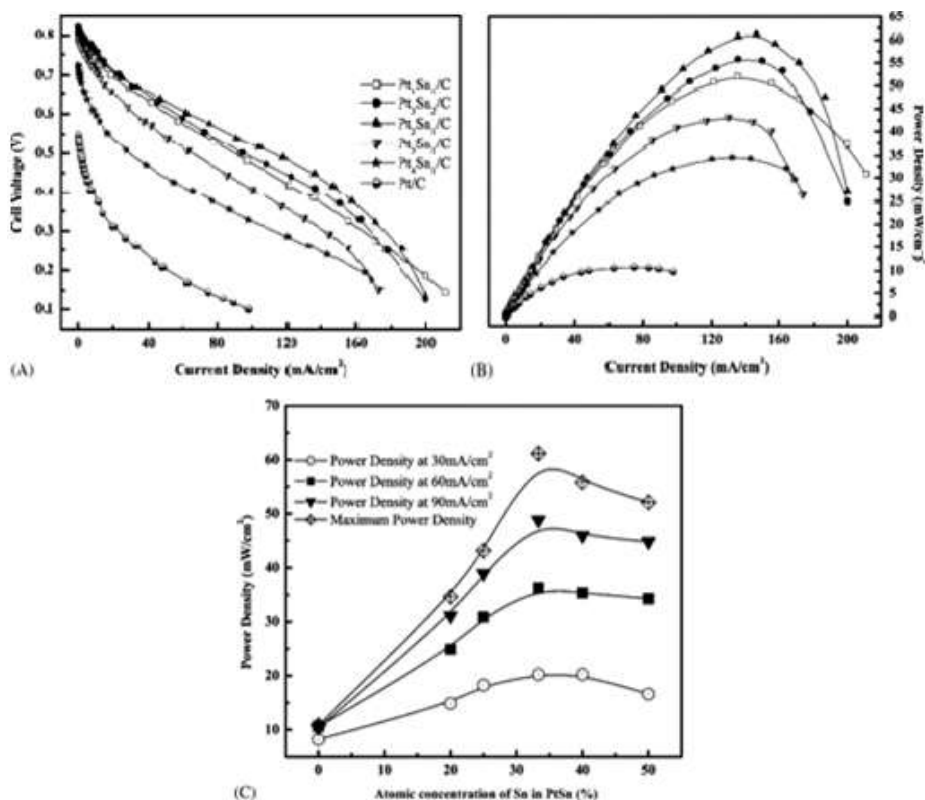
Όπως και στην περίπτωση του ρουθηνίου, η κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο κασσίτερος στον διμεταλλικό καταλύτη φαίνεται πως επηρεάζει σημαντικά την

καταλυτική του ενεργότητα για την αντίδραση οξείδωσης της αιθανόλης (*ethanol oxidation reaction, EOR*). Ανάλογα με την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο κασσίτερος, σε μορφή οξειδίων, ή σε κραματωμένη κρυσταλλική μορφή, η πορεία της EOR διαφοροποιείται. Επειδή, η μέθοδος παρασκευής του καταλύτη, διαφοροποιεί με τη σειρά της τη μορφή της δομής του διμεταλλικού καταλύτη, είναι σημαντικό να προσδιοριστούν, αφενός η επίδραση της δομής στις καταλυτικές ιδιότητες του καταλύτη και στην απόδοση της EOR, αφετέρου πώς η μέθοδος παρασκευής διαμορφώνει διαφορετικά τη δομή του καταλύτη. Ενδείξεις για την επίδραση της δομής στην απόδοση μιας κυψελίδας DEFC έχουν ήδη παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία [28, 46].

Ο λευκόχρυσος με τον κασσίτερο σχηματίζουν πέντε ειδών διαμεταλλικές φάσεις ( $Pt_3Sn$ ,  $PtSn$ ,  $Pt_2Sn_3$ ,  $PtSn_2$ ,  $PtSn_4$ ), οι οποίες χαρακτηρίζονται από διακριτές κορυφές της κρυσταλλικής τους δομής σε ένα φάσμα μιας ανάλυσης XRD, εκ των οποίων οι δύο πρώτες είναι οι πιο εύκολα σχηματιζόμενες. Έτσι, όταν στα φάσματα XRD υπάρχει μετατόπιση της χαρακτηριστικής κορυφής της fcc δομής του Pt προς μικρότερες γωνίες, υπάρχει ένδειξη σχηματισμού στερεού διαλύματος μεταξύ των Pt και Sn, εξαιτίας της ενσωμάτωσης ατόμων Sn στην fcc δομή του Pt. Αποτέλεσμα αυτής της κραμάτωσης είναι η μεταβολή της πλεγματικής σταθεράς του κρυστάλλου του Pt προς μεγαλύτερες τιμές. Με αυτό τον τρόπο, ένα ακόμα μέτρο της έκτασης της κραμάτωσης των δύο στοιχείων αποτελεί η πλεγματική σταθερά του Pt κρυστάλλου. Μια συσχέτιση της μεταβολής της πλεγματικής σταθεράς του Pt κρυστάλλου συναρτήσει του ποσοστού Sn στον διμεταλλικό καταλύτη [46], έδειξε ότι υπάρχει μια μέγιστη τιμή της αύξησης της πλεγματικής σταθεράς για ατομική συγκέντρωση Sn ίση με 30%, η οποία συμπίπτει με την υψηλότερη τιμή πυκνότητας ισχύος σε μια κυψελίδα DEFC συναρτήσει της συγκέντρωσης Sn. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι για αυτή τη τιμή της συγκέντρωσης Sn, επιτυγχάνεται κραμάτωση μεταξύ των δύο στοιχείων σε βαθμό που μεγιστοποιεί την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του καταλύτη. Στην πράξη όμως, οι καταλύτες Pt-Sn αποτελούνται από ένα συνδυασμό κράματός τους (φάση  $Pt_3Sn$  κυρίως) και οξειδίων των δύο μετάλλων και επομένως, είναι δυνατόν να υπάρχουν διάφορες σχετικές αναλογίες μεταξύ της κραματωμένης φάσης και των οξειδίων, για μια δεδομένη τιμή ατομικής

συγκέντρωσης Sn. Εν τέλει, φαίνεται πως σημαντικό ρόλο στην ηλεκτροχημική ενεργότητα του καταλύτη έχει η σχετική αναλογία του κράματος Pt-Sn και των SnO<sub>2</sub>. Με αυτόν το τρόπο εξηγείται και η σχετικά μεγάλη διαφοροποίηση των αναφορών στην βιβλιογραφία για τη βέλτιστη ατομική αναλογία μεταξύ Pt και Sn. Έτσι, ενώ οι Lamy et al. [15], βρίσκουν ότι η καλύτερη απόδοση μιας κυψελίδας DEFC επιτυγχάνεται για χαμηλά σχετικά ποσοστά Sn (10-20%), οι Zhou et al. [31] αναφέρουν ότι η καλύτερη λειτουργία της κυψελίδας επιτυγχάνεται για υψηλότερα ποσοστά Sn (33-40%), ανάλογα με τη θερμοκρασία της κυψελίδας. Ο Zhou σε άλλη εργασία του [43], περιγράφει λεπτομερέστερα την επίδραση του ατομικού ποσοστού του Sn, όπου φαίνεται πως η βέλτιστη απόδοση τόσο σε όρους πυκνότητας ρεύματος, όσο και πυκνότητας ισχύος εμφανίζεται για ποσοστό Sn 33% (Σχήμα 3.4). Αναφέρεται πως στα φάσματα των αναλύσεων XRD δεν παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές οξειδίων του κασσιτέρου, ωστόσο από τα αποτελέσματα της ανάλυσης XPS, προκύπτει ότι το μεγαλύτερο μέρος του κασσιτέρου στον καταλύτη βρίσκεται στη μορφή των οξειδίων του, χωρίς ωστόσο να προσδιορίζεται σαφώς η αναλογία μεταξύ μεταλλικής και οξειδωμένης φάσης. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι πυκνότητες ισχύος που επιτυγχάνονται είναι ιδιαίτερα υψηλές, μπορεί να θεωρηθεί ότι η αποτελεσματική οξείδωση της αιθανόλης σε αυτή την περίπτωση, οφείλεται κατά κύριο λόγο στην επίδραση του διλειτουργικού μηχανισμού του καταλύτη εξαιτίας της παρουσία των SnO<sub>2</sub> και όχι στην επίδραση της μεταβολής της ηλεκτρονιακής κατάστασης του Pt λόγω της κραμάτωσης με τον Sn.

Σε μια πρόσφατη εργασία των Antolini, Colmati και Gonzalez, όπου γίνεται μια προσπάθεια διασαφήνισης της επίδρασης της κραματωμένης φάσης στην ενεργότητα των καταλυτών προς την οξείδωση της αιθανόλης, προκύπτει το ίδιο συμπέρασμα, δηλαδή φαίνεται πως η κύρια επίδραση στην καταλυτική ενεργότητα προκύπτει από την παρουσία οξειδίων στον καταλύτη και όχι από την κραματωμένη φάση [48]. Ωστόσο, η παρατήρηση αυτή περιορίζεται στην περίπτωση της κραμάτωσης ενός τρίτου μετάλλου με το λευκόχρυσου παρουσία SnO<sub>2</sub> και όχι από αυτή καθαυτή την κραμάτωση του Sn με τον Pt. Οι ενδείξεις για την θετική επίδραση της παρουσίας SnO<sub>2</sub> είναι πολλαπλές, ωστόσο δεν έχει αποδειχθεί σαφώς ότι η κραμάτωση του Sn με τον Pt έχει αρνητικά αποτελέσματα.

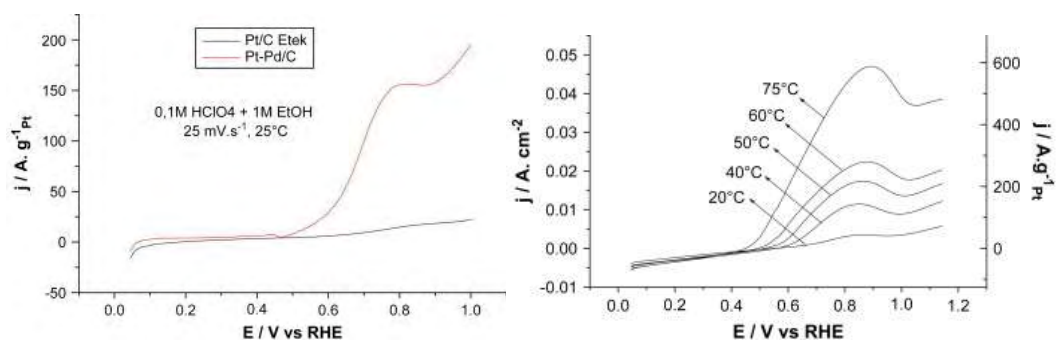


**Σχήμα 3.4:** Λειτουργία κυψελίδας DEFC στους 90°C με ανοδικούς καταλύτες PtSn διαφορετικής περιεκτικότητας σε Sn [43].

### Άλλοι διμεταλλικοί ηλεκτροκαταλύτες

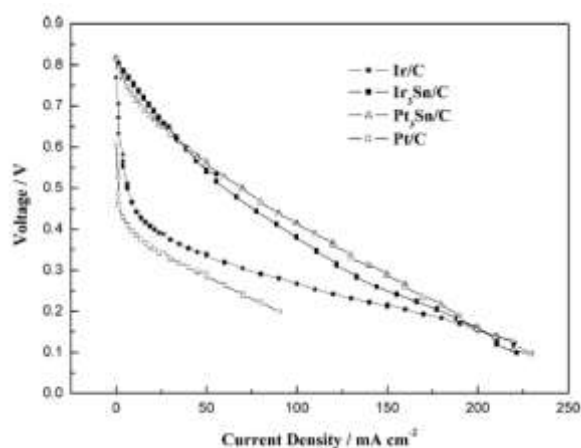
Εκτός από το συνδυασμό του λευκόχρυσου με ρουθίνιο και κασσίτερο, αρκετοί ακόμα διμεταλλικοί καταλύτες έχουν εξεταστεί για την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης, όπου ο λευκόχρυσος ενισχύεται με κάποιο άλλο μέταλλο από την ομάδα των μετάλλων μετάβασης. Μεταξύ άλλων, έχει μελετηθεί η προσθήκη στον Pt των Pd, Pb, Sb, Os, Mo, W, Re και Rh [5, 40, 49-53]. Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου ενίσχυε πάντα την καταλυτική ενεργότητα του καθαρού λευκόχρυσου, αυτή ήταν πάντα χαμηλότερη από την αντίστοιχη των PtRu και PtSn. Μεταξύ των διαφόρων προσθέτων, αρκετά ικανοποιητική συμπεριφορά φαίνεται πως παρουσιάζουν κυρίως το Pd και το W (βλ. Σχήμα 3.1) [31] και το Rh, το οποίο παρουσιάζει υψηλή ενεργότητα για τη διάσπαση του δεσμού C-C και μεγάλη εκλεκτικότητα προς CO<sub>2</sub> [51, 54]. Μια πρόσφατη μελέτη σχετικά με το διμεταλλικό καταλύτη Pt-Pd από την ομάδα της Kadirgan [55] δείχνει σαφώς μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα έναντι του Pt για την οξείδωση της αιθανόλης (Σχήμα 3. 5), καθώς επιτυγχάνεται υψηλή τιμή ηλεκτροχημικής επιφάνειας, όμως φαίνεται πως

το δυναμικό έναυσης της οξείδωσης (0.42V vs RHE), συγκριτικά με την περίπτωση των PtSn καταλυτών είναι ακόμα αρκετά υψηλό.



**Σχήμα 3.5:** α) Σύγκριση της οξείδωσης της αιθανόλης σε καταλύτες Pt/C (ETEΚ) και PtPd/C σε θερμοκρασία 25°C και β) Επίδραση της θερμοκρασίας στην οξείδωση της αιθανόλης σε καταλύτη PtPd/C σε διάλυμα 1M EtOH και 0.1M HClO<sub>4</sub>, με ρυθμό σάρωσης 25mV s<sup>-1</sup> [55].

Στην κατεύθυνση μείωσης της χρήσης του λευκόχρυσου, εξαιτίας του υψηλού του κόστους, έχουν πραγματοποιηθεί και κάποιες μελέτες όπου ο λευκόχρυσος αντικαθίσταται εντελώς από κάποιο άλλο μέταλλο. Η ομάδα των Cao et al. [56] ανέπτυξε καταλύτες με βάση το ιρίδιο, και συνέκρινε την συμπεριφορά τους με αντίστοιχους καταλύτες λευκοχρύσου. Τόσο ο Ir/C όσο και ο Ir<sub>3</sub>Sn/C καταλύτης, παρουσιάζουν συγκρίσιμη έως ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά για την οξείδωση της αιθανόλης από τους καταλύτες λευκοχρύσου κυρίως στην περιοχή των χαμηλών δυναμικών (Σχήμα 3.6).



**Σχήμα 3.6:** Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας κυψελίδας DEFC με καταλύτες Ir/C, Ir<sub>3</sub>Sn/C, Pt/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C. Tcell = 90°C, Φορτίο ανοδικού καταλύτη: 1.5 mg/cm<sup>2</sup>. Τροφοδοσία ανόδου: 1ml/min υδατικού διαλύματος 1mol/L EtOH. Φορτίο καθοδικού καταλύτη: 1.0 mg/cm<sup>2</sup> (Pt/C 40% από Johnson Matthey Corporation.). P<sub>cathode</sub>=2bar [56].

Όπως αναπτύχθηκε νωρίτερα, τόσο στην περίπτωση του Ru όσο και του Sn, η κύρια ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας του λευκοχρύσου εμφανίζεται μέσω

του διλειτουργικού μηχανισμού, δηλαδή τα οξειδία των Ru και Sn, ενεργοποιούν τα μόρια του νερού σε χαμηλά δυναμικά παρέχοντας υδροξυλικές ρίζες για την οξείδωση των ενδιάμεσων προσροφημένων ενώσεων. Με βάση την ισχυρή επίδραση των RuO<sub>2</sub> και SnO<sub>2</sub> στην προώθηση της οξείδωσης της αιθανόλης, προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί για την ενίσχυση της ενεργότητας του λευκόχρυσου με άλλα οξειδία μετάλλων. Οι Bai et al [57] μελέτησαν την ενίσχυση του λευκοχρύσου με οξείδιο του δημητρίου, CeO<sub>2</sub>, και οξείδιο δημητρίου και ζirkονίου, Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, και βρήκαν ότι, εξαιτίας της ικανότητας των οξειδίων να οξειδώνουν το CO σε χαμηλότερα δυναμικά, η καταλυτική τους ενεργότητα για την οξείδωση της αιθανόλης είναι μεγαλύτερη και από την αντίστοιχη του Pt/C και του PtRu/C. Οι Song et al. [58] χρησιμοποιώντας κατάλληλα διαμορφωμένες δομές νανοσωλήνων τιτάνιας, TiO<sub>2</sub>, οι οποίοι περιέχουν δεσμευμένο νερό, επιτυγχάνουν με καταλύτη Pt+TiO<sub>2</sub>/C να προωθήσουν τόσο την οξείδωση της αιθανόλης όσο και την ικανότητα οξείδωσης του CO σημαντικά (Πίνακας 3.1).

**Πίνακας 3.1:** Δυναμικό οξείδωσης αιθανόλης και CO σε καταλύτες με TiO<sub>2</sub> (δεδομένα από [58]).

Καταλύτης	Οξείδωση EtOH		Οξείδωση CO	
	Δυναμικό έναυσης οξείδωσης (V vs RHE)	Δυναμικό κορυφής οξείδωσης (V vs RHE)	Δυναμικό έναυσης οξείδωσης (V vs RHE)	Δυναμικό κορυφής οξείδωσης (V vs RHE)
TNT/Pt/C	0,43	0,81	0,36	0,51
TiO <sub>2</sub> /Pt/C	0,53	0,8	0,46	0,54
Pt/C	0,52	0,79	0,5	0,59
Pt/C + TNT				
Θερμοκρασία επεξεργασίας (°C)	Οξείδωση EtOH		Ειδική Ενεργός Επιφάνεια (για TNT) (m <sup>2</sup> /g)	
	Δυναμικό έναυσης οξείδωσης (V vs RHE)	Δυναμικό κορυφής οξείδωσης (V vs RHE)		
25	0,21	0,81	340,12	
300	0,2	0,79	343,08	
400	0,4	0,82	345,45	

Αντίστοιχα, οι Liu et al. [59] ενίσχυσαν το λευκόχρυσο με SiO<sub>2</sub> και αύξησαν την ειδική ενεργότητα (*specific activity*, mA/mg) του καταλύτη κατά 2 έως 4 φορές σε σχέση με την αντίστοιχη των PtRu/C και Pt/C αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η ενισχυμένη καταλυτική δράση του τροποποιημένου με οξείδια μετάλλων Pt, οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ικανότητα των καταλυτών να οξειδώσουν

περαιτέρω τις ενδιάμεσες ενώσεις όπως το CO, αλλά η ικανότητά τους για τη διάσπαση του δεσμού C-C και την αύξηση της εκλεκτικότητας προς CO<sub>2</sub> παραμένει περιορισμένη.

### **Τριμεταλλικοί ηλεκτροκαταλύτες με βάση το λευκόχρυσο**

Η ανάπτυξη και μελέτη πολυμεταλλικών καταλυτών, έχει στραφεί κυρίως στην βελτίωση των χαρακτηριστικών των δύο τύπων καταλυτών που εμφανίζουν την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα για την οξείδωση της αιθανόλης, δηλαδή των διμεταλλικών καταλυτών PtRu και PtSn. Ένας τρόπος για την ενίσχυση αυτών των καταλυτών είναι η προσθήκη ακόμα ενός μετάλλου ώστε να αυξηθεί η ειδική ενεργότητά τους προς τη διάσπαση του δεσμού C-C.

#### ***PtRu-M***

Οι Zhou et al. [31, 40] δοκίμασαν την προσθήκη στον διμεταλλικό καταλύτη PtRu μετάλλων όπως W, Mo, και Sn. Στις δύο πρώτες περιπτώσεις, παρά τη μη εμφανή μεταβολή των δομικών χαρακτηριστικών του λευκόχρυσου, σύμφωνα με την ανάλυση XRD, η καταλυτική ενεργότητα προς την οξείδωση της αιθανόλης ενισχύθηκε, εκφραζόμενη σε υψηλότερο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (*open circuit voltage* – OCV) κατά 30 και 50mV αντίστοιχα, αλλά και υψηλότερη πυκνότητα ισχύος. Στην περίπτωση του κασσίτερου η πυκνότητα ισχύος είναι στα ίδια επίπεδα με την περίπτωση του Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>W<sub>1</sub>/C, ωστόσο, ο Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C πλεονεκτεί έναντι του τελευταίου στην περιοχή ενεργοποίησης, γεγονός που αντικατοπτρίζεται στο υψηλότερο OCV, αλλά και στην ωμική περιοχή. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανάλυση XPS δείχνει ότι ο λευκόχρυσος και το ρουθίνιο βρίσκονται σε ανηγμένη κατάσταση, ενώ ο κασσίτερος σε οξειδωμένη. Έτσι πιθανότατα εξηγείται η υστέρηση του Pt<sub>1</sub>Ru<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C στην περιοχή υψηλών πυκνοτήτων ρεύματος (περιοχή υπέρτασης συγκέντρωσης), όπου υπάρχει αδυναμία του οξειδωμένου κασσίτερου να παρέχει OH ρίζες για την περαιτέρω οξείδωση των προσροφημένων ενώσεων.

Διαφέροντας κάπως από τις παρατηρήσεις του Zhou, ο Wang [60] υποστηρίζει ότι η προσθήκη Mo ενισχύει σημαντικά τη συμπεριφορά του καταλύτη προς την οξείδωση της αιθανόλης σε σχέση με τον καταλύτη PtRu/C. Ο Wang θεωρεί αφενός πως η παρουσία οξειδίων του Mo συνεισφέρει στο διλειτουργικό μηχανισμό,

ταυτόχρονα με τη μεταβολή της ηλεκτρονιακής κατάστασης του Pt, αλλά η κύρια επίδραση του Mo οφείλεται στο φαινόμενο μεταπήδησης του υδρογόνου (*hydrogen spillover*) κατά το οποίο άτομα υδρογόνου προσροφημένα στον Pt μεταπηδούν προς τα οξείδια του μολυβδενίου σύμφωνα με το μηχανισμό



απελευθερώνοντας έτσι θέσεις Pt για προσρόφηση των μορίων αιθανόλης. Μια άλλη, όμως, πιθανότερη εξήγηση δίνεται από την πολύ μικρή περιεκτικότητα οξειδίων του Ru στον PtRu/C (ca. 14%), γεγονός που περιορίζει τη δράση του διλειτουργικού μηχανισμού σημαντικά σε αυτόν τον καταλύτη, με αποτέλεσμα την υπερίσχυση του PtRuMo/C.

Παρόμοια ενισχυτική δράση του Mo σε καταλύτη PtRu καταγράφεται και από τους Jeon, Lee και Woo [61], όπου ο καταλύτης Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>Mo<sub>10</sub>/C παρουσιάζει ενεργότητα μάζας (*mass activity*) ίση με 4.8 A/g<sub>catal</sub> και ειδική ενεργότητα ίση με 280 mA/m<sup>2</sup>, 56% μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του εμπορικού PtRu/C που εξετάζεται στην εργασία τους.

Ο Wang σε άλλη εργασία του μελετά την προσθήκη Ni σε καταλύτη PtRu [62] παρασκευασμένο με αναγωγή των αλάτων των μετάλλων με NaBH<sub>4</sub>. Παρατηρεί ότι η προσθήκη του Ni οδηγεί σε πενταπλασιασμό της πυκνότητας ρεύματος σε χαμηλά δυναμικά (0.3V vs RHE) σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή στην περίπτωση του PtRu, γεγονός που υποδηλώνει τη συμβολή του Ni στη μείωση των υπερτάσεων ενεργοποίησης. Τη θετική επίδραση του Ni καταγράφουν και οι Ribadeneira και Hoyos [63] όπου μελετούν και διαφορετικές περιεκτικότητες σε Ni. Καταλήγουν ότι η βέλτιστη αναλογία μεταξύ των τριών μετάλλων Pt:Ru:Ni είναι η 75:15:10, καθώς ο καταλύτης Pt<sub>75</sub>Ru<sub>15</sub>Ni<sub>10</sub>/C αποδίδει πυκνότητες ισχύος υψηλότερες κατά ca.25% σε σχέση με όλους τους υπόλοιπους εξεταζόμενους καταλύτες, με τον Pt<sub>75</sub>Ru<sub>15</sub>Ni<sub>10</sub>/C να υπερισχύει σε όλο το εύρος δυναμικών και πυκνοτήτων ρεύματος. Παρά την σχετικά αποδοτικότερη καταλυτική δράση του συγκεκριμένου καταλύτη, η πυκνότητα ισχύος που λαμβάνεται (<4mW/cm<sup>2</sup>) παραμένει σε πολύ χαμηλά επίπεδα σε σχέση με άλλες αναφορές στη βιβλιογραφία, ενώ ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο δρά το Ni δεν αποσαφηνίζεται. Όμως, όπως και στην περίπτωση του

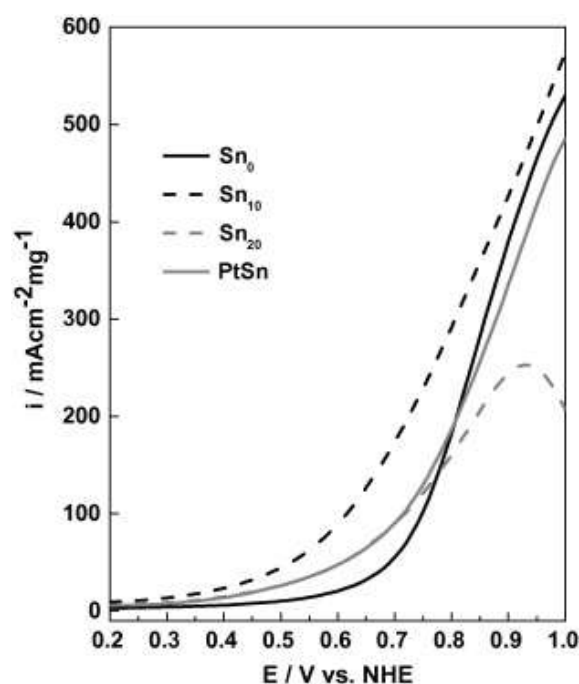


Μο, ο Wang [64] αναφέρει ότι το φαινόμενο μεταπήδησης του υδρογόνου λαμβάνει χώρα και στην περίπτωση του Ni. Καθώς, σε σύγκριση με καταλύτη PtRu δεν παρουσιάζονται διαφορές σε επίπεδο δυναμικού έναυσης της οξείδωσης της αιθανόλης ή άλλες σημαντικές μορφολογικές διαφορές, η παρουσία οξειδίων του Ni εκτιμάται ότι συνεισφέρει, μέσω του φαινομένου μεταπήδησης, στην αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας προς οξείδωση της αιθανόλης, αλλά και στην αυξημένη αντοχή σε δηλητηρίαση από CO.

Άλλες εργασίες αναφέρουν, την ενίσχυση του λευκόχρυσου είτε με Pb [65], όπου ενισχύεται η οξείδωση της αιθανόλης σε υψηλά δυναμικά, είτε με RhO<sub>2</sub> [66], όπου μειώνεται το δυναμικό έναυσης της οξείδωσης. Επίσης, σε μια πολύ πρόσφατη εργασία οι Brandalise, Spinace, και Oliveira Neto [67] αναφέρουν ότι ο καταλύτης PtRuBi/C (50:40:10) εμφανίζει πολύ καλή συμπεριφορά, καλύτερη από αυτή του PtRu/C, τόσο σε μετρήσεις ημιστοιχείου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όσο και σε συνθήκες λειτουργίας κυψελίδας DEFC σε θερμοκρασία 100°C. Σε όλες τις περιπτώσεις όμως, παρά το γεγονός ότι σε σύγκριση με τους καταλύτες PtRu υπάρχει βελτίωση της καταλυτικής ικανότητας, η συμπεριφορά των τριμεταλλικών αυτών καταλυτών δεν ξεπερνά τις αντίστοιχες των PtSn, γεγονός που καταδεικνύει τον πολύ σημαντικό ρόλο του κασσίτερου για την οξείδωση της αιθανόλης.

Ο πολύ καλός συνδυασμός των Ru και Sn σαν πρόσθετα στον λευκόχρυσο έχει καταγραφεί ήδη από τον Zhou [31, 40], όπου ο ενισχυτικός ρόλος του Sn αποδίδεται στην παρουσία οξειδίων SnO<sub>2</sub>. Ωστόσο, σε μια πρόσφατη έρευνα των Chang et al. [68] αναφέρεται ότι στην πραγματικότητα όταν ο κασσίτερος βρίσκεται οξειδωμένος ως SnO<sub>2</sub> σε κρυσταλλική μορφή, αντικαθιστά τα κέντρα του Pt στην επιφάνεια των καταλυτικών σωματιδίων, παρεμποδίζοντας έτσι την προσρόφηση της αιθανόλης και επομένως την οξείδωσή της. Αντίθετα, όταν βρίσκεται στην άμορφη κατάσταση SnO, ταυτόχρονα με την παρουσία του Ru σε μεταλλική κατάσταση, φαίνεται πως δρα θετικά προς την αντίδραση οξείδωσης της αιθανόλης (Ethanol Oxidation Reaction – EOR). Στο Σχήμα 3.7, φαίνεται πως ο καταλύτης PtRu με ποσοστό Sn ίσο με 10% (PtRuSn<sub>10</sub>/C), ο οποίος αποτελείται κυρίως από μεταλλικό Ru και άμορφο SnO στην επιφάνειά του, εμφανίζει σαφώς καλύτερη

συμπεριφορά τόσο από τον PtRuSn<sub>0</sub>/C, όσο και από τον PtSn/C, ενώ ο PtRuSn<sub>20</sub>/C που αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από SnO<sub>2</sub> στην επιφάνειά του, παρουσιάζει υποδεέστερη ενεργότητα για την EOR.



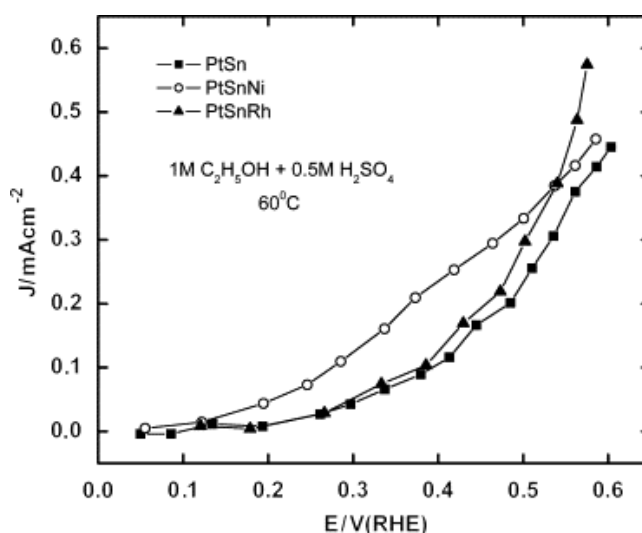
**Σχήμα 3.7:** Καμπύλες πρόσθιας σάρωσης CV για την EOR σε διάλυμα 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 1.0M EtOH, με χρήση καταλυτών PtRuSn<sub>x</sub>, με διαφορετικά ποσοστά Sn (PtRuSn<sub>x</sub>/C (x=0, 10, ή 20 wt%)) [68].

### **PtSn-M**

Με δεδομένη την καλύτερη συμπεριφορά των PtSn καταλυτών έναντι των PtRu, αναμένεται ότι η προσθήκη ενός τρίτου μετάλλου σε αυτούς θα παρουσιάζει ακόμα πιο βελτιωμένη ικανότητα για την πραγματοποίηση της EOR σε σχέση με τους αντίστοιχους τριμεταλλικούς με βάση PtRu. Αρκετές εργασίες έχουν δημοσιευτεί με αντικείμενο τη ενίσχυση των PtSn καταλυτών, όπως θα δούμε στη συνέχεια.

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, στην περίπτωση των PtRuM/C καταλυτών, έχουν προκύψει ενδιαφέροντα αποτελέσματα με την προσθήκη Ni. Η αντίστοιχη προσθήκη σε καταλύτες PtSn έχει αποτελέσει παλαιότερα αντικείμενο της δουλειάς των Spina et al. [47]. Στην εργασία αυτή παρατηρήθηκε ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας από προσθήκη μικρής ποσότητας Ni (10%), σε επίπεδο πυκνότητας ρεύματος, αλλά και διάρκειας ζωής του καταλύτη σε μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας. Οι Ribadeneira και Hoyos επίσης εξέτασαν καταλύτες PtSnNi/C [63] για διαφορετικά ποσοστά Ni, και κατέληξαν σε παρόμοια

συμπεράσματα. Για δύο διαφορετικά ποσοστά Ni (10 και 15%) οι καταλύτες PtSnNi/C εμφάνισαν καλύτερη συμπεριφορά από τους PtSn/C, ωστόσο όχι τόσο καλή όσο αυτή των PtRuNi/C που επίσης εξετάστηκαν στην ίδια εργασία. Παρά το γεγονός αυτό, φαίνεται πως το Ni έχει σημαντική, θετική επίδραση στην καταλυτική ενεργότητα των PtSn και PtRu για την οξείδωση της αιθανόλης. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από μια πρόσφατη εργασία των Bonesi et al. [69] οι οποίοι συγκρίνουν καταλύτες PtSn/C, PtSnNi/C και PtSnRh/C. Στο Σχήμα 3.8 φαίνεται ότι ο PtSnNi/C παρουσιάζει υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος για ένα μεγάλο εύρος δυναμικών, ενώ η έναυση της οξείδωσης της αιθανόλης πάνω σε αυτόν τον καταλύτη πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλά δυναμικά. Μια εξήγηση για τον ακριβή ρόλο του Ni δίνουν οι Zhu et al. [70] οι οποίοι αποδίδουν την ευεργετική δράση του Ni στο γεγονός ότι η παρουσία του αποτρέπει την πλήρη οξείδωση του Sn προς SnO<sub>2</sub>, ευνοώντας τον σχηματισμό SnO. Συνεπώς, σύμφωνα και με τις παρατηρήσεις των Chang et al. [68], φαίνεται πως η παρουσία του SnO είναι αυτή που προωθεί την ενεργοποίηση του νερού προς σχηματισμό ριζών OH<sup>-</sup> και το νικέλιο δεν έχει ρόλο στον διλειτουργικό μηχανισμό, αλλά βοηθά στο σχηματισμό οξειδίων SnO<sub>x</sub> με κατάλληλη ηλεκτρονιακή κατάσταση για τη διάσπαση του νερού και την προώθηση του διλειτουργικού μηχανισμού.



**Σχήμα 3.8:** Βολταμογράφημα γραμμικής σάρωσης (*linear sweep voltammogram-LSV*) της οξείδωσης της αιθανόλης σε καταλύτες PtSn/C, PtSnNi/C και PtSnRh/C. Ρυθμός σάρωσης των δυναμικών:  $\nu = 0.01\text{V/s}$  [69].

Στην κατεύθυνση αύξησης της παρουσίας μεταλλικών οξειδίων στους ηλεκτροκαταλύτες λευκοχρύσου προσανατολίζεται και η εργασία των Oliveira Neto

et al. [72], στην οποία ο φορέας πάνω στον οποίο υποστηρίζεται ο καταλύτης PtSn αποτελείται από συνδυασμό άνθρακα Vulcan XC-72 και οξειδίου του δημητρίου, CeO<sub>2</sub>, σε διαφορετικά ποσοστά. Από μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας προκύπτει ότι μεγαλύτερη σταθερότητα εμφανίζει ο καταλύτης με 15% CeO<sub>2</sub> και στη συνέχεια γίνεται σύγκριση αυτού με καταλύτη PtSn/C σε λειτουργία μοναδιαίας κυψελίδας DEFC στους 100°C. Προκύπτει ότι παρουσία 15% CeO<sub>2</sub>, η πυκνότητα ισχύος είναι μεγαλύτερη κατά 25%, αποδίδοντας 50 mW/cm<sup>2</sup> έναντι 40 mW/cm<sup>2</sup> στην περίπτωση του PtSn. Η κύρια αιτία για την υψηλή πυκνότητα ισχύος αποδίδεται στην ικανότητα των οξειδίων να παρέχουν άτομα οξυγόνου για την οξείδωση του προσροφημένου στον λευκόχρυσο CO και η οποία πιθανώς συνδέεται με ένα φαινόμενο μεταπήδησης των ατόμων οξυγόνου από τα οξείδια προς τα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου, διευκολύνοντας έτσι την οξείδωση του CO και αυξάνοντας την εκλεκτικότητα της αντίδρασης προς σχηματισμό CO<sub>2</sub>.

Παρόμοια λογική, χρήσης διαφορετικού ή τροποποιημένου φορέα, ακολουθείται και σε κάποιες άλλες περιπτώσεις. Οι Chetty και Scott [72] περιγράφουν την παρασκευή καταλυτών PtSn και PtRu με θερμική διάσπαση των πρόδρομων ενώσεων πάνω σε ειδικά διαμορφωμένο πλέγμα τιτανίου, Ti. Σε λειτουργία μοναδιαίας κυψελίδας DEFC στους 90°C, ο υποστηριζόμενος σε Ti καταλύτης PtRu έχει συγκρίσιμη και ελαφρώς βελτιωμένη συμπεριφορά σε σχέση με τον ίδιο καταλύτη σε φορέα άνθρακα, ενώ ο PtSn/Ti έχει σαφώς καλύτερη συμπεριφορά, κυρίως στην περιοχή χαμηλών πυκνοτήτων ρεύματος, παρά το σημαντικά μεγαλύτερο μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων (130nm). Η πολύ καλή αυτή συμπεριφορά αποδίδεται στην διευκόλυνση των φαινομένων μεταφοράς των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης, προς και από το καταλυτικό στρώμα αντίστοιχα, εξαιτίας της διαμορφωμένης από το πλέγμα της δομής του τιτανίου.

### **Μέθοδοι παρασκευής ηλεκτροκαταλυτών**

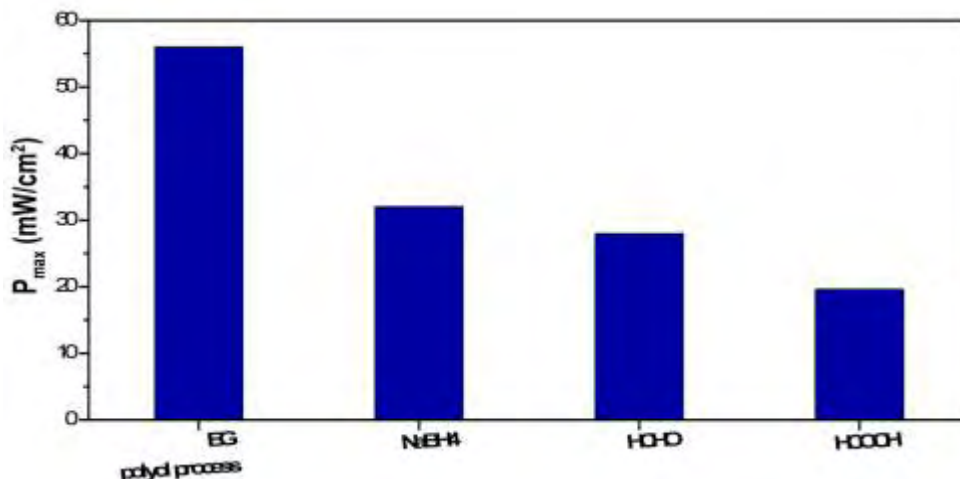
Όπως προκύπτει από τα προηγούμενα, είναι σαφές πως σημαντικό ρόλο για την πραγματοποίηση της ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης παίζει η ατομική σύσταση και η μορφολογία του ηλεκτροκαταλύτη ώστε να διαθέτει την απαραίτητη πολυδιάστατη λειτουργία που απαιτείται. Διάφορες μέθοδοι έχουν προταθεί στη

βιβλιογραφία και φαίνεται εκ του αποτελέσματος ότι ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται, οι διαφοροποιήσεις στην ενεργότητα των καταλυτών είναι σημαντικές.

Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

- χημικές μέθοδοι
  - μέθοδοι πολυόλης, όπου τα μεταλλικά άλατα διαλύονται σε νερό ή αιθυλική γλυκόλη ή αιθανόλη και ανάγονται παρουσία αλκοόλης, HCHO, HCOOH ή NaBH<sub>4</sub>
  - μέθοδοι κολλοειδών, όπως
    - η μέθοδος Böhnemann [73]
    - η μέθοδος μικρογαλακτώματος (*microemulsion method*)
    - η μέθοδος sol-gel.
- θερμικές μέθοδοι
  - Pechini – Adams [74]
- ηλεκτροχημικές μέθοδοι

ενώ πρόσφατα έχουν προταθεί και μέθοδοι εναπόθεσης με μικροκύματα, με ψεκασμό κτλ. Το πόσο σημαντικό ρόλο έχει η μέθοδος παρασκευής των ηλεκτροκαταλυτών δείχνει το Σχήμα 3.9. Συγκρίνοντας καταλύτες PtSn που έχουν παρασκευαστεί, για παράδειγμα, με ελαφρά τροποποιημένες μεθόδους πολυόλης, αλλά διαφέρει απλά ο παράγοντας αναγωγής των πρόδρομων ενώσεων, βλέπουμε ότι με όρους αποδιδόμενης πυκνότητας ισχύος σε λειτουργία μοναδιαίας κυψελίδας DEFC υπάρχει μεγάλη διακύμανση [28, 42, 75]. Σύμφωνα με την εργασία του Jiang [75], φαίνεται πως με την παρουσία αιθυλικής γλυκόλης είναι πιο εύκολος ο σχηματισμός μικρότερων καταλυτικών σωματιδίων με μεγαλύτερη και πιο ομοιόμορφη διασπορά, ενώ με τις άλλες μεθόδους περιορίζεται η ποσότητα οξειδίων Sn, τα οποία όπως είδαμε δρουν ενισχυτικά προς την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης.



**Σχήμα 3.9:** Μέγιστη πυκνότητα ισχύος καταλυτών PtSn/C που έχουν παρασκευαστεί με παρόμοιες μεθόδους, αλλά έχουν αναχθεί με διαφορετικό τρόπο. Δεδομένα από [28, 42, 75].

Μεταξύ των θερμικών μεθόδων, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέθοδος Pechini – Adams κατά την οποία πολυμερικοί πρόδρομοι των μετάλλων διασπώνται θερμικά απελευθερώνοντας τα μεταλλικά κατιόντα τα οποία εναποτίθενται πάνω στον φορέα. Κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής αποτελεί η δυνατότητα παρασκευής καταλυτών σε μεγάλες ποσότητες και το γεγονός ότι οι καταλυτικές επιφάνειες που προκύπτουν έχουν μεγάλη τραχύτητα, χαρακτηριστικό που φαίνεται πως ευνοεί τη διάσπαση του δεσμού C-C [39], ενώ έχει αναφερθεί ότι καταλύτες PtSn που έχουν παρασκευαστεί με αυτή τη μέθοδο ευνοούν τη διάσπαση προσροφημένων ακετυλικών ενώσεων προς CO<sub>2</sub> [76].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η μέθοδος παρασκευής διμεταλλικών καταλυτών με ηλεκτροχημική εναπόθεση. Κατά τη μέθοδο αυτή, οι πρόδρομες ενώσεις των δύο μετάλλων διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη και έπειτα εφαρμόζεται στο διάλυμα σταθερό δυναμικό είτε για μικρό χρονικό διάστημα, είτε βηματικά για πολλά μικρά χρονικά διαστήματα (*pulse electrodeposition*) ώστε να σχηματιστεί ένα ή περισσότερα επίπεδα ατόμων του επιθυμητού μετάλλου πάνω σε κατάλληλο φορέα. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται πολύ χαμηλό καταλυτικό φορτίο, χωρίς όμως να υστερεί ο καταλύτης σε ενεργότητα για την επιθυμητή αντίδραση. Ένα επιπλέον προτέρημα αυτής της μεθόδου είναι ότι οι καταλύτες που παρασκευάζονται με αυτόν τον τρόπο χαρακτηρίζονται από πολύ καλή σταθερότητα στο ηλεκτροχημικό περιβάλλον των κυψελίδων καυσίμου.

Χρησιμοποιώντας τεχνικές ηλεκτροχημικής εναπόθεσης, οι Vukmironic et al. [77] ανέπτυξαν καταλύτες Pt με πολύ υψηλή ενεργότητα, τόσο για την οξείδωση του H<sub>2</sub> αλλά και της αιθανόλης, όσο και για την αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο, αυξάνοντας την μαζική ενεργότητα σε αυτή την περίπτωση έως και 20 φορές. Εξάλλου, οι Jian et al. [78] με την μέθοδο της ηλεκτροεναπόθεσης παλμού παρασκεύασαν διμεταλλικούς καταλύτες PtRu και PtMo πάνω σε νανοράβδους Ir και IrO<sub>2</sub> με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του εύρους των δυναμικών για την οξείδωση των CO<sub>ads</sub> ενώσεων και την ενίσχυση της οξείδωσης της αιθανόλης. Ακόμα όμως και με αυτή την ηλεκτροχημική μέθοδο παρασκευής καταλυτών, το χημικό περιβάλλον μέσα στο οποίο πραγματοποιείται η σύνθεσή τους φαίνεται πως επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητά τους και μάλιστα με παρόμοιο τρόπο με τις χημικές μεθόδους. Οι Sieben et al. [79] μελετώντας διαφορετικούς παράγοντες σταθεροποίησης των καταλυτών (αιθανόλη, αιθυλική γλυκόλη και μυρμηκικό οξύ), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η σύνθεση των καταλυτών παρουσία αλκοόλης οδηγεί σε καταλυτική ενεργότητα πιο ισχυρή από ότι παρουσία HCOOH.

Παρά το γεγονός ότι πολλές εργασίες σχετικά με τις μεθόδους παρασκευής των ηλεκτροκαταλυτών έχουν δημοσιευτεί, αρκετά αποτελέσματα καταλήγουν σε αντικρουόμενα συμπεράσματα. Παρά τη βεβαιότητα ως προς την επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην καταλυτική ενεργότητα για την οξείδωση της αιθανόλης, δεν υπάρχουν ακόμα σαφείς ενδείξεις ως προς το ποιά είναι η βέλτιστη μέθοδος.

### **Τεχνικές βελτίωσης της απόδοσης των DEFC**

Πέρα από τις όποιες βελτιώσεις και εξελίξεις έχουν υπάρξει στην ανάπτυξη των ηλεκτροκαταλυτών για την οξείδωση της αιθανόλης, τόσο σε επίπεδο μετάλλων που χρησιμοποιούνται, όσο και σε επίπεδο μεθόδων παρασκευής των καταλυτών, σε όρους αποδιδόμενης πυκνότητας ισχύος ή διάρκειας ζωής και σταθερότητας των καταλυτών τα βήματα προόδου είναι μικρά. Κάποιες τεχνικές έχουν προταθεί με στόχο την αύξηση της απόδοσης των κυψελίδων DEFC. Μια από αυτές είναι παρουσιάζεται στην εργασία των Wang et al. [80] όπου αναγνωρίζεται ο διαφορετικός ρόλος των Ru και Sn κατά την οξείδωση της αιθανόλης και παρασκευάζεται ένα διπλό καταλυτικό στρώμα. Χρησιμοποιούνται δύο

διαμορφώσεις, όπου στην πρώτη περίπτωση το καύσιμο διέρχεται πρώτα από έναν καταλύτη Pt<sub>3</sub>Sn<sub>1</sub>/C και έπειτα από έναν καταλύτη PtRu/C και στη δεύτερη συμβαίνει το αντίστροφο. Στην προσπάθεια να συνδυαστούν τα θετικά χαρακτηριστικά και των δύο μετάλλων το αποτέλεσμα που προκύπτει από αυτή τη μελέτη είναι ενδιαφέρον, καθώς και στις δύο διαμορφώσεις διπλού καταλυτικού στρώματος, η οξείδωση της αιθανόλης πραγματοποιείται αποτελεσματικότερα από ότι με τη χρήση ενός μόνο καταλυτικού στρώματος καθενός από τους δύο διαφορετικούς καταλύτες. Μεταξύ των δύο διπλών διαμορφώσεων, η βέλτιστη συμπεριφορά παρατηρείται όταν η αιθανόλη συναντά πρώτα το καταλυτικό στρώμα του Pt<sub>3</sub>Sn<sub>1</sub>/C. Πραγματοποιώντας ανάλυση προϊόντων σε διαφορετικά δυναμικά λειτουργίας για όλες τις διαμορφώσεις (διπλού και μονού καταλυτικού στρώματος), προκύπτει ότι με τη βέλτιστη διαμόρφωση ευνοείται σημαντικά η εκλεκτικότητα προς οξικό οξύ και λιγότερο προς CO<sub>2</sub>. Όμως, παρά την υψηλή πυκνότητα ισχύος που επιτυγχάνεται (96 mW/cm<sup>2</sup>), το συνολικό φορτίο καταλύτη σε αυτή τη μελέτη είναι πολύ υψηλό (>5mg/cm<sup>2</sup> στην άνοδο, ~4 mg/cm<sup>2</sup> στην κάθοδο) γεγονός που περιορίζει σημαντικά την πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα μάζας καταλύτη.

### **Ανάλυση προϊόντων**

Σημαντική βοήθεια στην κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης σε ηλεκτροκαταλύτες με βάση το λευκόχρυσο αποτελούν οι εργασίες που έχουν δημοσιευτεί σχετικά με την ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης. Αντικείμενο των μελετών αυτών αποτελεί αφενός ο προσδιορισμός των τελικών προϊόντων της αντίδρασης και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης προς το σχηματισμό τους, όπως επίσης και ο προσδιορισμός των ενδιάμεσων προϊόντων της διαστατικής χημειορόφησης της αιθανόλης, ώστε να γίνει κατανοητός ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης και η εξάρτηση της εξέλιξης της αντίδρασης από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται αυτή.

Οι περισσότερες μελέτες συμφωνούν ότι τα κυριότερα προϊόντα της αντίδρασης, αποτελούν ενώσεις με δύο άτομα άνθρακα (C<sub>2</sub>), κυρίως ακεταλδεΐδη και οξικό οξύ, οι οποίες προκύπτουν από τη διαστατική χημειορόφηση της αιθανόλης στα καταλυτικά σωματίδια, και ανάλογα με τη σύνθεση του καταλύτη

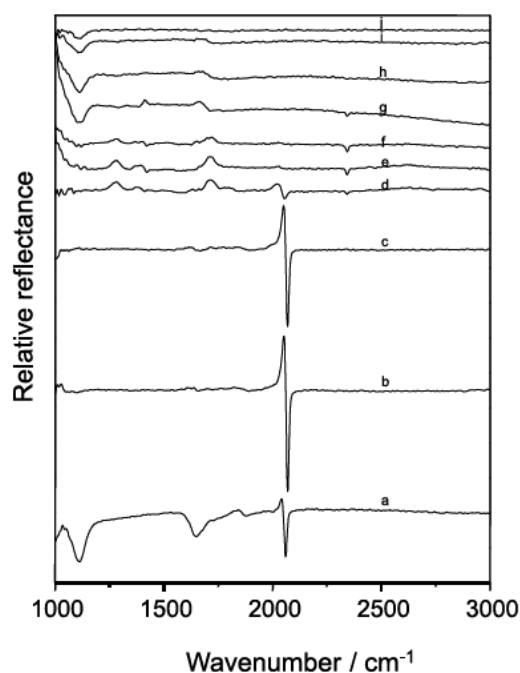


και τις συνθήκες της αντίδρασης είναι δυνατόν να οξειδωθούν περαιτέρω ή όχι. Ωστόσο, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης προς το σχηματισμό του επιθυμητού τελικού προϊόντος CO<sub>2</sub> είναι αρκετά περιορισμένη. Ένδειξη για το γεγονός αυτό αποτελεί η χαμηλή απόδοση των καταλυτών σε πυκνότητα ρεύματος και πυκνότητα ισχύος, που οφείλεται στην αδυναμία των καταλυτών να οξειδώσουν πλήρως την αιθανόλη με τη συνοδευόμενη κίνηση περισσότερων ηλεκτρονίων.

Μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους ανάλυσης των προϊόντων της αντίδρασης αποτελεί η μέθοδος φασματοσκοπίας υπερέθρων με μετασχηματισμό Fourier (*FTIR spectroscopy*). Ήδη δύο δεκαετίες νωρίτερα, χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία FTIR για τη μελέτη της ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης σε λευκόχρυσο, οι Leung, Chang και Weaver [2], έδειξαν ότι σε χαμηλά δυναμικά κυριαρχεί ο σχηματισμός ακεταλδεΐδης και CO-like ενώσεων, ενώ ο σχηματισμός οξικού οξέος πραγματοποιείται σε υψηλά δυναμικά ( $\geq 0.5V$  vs SCE), καθώς οι ισχυρά προσροφημένες CO-like ενώσεις καταλαμβάνουν τα ενεργά κέντρα του Pt, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η περαιτέρω οξείδωση της ακεταλδεΐδης. Με αύξηση του δυναμικού, αυτές οξειδώνονται εν μέρει προς CO<sub>2</sub> απελευθερώνοντας ενεργές περιοχές ώστε να είναι δυνατός ο σχηματισμός οξικού οξέος. Ο σχηματισμός ακεταλδεΐδης και οξικού οξέως ως ενδιάμεσων προϊόντων σε διαφορετικά δυναμικά οξείδωσης επιβεβαιώθηκε και σε άλλες εργασίες, με τη βοήθεια FTIR (Σχήμα 3.10).

Οι Camara και Iwasita [10], πάλι με FTIR, εξέτασαν την επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στην εκλεκτικότητα των προϊόντων της αντίδρασης πάνω σε πολυκρυσταλλικό λευκόχρυσο και αναφέρουν ότι για χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης ( $\leq 0.1M$ ) η εκλεκτικότητα προς οξικό οξύ είναι πολύ υψηλή, ενώ σημαντική είναι και η εκλεκτικότητα προς CO<sub>2</sub>. Αντίθετα, υψηλότερες συγκεντρώσεις ( $\geq 0.2M$ ) ευνοούν κυρίως τον σχηματισμό CH<sub>3</sub>CHO και CO<sub>ads</sub> που καταλαμβάνει τα ενεργά κέντρα του Pt. Οι Leger et al. [16] χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο ανάλυσης για να συγκρίνουν την πορεία της αντίδρασης σε καταλύτες Pt/C, PtRu/C και PtSn/C, αναδεικνύουν τον ενισχυτικό ρόλο του Ru και του Sn στην ενεργοποίηση του νερού σε χαμηλότερα δυναμικά από τον καθαρό Pt, με

αποτέλεσμα να είναι δυνατή η οξείδωση των προσροφημένων ενώσεων CO σε χαμηλότερα δυναμικά. Αναφέρεται επίσης, ότι η παρουσία του Sn οδηγεί σε αύξηση της εκλεκτικότητας του CO<sub>2</sub> σε υψηλότερα δυναμικά, όχι μόνο γιατί διευκολύνεται η οξείδωση των ενώσεων CO, αλλά γιατί ενισχύεται και η περαιτέρω οξείδωση της ακεταλδεΐδης προς CO<sub>2</sub>. Η ίδια μέθοδος ανάλυσης με FTIR βοήθησε και στην κατανόηση της επίδρασης της ατομικής σύστασης των διμεταλλικών καταλυτών πάνω στην εκλεκτικότητα των προϊόντων της αντίδρασης.



**Σχήμα 3.10:** Φασματοσκοπική ανάλυση SNIFTIR των ενώσεων που εμφανίζονται κατά τη χημειορόφηση και οξείδωση της αιθανόλης σε καταλύτη λευκόχρυσου, ως συνάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου (από 0.15V vs RHE (καμπύλη a) έως 1.35V vs RHE (καμπύλη j) σε βήματα 0.1V). Διάλυμα 0.1 M EtOH σε 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [1].

**Πίνακας 3.2:** Χαρακτηριστικά λειτουργίας κυψελίδας DEFC με ανοδικό καταλύτη Pt-Sn(9:1)/XC72 (3mg cm<sup>-2</sup> φορτίο Pt, 60% φορτίο καταλύτη σε άνθρακα) για την ανάλυση των προϊόντων έπειτα από 4h αντίδρασης. Εκτίμηση του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος. Ενεργή επιφάνεια ηλεκτροδίων: 25cm<sup>2</sup>. T=80°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=3bar, P<sub>EtOH</sub>=1bar, [EtOH]=2M. Ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion® -117 [87]

<i>j</i> (mA cm <sup>-2</sup> )	<i>E</i> <sub>cell</sub> (V)	Θεωρ. τιμή <i>n<sub>e</sub></i>	Συγκέντρωση (mmol L <sup>-1</sup> )				Όγκος υγρού στην έξοδο της ανόδου (L)	Πειραματική τιμή <i>n<sub>e</sub></i>	Χημική Απόδοση			Ρυθμός μεταφοράς <i>j</i> <sub>norm</sub> (mol s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )
			CO <sub>2</sub>	Οξικό Οξύ	CH <sub>3</sub> CHO	EtOH			CO <sub>2</sub>	Οξικό Οξύ	CH <sub>3</sub> CHO	
24	0.51- 0.55	0.09	4.4	41.3	9.5	1790	0.4	0.09	8.0	74.8	17.2	0.87×10 <sup>-7</sup>
32	0.45- 0.49	0.12	5.0	50.0	10.0	1770	0.49	0.12	7.7	76.9	15.4	1.14×10 <sup>-7</sup>
40	0.40- 0.43	0.15	3.0	55.0	11.0	1760	0.5	0.13	4.4	79.7	15.9	1.20×10 <sup>-7</sup>

Οι Camara, de Lima και Iwasita [81] έδειξαν ότι υπάρχει μια βέλτιστη αναλογία Pt:Ru (60:40) για την οποία η καταλυτική ενεργότητα μεγιστοποιείται με αύξηση της εκλεκτικότητας προς οξικό οξύ, χωρίς ωστόσο να αυξάνεται η εκλεκτικότητα προς CO<sub>2</sub> η οποία παραμένει σε χαμηλά επίπεδα (5%). Σε κοινά συμπεράσματα κατέληξαν και άλλες εργασίες [39, 82-86] όπου επιβεβαιώθηκε ότι ο ρόλος του δεύτερου μετάλλου σε έναν διμεταλλικό καταλύτη λευκοχρύσου εστιάζεται στην οξείδωση των ισχυρά προσροφημένων ενώσεων CO σε χαμηλότερα δυναμικά, επιτρέποντας την περαιτέρω οξείδωση της ακεταλδεΐδης προς οξικό οξύ. Πάντα όμως, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης προς CO<sub>2</sub> ήταν περιορισμένη σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

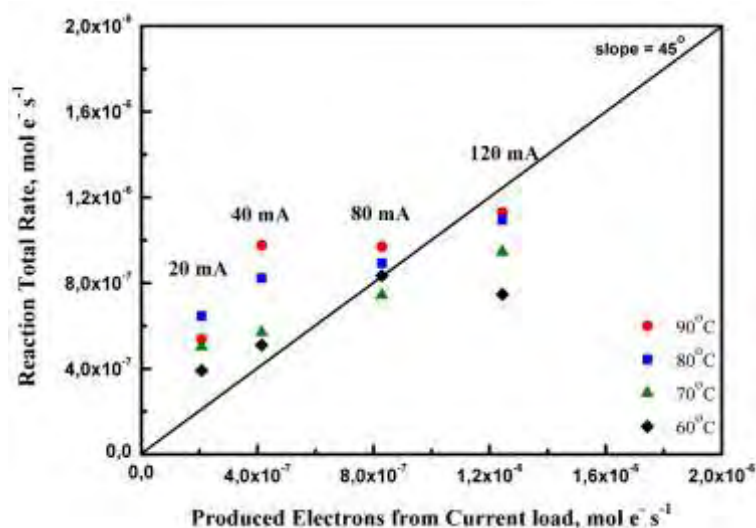
Σε όλες τις προαναφερθείσες αναλύσεις, η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, όπως επίσης ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων, πραγματοποιείται σε διατάξεις ημιστοιχείων. Σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας, η ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης είναι σημαντικά δυσκολότερη και οι σχετικές εργασίες στην βιβλιογραφία είναι περιορισμένες. Παρόλα αυτά είναι ιδιαίτερα σημαντική, ώστε να προσδιοριστεί κατά πόσο τα συμπεράσματα των προηγούμενων αναλύσεων ισχύουν και σε πραγματική λειτουργία της κυψελίδας. Οι Rousseau et al. [87] ανέλυσαν την έξοδο της ανόδου μιας κυψελίδας DEFC χρησιμοποιώντας χρωματογραφία HPLC για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των υγρών ενώσεων και κατάλληλες παγίδες για τον αντίστοιχο προσδιορισμό της ιδιαίτερα πτητικής ακεταλδεΐδης και του αέριου CO<sub>2</sub>. Από τη δουλειά αυτή προκύπτει ότι η ενίσχυση του Pt με δεύτερο ή και τρίτο μέταλλο (Sn ή Sn-Ru) αυξάνει την εκλεκτικότητα της EOR προς οξικό οξύ όσο αυξάνει και το δυναμικό της αντίδρασης (μειώνεται το δυναμικό της κυψελίδας), ενώ η αντίστοιχη προς CO<sub>2</sub> ευνοείται μεν σε χαμηλότερα δυναμικά, αλλά πάντα παραμένει σε χαμηλά επίπεδα.

Παρόμοια ανάλυση πραγματοποιήθηκε από τον Wang et al. [80] όπου με χρωματογραφική ανάλυση προσδιορίστηκαν ποσοτικά η αιθανόλη που δεν αντέδρασε και η ακεταλδεΐδη, ενώ το οξικό οξύ προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση και το CO<sub>2</sub> με προσρόφησης του από διάλυμα Ba(OH)<sub>2</sub>. Σημειώνεται ότι μεταξύ των

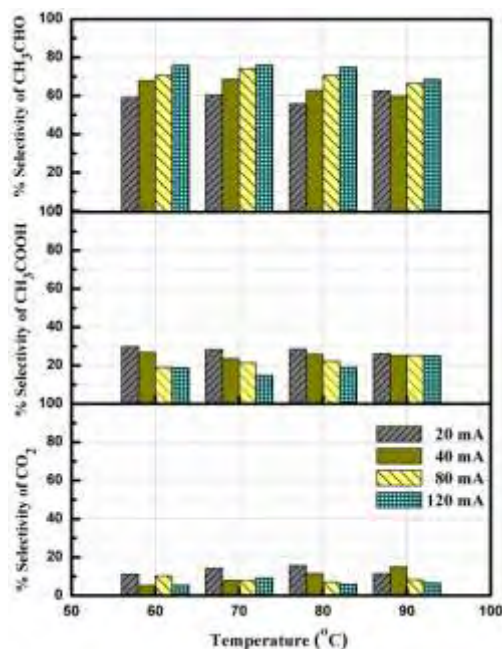
προϊόντων ανιχνεύθηκε και οξικός αιθυλεστέρας (*ethyl acetate*) σε σημαντικές ποσότητες, με εκλεκτικότητα μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του CO<sub>2</sub>.

Χρησιμοποιώντας μεθόδους τιτλοδότησης, η ομάδα των Li και Pickup, πραγματοποίησε επίσης ποσοτική ανάλυση των προϊόντων της ανοδικής αντίδρασης σε κυψελίδα DEFC [88], με την υπόθεση ότι δεν υπάρχει άλλο προϊόν εκτός από οξικό οξύ, ακεταλδεΐδη και CO<sub>2</sub>. Σε πιο πρόσφατες εργασίες της ίδιας ομάδας, το οξικό οξύ προσδιορίζεται μέσω μετρήσεων αγωγιμότητας του διαλύματος που εκρέει από την έξοδο της ανόδου [89], το παραγόμενο CO<sub>2</sub> με έναν ανιχνευτή υπερύθρων (*non dispersive infrared sensor, NDIR*) [90], ενώ η ακεταλδεΐδη ποσοτικοποιείται προσδιορίζοντας το ρεύμα που αντιστοιχεί στις μετρούμενες ποσότητες των άλλων ενώσεων, αφαιρώντας το από το συνολικό ρεύμα που διαρρέει την κυψελίδα και αντιστοιχώντας το ρεύμα αυτό σε ποσότητα ακεταλδεΐδης, με την παραδοχή ότι δεν υπάρχει άλλο προϊόν. Με την ανάλυση αυτή, προκύπτει ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα, πως με αύξηση της θερμοκρασίας στους 100°C η εκλεκτικότητα του CO<sub>2</sub> εκτοξεύεται στην τιμή 76% για καταλύτη Pt, γεγονός που υποδηλώνει την ευνοϊκή επίδραση της θερμοκρασίας προς την πλήρη οξείδωση της αιθανόλης.

Σε πρόσφατη μελέτη των Andreadis et al. [91] με προσδιορισμό των προϊόντων της αντίδρασης με μεθόδους χρωματογραφίας και φασματοσκοπίας μάζας, παρατηρήθηκε ότι τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης οξείδωσης της αιθανόλης είναι η ακεταλδεΐδη και το οξικό οξύ, ενώ εμφανίζονται και μικρές ποσότητες CO<sub>2</sub>. Η εκλεκτικότητα προς σχηματισμό CO<sub>2</sub> παραμένει χαμηλή σε όλο το εύρος δυναμικών ή ρευμάτων υπό τα οποία πραγματοποιείται η αντίδραση.



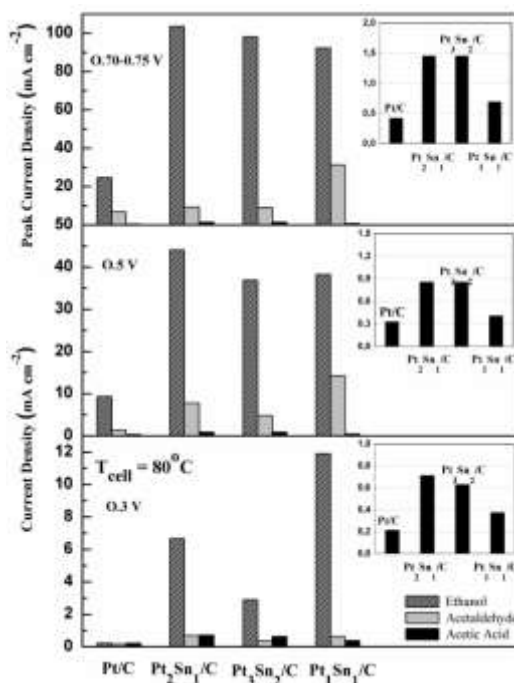
**Σχήμα 3.11:** Σύγκριση αριθμού mol e<sup>-</sup> s<sup>-1</sup> με βάση τα προϊόντα που ανιχνεύονται και του αριθμού των mol e<sup>-</sup> s<sup>-1</sup> που αντιστοιχούν στο ρεύμα λειτουργίας της κυψέλης. [91]



**Σχήμα 3.12:** Εκλεκτικότητα της οξείδωσης της αιθανόλης σε λειτουργία κυψελίδας καυσίμου προς οξικό οξύ, ακεταλδεΐδη και CO<sub>2</sub> για διαφορετικές τιμές έντασης ρεύματος και σε διαφορετικές θερμοκρασίες. [91]

Στο Σχήμα 3.13 παρουσιάζονται οι τιμές της μέγιστης πυκνότητας ρεύματος οξείδωσης των τριών συστατικών (αιθανόλη, ακεταλδεΐδη και οξικό οξύ) από μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας σχετικά με την ικανότητα καταλυτών Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>/C να οξειδώσουν αυτές τις ενώσεις σε διαφορετικά δυναμικά και θερμοκρασίες. Προκύπτει ότι με καταλύτη Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C, όσο αυξάνει το δυναμικό της αντίδρασης ευνοείται η εκλεκτικότητα του οξικού οξέος, καθώς αυξάνεται και η μέγιστη

πυκνότητα ρεύματος που προκύπτει από την οξείδωση της ακταλδεΐδης, και μειώνεται ελαφρά η εκλεκτικότητα προς CH<sub>3</sub>CHO καθώς μειώνεται ταυτόχρονα και η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος της οξείδωσης της αιθανόλης.



**Σχήμα 3.13:** Μετρήσεις Κυκλικής Βολταμμετρίας. Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης της αιθανόλης, ακεταλδεΐδης, και οξικού οξέως σε διαφορετικά δυναμικά σε θερμοκρασία 80°C, πάνω από καταλύτες Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>/C διαφορετικής αναλογίας Pt:Sn. Σε μεγέθυνση στο ένθετο, η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης του οξικού οξέως [91].

Ωστόσο, η ακρίβεια και ευστάθεια των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση της σύστασης του ρεύματος εξόδου της ανόδου μιας κυψελίδας DEFC, αμφισβητείται από πρόσφατη μελέτη των Paik, Kim και Han [92], οι οποίοι χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (*Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy – NMR*) ανέλυσαν τόσο τη σύσταση του ρεύματος εξόδου, όσο και τη σύσταση πάνω στην πολυμερική ηλεκτρολυτική μεμβράνη και αναφέρουν πως η κατανομή των προϊόντων στις δύο αυτές περιπτώσεις διαφέρει σημαντικά. Συνεπώς, για την ακριβή καταγραφή των προϊόντων της ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης σε πραγματική λειτουργία κυψελίδας καυσίμου DEFC, απαιτείται ακόμα εκτεταμένη έρευνα.

### Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης υψηλής θερμοκρασίας

Ενδεχομένως, μια λύση για την αύξηση της απόδοσης των κυψελίδων DEFC θα μπορούσε να έγκειται στην αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Με βάση την

παρατήρηση πως σε θερμοκρασία 100°C περίπου, η εκλεκτικότητα προς CO<sub>2</sub> της ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης σε καταλύτη Pt/C ξεπερνά το 75%, η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας θα ενίσχυε την κινητική της ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης και η απόδοση της κυψελίδας θα βελτιωνόταν. Ωστόσο, σημαντικό εμπόδιο στην αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας των κυψελίδων αυτού του τύπου αποτελεί η αδυναμία λειτουργίας των τυπικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών σε θερμοκρασίες πάνω από 100°C εξαιτίας της απώλειας αγωγιμότητάς τους. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού, έχουν αναπτυχθεί ηλεκτρολυτικές μεμβράνες διαφορετικού τύπου, οι οποίες επιτρέπουν της λειτουργία της κυψελίδας σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, οι έρευνες εστιάζονται κυρίως στη βελτίωση της αγωγιμότητας των μεμβρανών αυτών και οι εργασίες όπου μελετάται η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης σε υψηλές θερμοκρασίες είναι περιορισμένες σε αριθμό. Στις εργασίες αυτές όμως, όπως και στις κυψελίδες DEFC χαμηλής θερμοκρασίας, οι καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι είτε καταλύτες λευκοχρύσου, είτε διμεταλλικοί καταλύτες λευκοχρύσου με Ru ή Sn. Σε μια πρόσφατη εργασία των Lobato et al. [93] γίνεται σύγκριση της απόδοσης κυψελίδας DEFC με ηλεκτρολύτη πολυβενζοιμιδαζόλης (PBI) με καταλύτες PtRu και PtSn. Προκύπτει ότι για τις συνθήκες διεξαγωγής των μετρήσεων και παρασκευής των καταλυτών, τη βέλτιστη συμπεριφορά παρουσίαζαν οι καταλύτες PtRu. Όμως, παρά τις υψηλές θερμοκρασίες που εξετάστηκαν (150, 175 και 200°C) η απόδοση των κυψελίδων, σε όρους πυκνότητας ισχύος, ήταν αρκετά περιορισμένη, και δεν ξεπέρασε τα 60 mW/cm<sup>2</sup> στους 200°C, δηλαδή τιμή σχεδόν στο ήμισυ της πυκνότητας ισχύος που επιτεύχθηκε σε θερμοκρασία 100°C με τυπικό ηλεκτρολύτη Nafion. Μια εξήγηση για τη χαμηλή απόδοση μπορεί να είναι η σχετικά χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα των μεμβρανών PBI σε σχέση με τις μεμβράνες Nafion. Μια άλλη εξήγηση σχετίζεται με τη σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας στις κυψελίδες DEFC υψηλής θερμοκρασίας. Αντίθετα με την περίπτωση των DEFC χαμηλής θερμοκρασίας, όπου το μίγμα τροφοδοσίας είναι συνήθως υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης αιθανόλης 1 ή 2 mol l<sup>-1</sup>, στις κυψελίδες DEFC υψηλής θερμοκρασίας το διάλυμα τροφοδοσίας απαιτεί συνήθως υψηλή συγκέντρωση αιθανόλης. Αφενός, η παρουσία μεγάλης ποσότητας νερού, δεν είναι απαραίτητη για τη

διατήρηση της ιοντικής αγωγιμότητας της μεμβράνης, αφετέρου, μπορεί να καταστεί επιζήμια για τη σταθερότητα της μεμβράνης. Τυπικά, οι μεμβράνες υψηλής θερμοκρασίας βασίζουν την αγωγιμότητά τους στην παρουσία  $H_3PO_4$  στη δομή τους, με αποτέλεσμα όταν τροφοδοτείται μεγάλη ποσότητα νερού, η μεμβράνη να υφίσταται κάποια μορφή υποβάθμισης, καθώς το νερό συμπαρασύρει το  $H_3PO_4$  από τη δομή της. Αναφορές στη βιβλιογραφία βέβαια παρουσιάζουν πώς μικρή περιεκτικότητα νερού/υγρασίας στο ρεύμα τροφοδοσίας βελτιώνει την αγωγιμότητα μεμβρανών τύπου PBI [94]. Εξάλλου, η μείωση της περιεκτικότητας του νερού στο μίγμα τροφοδοσίας επηρεάζει και την καταλυτική ενεργότητα των διμεταλλικών καταλυτών για την οξείδωση της αιθανόλης, κυριότερο χαρακτηριστικό των οποίων είναι πως μέσω του διλειτουργικού μηχανισμού ενεργοποιούν τα μόρια του νερού προς σχηματισμό OH ριζών διευκολύνοντας έτσι την περαιτέρω οξείδωση των ενδιαμέσων προϊόντων της αντίδρασης. Όταν λοιπόν περιορίζεται το διαθέσιμο νερό στην τροφοδοσία της κυψελίδας, περιορίζεται και η ικανότητα των διμεταλλικών καταλυτών να προωθήσουν την πλήρη οξείδωση της αιθανόλης μέσω του διλειτουργικού μηχανισμού. Σε κάθε περίπτωση, είναι βέβαιο πως απαιτείται να διεξαχθεί σημαντικός όγκος έρευνας για την εξαγωγή αξιόπιστων συμπερασμάτων ως προς τη λειτουργία των DEFC υψηλής θερμοκρασίας.

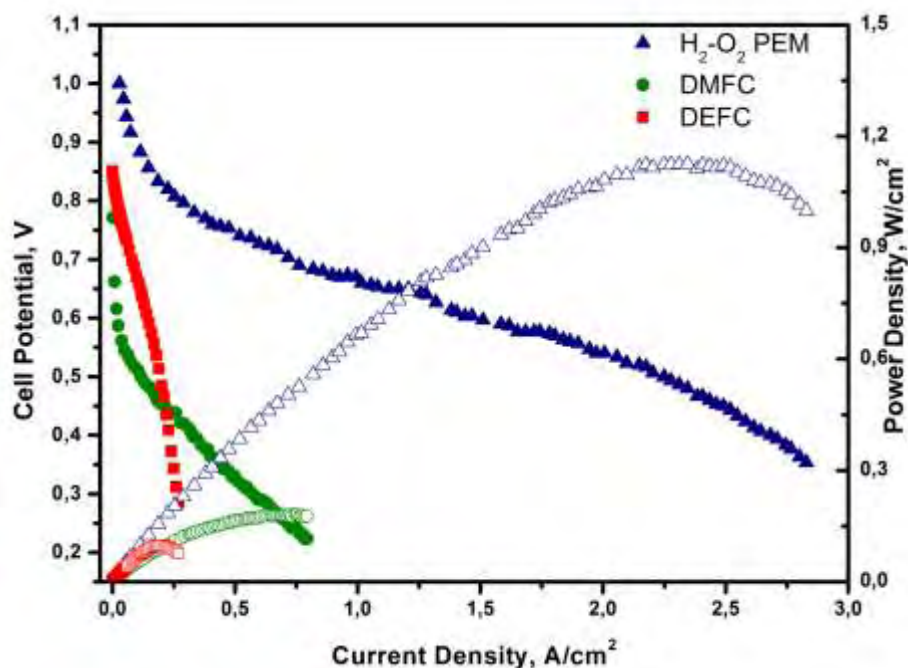
## Σύνοψη

Στην παρούσα ανασκόπηση έγινε αναφορά σε πλήθος εργασιών με αντικείμενο την ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης. Λαμβάνοντας υπόψη τα συμπεράσματα των εργασιών αυτών, είναι δυνατή η έως ένα βαθμό κατανόηση του μηχανισμού που ακολουθεί η EOR, από τον οποίο προκύπτει ότι με τα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά που χρησιμοποιούνται και εξετάζονται η πλήρης οξείδωση της αιθανόλης προς σχηματισμό  $CO_2$  είναι σημαντικά περιορισμένη. Το γεγονός αυτό καθιστά την πολύ υψηλή θεωρητική τιμή απόδοσης των DEFC απλησίαστη, κυρίως γιατί αυτή θεωρεί πλήρη οξείδωση με μεταφορά 12 ηλεκτρονίων. Στην πράξη όμως παρατηρείται ανάσχεση της πορείας αυτής, έως το σημείο σχηματισμού ακεταλδεΐδης ή υπό προϋποθέσεις οξικού οξέος. Οι όποιες προσπάθειες βελτίωσης των υπάρχοντων υλικών στηρίζονται κυρίως στην αύξηση της εκλεκτικότητας της οξείδωσης της αιθανόλης προς οξικό οξύ και της αποφυγής



απενεργοποίησης του καταλύτη από ισχυρά προσροφημένες ενδιάμεσες ενώσεις, όπως το CO. Τίθεται επομένως το ερώτημα, ποιά είναι τα περιθώρια βελτίωσης των κυψελίδων DEFC σε όρους απόδοσης και αποδιδόμενης ισχύος. Η απάντηση δίνεται από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3 και τη σύγκριση των αποδόσεων των κυψελίδων PEMFC που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.14. Από όλους τους συνδυασμούς διαφορετικών καταλυτών που έχουν εξεταστεί σε λειτουργία κυψελίδας DEFC, η μέγιστη αποδιδόμενη πυκνότητα ισχύος που έχει καταγραφεί μόλις που πλησιάζει μια τιμή της τάξης των  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Όπως όμως φαίνεται στο Σχήμα 3.14, η τιμή αυτή εξακολουθεί να είναι χαμηλότερη από μια μέση τιμή πυκνότητας ισχύος για τις κυψελίδες DMFC, ενώ στην περίπτωση μιας κυψελίδας τροφοδοτούμενης με  $\text{H}_2$  η πυκνότητα ισχύος είναι πολλαπλάσια. Συνεπώς, παρά τις συνεχείς βελτιώσεις των DEFC, στο πεδίο της ηλεκτροκατάλυσης της οξείδωσης της αιθανόλης, η αποδιδόμενη ισχύς παραμένει σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Επομένως, η έρευνα για τη βελτίωση των DEFC πρέπει να στραφεί αλλού, και συγκεκριμένα στην κατεύθυνση της ανάπτυξης νέων ηλεκτρολυτικών υλικών που θα επιτρέπουν τη λειτουργία των κυψελίδων σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου η κινητική της ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης ευνοείται περισσότερο.



**Σχήμα 3.14:** Σύγκριση λειτουργίας κυψελίδων PEMFC με τροφοδοσία  $\text{H}_2\text{-O}_2$ , μεθανόλης και αιθανόλης. Δεδομένα από [82, 98, 99] αντίστοιχα.

**Πίνακας 3.3:** Αποδόσεις DEFC με χρήση διμεταλλικών και τριμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών

Καταλύτης	OCV	Πυκνότητα Ρεύματος @Pmax (mA cm <sup>-2</sup> )	Μέγιστη Πυκνότητα Ισχύος (mW cm <sup>-2</sup> )	Ref.
<b>T<sub>cell</sub>=90°C</b>				
Pt <sub>75</sub> Sn <sub>25</sub> /C	0.68	80	19.6	[28]
PtRuSn/C	n/a	105	39	[40]
PtRuMo/C	n/a	125	31	[40]
PtRuW/C	n/a	145	38.5	[40]
PtSn/C	0.82	130	56	[42]
Pt <sub>75</sub> Sn <sub>25</sub> /C	0.819	165	79.5	[45]
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>1</sub> /C	0.82	115	49	[56]
PtRuNi/C	n/a	27	4.1	[63]
PtSn/Ti	n/a	50	21	[72]
PtRu/Ti	n/a	85	16	[72]
Pt <sub>2</sub> Sn <sub>1</sub> /C + PtRu black	0.87	205	96	[80]
PtRu black + Pt <sub>2</sub> Sn <sub>1</sub> /C	0.84	175	79	[80]
PtRu/C	0.84	125	62	[95]
Pt <sub>90</sub> Sn <sub>08</sub> Ir <sub>02</sub> /C	n/a	100	27	[96]
Pt <sub>83</sub> Sn <sub>16</sub> Ir <sub>01</sub> /C	n/a	80	28	[96]
Pt <sub>74</sub> Sn <sub>25</sub> Ir <sub>01</sub> /C	n/a	40	11	[96]
Pt <sub>67</sub> Sn <sub>29</sub> Ir <sub>04</sub> /C	n/a	80	22	[96]
Pt <sub>68</sub> Sn <sub>09</sub> Ir <sub>23</sub> /C	n/a	100	31	[96]
<b>T<sub>cell</sub>=110°C</b>				
Pt <sub>90</sub> Sn <sub>10</sub> /C	0.81	160.1	71.8	[97]
Pt <sub>80</sub> Sn <sub>20</sub> /C	0.79	120	51.8	[97]
Pt <sub>70</sub> Sn <sub>30</sub> /C	0.81	180.1	55.7	[97]
Pt <sub>60</sub> Sn <sub>40</sub> /C	0.77	159.9	49	[97]
Pt <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub> /C	0.76	140.6	42.3	[97]

## Βιβλιογραφία

1. C. Lamy, E.M. Belgsir, J-M. Leger, Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols. Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) p.799-809.
2. L.-W.H. Leung, S.-C. Chang, M.J. Weaver, Real-time FTIR spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe: Electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt (111) surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 266 (1989) p.317-336.
3. T. Iwasita, B. Rasch, E. Cattaneo, W. Vielstich, A sniftirs study of ethanol oxidation on platinum, *Electrochimica Acta* 34 (1989) p.1073-1079.
4. V.M. Schmidt, R. Ianniello, E. Pastor, S. Gonzalez, Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and PtRu: Oxidation/reduction reactions in 1 M HClO<sub>4</sub>, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) p.17901-17908.
5. F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 563 (2004) p.81-89.
6. M.H. Shao, R.R. Adzic, Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study, *Electrochimica Acta* 50 (2005) p.2415-2422.
7. J.P.I. de Souza, S.L. Queiroz, K. Bergamaski, E.R. Gonzalez, F.C. Nart, Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) p.9825-9830.
8. S.S. Gupta and J. Datta, A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrode deposits, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 594 (2006) p.65-72.
9. K. Takanebe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, Sustainable hydrogen from bio-oil—Steam reforming of acetic acid as a model oxygenat, *Journal of Catalysis* 227 (2004) p.101-108.
10. G.A. Camara, T. Iwasita, Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) p.315-321.
11. J.M. Perez, B. Beden, F. Hahn, A. Aldaz, and C. Lamy, "In situ" infrared reflectance spectroscopic study of the early stages of ethanol adsorption at a platinum electrode in acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 262 (1989) p.251-261.
12. T. Iwasita and E. Pastor, A DEMS and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum, *Electrochimica Acta* 39 (1994) p.531-537.
13. H. Hitmi, E.M. Belgsir, J-M. Leger, C. Lamy and R.O. Lezna, A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium, *Electrochimica Acta* 39 (1994) p.407-415.

14. S.C. Chang, L.W. Leung, and M.J. Weaver, Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: Electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) p.6013-6021.
15. C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, J.M. Léger, Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts, *Electrochimica Acta* 49 (2004) p.3901-3908.
16. J.M. Léger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn, C. Lamy, How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol, *Electrochimica Acta* 50 (2005) p.5118-5125.
17. S. Wasmus, A. Kuver, Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 461 (1999) p.14-31.
18. A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals, *Journal of Molecular Catalysis A* 115 (1997) p.421-429.
19. B. Hammer, J.K. Nørskov, Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts, *Advances in Catalysis* 45 (2000) p.71-129.
20. J. Greeley, J.K. Nørskov, M. Maurikakis, Electronic structure and catalysis on metal surfaces, *Annual Review of Physical Chemistry* 53 (2002) p.319-348.
21. U.B. Demirci, Theoretical means for searching bimetallic alloys as anode electrocatalysts for direct liquid-feed fuel cells, *Journal of Power Sources* 173 (2007) p.11–18.
22. V. Ponec, Forty years in catalysis: what have we learned?, *Journal of Molecular Catalysis A* 133 (1998) p.221-239.
23. E. Antolini, Catalysts for direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 170 (2007) p. 1-12.
24. E. Antolini, Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 p. 324-336.
25. E. Antolini, Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells. Part II. Electrochemical properties, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 p. 337-350.
26. E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez, The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells. A literature review and tests on a Pt-Co catalyst, *Journal of Power Sources* 160 (2006) p.957-968.
27. F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) p.B39-B47.

28. E. Antolini, F. Colmati, E.R. Gonzalez, Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub> electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) p.106-115.
29. F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez, Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) p.398-404.
30. M.C.Morin, C. Lamy, J.M. Leger, Oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. Effect of pH, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 283 (1990) p.287-302.
31. W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) p.273-285.
32. N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, X. Jiang, I. Villegas, M.J.Weaver, Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces, *Electrochimica Acta* 40 (1995) p.91-98.
33. S.L. Goikovic, T.R. Vidakovic, D.R. Durovic, Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst, *Electrochimica Acta* 48 (2003) p.3607-3614.
34. T. Iwasita, Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta* 47 (2002) p.3663-3674.
35. P.A. Christensen, A. Hamnett, G.L. Troughton, The role of morphology in the methanol electro-oxidation reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 362 (1993) p.207-218.
36. G.A. Camara, R.B. de Lima, T. Iwasita, Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition, *Electrochemistry Communications* 6 (2004) p.812-815.
37. M. Chatterjee, A. Chatterjee, S. Ghosh and I. Basumallick, Electro-oxidation of ethanol and ethylene glycol on carbon-supported nano-Pt and -PtRu catalyst in acid solution, *Electrochimica Acta* 54 (2009) p.7299-7304.
38. V. Del Colle, A. Berná, G. Tremiliosi-Filho, E. Herrero and J. M. Feliu, Ethanol electrooxidation onto stepped surfaces modified by Ru deposition: electrochemical and spectroscopic studies, *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 10 (2008) p.3766–3773.
39. M.J. Giz, G.A. Camara and G. Maia, The ethanol electrooxidation reaction at rough PtRu electrodeposits: A FTIRS study, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) p.1586-1589.
40. W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Poulianitis, S. Kontou and P. Tsiakaras, Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 131 (2004) p.217-223.

41. J.-M. Leger, C. Coutanceau, and C. Lamy, Electrocatalysis for the Direct Alcohol Fuel Cell, in: Marc T. M. Koper (Ed.), FUEL CELL CATALYSIS: A SURFACE SCIENCE APPROACH, John Wiley and Sons Inc. (2009) p.343-373.
42. H. Li, G. Sun, L. Cao, L. Jiang and Q. Xin, Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation, *Electrochimica Acta* 52 (2007) p.6622-6629.
43. W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance, *Journal of Power Sources* 140 (2005) p.50-58.
44. S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou and P. Tsiakaras, The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance, *Journal of Power Sources* 140 (2005) p.103-110.
45. L. Jiang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou and Q. Xin, Structure and chemical composition of supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation, *Electrochimica Acta* 50 (2005) p.5384-5389.
46. P.E. Tsiakaras, PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance, *Journal of Power Sources* 171 (2007) p.107-112.
47. E.V. Spinacé, M. Linardi, A. Oliveira Neto, Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt–Sn electrocatalysts, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) p.365-369.
48. E. Antolini, F. Colmati, E.R. Gonzalez, Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)<sub>alloy</sub>/SnO<sub>2</sub> and (PtSnPd)<sub>alloy</sub>/SnO<sub>2</sub> catalysts with a fixed Pt/SnO<sub>2</sub> atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics, *Journal of Power Sources* 193 (2009) p.555-561.
49. H. Laborade, A. Rezzouk, J-M. Legér, C. Lamy, S. Srinivasan, D.D. MacDonald, A.C Khandkar (Editors.). Proceedings of the symposium on ‘Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage’. The Electrochemical Society (1994) Pv-94-23:275–93.
50. G.L. Chen, S.G. Sun, S.P. Chen and Z.Y. Zhou, In-situ FTIR reflection spectroscopy studies on ethanol electrocatalytic oxidation on carbon supported Pt/Sb<sub>ad</sub>, *Chinese Applied Chemistry* 18 (2001) p. 432–435.
51. J.P.I. De Souza, S.L. Queiroz, K. Bergmaski, E.R. Gonzalez and F.C. Nart, Electrooxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes—A study using DEMS and in-situ FTIR techniques, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), p.9825–9830.
52. A. Oliveira Neto, M.J. Giz, J. Perez, E.A. Ticianelli and E.R. Gonzalez, The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon, *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) p.A272–A279.

53. V. Pacheco, D. Stantos, G. Tremiliosi-Filho, Platinum/Osmium as a catalyst for ethanol oxidation.  
[http://www.Arofe.army.mil/conference/recent abstrac/200th meeting/sympos ia/h1/1051.pdf](http://www.Arofe.army.mil/conference/recent%20abstrac/200th%20meeting/sympos%20ia/h1/1051.pdf)
54. S.S. Gupta and J. Datta, A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 594 (2006) p.65-72.
55. F. Kadirgan, S. Beyhan and T. Atilan, Preparation and characterization of nano-sized Pt–Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) p.4312-4320.
56. L. Cao, G. Sun, H. Li, Q. Xin, Carbon-supported IrSn catalysts for a direct ethanol fuel cell, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) p.2541–2546.
57. Y. Bai, J. Wu X. Qiu, J. Xi, J. Wang, J. Li, W. Zhu and L. Chen, Electrochemical characterization of Pt–CeO<sub>2</sub>/C and Pt–Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/C catalysts for ethanol electro-oxidation, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) p.144-149.
58. H. Song, X. Qiu, D. Guo and F. Li, Role of structural H<sub>2</sub>O in TiO<sub>2</sub> nanotubes in enhancing Pt/C direct ethanol fuel cell anode electro-catalysts, *Journal of Power Sources* 178 (2008) p.97-102.
59. B. Liu, J.H. Chen, X.X. Zhong, K.Z. Cui, H.H. Zhou, Y.F. Kuang, Preparation and electrocatalytic properties of Pt–SiO<sub>2</sub> nanocatalysts for ethanol electrooxidation, *Journal of Colloid and Interface Science* 307 (2007) p.139-144.
60. Z-B. Wang, G-P. Yin, Y-G. Lin, Synthesis and characterization of PtRuMo/C nanoparticle electrocatalyst for direct ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 170 (2007) p.242-250.
61. M.K. Jeon, K.R. Lee, S.I. Woo, Ternary Pt<sub>45</sub>Ru<sub>45</sub>M<sub>10</sub>/C (M=Mn, Mo and W) catalysts for methanol and ethanol electro-oxidation, *Korean Journal of Chemical Engineering* (2009) p.1-6, Article in Press.
62. Z-B. Wang, G-P. Yin, J. Zhang, Y-C. Sun, P-F Shi, Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt–Ru–Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 160 (2006) p.37-43.
63. E. Ribadeneira, B.A. Hoyos, Evaluation of Pt–Ru–Ni and Pt–Sn–Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 180 (2008) p.238-242.
64. Z.-B. Wang, P.-J. Zuo, G.-J. Wang, C-Y Du, G-P. Yin, Effect of Ni on PtRu/C catalyst performance for ethanol electrooxidation in acidic medium, *Journal of Physical Chemistry* 112 (2008) p.6582-6587.
65. G. Li, P.G. Pickup, The promoting effect of Pb on carbon supported Pt and Pt/Ru catalysts for electro-oxidation of ethanol, *Electrochimica Acta* 52 (2006) p.1033-1037.

66. G.R. Salazar-Banda, H.B. Suffredini, M.L. Calegaro, S.T. Tanimoto, L.A. Avaca, Sol-gel-modified boron-doped diamond surfaces for methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium, *Journal of Power Sources* 162 (2006) p.9-20.
67. M. Brandalise, R.W.R. Verjullo-Silva, M.M. Tusi, O.V. Correa, L.A. Farias, M. Linardi, E.V. Spinacé, A. Oliveira Neto, Electro-oxidation of ethanol using PtRuBi/C electrocatalyst prepared by borohydride reduction, *Ionics* (2009) p. 1-5, Article in Press.
68. Y.W. Chang, C-W. Liu, Y-C. Wei and K-W. Wang, Promotion of PtRu/C anode catalysts for ethanol oxidation reaction by addition of Sn modifier, *Electrochemistry Communications* (2009), Article in Press.
69. A. Bonesi, G. Garaventa, W.E. Triaca, A.M. Castro Luna, Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) p 3499-3501.
70. M. Zhu, G. Sun, H. Li, L. Cao, Q. Xin, Effect of the Sn(II)/Sn(IV) Redox Couple on the Activity of PtSn/C for Ethanol Electro-oxidation, *Chinese Journal of Catalysis* 29 (2008) p.765-770.
71. A. Oliveira Neto, L.A. Farias, R.R. Dias, M. Brandalise, M. Linardi and E.V. Spinacé, Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO<sub>2</sub>-C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) p.1315-1317.
72. R. Chetty and K. Scott, Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes, *Electrochimica Acta* 52 (2007) p.4073-4081.
73. H. Bonneman, W. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jousen and B. Korall, *Angew Chemisty International Edition English* 30 (1991) p.1312.
74. P.M. Pechini, United States Patent Office, 3 330 697, 1967.
75. L.Jiang, H.Zang, G. Sun and Q. Xin, Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells, *Chinese Journal of Catalysis* 27 (2006) p.15-19.
76. F.L.S. Purgato, P. Olivi, J.-M. Léger, A.R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, C. Lamy and K.B. Kokoh, Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 628 (2009) p.81-89.
77. M.B. Vukmirovic, J. Zhang, K. Sasaki, M.Li, K. More, R.R. Adzic, New metal deposition methods for electrocatalysts syntheses, *ECS Transactions* 13 (2008) p.3-12.
78. X.-H. Jian, D.-S. Tsai, W.-H. Chung, Y.-S. Huang, F.-J. Liu, Pt-Ru and Pt-Mo electrodeposited onto Ir-IrO<sub>2</sub> nanorods and their catalytic activities in methanol and ethanol oxidation, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) p.1601-1607.



79. J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer and J.C. Bazán, Influence of ethylene glycol, ethanol and formic acid on platinum and ruthenium electrodeposition on carbon support material, *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009).
80. Q. Wang, G.Q. Sun L. Cao L.H. Jiang, G.X. Wang, S.L. Wang, S.H. Yang and Q. Xin, High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalyst layer, *Journal of Power Sources* 177 (2008) p.142-147.
81. G.A. Camara, R.B. de Lima and T.Iwasita, The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 585 (2005) p.128-131.
82. Q. Wang, G.Q. Sun, L.H. Jiang, Q. Xin, S.G. Sun, Y.X. Jiang, P.S. Chen, Z. Jusys, R.J. Behm, Adsorption and oxidation of ethanol on colloid-based Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and on-line DEMS studies, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) p.2686-2696.
83. F.H.B. Lima and E.R. Gonzalez, Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Ru–Rh nanoparticles, *Electrochimica Acta* 53 (2008) p.2963-2971.
84. J. Ribeiro, D. M. dos Anjos, J. -M. Léger, F. Hahn, P. Olivi, A. R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho and K. B. Kokoh, Effect of W on PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation, *Journal of Applied Electrochemistry* 38 (2008).
85. F.H.B. Lima, D. Profeti, W.H. Lizcano-Valbuena, E.A. Ticianelli and E.R. Gonzalez, Carbon-dispersed Pt–Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation. Effect of the crystallite size and of temperature, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 617 (2008) p.121-129.
86. M.J. Giz and G.A. Camara, The ethanol electrooxidation reaction at Pt (1 1 1): The effect of ethanol concentration, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 625 (2009) p.117-122.
87. S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy and J.-M. Léger, Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes, *Journal of Power Sources* 158 (2006) p.18-24.
88. G. Li and P. G. Pickup, Analysis of performance losses of direct ethanol fuel cells with the aid of a reference electrode, *Journal of Power Sources* 161 (2006) p.256-263.
89. D. D. James, D.V. Bennett, G. Li, A. Ghumman, R.J. Helleur and P.G. Pickup, Online analysis of products from a direct ethanol fuel cell, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) p.1877-1880.
90. A. Ghumman, G. Li, D.V. Bennett and P.G. Pickup, Online analysis of carbon dioxide from a direct ethanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 194 (2009) p.286-290.
91. G. Andreadis, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, to be published

92. Y. Paik, S-S. Kim and O-H. Han, Spatial distribution of reaction products in direct ethanol fuel cell, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) p.302-304.
93. J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo and J.J. Linares, Study of different bimetallic anodic catalysts supported on carbon for a high temperature polybenzimidazole-based direct ethanol fuel cell, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) p.269-274.
94. O.E. Kongstein, T. Berning, B. Børresen, F. Seland and R. Tunold, Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes, *Energy* 32 (2007) p.418-422.
95. Z. Liu, X.Y. Ling, X. Su, J.Y. Lee, L.M. Gan, Preparation and characterization of Pt/C and Pt\_Ru/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 149 (2005) p.1-7.
96. J. Ribeiro, D.M. dos Anjos, K.B. Kokoh, C. Coutanceau, J.-M. Léger, P. Olivi, A.R. de Andrade, G. Tremiliosi-Filho, Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell, *Electrochimica Acta* 52 (2007) p.6997-7006.
97. F.C. Simoes, D.M. dos Anjos, F. Vigier, J.-M. Léger, F. Hahn, C. Coutanceau, E.R. Gonzalez, G. Tremiliosi-Filho, A.R. de Andrade, P. Olivi, K.B. Kokoh, Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation, *Journal of Power Sources* 167 (2007) p.1-10.
98. J.F. Lin, V. Kamavaram and A.M. Kannan, Synthesis and characterization of carbon nanotubes supported platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 195 (2010) p.466-470.
99. H.J. Choi, J. Kim, Y. Kwon, J. Han, Comparative study of three different catalyst coating methods for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 195 (2010) p.160-164.

### Στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες κυψελίδων καυσίμου

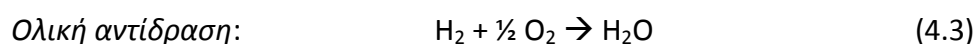
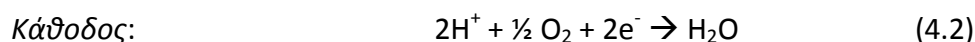
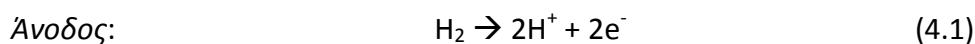
#### Εισαγωγή

Στην προηγούμενη ενότητα παρουσιάστηκαν οι ερευνητικές προσπάθειες και οι εξελίξεις που έχουν καταγραφεί στον τομέα της ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης, στην προσπάθεια για βελτίωση της απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Ωστόσο, πέρα από τους περιορισμούς που θέτει στην απόδοση της κυψελίδας η ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση, για την επίτευξη ικανοποιητική λειτουργίας της κυψελίδας ο ρόλος της στερεάς πολυμερικής μεμβράνης ως ηλεκτρολύτη πιθανότατα να είναι ο πλέον κρίσιμος. Σκοπός της ενότητας αυτής είναι η περιγραφή των ιδιοτήτων που πρέπει να χαρακτηρίζουν τους στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες, η ανάλυση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των μεμβρανών Nafion, οι οποίες αποτελούν τον συνηθέστερο τύπο μεμβράνης που χρησιμοποιείται στις κυψελίδες καυσίμου, καθώς επίσης και τα κύρια μειονεκτήματα που παρουσιάζουν αυτές. Επίσης, πραγματοποιείται μια σύντομη ανασκόπηση των εργασιών που έχουν δημοσιευτεί με αντικείμενο τη μελέτη των χαρακτηριστικών των μεμβρανών Nafion και την επίδραση αυτών στη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου. Τέλος, καταγράφονται οι διαφορετικού τύπου ηλεκτρολύτες στερεού πολυμερούς, οι οποίοι έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία ως εναλλακτικές λύσεις για την αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων των μεμβρανών Nafion.

#### Ιδιότητες στερεού πολυμερικού ηλεκτρολύτη <sup>[1,2]</sup>

Σε μια κυψελίδα καυσίμου ο ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι η αγωγή ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων, όπου αυτά σχηματίζονται κατά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, ώστε να συντηρείται η διεργασία παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Ταυτόχρονα, πρέπει να δρα ως διαχωριστικό μέσο μεταξύ των αντιδρώντων, δηλαδή του καυσίμου που τροφοδοτείται στην άνοδο και του οξειδωτικού μέσου που τροφοδοτείται στην κάθοδο, ώστε να αποφεύγεται η άμεση επαφή και αντίδρασή τους, χωρίς να πραγματοποιείται η επιθυμητή απελευθέρωση, διαθέσιμων για κίνηση, ηλεκτρονίων.

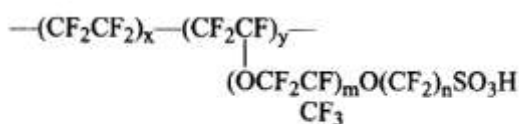
Στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη, η διεργασία αυτή αποτελείται από τον σχηματισμό υδρογονοκατιόντων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, τα οποία οδηγούνται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο, όπου αυτά συναντώνται με μόρια οξυγόνου και αντιδρούν προς σχηματισμό νερού όταν ως καύσιμο χρησιμοποιείται υδρογόνο, σύμφωνα με τις ακόλουθες ημιαντιδράσεις:



Σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό, είναι εμφανές ότι η κύρια ιδιότητα που πρέπει να χαρακτηρίζει το ηλεκτρολυτικό υλικό είναι η ικανότητά του να άγει πρωτόνια, δηλαδή, να είναι πρωτονιακός αγωγός. Τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από την ανοδική ημιαντίδραση θα πρέπει να οδηγούνται στην πλευρά της καθόδου μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, έτσι ώστε να διασφαλίζεται ο ελεγχόμενος προσανατολισμός της κίνησής τους, δηλαδή της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Επομένως, ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, για την αποφυγή δημιουργίας βραχυκυκλώματος που θα έχει αρνητική επίδραση στην ηλεκτρική απόδοση του συστήματος. Επίσης, για να διασφαλίζεται ο καλός διαχωρισμός μεταξύ των αντιδρώντων, το πολυμερές θα πρέπει να έχει χαμηλή διαπερατότητα. Επιπλέον, καθώς ο ηλεκτρολύτης τοποθετείται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων με συμπίεση, ενώ επίσης, κατά τη λειτουργία της κυψελίδας σε διάφορες θερμοκρασίες υπόκειται σε θερμική καταπόνηση, θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη το ιδιαίτερο περιβάλλον μέσα στο οποίο βρίσκεται ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης, αυτός θα πρέπει να χαρακτηρίζεται και από υψηλή χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα στις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας.

Όσον αφορά στις μεμβράνες πρωτονιακής αγωγιμότητας, οι θειωμένες μεμβράνες πολυστυρενίου αναφέρονται ως πολύ καλοί πρωτονιακοί αγωγοί, όμως οξειδωτικές ενώσεις που σχηματίζονται στα ηλεκτρόδια της κυψελίδας, όπως  $\text{H}_2\text{O}_2$  και  $\text{OH}^-$ , οδηγούν σε γρήγορη υποβάθμιση του πολυμερούς [3,4]. Έχει ωστόσο

αναφερθεί ότι με τη θείωση διαφορετικών τύπων πολυμερών στυρενίου, επιτυγχάνονται υψηλές επιδόσεις για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου [5]. Γενικά, αναγνωρίζεται ότι οι μεμβράνες υπερφθωροσουλφονικού οξέος (Σχήμα 4.1) [6] χαρακτηρίζονται από υψηλή χημική και μηχανική σταθερότητα, αλλά και υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, αποτελούν δηλαδή εξαιρετικούς πρωτονιακούς αγωγούς για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου.



**Σχήμα 4.1:** Χημική δομή των μεμβρανών υπερφθωροσουλφονικού οξέως.

Παρά τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά αυτού του είδους μεμβρανών, ένα βασικό μειονέκτημά τους αποτελεί το αίτιο για μια σειρά από προβλήματα τα οποία περιορίζουν σημαντικά την επίτευξη υψηλών αποδόσεων στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου αυτού του τύπου, εμποδίζοντας έτσι την περαιτέρω εξέλιξή τους. Το μειονέκτημα αυτό έγκειται στην άμεση σύνδεση της ιοντικής αγωγιμότητας της μεμβράνης με το περιεχόμενο σε αυτήν νερό. Συνέπεια αυτού του γεγονότος είναι αφενός ο περιορισμός του εύρους θερμοκρασίας λειτουργίας κάτω από τους 100°C, ώστε να μην εξατμίζεται το περιεχόμενο νερό, αφετέρου δημιουργείται η απαίτηση για τη συνεχή διατήρηση ικανής ποσότητας νερού μέσα στη μεμβράνη, ώστε να μην αλλοιώνεται η αγωγιμότητά της, όταν η λειτουργία της κυψελίδας δημιουργεί συνθήκες κατά τις οποίες μεταβάλλονται οι ποσότητες νερού στο σύστημα της κυψελίδας.

Εξαιτίας των πολύ καλών χαρακτηριστικών τους, οι μεμβράνες υπερφθωροσουλφονικού οξέος αποτελούν τους πλέον συνηθισμένους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στις κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας. Το κύριο μειονέκτημά τους, δηλαδή η σύνδεση της αγωγιμότητάς τους με το περιεχόμενο νερό, ώθησε σε πληθώρα ερευνητικών προσπαθειών με στόχο την υπερπήδηση αυτού του εμποδίου. Αυτό είναι δυνατόν είτε τροποποιώντας κατάλληλα αυτές τις μεμβράνες, ώστε να επιτυγχάνεται διατήρηση της περιεχόμενης ποσότητας νερού, άρα και της αγωγιμότητας, στις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας, είτε στην ανάπτυξη

διαφορετικών στερεών ηλεκτρολυτικών πολυμερών τα οποία δεν βασίζουν την αγωγιμότητά τους στην παρουσία νερού.

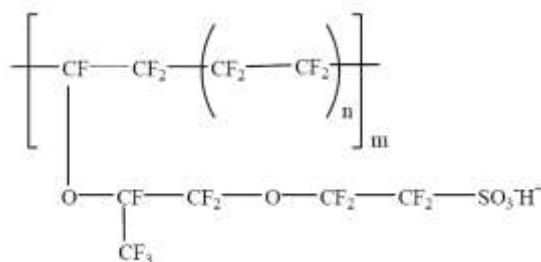
Μια διαφορετική προσέγγιση ακολουθούν άλλες ερευνητικές δουλειές, όπου γίνεται προσπάθεια να κατανοηθεί ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο πραγματοποιείται η κίνηση των πρωτονίων μέσα στα υπερφθωροσουλφονικά πολυμερή και να συσχετιστεί ακριβέστερα η αγωγιμότητα των μεμβρανών με την παρουσία και την κίνηση του νερού στα συστήματα των κυψελίδων καυσίμου. Κατανοώντας την αλληλεπίδραση του νερού με το πολυμερές, είναι δυνατόν έπειτα να προσδιοριστούν οι κατάλληλες συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας υπό τις οποίες μπορεί να μεγιστοποιηθεί η απόδοσή τους. Η φιλοσοφία της παρούσας διατριβής ακολουθεί αυτή την προσέγγιση, καθώς ένα από τα αντικείμενά της αποτελεί η μελέτη της κίνησης του νερού μέσα από πολυμερική μεμβράνη (Nafion) της κατηγορίας μεμβρανών υπερφθωροσουλφονικού οξέως, με στόχο τη βελτίωση της διαχείρισης του νερού στα συστήματα κυψελίδων καυσίμου.

### **Μεμβράνες Nafion**

Οι πιο διαδεδομένοι ηλεκτρολύτες στερεού πολυμερούς είναι οι μεμβράνες Nafion που αναπτύχθηκαν από την εταιρία Dupont [7], ήδη από τη δεκαετία του '60. Παρά το γεγονός ότι έχουν καθιερωθεί ως ο κύριος ηλεκτρολύτης για τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, καθώς ανήκουν και αυτές στην ευρύτερη κατηγορία των μεμβρανών υπερφθωροσουλφονικού οξέος, αντιμετωπίζουν τα ίδια προβλήματα που σχετίζονται με την παρουσία νερού. Η σχετική έρευνα επικεντρώνεται στη μελέτη της δομής του, με σκοπό τη συσχέτιση των ιδιοτήτων του πολυμερούς με τα χαρακτηριστικά της δομής του, την κατανόηση της αλληλεπίδρασης του νερού με τη δομή του και την εξακρίβωση του μηχανισμού με τον οποίο κινούνται τα πρωτόνια μέσα από αυτήν. Η κατανόηση των παραπάνω θα επιτρέψει την κατάλληλη διαφοροποίηση της δομής του Nafion ή την ανάπτυξη νέων πολυμερών που θα έχουν την επιθυμητή δομή η οποία θα επιτρέπει τη λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η τυπική χημική δομή του Nafion παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2 και αποτελείται από μια χημικά αδρανή υδροφοβική μήτρα ( $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ) και από υδρόφιλες ομάδες ( $-\text{SO}_3\text{H}^+$ ) στα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας, πάνω στις οποίες πραγματοποιείται η

ρόφηση των μορίων του νερού και η κίνηση των πρωτονίων. Χαρακτηριστικές ιδιότητες του Nafion συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1 [8]. Για τη νανοδομή του Nafion έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα που την περιγράφουν προσεγγιστικά, καθώς αυτή δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητή, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ακριβής περιγραφή των φαινομένων ρόφησης στο πολυμερές ή η περιγραφή του μηχανισμού της πρωτονιακής αγωγιμότητας, μηχανισμοί που εξαρτώνται άμεσα από τη νανοδομή του πολυμερούς.



Σχήμα 4.2: Χημική δομή του Nafion.

Πίνακας 4.1: Τυπικές τιμές ιδιοτήτων του Nafion

Ιδιότητες <sup>2</sup>	Τυπική Τιμή	Μέθοδος Δοκιμής
<b>Συντελεστής τάσης</b> (tensile modulus) (MPa)		
50 RH, 23° C	249	ASTM D 882
Βύθιση σε νερό, 23° C	114	ASTM D 882
Βύθιση σε νερό, 100° C	64	ASTM D 882
<b>Μέγιστη δύναμη τάσης</b> (Tensile strength) (MPa)		
50 RH, 23° C	249	ASTM D 882
Βύθιση σε νερό, 23° C	34 στη MD, 26 στη TD	ASTM D 882
Βύθιση σε νερό, 100° C	25 στη MD, 24 στη TD	ASTM D 882
<b>Ειδική Βαρύτητα</b>		
	1,98	
<b>Αγωγιμότητα (S/cm)</b>		
	0,083	<sup>3</sup>
<b>Χωρητικότητα Οξέος</b>		
	0,89	<sup>4</sup>
<b>% Περιεχόμενο νερό στη μεμβράνη<sup>5</sup></b>		
	5	ASTM D 570
<b>% Εκροφούμενο νερό<sup>6</sup></b>		
	38	ASTM D 570
<b>% Γραμμική διόγκωση του πάχους<sup>7</sup></b>		
50% RH, βύθιση σε νερό 23° C	10	ASTM D 75
50%RH, βύθιση σε νερό 100° C	15	ASTM D 75

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

<sup>3</sup> Μετρήσεις αγωγιμότητας από τους Zawodzinski et al [12]. Η μεμβράνη διατηρείται βυθισμένη σε νερό στους 100° C για 1h.

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

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

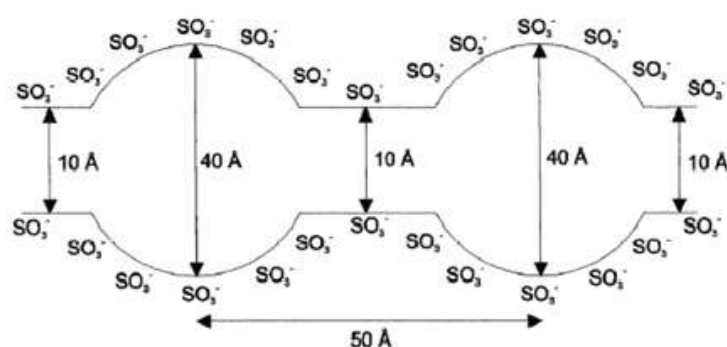
<sup>6</sup> Η ποσότητα του νερού εκροφάται από ξηρή μεμβράνη που υφίσταται βύθιση σε νερό στους 100° C για 1h.

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

## Μοντέλα Δομής

Οι πρώτες προσπάθειες για διατύπωση προτεινόμενων μοντέλων για τη νανοδομή του Nafion ξεκίνησαν ήδη από τη δεκαετία του '70. Από τους πρώτους ερευνητές που ασχολήθηκαν με το αντικείμενο, ο Eisenberg [9] πρότεινε ότι η δομή του Nafion αποτελείται από περιοχές με χαμηλό ιοντικό φορτίο και από περιοχές όπου ομάδες ιόντων βρίσκονται συγκεντρωμένα, σχηματίζοντας τα λεγόμενα «ιοντικά συμπλέγματα».

Ορισμένα χρόνια αργότερα, ο Gierke [10], βασιζόμενος στο μοντέλο του Eisenberg, πρότεινε πως τα ιοντικά συμπλέγματα σχηματίζουν σφαιρικές δομές και συνδέονται μεταξύ τους με μικρά κανάλια (Σχήμα 4.3), ενώ αργότερα, μαζί με τον Hsu [11] απέδειξε ότι ο σχηματισμός των καναλιών αυτών είναι θερμοδυναμικά σταθερός. Η ορθότητα του συγκεκριμένου μοντέλου ως προς τη σφαιρική δομή των ιοντικών συμπλεγμάτων, μπορεί να επιτρέψει τον υπολογισμό του μεγέθους της από δεδομένα προσρόφησης σε διογκωμένες μεμβράνες και συνεπώς τον προσδιορισμό άλλων ιδιοτήτων της μεμβράνης.



**Σχήμα 4.3:** Δίκτυο ιοντικών συμπλεγμάτων με σφαιρική δομή κατά τους Gierke et al.

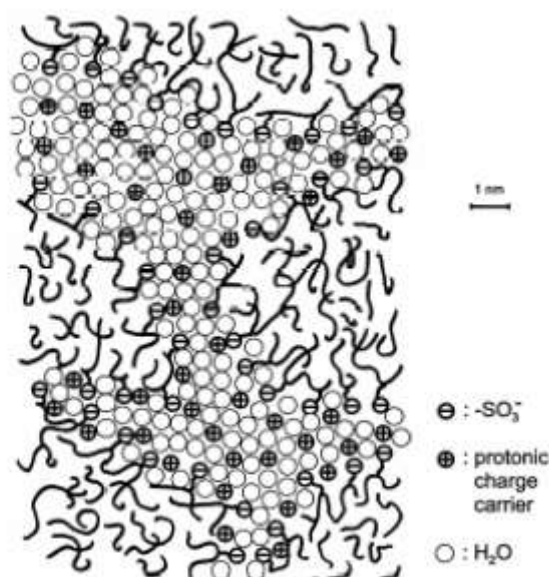
Οι Mauritz et al. [13] παρατηρώντας τη δομική οργάνωση του Nafion σε διαφορετικές φυσικοχημικές συνθήκες και λαμβάνοντας υπόψη τις μοριακές αλληλεπιδράσεις που υπάρχουν στη δομή του πολυμερούς, διατύπωσε ένα μοντέλο που περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά τόσο τη ρόφηση του νερού και την πυκνότητα του πολυμερούς, όσο και άλλες ιδιότητες, όπως το πλήθος μορίων νερού ανά περιοχή ιοντικής ανταλλαγής.



Συσχετίζοντας δεδομένα από αποτελέσματα φασματοσκοπίας και ιοντικής διάχυσης, οι Yeager και Steck [14] πρότειναν ένα δομικό μοντέλο για το Nafion κατά το οποίο η δομή αποτελείται από τρεις διακριτές περιοχές μέσα σε αυτή. Η μια περιοχή αποτελείται από φάσεις της υδρόφοβης μήτρας του φθωράνθρακα. η δεύτερη περιοχή αποτελεί μια ενδοδιεπιφανειακή ζώνη μέσα στην οποία περιέχονται τμήματα των πλευρικών αλυσίδων του πολυμερούς, μικρή ποσότητα νερού και αριθμός σουλφονικών ομάδων που δεν ανήκουν σε ιοντικά συμπλέγματα. Η τρίτη περιοχή αποτελεί την υδρόφιλη περιοχή όπου έχουν σχηματιστεί τα ιοντικά συμπλέγματα στα οποία συνυπάρχουν σουλφονικές ομάδες με την κύρια μάζα του προσροφημένου νερού.

Πιο πρόσφατα ο Eikerling [15] επέκτεινε το μοντέλο δικτύου συμπλεγμάτων του Gierke θεωρώντας την ταυτόχρονη ύπαρξη καναλιών και πόρων δύο διαφορετικών ειδών: ενός όπου περιέχεται η κύρια ποσότητα νερού και ενός όπου το νερό διαβρέχει μόνο την επιφάνεια. Παράλληλα, η ανάπτυξη νέων τεχνικών ανίχνευσης, όπως οι μέθοδοι διάθλασης μικρής γωνίας ακτινών Χ (small angle X-ray scattering, SAXS), διάθλασης μικρής γωνίας νετρονίων (small angle neutron scattering, SANS) και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (atomic force microscopy, AFM), βοήθησε στη διεξαγωγή πολλών μελετών σχετικά με τη δομή των μεμβρανών υπερφθωροσουλφονικού οξέως. Έτσι, επιβεβαιώθηκε από τον Gebel [16] η ύπαρξη διακριτών φάσεων μήτρας φθωράνθρακα και ποσοτήτων συγκεντρωμένου νερού, ενώ αργότερα ο ίδιος πρότεινε την ύπαρξη δομικών μεταβολών, καθώς το πολυμερές περνά από την πλήρως ξηρή κατάσταση σε μια πλήρως ενυδατωμένη κατάσταση [17]. Σύμφωνα με την πρόταση αυτή, το πολυμερές σε ξηρή κατάσταση αποτελείται από ιοντικά συμπλέγματα διαμέτρου 15 Å τα οποία απέχουν μεταξύ τους κατά μια μέση απόσταση 27 Å. Καθώς προσροφόνται μόρια νερού, τα ιοντικά συμπλέγματα μετασχηματίζονται σε σφαιρικές δομές συγκεντρωμένου νερού διαμέτρου 20 Å περίπου, ενώ η ενδιάμεση απόσταση μεταξύ αυτών των δομών γίνεται 30 Å περίπου, απόσταση αρκετή για να δικαιολογεί τη χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα σε αυτές τις συνθήκες. Καθώς μόρια νερού συνεχίζουν να προσροφώνται στο πολυμερές, οι σφαιρικές δομές μεγαλώνουν (40 Å) τη στιγμή που η ενδιάμεση απόσταση παραμένει περίπου ίδια. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε

διάρρηξη των σφαιρικών δομών των ιοντικών συμπλεγμάτων, με αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας του πολυμερούς. Η έναυση αυτής της δομικής μεταβολής παρατηρείται για κλάσμα όγκου νερού στη μεμβράνη,  $\varphi_w$ , ίσο με 0.2. Για τιμές  $\varphi_w$  μεταξύ 0.2 και 0.5, η δομή του πολυμερούς αποτελείται από σφαιρικά ιοντικά συμπλέγματα που ενώνονται μεταξύ τους με κυλινδρικά κανάλια γεμάτα με νερό. Για τιμές μεγαλύτερες από  $\varphi_w=0.5$ , παρατηρείται πλήρης μετασχηματισμός των σφαιρικών δομών και το πολυμερές πλέον αποτελείται από ένα δίκτυο διασυνδεδεμένων κυλινδρικών δομών ακτίνας 25Å. Όταν η πολυμερική μεμβράνη έχει διογκωθεί πλήρως ( $\varphi_w>0.9$ ), η δομή της εύκολα μπορεί να συγκριθεί με αυτή του υγρού διαλύματος Nafion. Αυτά τα διογκωμένα από νερό κυλινδρικά κανάλια απεικονίζονται στο Σχήμα 4.4. Το μοντέλο δομικών μεταβολών του Gebel επιβεβαιώθηκε και από τους Young et al. [18] με ανάλυση SANS.



Σχήμα 4.4: Σχηματική απεικόνιση της δομής του Nafion [19].

Τα προτεινόμενα μοντέλα που προαναφέρθηκαν, φαίνεται πως έχουν πλησιάσει σε σημαντικό βαθμό της δομής του Nafion. Αυτή η γνώση, επιτρέπει τη διατύπωση άλλων μοντέλων που σχετίζονται με τη ρόφηση των μορίων του νερού στο πολυμερές και εν συνεχεία τη συσχέτιση της ρόφησης του νερού με την πρωτονιακή αγωγιμότητα του πολυμερούς.

## Μοντέλα Ρόφησης

Όταν η πολυμερική μεμβράνη βρίσκεται σε σε ξηρή κατάσταση, το πορώδες του πολυμερούς είναι πολύ μικρό. Καθώς απορροφάται νερό, η μεμβράνη διογκώνεται και τα μόρια του νερού καταλαμβάνουν τους πόρους του πολυμερούς προκαλώντας αύξηση του μεγέθους τους. Όταν διογκώνεται πλήρως η μεμβράνη, φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας, κατά την οποία το χημικό δυναμικό του, προσροφημένου και διαλυμένου μέσα στη δομή της μεμβράνης, νερού ( $\mu_{iM}$ ) ισούται με το χημικό δυναμικό του νερού που βρίσκεται έξω από τη μεμβράνη ( $\mu_{iL}$ ), δηλαδή:

$$\mu_{iM} = \mu_{iL} \quad (4.4)$$

Όταν δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις ή άλλες εξωτερικές δυνάμεις, για μια οποιαδήποτε διαλυμένη ουσία  $i$ , θα ισχύει:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P^0) + \int_{P^0}^P \bar{V}_i dP + RT \ln \alpha_i \quad (4.5)$$

όπου  $P^0$  είναι η πίεση αναφοράς και  $V_i$  ο γραμμομοριακός όγκος της ουσίας. Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξισώσεις, προκύπτει ότι:

$$\mu_i^0(T, P^0) + \int_{P^0}^{P^M} \bar{V}_{iM} dP + RT \ln \alpha_{iM} = \mu_i^0(T, P^0) + \int_{P^0}^{P^L} \bar{V}_{iL} dP + RT \ln \alpha_{iL} \quad (4.6)$$

όπου  $V_{iM}$  και  $V_{iL}$  είναι ο γραμμομοριακός όγκος της διαλυμένης ουσίας μέσα και έξω από τη μεμβράνη. Υποθέτοντας ότι είναι ίσοι μεταξύ τους και ανεξάρτητοι από την πίεση, προκύπτει ότι:

$$\int_{P_L}^{P_M} \bar{V}_{iM} dP = -RT \ln \frac{\alpha_{iM}}{\alpha_{iL}} \Rightarrow \bar{V}_i \Pi = -RT \ln \frac{\alpha_{iM}}{\alpha_{iL}} \quad (4.7)$$

όπου  $\Pi = P_M - P_L$  είναι η διαφορά πίεσης εξαιτίας της δίογκωσης της μεμβράνης. Όταν η ρόφηση πραγματοποιείται μέσα σε καθαρό διαλύτη, τότε  $\alpha_{iL} = 1$ , επομένως:

$$\bar{V}_i \Pi = -RT \ln \alpha_{iM} \quad (4.8)$$

Η διαφορά ενεργητικότητας (*activity*) μεταξύ της διαλυμένης στη μεμβράνη ουσίας ( $a_{iM}$ ) και της ουσίας έξω από τη μεμβράνη ( $a_{iL}=1$ ) δημιουργεί μια εσωτερική πίεση στη μεμβράνη η οποία προκαλεί αλλοίωση του δικτύου της πολυμερικής αλυσίδας. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι ο γραμμομοριακός όγκος της προσροφημένης ένωσης (του νερού) στην πραγματικότητα δεν είναι ίσος με αυτόν στο εξωτερικό της μεμβράνης. Επιπλέον, ο όγκος αυτός δεν βρίσκεται ομοιόμορφα κατανεμημένος μέσα στη μεμβράνη, αλλά είτε επηρεάζεται από τα ηλεκτροστατικά πεδία που αναπτύσσονται γύρω από τα ιοντικά συμπλέγματα και παγιδύεται σε περιοχές κοντά σε αυτά, είτε μένει ανεπηρέαστος και κατανέμεται στις υπόλοιπες περιοχές της μεμβράνης. Η αλλοίωση που προκαλείται στο πολυμερικό δίκτυο της μεμβράνης και ο βαθμός διόγκωσής της εξαρτάται από το πλήθος και την κατανομή των ιοντικών συμπλεγμάτων μέσα στη δομή της. Επομένως, ο μηχανισμός ρόφησης των μορίων του νερού στη μεμβράνη επηρεάζεται σημαντικά από τη δομή της, και διάφορα μοντέλα που περιγράφουν τον μηχανισμό αυτό έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία.

Ήδη από τη δεκαετία του '50, ο Gregor [20] πρότεινε ένα μηχανικό μοντέλο που περιγράφει ικανοποιητικά το μηχανισμό της ρόφησης και τη διόγκωση της μεμβράνης, όπως και την ισορροπία ανταλλαγής ιόντων. Στο μοντέλο του θεωρεί ότι ο γραμμομοριακός όγκος του νερού στο εσωτερικό της μεμβράνης ισούται με το γραμμομοριακό όγκο εκτός της μεμβράνης, μείον του όγκου της ασυμπίεστης πολυμερικής αλυσίδας, συμπεριλαμβανομένων των ενυδατωμένων ιοντικών συμπλεγμάτων. Έτσι, σε κατάσταση ισορροπίας αναπτύσσεται μια εσωτερική οσμωτική πίεση  $\Pi$  η οποία προκαλεί τη διόγκωση της πολυμερικής μήτρας. Θεωρώντας επίσης ότι το νερό που περιέχεται στη μεμβράνη διακρίνεται σε αδέσμευτες ποσότητες και ποσότητες ισχυρά δεσμευμένες γύρω από τα ιοντικά συμπλέγματα, η σχέση (4.8) ξαναγράφεται ως:

$$\Pi = -\frac{RT}{V_w} \ln\left(\frac{q_w}{q_w + 1}\right) \quad (4.9)$$

όπου  $q_w$  είναι ο αριθμός των ελεύθερων μορίων νερού ανά ισοδύναμο πολυμερούς. Με βάση τις παραπάνω σχέσεις, ο βαθμός διόγκωσης της μεμβράνης και ο όγκος του προσροφημένου νερού προσδιορίζονται εύκολα και ανταποκρίνονται πολύ καλά σε πειραματικά προσδιορισμένες τιμές.

Ένα άλλο μοντέλο για τη ρόφηση του νερού που διατυπώθηκε από τους Mauritz et al. [21] βασίζεται σε γενικές γραμμές στις ίδιες θεωρήσεις με το μοντέλο του Gregor, με τη διαφορά ότι θεωρεί όλα τα προσροφημένα στη μεμβράνη μόρια νερού, δεσμευμένα μέσα σε σφαιρικές δομές ιοντικών συμπλεγμάτων. Έτσι, η ωσμωτική πίεση που αναπτύσσεται, θεωρείται ότι είναι η πίεση που απαιτείται για την έκταση της ακτίνας μιας σφαίρας τοποθετημένης μέσα σε ελαστικό υλικό απείρου μεγέθους, από μια αρχική τιμή  $r_0$  σε μια τιμή  $r$ :

$$\Pi = \frac{E}{6}(5-4\delta^{-1}-\delta^{-4}) \quad (4.10)$$

όπου  $\delta = r/r_0$  είναι ο λόγος έκτασης των συμπλεγμάτων και  $E$  είναι η σταθερά του Young για το ελαστικό υλικό. Το μοντέλο αυτό καταλήγει να προσδιορίζει λογικές τιμές για τον αριθμό προσροφημένων μορίων νερού ανά ομάδα ανταλλαγής ιόντων, για παράδειγμα για ρόφηση του νερού σε θερμοκρασία 25°C το μοντέλο προβλέπει 12 μόρια νερού ανά ομάδα ανταλλαγής ιόντων, ενώ πειραματικά η τιμή αυτή προσδιορίζεται ίση με 18.

Πρόσφατα, έχουν παρουσιαστεί πολλά εμπειρικά μοντέλα τα οποία προσπαθούν να περιγράψουν την ποσότητα του εκροφούμενου νερού από τις πολυφθωρικές μεμβράνες. Η ισορροπία φάσεων για τα μίγματα μεθανόλης-νερού σε μεμβράνες πολυφθωρικού οξέος προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια Gibbs σε συνδυασμό με τις προεκτάσεις που δίνονται [22,23] για τη μη ιδανική συμπεριφορά του μίγματος:

$$G = \sum_i n_i \mu_i^o + RT \sum_i n_i \ln z_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j A_{ij} n_i q_i z_i + \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \sum_k B_{ijk} n_i q_i z_j z_k \quad (4.11)$$

με

$$z_i = \frac{x_i q_i}{\sum_i x_i q_i} \quad (4.12)$$

όπου  $G$  είναι η ελεύθερη ενέργεια φάσης Gibbs,  $\mu_i^o$  είναι το χημικό δυναμικό πρότυπης κατάστασης του συστατικού  $i$ ,  $n_i$  είναι ο αριθμός των mole για το συστατικό  $i$  και  $x_i$  είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$  στην υπό

εξέταση φάση. Οι ποσότητες  $q_i$ ,  $A_{ij}$  και  $B_{ijk}$  είναι παράμετροι παρεμβολής και εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και την πίεση. Αυτές οι παράμετροι έχουν προσδιοριστεί πειραματικά για το σύστημα μεθανόλης- νερού σε θερμοκρασιακό εύρος από 298 έως 333K. Για τη ρόφηση του νερού στο Nafion<sup>®</sup> έχει επίσης εφαρμοστεί το μοντέλο των Flory- Huggins:

$$\alpha_w = (1 - \phi_p) \exp[(1 - 1/r)\phi_p + \chi\phi_p^2] \quad (4.13)$$

όπου  $\alpha_w$  είναι η ενεργητικότητα του νερού,  $\phi_p$  είναι ο γραμμομοριακός όγκος του πολυμερούς,  $r$  είναι ο λόγος του γραμμομοριακού όγκου της πολυμερικής μεμβράνης  $V_M$  και του διαλύματος  $V_i$  δηλαδή  $r = V_M/V_i$  και  $\chi$  είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης του πολυμερούς με τα διαλυτά συστατικά. Η αναλογία του όγκου του πολυμερούς μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση [24]:

$$\phi_p = r/(r + \lambda) \quad (4.14)$$

όπου  $r$  είναι ο λόγος που προκύπτει χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η χημική αλληλεπίδραση των μορίων του νερού με το πολυμερικό πλέγμα. Η ίδια αναλογία μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση [25]:

$$\phi_p = (r + \lambda_c)/(r + \lambda) \quad (4.15)$$

η οποία λαμβάνει υπόψη και τους ισχυρούς χημικούς δεσμούς ανάμεσα στα μόρια του νερού και το πολυμερικό πλέγμα. Η παράμετρος  $\chi$  ορίστηκε ως συνάρτηση της ενεργητικότητας των ατμών του νερού προκειμένου να προσαρμοστεί στα πειραματικά δεδομένα της ρόφησης του νερού στη φάση του ατμού. Η επίδραση της πίεσης ρόφησης δεν συμπεριλαμβάνεται στις εκφράσεις χημικού δυναμικού.

### **Κίνηση και μεταφορά πρωτονίων**

Ο πλέον σημαντικός μηχανισμός που απαιτείται να κατανοηθεί στις μεμβράνες πρωτονιακής αγωγιμότητας είναι ο μηχανισμός με τον οποίο πραγματοποιείται η μεταφορά των πρωτονίων στο διάλυμα και στη μεμβράνη, ώστε να είναι δυνατή η κατάλληλη τροποποίηση των ηλεκτρολυτών με σκοπό τη βελτίωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας.

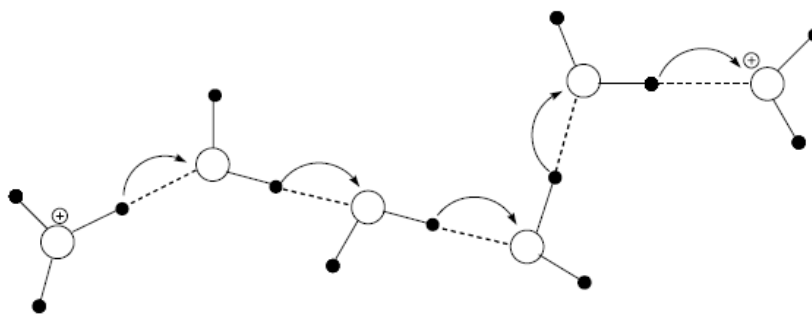
Τα πρωτόνια, που έχουν κεντρική θέση στην επιστήμη της ηλεκτροχημείας διαλυμάτων, αλληλεπιδρούν ισχυρά με γειτονικά μόρια, ιόντα ή άτομα, καθώς δεν

διαθέτουν ηλεκτρόνια, επομένως, δεν μπορούν να υπάρξουν σε ελεύθερη μορφή σε ένα διάλυμα, αλλά δεσμευμένα με κάποια άλλη ένωση.

### **Κίνηση πρωτονίων σε υγρά διαλύματα**

Σε υδατικά διαλύματα οξέων, το πρωτόνιο συσχετίζεται με τα μόρια του νερού, και τυπικά θεωρείται ότι υπάρχει στη μορφή οξωνίων,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό τους είναι ότι εμφανίζουν ασυνήθιστα υψηλή κινητικότητα σε σχέση με άλλα ιόντα. Έτσι, για παράδειγμα, σε σχέση με το ιόν  $\text{Na}^+$ , το οποίο έχει παρόμοιο μέγεθος με το οξόνιο και κινητικότητα ίση με  $5.19 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{V}^{-1}$  σε υδατικό διάλυμα και θερμοκρασία 298K, το οξόνιο διαθέτει κινητικότητα ίση με  $36.23 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{V}^{-1}$  [26,27]. Το γεγονός αυτό συνιστά πως ο μηχανισμός με τον οποίο κινούνται τα πρωτόνια, διαφέρει θεμελιωδώς από τον αντίστοιχο μηχανισμό των άλλων ιόντων και έχουν προταθεί διάφοροι πιθανοί μηχανισμοί στη βιβλιογραφία οι οποίοι περιγράφουν την κίνησή τους.

Ο πρώτος που πρότεινε έναν μηχανισμό περιγραφής της κίνησης των πρωτονίων, ήταν ο Grotthuss, ήδη από τις αρχές του 19ου αιώνα. Ο Grotthuss πρότεινε ότι τα πρωτόνια, μέσα σε υδατικά διαλύματα, κινούνται με έναν αλυσιδωτό μηχανισμό, κατά τον οποίο αναπηδά στους δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζουν τα μόρια του νερού [28, 29]. Η διαδικασία αυτή καλείται “διάχυση δομής” ή “μηχανισμός Grotthuss” και απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 4.5. Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να θεωρηθεί ισοδύναμος με μια σειρά σφαιριδίων σε επαφή μεταξύ τους, όπου όταν συγκρουστεί μια σφαίρα στην μια άκρη της σειράς των σφαιριδίων, προκαλείται η κίνηση και απομάκρυνση του σφαιριδίου στην άλλη άκρη της σειράς.



**Σχήμα 4.5:** Μηχανισμός Grotthuss κίνησης πρωτονίων σε υδατικά διαλύματα.

Μια ενδιαφέρουσα τροποποίηση του μηχανισμού Grotthuss πρότεινε ο Huckel στα τέλη της δεκαετίας του 1920 [30], κατά την οποία, όταν το πρωτόνιο αναπηδά από ένα μόριο νερού σε ένα επόμενο, η μεταφορά αυτή συνοδεύεται από μια περιστροφή του νέου ιόντος  $\text{H}_3\text{O}^+$  που σχηματίζεται. Η πρόταση του Huckel αποτέλεσε βάση για μια σειρά διατυπώσεων της θεωρίας διάχυσης δομής. Λίγο αργότερα, οι Bernal et al. [31], επέκτειναν τη διατύπωση του Huckel, προτείνοντας ότι η μεταπήδηση του πρωτονίου από ένα οξόνιο σε ένα μόριο νερού είναι δυνατή μόνο όταν το μόριο – δέκτης έχει κατάλληλο προσανατολισμό. Σε διαφορετική περίπτωση, για να είναι δυνατή αυτή η μεταπήδηση, το μόριο – δέκτης θα πρέπει να περιστραφεί πρώτα, ώστε να αποκτήσει τον κατάλληλο προσανατολισμό και έπειτα ακολουθή η μεταπήδηση του πρωτονίου. Το πιο αργό βήμα σε αυτή τη διαδικασία, δηλαδή η περιστροφή του μορίου – δέκτη, είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό κίνησης των πρωτονίων.

Το 1956 οι Conway, Bocris και Linton [32], υπολόγισαν ακριβώς τους ρυθμούς μεταφοράς πρωτονίων θεωρώντας το φαινόμενο σήραγγας και την περιστροφή μορίων του νερού. Το συγκεκριμένο φαινόμενο περιγράφεται από τα ακόλουθα βήματα:

- a) ένα πρωτόνιο d μεταφέρεται στο γειτονικό του μόριο νερού
- b) το πρωτόνιο X από το ιόν  $\text{H}_3\text{O}^+$  πλησιάζει το μόριο του νερού με μη-ευνοϊκό προσανατολισμό για να πραγματοποιηθεί η μεταφορά.
- c) το μόριο του νερού επαναπροσανατολίζεται σε μια ευνοϊκή κατεύθυνση για τη μεταφορά του πρωτονίου.
- d) το πρωτόνιο X πηδάει στο μόριο του νερού που μετατρέπεται σε  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- e) το κεντρικό μόριο του νερού επαναπροσανατολίζεται για τη μεταφορά του πρωτονίου b.
- f) το πρωτόνιο b μεταπηδάει στο κέντρο του μορίου του νερού και ξανασχηματίζει  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η διαδικασία εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο το μόριο – δέκτης του νερού επαναπροσανατολίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε τα ελεύθερα τροχιακά του να συναντήσουν τα πρωτόνια που μεταφέρονται με το φαινόμενο σήραγγας. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη θεωρία ο



χρόνος που απαιτείται για την πραγματοποίηση του φαινομένου της σήραγγας είναι  $10^{-14}$  δευτερόλεπτα, ενώ ο χρόνος που χρειάζεται να αναμένει ένα  $\text{H}_3\text{O}^+$  για τη λήψη ενός προσανατολισμένου μορίου νερού είναι  $2.4 \times 10^{-13}$  δευτερόλεπτα. Συνεπώς, τα πρωτόνια υπάρχουν σε μορφή  $\text{H}_3\text{O}^+$  και το καθοριστικό βήμα για τον προσανατολισμό των μορίων του  $\text{H}_2\text{O}$  καθορίζει τη συνολική διεργασία μεταφοράς.

Άλλοι μηχανισμοί έχουν προταθεί πιο πρόσφατα, κατά τους οποίους σύμφωνα με θεωρήσεις της κβαντομηχανικής το πρωτόνιο εμφανίζεται σε υδατικά διαλύματα σε τρεις κυρίως χημικές καταστάσεις: i)  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ii)  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , κατά την οποία ένα πρωτόνιο βρίσκεται μεταξύ δύο μορίων νερού (ιόν Zundel) και iii)  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ , κατά την οποία ένα ιόν οξωνίου συνδέεται ισχυρά με δεσμούς υδρογόνου με τρία μόρια νερού (ιόν Eigen) [33, 34, 35]. Σύμφωνα με τη προσέγγιση αυτή, το πρωτόνιο διαχέεται κυρίως μέσω των καταστάσεων (ii) και (iii). Ωστόσο, το γεγονός ότι το πρωτόνιο είναι δυνατόν να υπάρξει σε πολλές διαφορετικές χημικές καταστάσεις περιπλέκει ακόμα περισσότερο την ακρίβεια του μηχανισμού στην περιγραφή της κίνησης των πρωτονίων. Παρόλα αυτά υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία των προβλέψεων αυτού του μηχανισμού με δεδομένα πειραματικών μετρήσεων.

### ***Κίνηση πρωτονίων σε στερεά πολυμερή***

Με δεδομένο ότι η πρωτονιακή αγωγιμότητα των στερεών πολυμερών σχετίζεται άμεσα με το περιεχόμενο σε αυτά νερό, αφήνει να εννοηθεί ότι τα πρωτόνια κινούνται σύμφωνα με κάποιον από τους προαναφερθέντες μηχανισμούς. Ωστόσο, στην πραγματικότητα η κίνηση των πρωτονίων μέσα από τη δομή των στερεών πολυμερών είναι πιο σύνθετη, εξαιτίας της διαφορετικής φύσης που έχει το νερό μέσα στο πολυμερές σε σχέση με αυτή που διαθέτει ελεύθερο [36-39]. Μέσα στη δομή του Nafion, τα μόρια του νερού είναι ισχυρά δεσμευμένα με τις θεϊκές ρίζες, με αποτέλεσμα να διαθέτουν λιγότερους δεσμούς υδρογόνου.

Οι ιδιότητες μεταφοράς των πρωτονιακών πολυμερικών αγωγών, καθορίζονται από το περιεχόμενο νερό στις υδρόφιλες περιοχές του πολυμερούς και από την αλληλεπίδραση με τις σουλφονικές ομάδες. Η αλληλεπίδραση αυτή γίνεται πιο έντονη όταν το πολυμερές είναι ενυδατωμένο σε μικρό βαθμό. Η καλύτερη κατανόηση της διάλυσης των μορίων στο εσωτερικό των πρωτονιακών μεμβρανών

επιτυγχάνεται με μελέτες μοριακής μηχανικής, αλλά και με μελέτες δυναμικής προσομοίωσης που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια. Τα μοριακά τμήματα από τα οποία αποτελείται το Nafion όπως για παράδειγμα το τριφθωροθειϊκό οξύ ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), ο διφθωρομεθανικός αιθέρας ( $\text{CF}_3\text{OCF}_3$ ), το παρατολουενικόθειϊκό οξύ ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ), τα πολυφθωροσουλφονικά ολιγομερή και οι πλευρικές αλυσίδες ( $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$ ), χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση των ηλεκτροχημικών καταστάσεων των μορίων νερού που υπάρχουν στη μεμβράνη.

Η αλληλεπίδραση του νερού με τις ομάδες οξέος δημιουργεί πόλωση στα πρωτόνια που συμμετέχουν στους δεσμούς υδρογόνου και αναμένεται αύξηση στην ενέργεια των πρωτονίων. Η αύξηση της ενέργειας οδηγεί με τη σειρά της σε αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης και σε μείωση του ρυθμού με τον οποίο μεταφέρονται τα πρωτόνια. Η κατανομή των πρωτονιακών φορτίων και του αντίστοιχου ηλεκτροστατικού δυναμικού στην περιοχή των λειτουργικών ομάδων επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τη χημική αλληλεπίδραση των πρωτονίων με τα όξινα ανιόντα, την τοπική διηλεκτρική σταθερά του νερού στην περιοχή των ομάδων οξέος και τη χωρική απόσταση των ακίνητων ανιόντων οξέος, η οποία συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 6-12 Å.

Παρότι δεν υπάρχει σαφής εικόνα για το πρωτονιομένο νερό μέσα στη δομή του πολυμερούς, θεωρείται πως δεν βρίσκονται όλα τα μόρια του νερού στην ίδια κατάσταση. Η μεταφορά πρωτονίων κοντά στην επιφάνεια των πόρων λαμβάνει χώρα μέσω των δεσμευμένων στις θειικές ρίζες μορίων νερού. Αντίθετα, στο κέντρο των πόρων, τα πρωτόνια κινούνται με τρόπο παρόμοιο με αυτόν στην κύρια μάζα νερού. Έτσι, η μεταφορά νερού στην επιφάνεια των πόρων χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης και χαμηλότερο ρυθμό πρωτονιακής μεταφοράς. Συνεπώς, η πυκνότητα των θειικών ομάδων στην επιφάνεια των πόρων, όπως επίσης, το μέγεθος και η δομή των πόρων θα καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την συνεισφορά στην πρωτονιακή αγωγιμότητα του επιφανειακού νερού και της κύριας μάζας νερού μέσα στον πόρο. Καθώς, όμως, το πολυμερές κορένεται σε μεγαλύτερο βαθμό σε νερό, το μέγεθος των πόρων, επομένως και η κύρια μάζα νερού μέσα σε αυτούς,

αυξάνεται, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού μεταφοράς των πρωτονίων, κατά την κίνησή τους μέσα από κύρια μάζα νερού.

Την εξάρτηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας από την αναλογία μεταξύ επιφανειακού νερού και της κύριας μάζας νερού, περιγράφει το στατιστικό μηχανικό μοντέλο των Paddison et al. [40, 41], σύμφωνα με το οποίο, η μεταφορά των πρωτονίων κοντά στο τοίχωμα των πόρων είναι αρκετά αργή, και χαρακτηρίζεται ως *οχηματική μεταφορά (vehicular transport mechanism)*, ενώ η μεταφορά των πρωτονίων στις κεντρικές περιοχές των πόρων ακολουθεί το μηχανισμό Grotthuss. Κατά τον Eikerling [42], η πρωτονιακή αγωγιμότητα περιγράφεται από ένα φαινομενολογικό μοντέλο, στο οποίο αυτή οφείλεται σε δύο κύριες συνεισφορές: τη μεταφορά στο μέσο των πόρων και τη μεταφορά κοντά στην επιφάνεια των πόρων και μέσω της συστοιχίας των θειικών ομάδων. Η επιφανειακή αγωγιμότητα γενικά είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή στο κέντρο των πόρων, ωστόσο, αύξηση της πυκνότητας των θειικών ομάδων που συνοδεύει την αύξηση του μεγέθους των πόρων, οδηγεί σε αύξηση και της επιφανειακής αγωγιμότητας.

Πιο πρόσφατες μελέτες [43-46] αναδεικνύουν την αδυναμία περιγραφής ενός μηχανισμού που θα καλύπτει όλο το εύρος του πολυμερούς εξαιτίας της μακρομοριακής δομής του. Αντίθετα, μηχανισμοί που έχουν προταθεί για επιμέρους τμήματα της δομής του πολυμερούς, όπου και υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση με τα μόρια του νερού, δίνουν μια πολύ καλή εικόνα του πραγματικού μηχανισμού στον οποίο οι πολυμερικές μεμβράνες οφείλουν την πρωτονιακή τους αγωγιμότητα.

### ***Κίνηση πρωτονίων στο Nafion***

Ειδικά για την περίπτωση του Nafion, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες όπου συσχετίζεται η πρωτονιακή αγωγιμότητα της μεμβράνης, και συνεπώς η απόδοσή των κυψελίδων καυσίμου που λειτουργούν με ηλεκτρολύτη Nafion, με το περιεχόμενο σε αυτή νερό. Η πρωτονιακή αγωγιμότητα καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από το νερό στις υδρόφιλες περιοχές του πολυμερούς. Έτσι η κίνηση των πρωτονίων, που πραγματοποιείται σε δύο διακριτές περιοχές, στην επιφάνεια των πόρων του πολυμερούς και στο μέσο αυτών, είναι πολύ γρήγορη στη δεύτερη περίπτωση, ενώ στην πρώτη, είναι πολύ αργή και εξαρτάται από την πυκνότητα των

θεικών ομάδων. Η συνολική, μετρούμενη, πρωτονιακή αγωγιμότητα της μεμβράνης αποτελεί τη σταθμισμένη μέση τιμή της επιφανειακής αγωγιμότητας και αυτής της κύριας μάζας. Η στάθμιση της μέσης τιμής, εξαρτάται από την ακτινική κατανομή των πρωτονίων και του νερού στον πόρο του πολυμερούς [47].

Οι Anantamaran και Gardner [48] πραγματοποίησαν μετρήσεις αγωγιμότητας για τη μεμβράνη Nafion κάτω από διαφορετικές συνθήκες υγρασίας. Εξαιτίας του μεγάλου κενού στον άξονα συγκρητικά με το πάχος της μεμβράνης έκαναν την υπόθεση ότι η μέτρηση της αγωγιμότητας της μεμβράνης αναπαριστά μια μέση αντίσταση που αναπτύσσεται σε αυτή. Επιπλέον βρήκαν ότι η αγωγιμότητα αναστρέφεται όταν η υγρασία είναι κοντά στο 100% αποδεικνύοντας έτσι ότι τα μόρια του νερού που βρίσκονται δεσμευμένα στις άκρες τις αλυσίδας με χαλαρούς δεσμούς παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της υψηλής αγωγιμότητας του Nafion σε υψηλά ποσοστά περιεχόμενης υγρασίας.

Γενικά η πρωτονιακή αγωγιμότητα του Nafion θεωρείται ότι είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη μικροδομή του και το περιεχόμενο νερό της. Όταν το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης είναι μικρό δε διαχωρίζονται όλες οι ομάδες του οξέος και η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα μόρια του νερού μέσω των δεσμών υδρογόνου είναι μικρή έχοντας σαν αποτέλεσμα χαμηλή διηλεκτρική σταθερά και μικρό ρυθμό μεταφοράς πρωτονίων που οριοθετείται αρχικά στην περιοχή της επιφάνειας που παρουσιάζει πολύ μικρή αγωγιμότητα. Για την περίπτωση που το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης είναι σε μεγαλύτερα επίπεδα οι ιδιότητες του νερού στο Nafion προσεγγίζουν τις αντίστοιχες ιδιότητες που έχει το νερό ως διαλύτης. Κατά συνέπεια μπορεί να θεωρηθεί πως στο εσωτερικό της μεμβράνης Nafion υπάρχουν δυο υδατικά περιβάλλοντα διαφορετικά μεταξύ τους [42, 49, 50]. Για παράδειγμα το νερό στην ενδιάμεση περιοχή του πόρου αναφέρεται ως κύρια μάζα νερού (bulk water) και θεωρείται ότι σε αυτό η κινητικότητα των πρωτονίων είναι μεγάλης ταχύτητας. Αντίθετα, το νερό κοντά στην επιφάνεια των πόρων κατά μήκος των ομάδων  $\text{SO}_3^-$  [51] αναφέρεται ως «επιφανειακό νερό» και η κινητικότητα των πρωτονίων στην επιφάνεια είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη κινητικότητα των πρωτονίων που βρίσκονται στην κύρια μάζα νερού, γεγονός που αποδίδεται στις ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται στις ομάδες  $\text{SO}_3^-$  [51]. Κατά συνέπεια,

η μετρούμενη πρωτονιακή αγωγιμότητα σε δεδομένες τιμές περιεχόμενου νερού μπορεί να θεωρηθεί ως ο μέσος όρος της επιφανειακής αγωγιμότητας και της αγωγιμότητας της κύριας μάζας ενώ εξαρτάται από την ακτινική κατανομή των πρωτονίων και του περιεχόμενου νερού στο Nafion [49] και μπορεί να μεταβάλλεται κατά δύο ή και περισσότερες τάξεις μεγέθους καθώς η μεμβράνη από τη ξηρή κατάσταση περνάει στην κατάσταση κορεσμού.

Οι Choi et al. [51] θεωρούν ότι η μεταφορά των πρωτονίων στο Nafion πραγματοποιείται μέσω ι) ενός επιφανειακού μηχανισμού διάχυσης που λαμβάνει χώρα κοντά στο τοίχωμα του πόρου ή για χαμηλή ενεργότητα του νερού π.χ σε ένα επίπεδο που απέχει περίπου 1nm από το τοίχωμα του πόρου [46, 51] και ιι) ενός μηχανισμού διάχυσης του μέσου που κυριαρχεί στην κεντρική περιοχή του πόρου ή για υψηλές ενεργότητες νερού. Στην κύρια μάζα νερού η πρωτονιακή αγωγιμότητα βασίζεται στο μηχανισμό Grotthuss αλλά τα ιόντα  $H_3O^+$  επίσης συμπεριλαμβάνονται στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας [42,46, 52].

Η θερμοκρασία αποτελεί έναν επίσης καθοριστικό παράγοντα για τον καθορισμό της αγωγιμότητας του Nafion [53]. Οι Carradonia et al. [54] μελέτησαν την επίδραση τόσο του νερού όσο και της θερμοκρασίας στην αγωγιμότητα της μεμβράνης Nafion. Απέδειξαν ότι η αγωγιμότητα εμφανίζει δυο διακριτές περιοχές χαρακτηριστικές για τη συμπεριφορά Arrhenius: μια περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης και μια περιοχή υψηλών θερμοκρασιών με χαμηλές ενέργειες ενεργοποίησης. Η μετάβαση από την περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών στην περιοχή υψηλών πραγματοποιείται περίπου στους 130° C ενώ υποτέθηκε ότι η ασυνέχεια που παρατηρείται στην αγωγιμότητα οφείλεται στη ψύξη του νερού (αλλαγή φάσης) στην μεμβράνη που πραγματοποιείται σ' αυτήν τη θερμοκρασία.

Οι Zawodzinski et al. [55] προσπαθώντας να περιγράψουν τη μεταφορά των κινητών ειδών σε μια κυψελίδα καυσίμου, συγκρίναν τρεις παρόμοιες μεμβράνες (Nafion 117, Μεμβράνη C και Dow ) ως προς το νερό που εκροφάται από την κάθε μια και ως προς τις ιδιότητες μεταφοράς τους. Οι τρεις ιδιότητες μεταφοράς στις οποίες εστιάστηκε η συγκεκριμένη εργασία ήταν η πρωτονιακή αγωγιμότητα, ο συντελεστής διάχυσης του νερού και ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης.

Παρά το γεγονός ότι όλες οι μεμβράνες που μελετήθηκαν είχαν ως κύριο συστατικό το πολυφθωροσουλφονικό οξύ, οι μεμβράνες Dow παρουσίασαν κατά 50% μεγαλύτερη πρωτονιακή αγωγιμότητα στο υγρό νερό για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Το περιεχόμενο νερό σε μια μεμβράνη εμβαπτισμένη σε βάση θειϊκού οξέος αποδείχθηκε ότι ήταν 15% περισσότερο για τη μεμβράνη Dow σε σχέση με την αντίστοιχη ποσότητα του νερού που περιέχονταν στις άλλες δυο μεμβράνες. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το χαμηλότερο ισοδύναμο βάρος που πρακτικά σημαίνει μεγαλύτερο αριθμό ομάδων θειϊκού οξέος μπορεί να θεωρηθεί ως παράγοντας που συνεισφέρει στην αυξημένη αγωγιμότητα της συγκεκριμένης μεμβράνης παρά το γεγονός ότι η συμπεριφορά των θειϊκών ομάδων είναι πανομοιότυπη και στις τρεις μεμβράνες. Κατά συνέπεια αύξηση του περιεχόμενου νερού στη μεμβράνη έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητάς της. Ένας αποτελεσματικός τρόπος για να αυξηθεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα της μεμβράνης χωρίς την προσθήκη επιπρόσθετου οξέος θα μπορούσε να είναι η παραγωγή μιας μεμβράνης με μεγαλύτερη δυνατότητα διόγκωσης με μηχανισμούς μορφολογικούς ή μοριακούς βάρους παρά το γεγονός ότι με αυτόν τον τρόπο θα επηρεαζόταν πιθανώς η μηχανική συμπεριφορά της μεμβράνης.

Οι Casciola et al. [56] πραγματοποίησαν μετρήσεις εμπέδησης με το ηλεκτρικό πεδίο κάθετο προς την επιφάνεια της μεμβράνης και απέδειξαν ότι υπάρχει μια μη αντιστρεπτή υποβάθμιση της μεμβράνης η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία (RH) [57]. Συγκεκριμένα, κατάφεραν να αποδείξουν ότι όσο μεγαλύτερη είναι η σχετική υγρασία στην μεμβράνη τόσο μικρότερη είναι η διακύμανση της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιείται η υποβάθμιση της μεμβράνης. Προκειμένου να προσδιορίσουν αν η υποβάθμιση της μεμβράνης είναι αποτέλεσμα της μείωσης της αποτελεσματικής επιφάνειας επαφής ανάμεσα στη μεμβράνη και στα ηλεκτρόδια εξαιτίας της διόγκωσης/μαλακώματος της μεμβράνης ή εξαιτίας της διαμόρφωσης των ιδιοτήτων της μεταφοράς της μεμβράνης, εξέτασαν την ανάπτυξη της συχνότητας απόκρισης σε σχέση με τη μείωση της αγωγιμότητας. Τα πειραματικά τους αποτελέσματα έδειξαν ότι υπάρχει αύξηση στην επιφάνεια επαφής γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως η υποβάθμιση της αγωγιμότητας είναι αποτέλεσμα των μεταβολών των ιδιοτήτων της μεμβράνης.

## Πολυμερικοί ηλεκτρολύτες άλλων τύπων

Εκτός από τις τυπικές μεμβράνες υπερφθωροσουλφονικού οξέως, έχουν αναπτυχθεί διαφόρων τύπων πολυμερικά υλικά ως ηλεκτρολύτες για κυψελίδες καυσίμου, κυρίως στην προσπάθεια αντιμετώπισης των τυπικών προβλημάτων συνδέονται με τις PFSA μεμβράνες. Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των διαφορετικών τύπων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

## Μεμβράνες υδρογονανθράκων

Οι μεμβράνες αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται από σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους τυπικούς ηλεκτρολύτες [58]. Το χαμηλό κόστος παρασκευής τους, η εμπορική διαθεσιμότητά τους και η δυνατότητα κατάλληλης τροποποίησης της δομής τους ώστε να αποκτούν τις επιθυμητές ηλεκτρολυτικές ιδιότητες αποτελούν τα ισχυρότερα πλεονεκτήματά τους. Σε μια εργασία των Rikukawa et al. [58, 59] εντοπίστηκαν πλήθος υλικών που μπορούν να αντικαταστήσουν επάξια τις μεμβράνες Nafion, ενώ πάνω από 60 συνολικά είναι τα διαφορετικά υλικά που έχουν έστω και σε μικρό βαθμό κάποιες από τις κατάλληλες ιδιότητες για να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολύτες

Οι Pivolar et al. [60] μελέτησαν την εφαρμογή των μεμβρανών PVA σε κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης. Οι μεμβράνες πολυβινυλικών αλκοολών (PVA) είναι γνωστές ως καλοί διαχωριστές της μεθανόλης. Βασιζόμενοι σ' αυτήν την παρατήρηση προτάθηκε μια μέθοδος παρασκευής τους ώστε να ελέγχεται η διόγκωσή τους σε υδατικό περιβάλλον. Σε ισορροπία με φωσφορικό οξύ, οι μεμβράνες αυτές χαρακτηρίζονται από υψηλή διαπερατότητα σε νερό, γεγονός που συνεπάγεται υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα.

## Αρωματικά πολυμερή

Με στόχο την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας σε μέσες τιμές (>150°C) είναι δυνατή η προσθήκη αρωματικών ενώσεων σε κατάλληλα διαμορφωμένα πολυμερή, οπότε και αυξάνεται η μηχανική και χημική σταθερότητα του υλικού. Αποτέλεσμα τέτοιας σύνθεσης αποτελούν τα πολυαρυλένια: στερεά πολυμερή, αντοχής σε υψηλή θερμοκρασία ( $T_g > 200^\circ\text{C}$ ), τα μόρια των οποίων έχουν τροποποιηθεί κατάλληλα από ογκώδεις αρωματικές ομάδες [61]. Η ύπαρξη των

αρωματικών δακτυλίων συνεπάγεται αύξηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας. Τα πολυαιθεροσουλφίδια (PEFS), οι πολυαιθερικές κετόνες (PEK) με διαφορετικό αριθμό αιθέρων και κετονών (π.χ PEEK, PEKK, PEKEKK κτλ), οι πολυεστέρες και τα πολυαμίδια (PI) είναι μερικά από τα σχετικά παραδείγματα που περιγράφουν την κύρια αλυσίδα των πολυαριλενίων [61]. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι οι πολυεστέρες πρέπει να αποφεύγονται αφού η εστερική ομάδα προκαλεί αστάθεια στα υγρά οξέα, ενώ συχνά για τις κυψελίδες καυσίμου προτιμώνται οι πολυαρωματικές ομάδες εξαιτίας της υψηλής θερμικής τους σταθερότητας.

Διάφορες ερευνητικές ομάδες ασχολούνται με διάφορα θειούχα πολυμερή που περιέχουν δισουλφονικές ομάδες [62-64]. Οι Asensio et al. [65] μελέτησαν μεμβράνες θειούχων πολύβενζιμιδαζόλιων και απέδειξαν ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση από το Nafion σε υψηλές θερμοκρασίες.

### **Σύνθετες μεμβράνες οξέος**

Οι σύνθετες μεμβράνες οξέος μπορούν να θεωρηθούν ως ιδανικά εναλλακτικά υλικά των κλασικών μεμβρανών αφού μπορούν να διατηρούν υψηλή αγωγιμότητα σε μέσες θερμοκρασίες χωρίς να κινδυνεύουν από φαινόμενα αφυδάτωσης. Γενικά, τα συγκεκριμένα υλικά περιλαμβάνουν την ενσωμάτωση των όξινων συστατικών σε αλκαλικά πολυμερή προωθώντας με αυτόν τον τρόπο την πρωτονιακή αγωγιμότητα. Από τα υλικά αυτά αρκετά υποσχόμενο και ιδιαίτερα ανθεκτικό είναι το PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Είναι ιδιαίτερα ελκυστικό υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Ο Qinfeng και οι συνεργάτες του έχουν χαρακτηρίσει το φωσφωρικό οξύ που είναι ενισχυμένο με PBI [66], θεωρώντας ότι το ενισχυμένο επίπεδο ορίζεται ως το μοριακό ποσοστό του οξέος ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς. Με δεδομένο ότι το ενισχυμένο PBI είναι ένα σύνθετο οξύ, η αγωγιμότητα του δεν εξαρτάται από την υγρασία αντίθετα δηλαδή με ότι ισχύει για το Nafion. Τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά όμως είναι ευαίσθητα τόσο στο ενισχυμένο επίπεδο όσο και στη θερμοκρασία. Για ποσοστό ενίσχυσης 450% και θερμοκρασία ίση με 165°C η αγωγιμότητα της μεμβράνης PBI μετρήθηκε περίπου ίση με  $4,6 \times 10^{-2}$ , ενώ παρατηρήθηκε ότι για πολύ μεγάλα ποσοστά ενίσχυσης (~1600%) η αγωγιμότητα μπορεί να φτάσει και ως 0,13 S/cm. Μια κυψελίδα καυσίμου με σύνθετη μεμβράνη PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



στους 190°C και σε ατμοσφαιρική πίεση αποδίδει ισχύ ίση με 0,55W/cm<sup>2</sup> και πυκνότητα ρεύματος περίπου ίση με 1,2 A/cm<sup>2</sup> [67]. Σε αυτές τις μέσες θερμοκρασίες η αντοχή στη δηλητηρίαση του καταλύτη του ηλεκτροδίου είναι σημαντικά βελτιωμένη συγκριτικά με ότι συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Ένα άλλο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων μεμβρανών όπως αναφέρθηκε από την ομάδα του Qinfeng [66] είναι ο συντελεστής ηλεκτρόσμωσης (EODC). Για μεμβράνες οξέος ντοπαρισμένες με PBI ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης ήταν μηδέν ενώ για το Nafion ο αντίστοιχος συντελεστής είναι ίσος με 3.2. Από τα δεδομένα της ηλεκτροόσμωσης και την εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από τα ενισχυτικά στοιχεία που προστίθενται στη μεμβράνη, ως υπεύθυνος για την πρωτονιακή αγωγιμότητα στο ενισχυμένο PBI θεωρείται ο μηχανισμός Grotthuss. Καθώς αυξάνεται το ντοπαρισμένο τμήμα της μεμβράνης μειώνεται η απόσταση μεταξύ των συμπλεγμάτων των ομάδων οξέος και τα τμήματα των ανιόντων υποστηρίζουν τη μεταπήδηση των πρωτονίων ανάμεσα στις πλευρές της ιμιδαζόλης, δεδομένα που επιβεβαιώνονται και από τον Bouchet και τους συνεργάτες του [68]. Επιπλέον, τα δεδομένα της αγωγιμότητας του ενισχυμένου PBI σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία μεταβολής του γυαλιού και η σχετική μεταβολή της εντροπίας (που μπορεί να οφείλεται στις ανακατατάξεις των μορίων που είναι απαραίτητες για το μηχανισμό Grotthuss) δείχνουν την πιθανότητα ύπαρξης του συγκεκριμένου μηχανισμού.

## Βιβλιογραφία

1. Toshikatsu Sata, Ion exchange membranes, preparation, characterization, modification and application, The Royal Society of Chemistry, UK, 2004.
2. P. Choi, Investigation of Thermodynamic and Transport Properties of Proton-Exchange Membranes in Fuel Cell Applications, PhD Thesis, Worcester Polytechnic Institute, 2004.
3. R.A. Assink, C. Arnold, Jr., R.P. Hollandsworth, Preparation of oxidatively stable cation-exchange membranes by the elimination of tertiary hydrogens, Journal of Membrane Science, 56 (1991) p.143-151.
4. K. Okuyama and F. Nishikawa, Oxidation-resistance of hydrocarbon electrolyte membrane for PEFC, Nippon Kagaku Zasshi (1997) p.69-72.

5. J. Wei, C. Stone, A.E. Steck, Trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene copolymeric compositions and ion-exchange membranes formed thereof, USPat. 5,422,411, 1995; P.D. Beattie, F.P. Orfino, VI. Basura, K. Zychowska, J. Ding, C. Chuy, J. Schmeisser and S. Holdcroft, J Electroanal. Chem., 2001, 503, 45; A.E Steck and C. Stone, Proceeding of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery System, Montreal, 1997, p. 792
6. M. Yoshitake, K. Denkaishitsu Nenryou Denchi no Kaihatsu to Jitsuyoka (Development and Practical Utilization of Solid Polymer Electrolyte for Fuel Cell), Gijutsu Joho Kyokai, Tokyo (1999) p.65.
7. U. S. Pat. 2,913,511 (1959)
8. Product Information (<http://www.dupont.com/fuelcells/pdf/nae101.pdf>).
9. A. Eisenberg, Macromolecules, Vol. 3, No. 2, March-April (1970) p.147-154.
10. T.D. Gierke, 152nd Meeting of the Electrochemical Society, Journal of the Electrochemical Society 124 (1977) p.319C.
11. W.Y. Hsu\* and T.D. Gierke, Elastic theory for ionic clustering in perfluorinated ionomers, Macromolecules 15 (1982) p.101-105.
12. T.A. Zawodzinski, Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes, Journal of Physical Chemistry 95 (1991) p.6040-6044.
13. K.A. Mauritz, C.J. Hora, and A.J. Hopfinger, Theoretical model for the structures of ionomers application to Nafion materials, American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry 19 (1978) p.324-329.
14. L. Yeager and A. Steck, Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure, Journal of Electrochemical Society 128 (1981) p.1880-1884.
15. M. Eikerling, A. A. Kornyshev and U. Stimming, Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: A random network model, Journal of Physical Chemistry B 101 (1997) p.10807-10820.
16. G. Gebel and J. Lambard, Small-angle scattering study of water-swollen perfluorinated ionomer membranes, Macromolecules 30 (1997) p.7914-7920.

17. G. Gebel, Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, *Polymer* 41 (2000) p.5829–5838.
18. S.M. Young, S.F. Trevino, and N.C. Becktan, Small-angle neutron scattering investigation of structural changes in Nafion membranes induced by swelling with various solvents, *Journal of Polymer Science* 40 (2002) p. 387-400.
19. K. D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 29-39.
20. H.P. Gregor, *Journal of American Chemical Society*, 73, 642 (1951) and H.P. Gregor and J.I. Bregman, *Journal of Colloid Science* 6 (1951) p.323.
21. K.A. Mauritz and C. E. Rogers, A water sorption isotherm model for Ionomer membranes with cluster morphologies, *Macromolecules* 18 (1985) p.483-491.
22. C.M. Gates and J. Newman, Equilibrium and diffusion of methanol and water in a Nafion 117 membrane, *AIChE Journal* 46 (2000) p.2076-2085.
23. A.B. Geiger, J. Newman, and J.M. Prausnitz, Phase equilibria for water-methanol mixtures in perfluorosulfonic-acid membranes, *AIChE Journal*, 47 (2001) p.445-452.
24. C. Tsonos, L. Apekis, and P. Pissis, Water sorption and dielectric relaxation spectroscopy studies in hydrated Nafion (-SO<sub>3</sub>K) membranes, *Journal of Material Science* 35 (2000) p.5957-5965.
25. P. Futerko and I-M. Hsing, Thermodynamics of Water Vapor Uptake in Perfluorosulfonic Acid Membranes, *Journal of Electrochemical Society* 146 (1999) p.2049.
26. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 3rd edition, W.H. Freeman and Company, NY (1986).
27. J.O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, NY, (1970).
28. C.J. D. von Grotthuss, *Ann. Chim.*, LVIII, 54 (1806)
29. N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chemical Physics Letters* 244 (1995) p.456-462.
30. E. Huckel, *Z. Electrochemistry* 34 (1928) p.546.

31. J.D. Bernal and R. H. Fowler, A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions, *Journal of Chemical Physics* **1** (1933) p.515-548.
32. B.E. Conway, J.O'M. Bockris, and H. Linton, Proton conductance and the existence of the  $H_3O^+$  ion, *Journal of Chemical Physics* **24** (1956) p.834-850.
33. G. Zundal and H. Metzger, *Physical Chemistry* **58** (1968) p.225.
34. E. Wicke, M. Eigen, and T. Ackermann, The thermodynamics of electrolytes at higher concentration, *Journal of Physical Chemistry* **58** (1954) p.702-714.
35. D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, and M. Parrinello, The nature of the hydrated excess proton in water, *Nature* **397** (1999) p.601-604.
36. J.B. Hasted, D. M. Ritson, and C. H. Collie, Dielectric properties of aqueous ionic solutions. Parts I and II, *The Journal of Chemical Physics* **16** (1948) p.1-21.
37. S. Paddison, D. W. Reagor, and T. A. Zawodzinski, High frequency dielectric studies of hydrated Nafion<sup>®</sup>, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **459** (1998) p.91-97.
38. K. Lebedev, S. Mafe, A. Alcaraz, and P. Ramirez, Effects of water dielectric saturation on the space-charge junction of a fixed-charge bipolar membrane, *Chemical Physics Letters* **326** (2000) p.87-92.
39. A. Vishnyakov and A. V. Neimark, Molecular Simulation Study of Nafion Membrane Solvation in Water and Methanol, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 4471-4478.
40. S.J. Paddison, Proton Conduction Mechanisms at Low Degrees of Hydration in Sulfonic Acid-Based Polymer Electrolyte Membranes, *Annual Review of Materials Research* **33** (2003) p.289-319.
41. S. Mafe, J.A. Manzanares, and P. Ramirez, Modeling of surface vs. bulk ionic conductivity in fixed charge membranes, *Physical Chemistry Chemical Physics* **5** (2003) p.376-383.
42. M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, and S. Walbran, Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **502**(2001) p.1-14.

43. E. Spohr, P. Commer, and A. A. Kornshev, Enhancing proton mobility in polymer electrolyte membranes: Lessons from molecular dynamics simulations, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) p.10560-10569.
44. J. Ennari, I. Neelov, and F. Sundholm, Estimation of the ion conductivity of a PEO-based polyelectrolyte system by molecular modeling, *Polymer* 42 (2001) p.8043-8050.
45. R. Jinnouchi and K. Okazaki, Molecular Dynamics Study of Transport Phenomena in Perfluorosulfonate Ionomer Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of Electrochemical Society* 150 (2003) p.E66.
46. P. Commer, A. G. Cherstvy, E. Spohr, and A. A. Kornshev, *Fuel Cells* 2 (2002) p.127.
47. S. J. Paddison and R. Paul, The nature of proton transport in fully hydrated Nafion®, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) p.1158-1163.
48. A.V. Antamaran, G.L. Gardner, Studies of ion exchange membranes, Part 1: Effect of humidity on the conductivity of Nafion, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 414 (1996) p.115-120.
49. S.J. Paddison, R. Paul, The nature of proton transport in fully hydrated Nafion, *Physics Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) p. 1158-1163.
50. S.J. Paddison, Proton conduction mechanism at low degrees of hydration in sulfonic acid based polymer electrolyte, *Annual Review Material Science* 33 (2003) p.289-319.
51. P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and proton transport in Nafion. II. Proton diffusion mechanisms and conductivity, *Journal of Electrochemical Society*, 152 (2005) p. E123-E130.
52. S.J. Paddison, The modeling of molecular structure and ion transport and sulfonic acid based ionomer membranes, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 4 (2001) p.197-207.
53. S.S. Ivanhen, Fluorinated Proton-Conduction Nafion-Type Membranes, the Past and the Future. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 81 (2008) p.529.

54. M. Cappadonia, J.W. Erning, S.M. Waki, U. Stimming, Conductance of Nafion 117 membranes as a function of temperature and water content, *Solid State Ionics* 77 (1995) p.65-69.
55. T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Donvey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfield, A Comparative Study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes, *Journal of Electrochemical Society* 140 (1995) p.1981-1985.
56. M. Casciola, G. Alberti, M. Sgannapa, R. Mardussi, Factors affecting the stability of Nafion conductivity at high temperature and relative humidity, *Desalination* 200 (2006) p.639-641.
57. G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, B. Bauer, Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells, (110-160°C), *Journal of Membrane Science* 185 (2001) p 73-81.
58. B. Smitha, S. Schridar, A.A. Khan, Solid Polymer Electrolyte Membranes for fuel cell applications- a review, *Journal of Membrane Science* 259 (2005) p.10-26.
59. M. Rikukawa, K. Sanui, Proton conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, *Progress in Polymer Science* 25 (2000) p.1463-1502.
60. S.B. Pivolar, Y. Wang, E.L. Cussler, Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 154 (1999) p.155-162.
61. F. Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski, T.E. Mc Garth, Direct polymerization of sulphonated poly (arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers candidates for new proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science* 197 (2002) p.231-242.
62. B. Lafitte, L.E. Karlson, P. Jannasch, Sulfophenylation of polysulfones for proton conducting fuel cell membranes, *Macromolecular Rapid Communications* 23 (2002) p.896-900.
63. D. Poppe, H. Frey, K.D. Kreuer, A. Heinzl, R. Milhaupt, Carboxylated and sulfonated poly(arylene)-co-arylene sulfone thermostable polyelectrolytes for fuel cell applications, *Macromolecules* 35 (2002) p.7936-7941.

64. L.Li, J. Zhang, Y. Wang, Sulfonated Poly (ether, ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell, *Journal of Membrane Science* 226 (2003) p.159-167.
65. J.A. Asensio, S. Borros, R. Gomez, Proton conductivity polymers based on benzimidazole and sulfonated benzimidazoles, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 40 (2002) p.3703-3710.
66. L. Qingfeng, H.A. Hjuler, N.J. Bjerrum, Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) p.773-779.
67. T.F. Fuller, J. Newman, Experimental determination of the transport number of water in Nafion 117 membrane, *Journal Electrochemical Society* 139 ( 1992) p.1332-1337.
68. R. Bouchet, S. Miller, M. Duclot, J.L. Souquet, A thermodynamic approach to proton conductance in acid doped polybenzimidazole, *Solid State Ionics* 145 (2001) p.69-78.





**Β' Μέρος:**

**Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων**

## Εισαγωγή

Λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά προβλήματα των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης, όπως παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής είχαν ως στόχο τη μελέτη ενός από τα σημαντικότερα προβλήματα που σχετίζονται με την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, το φαινόμενο της διαπερατότητας (*crossover*) του καυσίμου. Αρχικά γίνεται μια αναφορά σε ένα χαρακτηριστικό πρόβλημα που σχετίζεται με τα ηλεκτροκαταλυτικά υλικά, το πρόβλημα της παρασκευής των ηλεκτροδίων και παρουσιάζεται πώς μια νέα μέθοδος παρασκευής των ηλεκτροδίων επιδρά στην απόδοση μιας κυψελίδας με τροφοδοσία μεθανόλης. Στο επόμενο κεφάλαιο, παρουσιάζεται πώς το φαινόμενο της διαπερατότητας του καυσίμου επιδρά στην απόδοση της κυψελίδας, είτε με καύσιμο μεθανόλη είτε με αιθανόλη. Στην συνέχεια ακολουθεί μια πρώτη μελέτη του φαινομένου διαπερατότητας μιγμάτων αιθανόλης και νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη Nafion 115, όπου παρουσιάζεται η επίδραση παραμέτρων λειτουργίας, όπως η θερμοκρασία της κυψελίδας και η συγκέντρωση του μίγματος τροφοδοσίας στην έκταση του φαινομένου. Οι ίδιες παράμετροι εξετάζονται και στο επόμενο κεφάλαιο, όπου όμως πραγματοποιείται μια πιο συστηματική μελέτη του φαινομένου και γίνεται σύγκριση μεταξύ μεμβρανών Nafion διαφορετικού πάχους, ώστε να εξεταστεί και η επίδραση της παραμέτρου του πάχους της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης πάνω στο φαινόμενο της διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού. Στο τελευταίο κεφάλαιο των πειραματικών μετρήσεων παρουσιάζεται η επίδραση των χημικών και ηλεκτροχημικών συνθηκών του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο λειτουργεί μια κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, πάνω στη χημική σταθερότητα του ηλεκτρολυτικού υλικού και συνεπώς τη διάρκεια ζωής της μεμβράνης.

### Η επίδραση της παρασκευής των ηλεκτροδίων στη λειτουργία της κυψελίδας.

*Journal of Power Sources 145 (2005) 495–501*

*Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance*

#### Εισαγωγή

Οι κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης (direct alcohol fuel cells – DAFC) θεωρούνται ως αρκετά υποσχόμενη τεχνολογία για την απευθείας ηλεκτροχημική μετατροπή της χημικής ενέργειας ενός καυσίμου όπως είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη κ.ά. και είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε ένα πλήθος εφαρμογών όπου απαιτείται περιορισμένος όγκος και βάρος του συστήματος. Έτσι, η χρήση της συγκεκριμένης τεχνολογίας σε φορητές συσκευές (κινητά τηλέφωνα, φορητοί ηλεκτρονικοί υπολογιστές) ή στις μεταφορές (αυτοκίνητα, λεωφορεία) φαντάζει ιδανική, λαμβάνοντας υπόψη τα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν την τεχνολογία των DAFC. Στην περίπτωση των μεταφορών, η μετάβαση από την τεχνολογία των συμβατικών οχημάτων, που κινούνται με υγρά ορυκτά καύσιμα (βενζίνη, ντίζελ), σε συστήματα που λειτουργούν επίσης με υγρά καύσιμα (αλκοόλες) είναι σχεδόν άμεσα εφικτή, σε επίπεδο υποδομών, ενώ η δυνατότητα γρήγορης εκκίνησης και άμεσης απόκρισης των συστημάτων DAFC καλύπτει τις ανάγκες του καταναλωτή, όπως αυτές είναι διαμορφωμένες σήμερα [1-3].

Παρά την εν δυνάμει άμεση μετάβαση από τα συμβατικά συστήματα στην τεχνολογία των συστημάτων DAFC, μια σειρά από βελτιώσεις απαιτείται ώστε η χρήση των DAFC να καταστεί αξιόπιστη και οικονομικά αποδοτική για εμπορική εφαρμογή. Μια βασική παράμετρος μείωσης του κόστους αποτελεί η μείωση του συνολικού φορτίου καταλύτη στα ηλεκτρόδια όπου λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Διάφορες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί για την παρασκευή των καταλυτών και των ηλεκτροδίων με στόχο την μείωση του

συνολικού φορτίου καταλύτη, ωστόσο δεν έχει καθοριστεί μια βέλτιστη μέθοδος που να οδηγεί σε ικανοποιητική απόδοση της κυψελίδας.

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η επίδραση της μεθόδου παρασκευής του καταλύτη και των ηλεκτροδίων στην λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης (*Direct Methanol Fuel Cell – DMFC*). Συγκεκριμένα, εξετάζεται η επίδραση της μεθόδου παρασκευής των καταλυτών στις δομικές ιδιότητες της διάταξης μεμβράνης – ηλεκτροδίων (*Membrane – Electrode Assembly – MEA*). Οι διατάξεις MEA αποτελούν την καρδιά μιας κυψελίδας καυσίμου DAFC, καθώς εκεί πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή της ηλεκτρικής ισχύος. Η ανάπτυξη των MEA είναι ένα από τα σημεία – κλειδιά για την εμπορική χρήση των DAFC [4]. Εκτός από την ελαχιστοποίηση της ποσότητας του ευγενούς μετάλλου που απαιτείται για τη σωστή λειτουργία της κυψελίδας, χωρίς να μειώνεται η απόδοσή της, μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να ελέγχεται είναι η ποιότητα της επαφής που επιτυγχάνεται μεταξύ της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης και του καταλυτικού στρώματος κατά την παρασκευή των διατάξεων MEA. Η καλή επαφή μεταξύ των δύο υλικών εξασφαλίζει τόσο τη βέλτιστη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, όσο και την ελαχιστοποίηση των ωμικών απωλειών που αναπτύσσονται εξαιτίας αντιστάσεων επαφής. Ωστόσο, κατά την ένωση των δύο υλικών θα πρέπει να ελέγχονται κατάλληλα παράμετροι όπως η πίεση και η θερμοκρασία, ώστε να αποφευχθεί η μεταβολή των δομικών χαρακτηριστικών του καταλυτικού στρώματος ή η καταστροφή της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης. Σε κάθε περίπτωση, είναι αναγκαία η κατανόηση των επιπτώσεων στην απόδοση της κυψελίδας της μεθόδου προετοιμασίας και παρασκευής κάθε συστατικού στοιχείου των MEA. Έτσι, θα πρέπει να διευκρινιστεί η επίδραση τόσο της παρασκευής των ηλεκτροδίων όσο και της τελικής διάταξης MEA. Όμως, ενώ έχει μελετηθεί εκτενώς η επίδραση διαφορετικών μεθόδων παρασκευής των διατάξεων MEA [9,10], η παρασκευή των ηλεκτροδίων και οι διαφορετικές μέθοδοι προετοιμασίας τους δεν έχουν μελετηθεί διεξοδικά, παρότι είναι γνωστό ότι παράμετροι όπως το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων, η μορφολογία της καταλυτικής επιφάνειας, η σύσταση του καταλύτη και, τελικά, η ενεργότητα του καταλύτη εξαρτώνται ισχυρά

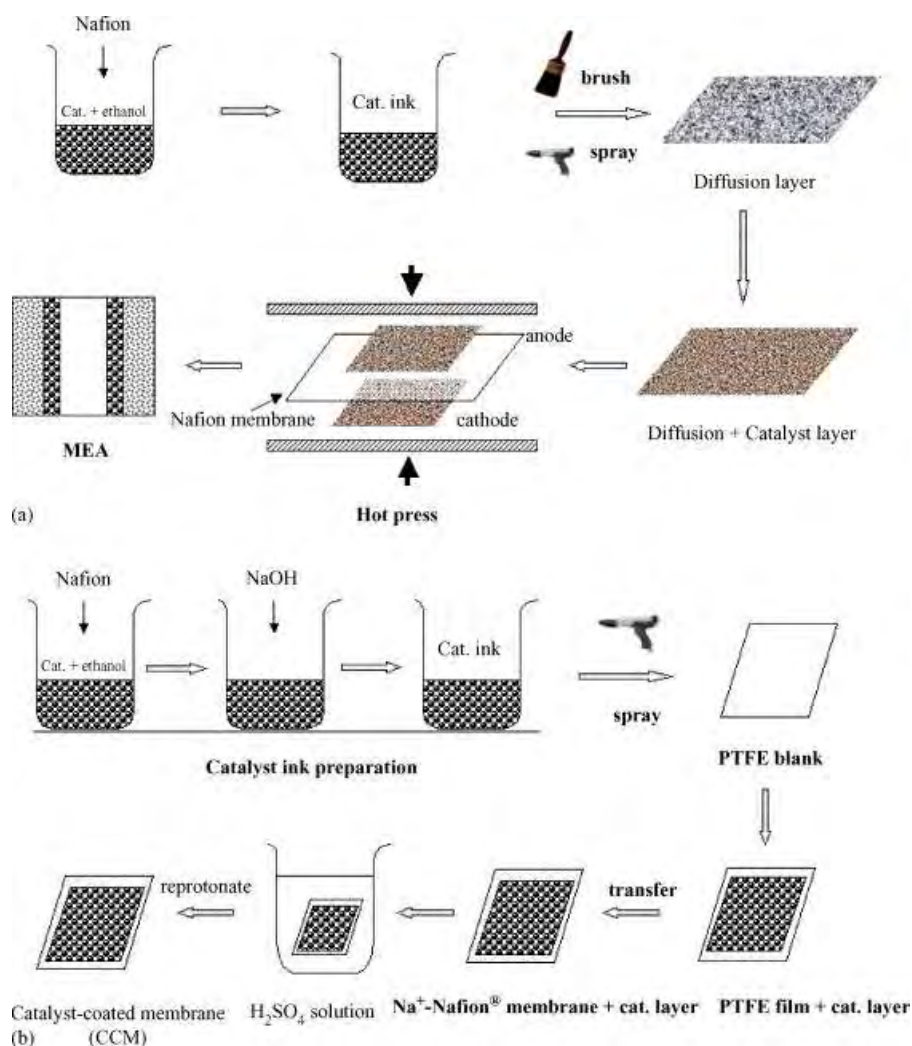
από τον τρόπο παρασκευής του αρχικά, και από το τρόπο παρασκευής της διάταξης MEA τελικά [5-8]. Κατά την παρασκευή των ηλεκτροδίων και της διάταξης MEA, μια σειρά από ενδιάμεσα στάδια επηρεάζουν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του καταλύτη και συνεπώς της ηλεκτροκαταλυτικής του ενεργότητα. Στο παρόν κεφάλαιο, μελετάται η μέθοδος θερμικής αποτύπωσης (*decal transfer method – DTM*) για την τοποθέτηση λεπτών καταλυτικών στρωμάτων σε μεμβράνες Nafion®. Για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των εμπορικών μη-υποστηριζόμενων καταλυτών Pt και PtRu (της εταιρίας Johnson Matthey Corp.), αλλά και των ηλεκτροδίων που προκύπτουν στα ενδιάμεσα στάδια της διαδικασίας παρασκευής των ηλεκτροδίων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των δειγμάτων με XRD. Για τη διερεύνηση της επιφανειακής σύστασης των δειγμάτων σε συνθήκες λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της βολταμετρίας εκρόφησης CO (*CO-stripping*). Για την εκτίμηση της δυνατότητας πρακτικής εφαρμογής της μεθόδου DTM για την παρασκευή ηλεκτροδίων και για τη σύγκρισή της με τη συμβατική μέθοδο παρασκευής ηλεκτροδίων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις απλής κυψελίδας DMFC.

## **Πειραματικό μέρος**

### **Παρασκευή της καταλυτικά επιστρωμένης ηλεκτρολυτικής μεμβράνης.**

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται λεπτομερής απεικόνιση των σταδίων παρασκευής της καταλυτικά επιστρωμένης μεμβράνης με τη μέθοδο DTM και τη συμβατική μέθοδο (conventional – CON) [11]. Οι διατάξεις MEA που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο DTM και τη συμβατική μέθοδο ονομάζονται MEA-DTM και MEA-CON αντίστοιχα. Οι μεμβράνες Nafion®-115 που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των MEA είχαν υποστεί μια προεπεξεργασία πριν από τη χρήση τους. Η προεπεξεργασία αποτελούταν από τα ακόλουθα στάδια: Η μεμβράνη τοποθετήθηκε πρώτα σε υδατικό διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> περιεκτικότητας 3–5%, έπειτα σε απιονισμένο νερό, μετά σε υδατικό διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> συγκέντρωσης 1M και ξανά σε απιονισμένο νερό, για μια ώρα σε κάθε βήμα και πάντα σε υψηλή θερμοκρασία (σημείο βρασμού) [12]. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε υδατικό διάλυμα NaOH

συγκέντρωσης 0.5M, απιονισμένο νερό και ξανά απιονισμένο νερό για μια ώρα σε κάθε βήμα και σε θερμοκρασία ελαφρά χαμηλότερη από το σημείο βρασμού.



**Σχήμα 5.1:** Λεπτομερής σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας παρασκευής ηλεκτροδίων με a) την συμβατική μέθοδο και b) την τυπική διαδικασία μεταφοράς με θερμική αποτύπωση.

Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν παρασκευάστηκαν από καταλυτική σκόνη PtRu (ατομικής αναλογίας 1:1) και Pt, για τον ανοδικό και τον καθοδικό καταλύτη αντίστοιχα, οι οποίες αγοράστηκαν από την εταιρία Johnson Matthey Corp. Η σκόνη του καταλύτη μετατράπηκε σε ένα είδος «μελανιού» με την προσθήκη απιονισμένου νερού και αιθανόλης, ώστε να δημιουργηθεί ένα καλά διαλυμένο εναιώρημα των καταλυτικών σωματιδίων. Στο εναιώρημα αυτό προστέθηκε μικρή ποσότητα διαλύματος 5% Nafion® και υδατικού διαλύματος NaOH και η αναλογία κατά βάρος του τελικού εναιωρήματος σε καταλυτική σκόνη, Nafion και NaOH ήταν 85:15:15 για τους ανοδικούς καταλύτες και 90:10:10 για τους καθοδικούς

καταλύτες. Η περαιτέρω καλή ανάμιξη του εναιωρήματος πραγματοποιήθηκε με συνεχή ανάδευσή του σε λουτρό υπερήχων για διάστημα τουλάχιστον 10 λεπτών. Κατάλληλη ποσότητα του ανοδικού και καθοδικού εναιωρήματος αντίστοιχα, τοποθετήθηκε σε φύλλα από Teflon με ψεκασμό, ώστε να διαμορφωθεί ένα ομοιόμορφο στρώμα καταλυτικού εναιωρήματος πάνω σε αυτά. Το μέγεθος των φύλλων από Teflon ήταν τέτοιο ώστε να προκύψει ένα στρώμα με φορτίο μετάλλου  $3.0 \text{ mg/cm}^2$  τόσο για το ανοδικό, όσο και για το καθοδικό ηλεκτρόδιο.

Η παρασκευή της *καταλυτικά επιστρωμένης μεμβράνης* (catalyst coated membrane – CCM) έγινε με τη μεταφορά του καταλυτικού στρώματος από τα φύλλα Teflon, όπου είχε διαμορφωθεί, στην μεμβράνη που είχε προεπεξεργαστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναφέρθηκε νωρίτερα. Η μεταφορά αυτή έγινε με την τοποθέτηση των φύλλων Teflon εκατέρωθεν της μεμβράνης και στη συνέχεια με θέρμανσή τους σε θερμοκρασία  $160\text{-}200^\circ\text{C}$  για ένα περίπου λεπτό, ώστε να απομακρυνθεί το νερό και η αιθανόλη από το εναιώρημα του καταλυτικού στρώματος. Στη συνέχεια, ακολούθησε θερμή συμπίεση των φύλλων πάνω στη μεμβράνη, σε θερμοκρασία  $160\text{-}200^\circ\text{C}$  και πίεση  $100 \text{ kg/cm}^2$  για διάστημα 1,5 λεπτών περίπου. Έπειτα από αυτή τη διαδικασία, η διάταξη CCM που προέκυψε, τοποθετήθηκε σε διάλυμα  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  για 2 ώρες και μετά σε απιονισμένο νερό θερμοκρασίας  $80^\circ\text{C}$  για 1 ώρα, ώστε να πρωτονιωθεί εκ νέου η μεμβράνη. Τέλος, τοποθετήθηκε ένα στρώμα διάχυσης, πάνω από το καταλυτικό στρώμα, στην κάθοδο και στην άνοδο και η τελική διάταξη MEA τοποθετήθηκε σε κυψελίδα καυσίμου [13], για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων.

### **Χαρακτηρισμός με XRD**

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες XRD για τους καταλύτες PtRu και Pt, αλλά και για τα ηλεκτρόδια σε διαφορετικά στάδια της παρασκευής τους, λήφθηκαν με τη βοήθεια του διαθλασιόμετρου Rigaku X-3000 με ακτινοβολία Cu\_Kα και φίλτρο Ni. Το δυναμικό και το ρεύμα λειτουργίας διατηρούνταν σε τιμές 40kV και 100mA αντίστοιχα. Η ακρίβεια της σάρωσης ήταν  $0,05^\circ$  κατά την σάρωση της γωνίας  $2\theta$  στο εύρος  $10^\circ$  έως  $85^\circ$ , με ρυθμό σάρωσης  $5^\circ/\text{min}$ . Για μεγαλύτερη ακρίβεια στη κορυφή του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (2 2 0) του Pt, η σάρωση στο εύρος  $60^\circ\text{-}75^\circ$  έγινε με ρυθμό  $1^\circ/\text{min}$ .

### **Βολταμετρία εκρόφησης CO <sup>[14]</sup>**

Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ανοδικών καταλυτών PtRu πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη AMEL. Συγκεκριμένα, έγινε προσδιορισμός της ενεργούς ηλεκτροχημικής επιφάνειας με τη βοήθεια της τεχνικής βολταμετρίας εκρόφησης CO, δηλαδή με την πραγματοποίηση μετρήσεων κυκλικής βολταμετρίας σε θερμοκρασία 30°C και χρησιμοποιώντας τη συσκευή απλής κυψελίδας καυσίμου, επιφάνειας 2cm × 2cm. Το διαμέρισμα της ανόδου τροφοδοτούταν με Ar υψηλής καθαρότητας ή μίγμα Ar και CO (5% CO), κορεσμένο σε υδρατμούς και το ηλεκτρόδιο της ανόδου δρούσε ως το ηλεκτρόδιο εργασίας, κατά τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Αντίστοιχα, στο διαμέρισμα της καθόδου γινόταν τροφοδοσία H<sub>2</sub> κορεσμένου σε υδρατμούς με ογκομετρική παροχή 40 ml/min και σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο λευκοχρύσου δρούσε τόσο ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο, όσο και ως δυναμικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (*dynamic hydrogen electrode – DHE*). Η θερμοκρασία κορεσμού σε υδρατμούς των αερίων ήταν 15°C μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας.

Για τον προσδιορισμό της ηλεκτροχημικής επιφάνειας των ανοδικών καταλυτών ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία: στο διαμέρισμα της ανόδου τροφοδοτούταν το μίγμα 5% CO σε Ar με παροχή 40 ml/min για διάστημα 20 λεπτών περίπου, και διατηρώντας το δυναμικό του ανοδικού ηλεκτροδίου ίσο με 0.1V (vs DHE), ώστε να επιτευχθεί η προσρόφηση του CO στον ανοδικό ηλέκτροκαταλύτη. Έπειτα, η τροφοδοσία της ανόδου άλλαζε σε καθαρό Ar με παροχή 40 ml/min, έως να μηδενιστεί η ποσότητα του CO στην αέρια φάση πάνω από το ανοδικό ηλεκτρόδιο, διατηρώντας το δυναμικό ίσο με 0.1V vs DHE. Τέλος, έγινε σάρωση του δυναμικού, από το δυναμικό προσρόφησης έως την τιμή 0.75V vs DHE, με ρυθμό 5 mV/s, για την καταγραφή των βολταμετρογραφημάτων της οξειδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα.

### **Μετρήσεις μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου**

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή κυψελίδας καυσίμου της πειραματικής διάταξης. Η θέρμανση της κυψελίδας γινόταν με τη χρήση θερμαντικών ράβδων που είχαν εισαχθεί στο κέντρο των διπολικών πλακών, ώστε



να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη θέρμανση της διάταξης. Η θερμοκρασία της διάταξης ελεγχόταν με θερμοζεύγος και θερμορυθμιστή που ήλεγχε την τροφοδοσία των θερμαντικών ράβδων. Στο διαμέρισμα της ανόδου γινόταν τροφοδοσία του υδατικού διαλύματος μεθανόλης, συγκέντρωσης 1M, με τη βοήθεια αντλίας σύριγγας και με παροχή 1.0 ml/min. Το υγρό που έρεε από την έξοδο της ανόδου συγκεντρωνόταν σε δοχείο ανάκτησης, ενώ το παραγόμενο CO<sub>2</sub> ελευθερωνόταν προς το περιβάλλον. Στο διαμέρισμα της καθόδου γινόταν τροφοδοσία *ξηρού* οξυγόνου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ η πίεση λειτουργίας ρυθμιζόταν κατάλληλα από ρυθμιστή αντίθλιψης. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας V-I λήφθηκαν με γαλβανοδυναμική σάρωση του δυναμικού της λειτουργίας της κυψελίδας.

## Αποτελέσματα και σχολιασμός

### Αποτελέσματα ανάλυσης XRD

Ο χαρακτηρισμός των έτοιμων μη-υποστηριζόμενων καταλυτών PtRu και Pt, καθώς επίσης και των ηλεκτροδίων σε διάφορα στάδια της παρασκευής τους, έγινε με τη βοήθεια της ανάλυσης XRD και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.2 και 5.3. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2, οι καμπύλες για όλα τα δείγματα PtRu εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές της fcc δομής του λευκόχρυσου. Ο προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη γίνεται με τη χρήση της σχέσης του Scherrer [15] και βάσει της χαρακτηριστικής κορυφής που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (2 2 0) του λευκόχρυσου. Έτσι, με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$d = \frac{0.9\lambda_{\kappa\alpha 1}}{B_{(2\theta)} \cos\theta_B} \quad (5.1)$$

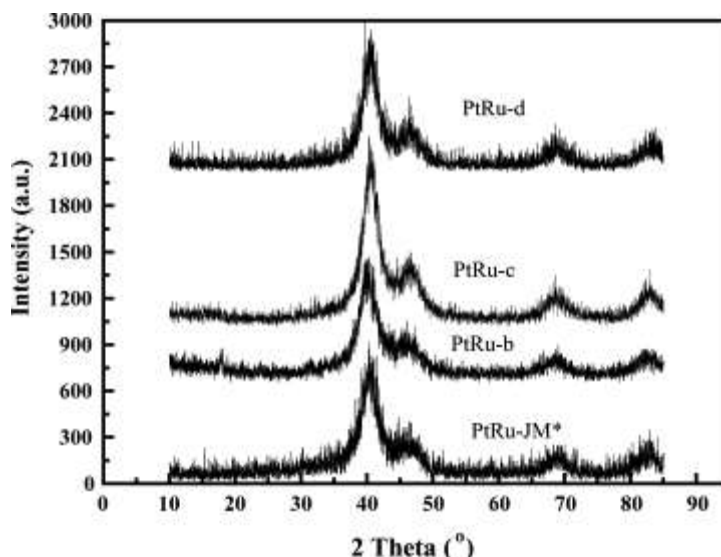
όπου, d είναι το μέσο μέγεθος σωματιδίων,  $\lambda_{\kappa\alpha 1}$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας – X,  $\theta_B$  είναι η γωνία της χαρακτηριστικής κορυφής του επιπέδου (2 2 0) και  $B_{(2\theta)}$  είναι το πλάτος της κορυφής αυτής σε ύψος μισό από τη μέγιστη τιμή της κορυφής (Full Width at Half Maximum – FWHM), προέκυψαν από την ανάλυση XRD οι τιμές για το μέσο μέγεθος των σωματιδίων όλων των καταλυτών που παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 5.1.

**Πίνακας 5.1:** Το μέσο μέγεθος σωματιδίων των καταλυτών σε όλα τα στάδια διαδικασίας παρασκευής της μεμβράνης CCM.

Ηλεκτροκαταλύτες	Άνοδος			Κάθοδος				
	PtRu JM*	PtRu στάδιο b	PtRu στάδιο c	PtRu στάδιο d	Pt JM*	Pt στάδιο b	Pt στάδιο c	Pt στάδιο d
Μέσο μέγεθος σωματιδίων (nm)	2.4	2.6	2.5	2.4	2.4	5.2	7.6	7.3

Τα στάδια b, c και d δηλώνουν τα ενδιάμεσα στάδια της μεθόδου παρασκευής με μεταφορά με θερμική αποτύπωση. Στάδιο b: Εναπόθεση του μελανιού στο Teflon. Στάδιο c: μεταφορά του λεπτού καταλυτικού στρώματος από το Teflon στη μεμβράνη Na<sup>+</sup>-Nafion®. Στάδιο d: η μετατροπή της Na<sup>+</sup>-CCM σε H<sup>+</sup>-CCM.  
\*: Ο δείκτης JM αναφέρεται στους καταλύτες όπως λήφθηκαν από την Johnson Matthey Corporation.

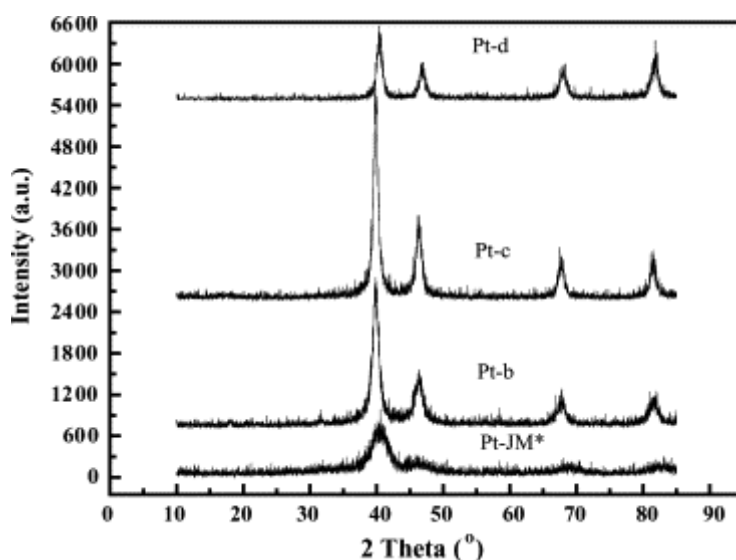
Από το Σχήμα 5.2 και τα δεδομένα του Πίνακα 5.1 παρατηρείται ότι, σε όλη τη διάρκεια των σταδίων παρασκευής των ηλεκτροδίων δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά το μέσο μέγεθος των σωματιδίων, γεγονός που σημαίνει ότι κατά την παρασκευή των ηλεκτροδίων η μορφολογία και η δομή του καταλύτη δεν επηρεάζεται. Η μόνη διαφοροποίηση που παρατηρείται σε κάθε στάδιο της διαδικασίας παρασκευής των ηλεκτροδίων είναι μια απόκλιση της χαρακτηριστικής κορυφής του επιπέδου (2 2 0) κατά 0.01° της γωνίας 2θ. Το σταθερό μέσο μέγεθος των σωματιδίων σε συνδυασμό με την μικρή απόκλιση της γωνίας 2θ εξηγείται από την πιθανή παρουσία οξειδίων του ρουθηνίου (RuO<sub>x</sub>). Η μικρή απόκλιση της γωνίας εξηγείται από την, σε μικρό βαθμό, κραμάτωση του λευκόχρυσου με τα μεταλλικά οξείδια, ενώ το σταθερά μικρό μέγεθος των σωματιδίων οφείλεται στο ρόλο των οξειδίων ως παράγοντα διασποράς (*dispersing agent*), αποτρέποντας έτσι την πιθανή συσσωμάτωση των καταλυτικών σωματιδίων κατά τα στάδια παρασκευής των ηλεκτροδίων (και θερμικής επεξεργασίας μεταξύ άλλων). Η απουσία χαρακτηριστικών κορυφών για τα οξείδια μετάλλων στην ανάλυση XRD του Σχήματος 5.2 μπορεί να αποδοθεί στην άμορφη, μη-κρυσταλλική κατάστασή τους.



**Σχήμα 5.2:** Φάσματα XRD του εμπορικού καταλύτη PtRu όπως παραλήφθηκε (PtRu-JM) και του ίδιου έπειτα από τα στάδια b, c και d της διαδικασίας παρασκευής του ηλεκτροδίου, όπως αυτά περιγράφονται στον Πίνακα 5.1.

Όσον αφορά στον καθοδικό καταλύτη λευκόχρυσου, τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3 και τον Πίνακα 5.1 δείχνουν πως το μέσο μέγεθος σωματιδίων του λευκόχρυσου αυξάνει σταθερά σε κάθε στάδιο της παρασκευής των ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα, το μέγεθος των σωματιδίων του έτοιμου καταλύτη Pt (2.4 nm), μετά το τέλος της παρασκευής του ηλεκτροδίου και την εφαρμογή του καταλυτικού στρώματος στην ηλεκτρολυτική μεμβράνη, τριπλασιάζεται (7.3 nm). Όπως φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 5.3, οι κορυφές διάθλασης του λευκόχρυσου σε κάθε βήμα της παρασκευής του ηλεκτροδίου γίνονται πιο στενές, σε σχέση με την πλατιά κορυφή του αρχικού καταλύτη, γεγονός που οφείλεται στην σταδιακή αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Το μεγάλο μέγεθος των σωματιδίων του καθοδικού καταλύτη, ωστόσο, δρά αρνητικά στην απόδοση της κυψελίδας με δύο τρόπους. Αφενός, η παρουσία μεθανόλης στην πλευρά της καθόδου, λόγω του φαινομένου *crossover*, οδηγεί σε οξείδωση της μεθανόλης στην κάθοδο και την ανάπτυξη μικτού δυναμικού μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Η οξείδωση της μεθανόλης περιορίζεται όταν τα καταλυτικά σωματίδια είναι μικρού μεγέθους, καθώς η ειδική ενεργότητα του καταλύτη εξαρτάται ευθέως ανάλογα από το μέγεθος των σωματιδίων λευκοχρύσου [16]. Επίσης, η παρουσία μεθανόλης στην κάθοδο μειώνει τοπικά την συγκέντρωση του οξυγόνου, γεγονός που επιτρέπει την οξείδωσή της σε χαμηλότερο δυναμικό [17],

επομένως και το μικτό δυναμικό που θα αναπτυχθεί θα είναι χαμηλότερο, περιορίζοντας περαιτέρω τις απώλειες που αναπτύσσονται. Σε αυτή την περίπτωση όμως, το σχετικά μεγάλο μέγεθος των σωματιδίων του λευκοχρύσου επιτρέπει την εκτεταμένη οξείδωση της μεθανόλης στην κάθοδο και οδηγεί σε ισχυρές απώλειες λόγω της εμφάνισης του μικτού δυναμικού. Ο δεύτερος τρόπος με τον οποίο τα μεγάλα σωματίδια ενισχύουν τις απώλειες, αφορά στην ηλεκτροκαταλυτική ικανότητα των σωματιδίων για την αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο. Η ειδική ενεργότητα για την αντίδραση ηλεκτροαναγωγής του οξυγόνου μειώνεται με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, ενώ για μεγάλα σωματίδια ( $d > 5\text{nm}$ ) είναι σχεδόν όμοια με την περίπτωση λείας επιφάνειας από λευκόχρυσο [18]. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί πως η μαζική ενεργότητα (*mass activity*) του λευκόχρυσου, συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων, για την ηλεκτροαναγωγή του οξυγόνου σε ηλεκτρολύτη θειϊκού ή φωσφορικού οξέος, εμφανίζει μέγιστη τιμή για  $d \approx 3.5\text{nm}$  [18]. Στην παρούσα περίπτωση, όπου το μέγεθος των σωματιδίων έχει διπλάσια τιμή, η ενεργότητα των σωματιδίων για την ηλεκτροαναγωγή του οξυγόνου έχει χαμηλότερη τιμή και σίγουρα η απόδοση της καθόδου θα είναι υποδεέστερη από την περίπτωση που τα σωματίδια θα είχαν μικρότερο μέγεθος.



**Σχήμα 5.3:** Φάσματα XRD του εμπορικού καθοδικού καταλύτη Pt όπως παραλήφθηκε (PtRu-JM) και του ιδίου έπειτα από τα στάδια b, c και d της διαδικασίας παρασκευής του ηλεκτροδίου, όπως αυτά περιγράφονται στον Πίνακα 5.1.

Από τον Πίνακα 5.1, είναι εύκολο να παρατηρηθεί ότι από τα στάδια παρασκευής των ηλεκτροδίων, αυτά που οδηγούν σε σημαντική αύξηση του

μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη είναι το στάδιο της παρασκευής του καταλυτικού «μελανιού» και το στάδιο της μεταφοράς του καταλυτικού στρώματος στην ηλεκτρολυτική μεμβράνη, καθώς και στα δύο στάδια λαμβάνει χώρα κάποιου είδους θερμικής επεξεργασίας του καταλύτη, η οποία ευνοεί την συσσωμάτωση των σωματιδίων και, τελικά, την αύξηση του μεγέθους τους. Στο μεν πρώτο στάδιο, η ανάδευση του εναιωρήματος με υπερήχους θερμαίνει το «μελάνι», προκαλώντας τη συσσωμάτωση των σωματιδίων, ενώ στο δεύτερο στάδιο, της μεταφοράς των καταλυτικών στρωμάτων από τα φύλλα Teflon στη μεμβράνη Nafion, η υψηλή, σχετικά, θερμοκρασία που απαιτείται για την επιτυχή μεταφορά τους, οδηγεί στο ίδιο αποτέλεσμα.

Όπως σημειώθηκε και νωρίτερα, είναι σημαντικό να αποφεύγεται ο σχηματισμός σωματιδίων μεγάλου μεγέθους κατά την παρασκευή των ηλεκτροδίων. Η μεθοδολογία που ακολουθείται στα στάδια παρασκευής παίζει σημαντικό ρόλο, όπως έχει διαπιστωθεί στην βιβλιογραφία. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι όταν πραγματοποιείται συγκαταβύθιση (*co-precipitation*) του διαλύματος υπερφθωροσουλφονικού ιονομερούς, π.χ. Nafion, και ταυτόχρονη διασύνδεση με το ιονομερές που καλύπτει τα καταλυτικά σωματίδια του λευκοχρύσου, είναι δυνατή η επίτευξη υψηλής απόδοσης στην κυψελίδα [19]. Επίσης, η ομάδα των Young et al [20] διερεύνησε την επίδραση διαφόρων οργανικών διαλυτών, κατά την παρασκευή του καταλυτικού «μελανιού», στην απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEMFC. Βρήκαν ότι η καλύτερη απόδοση επιτυγχανόταν με χρήση αιθυλικής γλυκόλης ως διαλύτη, μεταξύ άλλων οργανικών ενώσεων, και απέδωσαν το γεγονός αυτό στην υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά της αιθυλικής γλυκόλης. Μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι το γεγονός ότι η αιθυλική γλυκόλη δρα, εκτός από καλός παράγοντας διασποράς, ως ανασταλτικός παράγοντας για την συσσωμάτωση των σωματιδίων λευκοχρύσου, αποτρέποντας έτσι την αύξηση του μεγέθους τους.

### **Αποτελέσματα βολταμετρίας εκρόφησης CO**

Η τεχνική της βολταμετρίας εκρόφησης CO (*CO-stripping voltammetry*) είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη PtRu [14]. Το δυναμικό των κορυφών δίνει πληροφορία

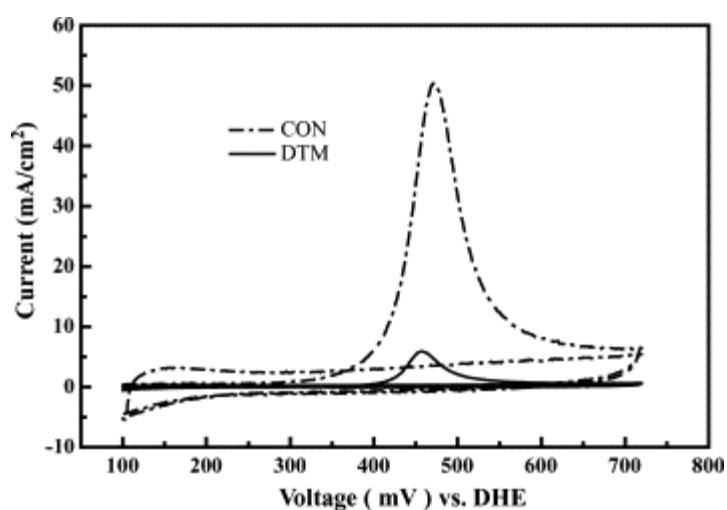
σχετικά με την επιφανειακή σύσταση του κράματος του καταλύτη, ενώ το ηλεκτρικό φορτίο που αντιστοιχεί στην κορυφή, δίνει πληροφορία τόσο για τις ενεργές καταλυτικές περιοχές, όσο και για την ικανότητα του καταλύτη να προωθήσει την οξείδωση του προσροφημένου CO, που αποτελεί σημείο κλειδί για την επιτυχή πλήρη οξείδωση της μεθανόλης [14].

**Πίνακας 5.2:** Δεδομένα βολταμετρίας εκρόφησης CO. Δυναμικό εκρόφησης CO ( $E_p$ ), Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος εκρόφησης CO ( $J_p$ ) και πυκνότητα φορτίου εκρόφησης CO ( $q_{CO}$ ) σε θερμοκρασία 30°C σε καταλύτες PtRu-MEA-DTM και PtRu-MEA-CON αντίστοιχα. Φορτίο ανοδικού καταλύτη: 3.0 mg/cm<sup>2</sup>. Φορτίο καθοδικού καταλύτη Pt black: 3.0 mg/cm<sup>2</sup>. Ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion® - 115.

	PtRu-MEA-DTM	PtRu-MEA-CON
$E_p$ (mV vs DHE)	460	470
$J_p$ (mA cm <sup>-2</sup> )	6	50
$q_{CO}$ (μC cm <sup>-2</sup> )	300	790

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται τα βολταμογραφήματα της εκρόφησης του CO στους 30°C, με ανοδικό ηλεκτρόδιο PtRu παρασκευασμένο με τη μέθοδο θερμικής αποτύπωσης (MEA-DTM) και την παραδοσιακή μέθοδο (MEA-CON). Είναι εμφανές από το σχήμα ότι το δυναμικό εκρόφησης του CO είναι σχεδόν το ίδιο ( $E_p = 460\text{mV vs DHE}$ ) και για τους δύο διαφορετικούς τρόπους παρασκευής του ηλεκτροδίου, γεγονός που υποδεικνύει ότι η επιφανειακή σύσταση της ενεργούς επιφάνειας του καταλύτη είναι παρόμοια (Πίνακας 5.2). Επίσης, όπως προκύπτει από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2, η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος για την περίπτωση του MEA-DTM έχει τιμή ίση με 6 mA/cm<sup>2</sup>, ενώ για την περίπτωση του MEA-CON η αντίστοιχη τιμή είναι ίση με 50 mA/cm<sup>2</sup>. Η πολύ χαμηλή αυτή τιμή της πυκνότητας ρεύματος, και επομένως του αντίστοιχου ηλεκτρικού φορτίου, υποδηλώνει την ύπαρξη αρκετά λιγότερων ενεργών επιφανειακών περιοχών, οι οποίες είναι απαραίτητες για την προσρόφηση και την ηλεκτροοξείδωση του CO. Η ανεπάρκεια των ενεργών αυτών περιοχών πιθανότατα οφείλεται σε περίσσεια οξειδίων μετάλλων (RuO<sub>x</sub>), που υπάρχουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου MEA-DTM. Αιτία για την ύπαρξη αυτών των οξειδίων είναι οι συνθήκες των σταδίων παρασκευής του ηλεκτροδίου που ευνοούν την οξείδωση των μεταλλικών σωματιδίων. Ωστόσο, η ύπαρξη αυτών των οξειδίων είναι που δρα ανασταλτικά στην αύξηση του μεγέθους

των σωματιδίων του διμεταλλικού καταλύτη PtRu, οδηγώντας έτσι σε άλλα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν νωρίτερα.

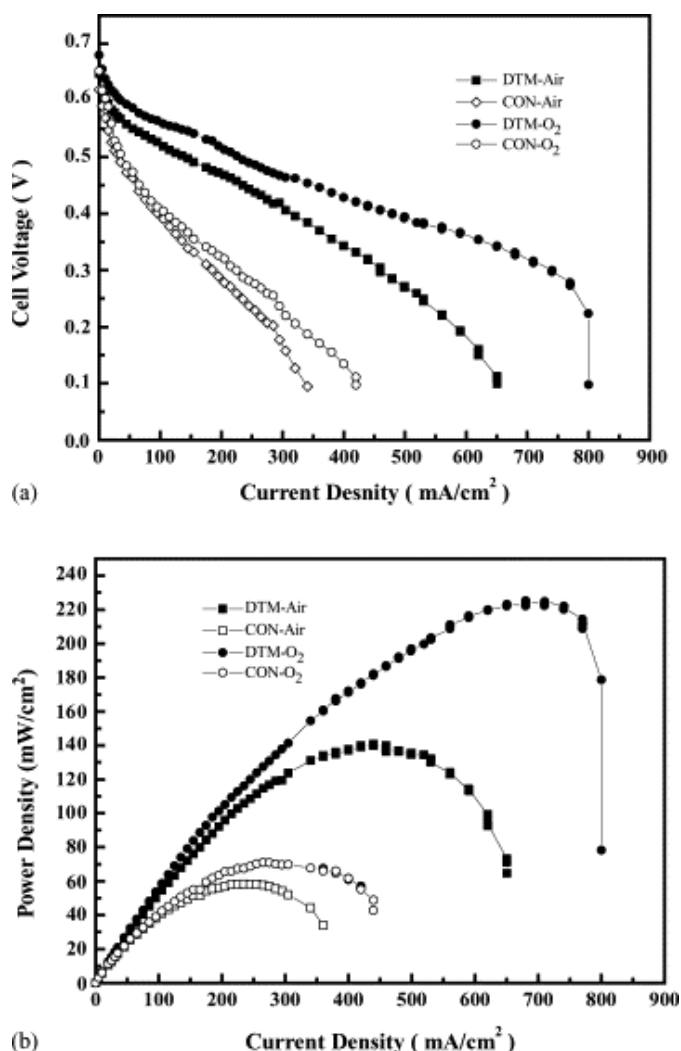


**Σχήμα 5.4:** Βολταμετρία εκρόφησης CO του ανοδικού καταλύτη PtRu σε MEA που παρασκευάστηκαν με την συμβατική μέθοδο (MEA-CON) και με τη μέθοδο θερμικής αποτύπωσης (MEA-DTM), σε θερμοκρασία 30°C. Παρουσιάζονται οι δύο πρώτες σαρώσεις για κάθε περίπτωση. Ρυθμός σάρωσης 5 mV s<sup>-1</sup> σε ατμόσφαιρα Ar. Η προσρόφηση του CO στον καταλύτη πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή δυναμικού 0.1 V vs RHE στο ηλεκτρόδιο, σε ατμόσφαιρα 5% CO/Ar, για διάστημα 30min. Ανοδικός καταλύτης: PtRu black (Johnson Matthey Corp.), φορτίο μετάλλου: 3.0 mg cm<sup>-2</sup>. Καθοδικός καταλύτης: Pt black (Johnson Matthey Corp.), φορτίο μετάλλου: 3.0 mg cm<sup>-2</sup>. Ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion®-115.

### Αποτελέσματα λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου DMFC με ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν με τη συμβατική μέθοδο (MEA-CON) και την μέθοδο DTM (MEA-DTM), σε θερμοκρασία 90°C και με πίεση καθόδου ίση με 2atm. Το οξειδωτικό μέσο που τροφοδοτούταν στην κάθοδο ήταν καθαρό οξυγόνο ή αέρας. Στο Σχήμα 5.5a φαίνεται ότι η ικανότητα της κυψελίδας DMFC για πλήρη εκφόρτιση (*discharge ability*) είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του ηλεκτροδίου MEA-DTM, όπου επιτυγχάνεται μέγιστη πυκνότητα ρεύματος ίση με 800 και 650 mA/cm<sup>2</sup>, για την περίπτωση τροφοδοσίας στην κάθοδο οξυγόνου και αέρα αντίστοιχα, ενώ στην περίπτωση του ηλεκτροδίου MEA-CON οι αντίστοιχες τιμές είναι 440 και 380 mA/cm<sup>2</sup>. Σε επίπεδο πυκνότητας ισχύος, το ηλεκτρόδιο MEA-DTM εμφανίζει επίσης καλύτερη απόδοση. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.5b, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που λήφθηκε με το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο έχει τιμή 225mW/cm<sup>2</sup> σε πυκνότητα ρεύματος 680mA/cm<sup>2</sup> και 140mW/cm<sup>2</sup> σε πυκνότητα

ρεύματος  $480\text{mA/cm}^2$ , για τροφοδοσία οξυγόνου και αέρα, αντίστοιχα. Στην περίπτωση του ηλεκτροδίου MEA-CON, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος είχε τιμές  $70\text{mW/cm}^2$  σε πυκνότητα ρεύματος  $350\text{mA/cm}^2$  και  $60\text{mW/cm}^2$  σε πυκνότητα ρεύματος  $250\text{mA/cm}^2$ , για τροφοδοσία οξυγόνου και αέρα αντίστοιχα.



**Σχήμα 5.5:** Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας μοναδιαίας κυψελίδας καυσίμου DMFC. Σύγκριση της συμπεριφοράς των ηλεκτροδίων παρασκευασμένων με την συμβατική μέθοδο (CON) και με τη μέθοδο μεταφοράς με θερμική αποτύπωση (DTM).  $T_{\text{cell}} = 90\text{ C}$ . Άνοδος:  $C_{\text{methanol}} = 1.0\text{ mol L}^{-1}$ , ογκομετρική παροχή υγρού μίγματος:  $1.0\text{ mL min}^{-1}$ , ανοδικός καταλύτης: PtRu/C (Johnson Matthey Corp.), φορτίο μετάλλου:  $3.0\text{ mg cm}^{-2}$ . Κάθοδος:  $P_{\text{O}_2} = P_{\text{air}} = 2\text{ atm}$ , καθοδικός καταλύτης: Pt black (Johnson Matthey Corp.), φορτίο μετάλλου:  $3.0\text{ mg cm}^{-2}$ . Ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion® -115.

Συγκρίνοντας τη μέγιστη τιμή πυκνότητας ισχύος που επιτυγχάνεται με τα δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια, παρατηρείται ότι το ηλεκτρόδιο MEA-DTM αποδίδει υπερτριπλάσια ισχύ σε σχέση με το ηλεκτρόδιο MEA-CON, όταν η κάθοδος τροφοδοτείται με καθαρό οξυγόνο και υπερδιπλάσια ισχύ, όταν η κάθοδος τροφοδοτείται με αέρα. Η διαφορά μεταξύ των δύο περιπτώσεων, οφείλεται



πιθανότητα στο λεπτότερο καταλυτικό στρώμα που επιτυγχάνεται με την μέθοδο DTM και το οποίο επιτρέπει την ευκολότερη μεταφορά του οξειδωτικού μέσου πάνω στις ενεργές καταλυτικές περιοχές. Έτσι, η διεργασία μεταφοράς μάζας του οξειδωτικού μέσου στο ηλεκτρόδιο MEA-DTM, πραγματοποιείται αποτελεσματικότερα σε σχέση με το ηλεκτρόδιο MEA-CON, ακόμα και όταν στο μεν πρώτο γίνεται τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο ( $P_{\max}=140 \text{ mW/cm}^2$ ), ενώ στο δεύτερο καθαρού οξυγόνου ( $P_{\max}=70 \text{ mW/cm}^2$ ). Με βάση, λοιπόν, τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα, προκύπτει ότι η λειτουργία της κυψελίδας DMFC είναι αποδοτικότερη όταν χρησιμοποιείται το ηλεκτρόδιο MEA-DTM. Παρά το γεγονός ότι η συγκεκριμένη μέθοδος παρασκευής του ηλεκτροδίου τροποποιεί την μορφολογία του ηλεκτροκαταλύτη με δυσμενή όπως προαναφέρθηκε, για την απόδοση της κυψελίδας, τρόπο, τα πλεονεκτήματα της μεθόδου την καθιστούν καταλληλότερη σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο για την παρασκευή ηλεκτροδίων για κυψελίδες καυσίμου DMFC. Η βελτιωμένη απόδοση της κυψελίδας μπορεί να αποδοθεί σε μειωμένες αντιστάσεις επαφής μεταξύ του καταλυτικού στρώματος και της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η αποτελεσματικότερη κίνηση των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων στα ηλεκτρόδια, ενώ, όπως αναφέρθηκε και λίγο νωρίτερα, ευνοούνται οι διεργασίες μεταφοράς μάζας προς και από τα ηλεκτρόδια.

### **Συμπεράσματα**

Στόχος της μελέτης που παρουσιάστηκε ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της μεθοδολογίας παρασκευής των ηλεκτροδίων στην απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης, DMFC. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν, η μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων με θερμική αποτύπωση (decal transfer method, DTM) εμφανίζεται να έχει σημαντική επίπτωση στις δομικές ιδιότητες του ηλεκτροκαταλυτικού στρώματος, τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Οι θερμικές διεργασίες, που υπόκειται ο καθοδικός καταλύτης Pt, κατά τα στάδια παρασκευής του με τη μέθοδο DTM, προκαλούν συσσωμάτωση των καταλυτικών σωματιδίων και αύξηση του μεγέθους τους, με αρνητικές συνέπειες στην ικανότητά τους για ηλεκτροαναγωγή του οξυγόνου και ανοχή σε μεθανόλη. Ο ανοδικός καταλύτης PtRu διατηρεί μεν σταθερό μέσο

μέγεθος σωματιδίων κατά τα στάδια παρασκευής του, όμως παρουσιάζει αλλοιώσεις στην επιφανειακή του σύσταση, με αύξηση της συγκέντρωσης των οξειδίων μετάλλου, γεγονός που περιορίζει την οξειδωτική ικανότητα του καταλύτη. Ωστόσο, παρά τα μειονεκτήματα που προκύπτουν από την μέθοδο, σε επίπεδο αλλοιώσεων των μορφολογικών χαρακτηριστικών των ηλεκτροκαταλυτών, τα ηλεκτρόδια που παρασκευάζονται με την μέθοδο DTM εμφανίζουν σημαντικά βελτιωμένη απόδοση σε σχέση με ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν με τη συμβατική μέθοδο. Οι υψηλές αποδόσεις που επιτυγχάνονται αποδίδονται στην καλύτερη επαφή μεταξύ του καταλυτικού στρώματος και της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης η οποία διευκολύνει την κίνηση των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων στην κυψελίδα καυσίμου. Επιπλέον, με τη μέθοδο DTM είναι δυνατή η ανάπτυξη καταλυτικού στρώματος με ιδιαίτερα λεπτό πάχος, γεγονός που διευκολύνει τις διεργασίες μεταφοράς μάζας στα ηλεκτρόδια, ιδιαίτερα στην κάθοδο, όπου ακόμα και στην περίπτωση που ως οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται αέρας, επιτυγχάνεται ικανοποιητική λειτουργία και απόδοση.

Η μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων DTM επιτρέπει τη λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου DMFC με σημαντικά καλύτερη απόδοση σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο παρασκευής ηλεκτροδίων, παρά τα εγγενή προβλήματα της μεθόδου. Η περαιτέρω βελτίωση της συγκεκριμένης μεθόδου, έγκειται στην εύρεση και χρήση ενός διαφορετικού παράγοντα διασποράς, κατά την παρασκευή του καταλυτικού «μελανιού», ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία των οξειδίων μετάλλου στην περίπτωση του ανοδικού καταλύτη και η συσσωμάτωση των σωματιδίων λευκόχρυσου στην περίπτωση του καθοδικού καταλύτη, η οποία θα πρέπει να αποφευχθεί και κατά τα επόμενα θερμικά στάδια της μεθόδου DTM.

## **Βιβλιογραφία**

1. R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Aricò, A. Antonucci, International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications, *Journal of Power Sources* 127 (2003) p.112-126.
2. X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory, *Journal of Power Sources* 86 (2000) p.111-116.

3. C. Lim, C.Y. Wang, Development of high-power electrodes for a liquid-feed direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 113 (2003) p.145-150.
4. G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, 2003.
5. L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.M. L'éger, C. Lamy, On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554/555 (2003) p.407-415.
6. Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, Composition and activity of high surface area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation—: A DEMS study, *Electrochimica Acta* 47 (2002) p.3693-3706.
7. U.A. Paulus, U. Endruschat, G.J. Feldmeyer, T.J. Schmidt, H. Bönnemann, R.J. Behm, New PtRu Alloy Colloids as Precursors for Fuel Cell Catalysts, *Journal of Catalysis* 195 (2000) p.383-393.
8. W.J. Zhou, B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras, Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts, *Journal of Power Sources* 126 (2004) p.16-22.
9. X. Ren, S. Mahlon Wilson, S. Gottesfeld, High performance direct methanol polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electrochemical Society* 143 (1996) L12-L15.
10. M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, New preparation method for polymer-electrolyte fuel cells, *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995) p.463-468.
11. M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara, A. Ohta, Improved preparation process of very-low-platinum-loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electrochemical Society* 145 (1998) p.3708–3713.
12. K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulous, Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system, *Journal of Power Sources* 79 (1999) p.43-59.
13. Z.B. Wei, S.L. Wang, B.L. Yi, J.G. Liu, L.K. Chen, W.J. Zhou, W.Z. Li, Q. Xin, Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 106 (2002) p.364-369.

14. H.N. Dinh, X. Ren, F.H. Garzon, P. Zelenay, S. Gottesfeld, Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 491 (2000) p.222-233.
15. V. Radmilovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation, *Journal of Catalysis* 154 (1995) p.98-106.
16. Y. Takasu, T. Iwazaki, W. Sugimoto, Y. Murakami, Size effects of platinum particles on the electro-oxidation of methanol in an aqueous solution of HClO<sub>4</sub>, *Electrochemical Communication* 2 (2000) p.671-674.
17. F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J.-M. L'éger, Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition, *Electrochimica Acta* 47 (2002) p.3431-3440.
18. K. Kinoshita, Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes, *Journal of Electrochemical Society* 137 (1990) p.845-848.
19. M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, New preparation method for polymer-electrolyte fuel cells, *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995) p.463-468.
20. T.-H. Yang, Y.-G. Yoon, G.-G. Park, W.-Y. Lee, C.-S. Kim, Fabrication of a thin catalyst layer using organic solvents, *Journal of Power Sources* 127 (2004) p.230-233.

# Η επίδραση του μηχανισμού μεταφοράς αλκοόλης μέσα από την πολυμερική μεμβράνη στην απόδοση κυψελίδας καυσίμου DAFC.

*Applied Catalysis B: Environmental 55 (2005) 65–72*

*The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs*

### Εισαγωγή

Η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης έχει διερευνηθεί ήδη από την δεκαετία του 1960 [1], ωστόσο την τελευταία δεκαετία η ανάπτυξή τους έχει προχωρήσει ταχύτατα, με κύριο ενδιαφέρον στην εφαρμογή της τεχνολογίας σε ηλεκτρικά κινούμενα οχήματα. Ένα από τα κυριότερα εμπόδια, όμως, για την εμπορική εφαρμογή της τεχνολογίας αποτελεί το φαινόμενο της μεταφοράς του καυσίμου από το διαμέρισμα της ανόδου, μέσα από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη προς το διαμέρισμα της καθόδου, φαινόμενο επίσης γνωστό ως *crossover*. Συνέπεια αυτού του φαινομένου είναι η μείωση της συνολικής απόδοσης της κυψελίδας, η οποία μπορεί να μειωθεί για μικρές πυκνότητες ρεύματος έως και 50% [2]. Η μείωση της απόδοσης οφείλεται σε δύο κύριους λόγους. Αφενός, μικρότερη ποσότητα καυσίμου από αυτή που τροφοδοτείται στην κυψελίδα αντιδρά προς παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, αφετέρου η ποσότητα του καυσίμου που διαπερνά τη μεμβράνη προς την κάθοδο, οξειδώνεται ηλεκτροχημικά στον καθοδικό καταλύτη μειώνοντας με αυτό τον τρόπο το δυναμικό της καθόδου. Επιπλέον, τα ενδιάμεσα προϊόντα της οξείδωσης του καυσίμου, όπως είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, CO, προσροφώνται ισχυρά πάνω στον καθοδικό καταλύτη, με αποτέλεσμα τη σταδιακή απενεργοποίησή του. Το τελευταίο πρόβλημα, γίνεται ακόμα ισχυρότερο στην περίπτωση των micro-DMFC με τροφοδοσία αέρα, καθώς στις συνθήκες λειτουργίας αυτών των συστημάτων (θερμοκρασία περιβάλλοντος, χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου), η προσρόφηση των ενδιάμεσων προϊόντων γίνεται ακόμα πιο ισχυρή.

Ένας τρόπος αντιμετώπισης αυτών των προβλημάτων στην τεχνολογία των DMFC είναι η ανάπτυξη ηλεκτρολυτικών υλικών που να επιτρέπουν μικρότερη ποσότητα μεθανόλης να διέρχεται από μέσα τους και η ανάπτυξη καθοδικών ηλεκτροκαταλυτών με ανοχή στην παρουσία της μεθανόλης. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια προτείνεται μια πιο ριζική αλλαγή, η αντικατάσταση του ίδιου του καυσίμου. Σε αναζήτηση εναλλακτικών καυσίμων αντί της μεθανόλης, έχει βρεθεί ότι κάποια καύσιμα χαρακτηρίζονται από λιγότερο έντονη μεταφορά του καυσίμου μέσα από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη ή ότι έχουν μικρότερες επιπτώσεις στην λειτουργία της καθόδου [3-6]. Μεταξύ αυτών των καυσίμων, το πλέον υποσχόμενο είναι η αιθανόλη, κυρίως εξαιτίας του υψηλού ενεργειακού περιεχομένου της, τη μη-τοξικότητά της σε σύγκριση με τη μεθανόλη και τη διαθεσιμότητά της από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, για παράδειγμα από την ζύμωση βιομάζας.

Η ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης γενικά είναι δυσκολότερη από την περίπτωση της μεθανόλης, διότι η πλήρης οξείδωσή της προς CO<sub>2</sub> περιλαμβάνει την διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα. Ωστόσο, οι ηλεκτροκαταλύτες που χρησιμοποιούνται για την οξείδωση της μεθανόλης, δηλαδή καταλύτες που βασίζονται στο λευκόχρυσο, έχει βρεθεί ότι είναι ικανοί να ηλεκτροοξειδώσουν και την αιθανόλη, μάλιστα σε σχεδόν συγκρίσιμο βαθμό με την περίπτωση της μεθανόλης [7,8]. Η ομάδα των Wang et al. [6] έδειξε ότι στην περίπτωση της αιθανόλης, το φαινόμενο της μεταφοράς του καυσίμου είναι λιγότερο ισχυρό σε σχέση με την περίπτωση της μεθανόλης, ενώ ο καθοδικός ηλεκτροκαταλύτης Pt επηρεάζεται λιγότερο από την παρουσία αιθανόλης. Ωστόσο, μέχρι πρόσφατα, δεν είχε υπάρξει συστηματική και συγκριτική μελέτη του συγκεκριμένου φαινομένου για τις περιπτώσεις της μεθανόλης και της αιθανόλης. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται σύγκριση της έντασης του φαινομένου μέσα από διάταξη MEA με μεμβράνη Nafion-115. Υδατικά διαλύματα μεθανόλης και αιθανόλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τροφοδοτούνται σε κυψελίδα καυσίμου και μετράται η ποσότητα του καυσίμου που διαπερνά προς την κάθοδο, για την εκτίμηση του πορώδους της μεμβράνης Nafion-115. Επιπλέον χρησιμοποιούνται οι τεχνικές της ανοδικής πόλωσης και της βολταμετρίας οξείδωσης προσροφημένων ενώσεων (*adsorption-stripping voltammetry*) για την εκτίμηση της ηλεκτροχημικής

ενεργότητας του ανοδικού καταλύτη προς την οξείδωση της μεθανόλης και της αιθανόλης. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε συσκευή απλής κυψελίδας καυσίμου για την εκτίμηση της απόδοσης της λειτουργίας της κυψελίδας με τα δύο διαφορετικά καύσιμα.

## **Πειραματική προετοιμασία**

### **Πορώδες ηλεκτρολυτικής μεμβράνης Nafion-115.**

Η προετοιμασία της μεμβράνης Nafion-115 έγινε σύμφωνα με την βιβλιογραφία [9,10], έτσι ώστε να καθαριστεί από οποιοσδήποτε πιθανές ακαθαρσίες. Τα δείγματα της μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκαν, βυθίστηκαν κατά σειρά σε υδατικό διάλυμα 3% υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) σε απιονισμένο νερό, σε υδατικό διάλυμα  $H_2SO_4$  συγκέντρωσης 0.5M και τέλος, ξανά σε απιονισμένο νερό, για διάστημα μιας ώρας (1h) σε κάθε βήμα και πάντα σε θερμοκρασία βρασμού. Έπειτα από αυτή τη διαδικασία, τα δείγματα διατηρήθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία ( $2-4^{\circ}C$ ) μέχρι να χρησιμοποιηθούν ξανά. Για τον προσδιορισμό του πορώδους της μεμβράνης, τα δείγματα της μεμβράνης Nafion-115 βυθίστηκαν σε υδατικά διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης των αλκοολών για διάστημα 36h, ώστε να έλθουν σε κατάσταση ισορροπίας. Έπειτα, οι μεμβράνες απομακρύνθηκαν από το διάλυμα στο οποίο ήταν βυθισμένες, σκουπίστηκε η περίσσεια υγρού από την επιφάνειά τους με διηθητικό χαρτί και ζυγίστηκε το βάρος τους σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια οι μεμβράνες ξηράθηκαν υπό κενό, σε θερμοκρασία  $60^{\circ}C$  για 24h και το βάρος τους ξαναμετρήθηκε.

### **Μετρήσεις ρυθμού μεταφοράς αλκοόλης μέσα από το πολυμερές**

Οι πειραματικές μετρήσεις διαπερατότητας πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή κυψελίδας καυσίμου του Σχήματος 6.1. Η περιγραφή της διάταξης γίνεται λεπτομερέστερα στο **Παράρτημα Α** της διατριβής. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων κάθε δείγμα της μεμβράνης στερεώθηκε μεταξύ δύο πλαισίων πολυεστέρα και τοποθετήθηκε μεταξύ των διπολικών δίσκων με χρήση στεγανωτικών πλαισίων από ελαστικό πυριτίου. Η ενεργή επιφάνεια των δειγμάτων της μεμβράνης ήταν  $2.1\text{ cm}^2 \times 2.1\text{ cm}^2$ . Η τροφοδοσία των υδατικών διαλυμάτων των αλκοολών γινόταν με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας, με παροχή 1.0 ml/min.

Στην άλλη πλευρά του δείγματος γινόταν τροφοδοσία αζώτου υψηλής καθαρότητας, σε πίεση 2atm και με παροχή 290 ml/min, ώστε να συμπαρασύρει την ποσότητα του υγρού που είχε διαπεράσει την μεμβράνη. Στην έξοδο είχε τοποθετηθεί ένας συμπυκνωτής ώστε να συγκεντρώνει το υγρό που είχε διαπεράσει για διάστημα 45 λεπτών. Το υγρό που συλλεγόταν με αυτό τον τρόπο, αναλυόταν σε αέριο χρωματογράφο (SHIMADZU 14B) με αισθητήρα TCD και στήλη Porapak Q, για τον ποσοτικό προσδιορισμό της αλκοόλης που είχε διαπεράσει μέσα από την μεμβράνη.

### **Βολταμετρία οξειδωσης προσροφημένων ενώσεων (*Adsorption stripping voltammetry*).**

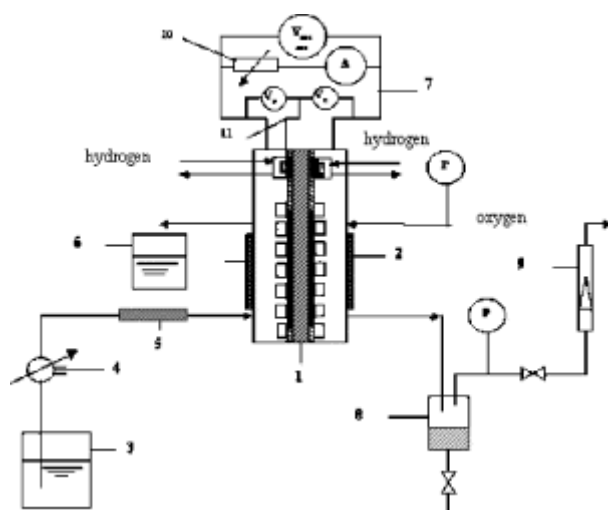
Η μέθοδος παρασκευής των διατάξεων μεμβράνης-ηλεκτροδίων και οι συνθήκες λειτουργίας της απλής κυψελίδας καυσίμου περιγράφονται επίσης στο [Παράρτημα Α](#). Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης Pt/C (20%κ.β. Pt), τόσο ως ανοδικός, όσο και ως καθοδικός καταλύτης, με φορτίο μετάλλου ίσο με 1.0mg/cm<sup>2</sup>. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου δρούσε ως ηλεκτρόδιο εργασίας και σε αυτό γινόταν η τροφοδοσία των υδατικών διαλυμάτων. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου γινόταν τροφοδοσία H<sub>2</sub> κορεσμένου σε υδρατμούς, σε ατμοσφαιρική πίεση και δρούσε τόσο ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο, όσο και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (δυναμικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου – *dynamic hydrogen electrode, DHE*). Για την προσρόφηση της μεθανόλης και της αιθανόλης, επιλέχθηκαν τα δυναμικά 0.05V [13] και 0.3V [14] (vs. DHE), αντίστοιχα, για συνολικό χρόνο 5 λεπτών. Στη συνέχεια, γινόταν αντικατάσταση της τροφοδοσίας του διαλύματος με τροφοδοσία απιονισμένου νερού για 30 λεπτά, ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης απομάκρυνση της αλκοόλης από το ρεύμα τροφοδοσίας. Μετά από αυτή τη διαδικασία, γινόταν ποτενσιοδυναμική σάρωση των δυναμικών από την τιμή προσρόφησης έως την τιμή 1.2V vs DHE, με ρυθμό 10 mV/s, ώστε να απομακρυνθούν από την μεμβράνη τα μόρια της αλκοόλης που είχαν προσροφηθεί σε αυτήν.

### **Μετρήσεις απλής κυψελίδας καυσίμου**

Η συσκευή απλής κυψελίδας καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, περιελάμβανε ένα δυναμικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο διαφοροποιούταν από την λειτουργία της ανόδου και της καθόδου, τόσο στην περίπτωση του DMFC όσο και στην περίπτωση του DEFC. Στο



Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται σχηματικά η διαμόρφωση της συσκευής απλής κυψελίδας καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε, όπου φαίνεται και το διακριτό ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τα ηλεκτρόδια DHE (ένα στην άνοδο, ένα στην κάθοδο) αποτελούσαν δύο δίσκοι διαμέτρου 6mm από ύφασμα άνθρακα, πάνω στο οποίο είχε τοποθετηθεί καταλύτης Pt/C. Το μεταλλικό φορτίο του ηλεκτροδίου είχε τιμή 1.0 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>, ενώ το φορτίο ιονομερούς ήταν 0.6 mg/cm<sup>2</sup> Nafion 1100 EW. Ως ανοδικός και καθοδικός ηλεκτροκαταλύτης χρησιμοποιήθηκαν PtRu/C (20 Pt–10 Ru wt.%, Johnson Matthey Corp.) και Pt/C (20 Pt wt.%, Johnson Matthey Corp.) αντίστοιχα. Το φορτίο μετάλλου ήταν 2.0 mg (Pt +Ru)/cm<sup>2</sup> για την άνοδο και 1.0 mg Pt/cm<sup>2</sup> για την κάθοδο. Η τροφοδοσία του υδατικού διαλύματος αλκοόλης στην άνοδο γινόταν από μια είσοδο στο κάτω μέρος της συσκευής, ενώ η τροφοδοσία του οξυγόνου στην κάθοδο από μια είσοδο στο άνω μέρος της συσκευής, ώστε να διευκολύνεται η έξοδος του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα και του νερού στην άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα. Για το ηλεκτρόδιο αναφοράς DHE, γινόταν τροφοδοσία H<sub>2</sub> κορεσμένου σε θερμοκρασία 85°C σε ατμούς, με παροχή 40 ml/min και σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της κυψελίδας, V-I, λήφθηκαν με την βοήθεια του ηλεκτροχημικού σταθμού AMEL 5000, σε συνθήκες γαλβανοστατικής πόλωσης.



**Σχήμα 6.1:** Γραφική απεικόνιση της συσκευής μετρήσεων απλής κυψελίδας καυσίμου. (1). Κυψελίδα καυσίμου, (2) θερμαντική ράβδος, (3) δοχείο υδατικού διαλύματος αλκοόλης, (4) αντλία, (5) θερμαντικός μανδύας, (6) δοχείο ανάκτησης αλκοόλης, (7) ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα, (8) συμπυκνωτής, (9) ροόμετρο, (10) ηλεκτρικό φορτίο, (11) ηλεκτρόδιο αναφοράς.

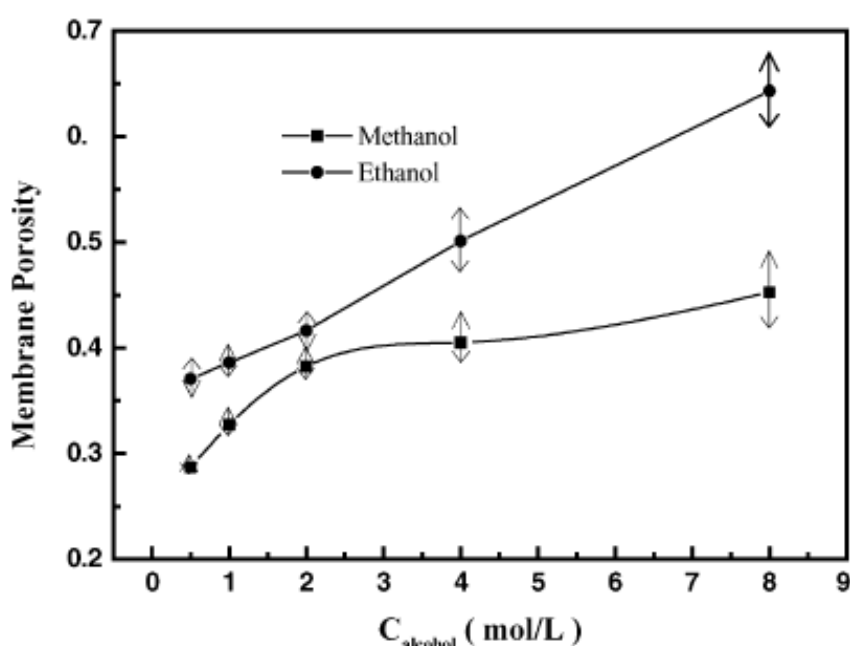
## Αποτελέσματα και σχολιασμός

Είναι γνωστό ότι το πορώδες της μεμβράνης και το περιεχόμενο νερό σε αυτήν συμβάλλουν σημαντικά στα συνολικά χαρακτηριστικά μεταφοράς της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων, και επομένως αποτελούν σημαντικές και κρίσιμες παραμέτρους για την αποδοτική λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου PEM [15]. Στην παρούσα μελέτη, το πορώδες της υγρής μεμβράνης ( $\epsilon$ ) προσδιορίστηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με βάση το βάρος της ξηρής και της εξισορροπημένης σε διάλυμα μεμβράνης. Συγκεκριμένα υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση [16-17]:

$$\epsilon = \frac{\text{όγκος υγρού που προσροφήθηκε}}{\text{συνολικός όγκος}} \\ = \frac{(w_{\text{wet}} - w_{\text{dry}}) \rho_{\text{dry}}}{(w_{\text{wet}} - w_{\text{dry}}) \rho_{\text{dry}} + w_{\text{dry}} \rho_{\text{sol}}}$$

όπου  $\rho_{\text{dry}}$  είναι η πυκνότητα της μεμβράνης σε ξηρή κατάσταση ( $2.075 \text{ g/cm}^3$ ),  $\rho_{\text{sol}}$  είναι η πυκνότητα του υδατικού διαλύματος αλκοόλης και  $W_{\text{wet}}$  και  $W_{\text{dry}}$  είναι το βάρος της υγρής και της ξηρής μεμβράνης, αντίστοιχα. Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.2, το πορώδες της μεμβράνης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της αλκοόλης, ή διαφορετικά, ο βαθμός διόγκωσης της μεμβράνης αυξάνει όσο αυξάνει η συγκέντρωση του διαλύματος αλκοόλης. Επίσης, ο βαθμός διόγκωσης της μεμβράνης είναι πιο έντονος σε διαλύματα αιθανόλης, παρά σε διαλύματα μεθανόλης, ίδιας συγκέντρωσης. Ο βαθμός διόγκωσης της μεμβράνης Nafion σε έναν καθαρό διαλύτη σχετίζεται με την πολικότητά του. Γενικά, ο όγκος ενός πολικού διαλύτη που μπορεί να απορροφήσει μια μεμβράνη είναι μεγαλύτερος από αυτόν ενός μη-πολικού διαλύτη. Ωστόσο, όταν νερό συνδυάζεται με έναν διαλύτη, ο βαθμός διόγκωσης της μεμβράνης είναι αντίστροφα ανάλογος με την πολικότητα του διαλύτη [18]. Βέβαια, είναι γνωστό ότι η πολικότητα της αιθανόλης είναι χαμηλότερη από αυτή της μεθανόλης. Έτσι, όταν η μεμβράνη Nafion βυθίζεται σε υδατικό διάλυμα μεθανόλης ή αιθανόλης ίδιας συγκέντρωσης, μεγαλύτερος όγκος διαλύματος θα απορροφηθεί στη δεύτερη περίπτωση. Αυτή είναι πιθανότατα η εξήγηση γιατί η μεμβράνη Nafion διογκώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό σε υδατικά διαλύματα αιθανόλης. Πρέπει, όμως, να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου DEFC, ο υψηλότερος βαθμός διόγκωσης της μεμβράνης στο

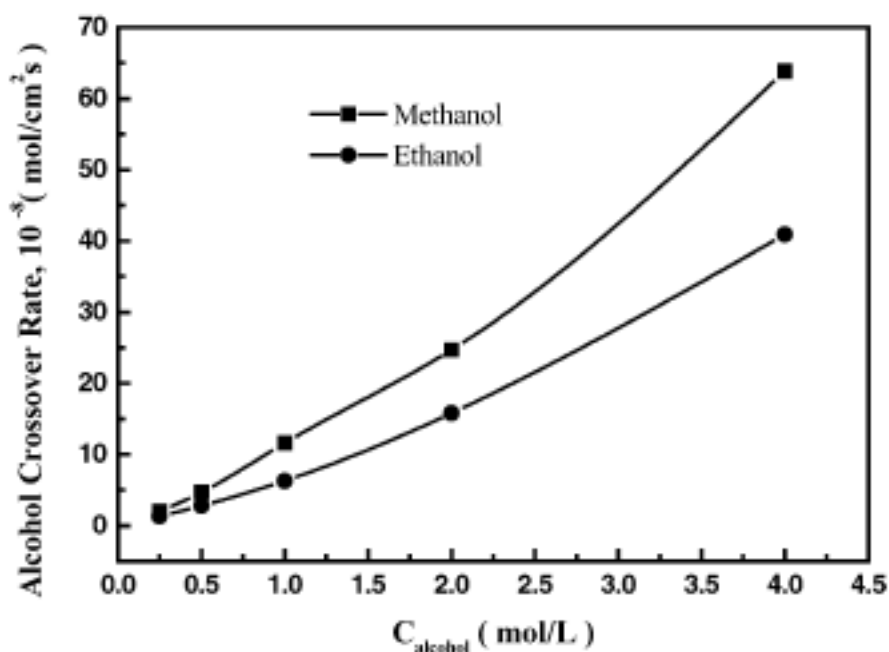
συγκεκριμένο διάλυμα προκαλεί παραμόρφωση σε διαφορετικό βαθμό στον ηλεκτρολύτη και το ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα την σταδιακή αποκόλληση του καταλυτικού στρώματος από τον ηλεκτρολύτη και τελικά, την καταστροφή της κυψελίδας [19]. Επομένως, αυτή η συμπεριφορά του ηλεκτρολύτη σε υδατικά διαλύματα αιθανόλης οδηγεί σε μείωση τόσο της απόδοσης της κυψελίδας, όσο και της διάρκειας ζωής της. Είναι, λοιπόν, απαραίτητο να αναπτυχθούν μέθοδοι παρασκευής των ηλεκτροδίων που θα βελτιώνουν την δομή των ηλεκτροδίων και την επαφή τους με τον ηλεκτρολύτη, ώστε να αποφεύγεται η αποκόλλησή τους από τη μεμβράνη και να παρατείνεται η διάρκεια ζωής της κυψελίδας.



**Σχήμα 6.2:** Η επίδραση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος αλκοόλης στο πορώδες της μεμβράνης Nafion 115 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

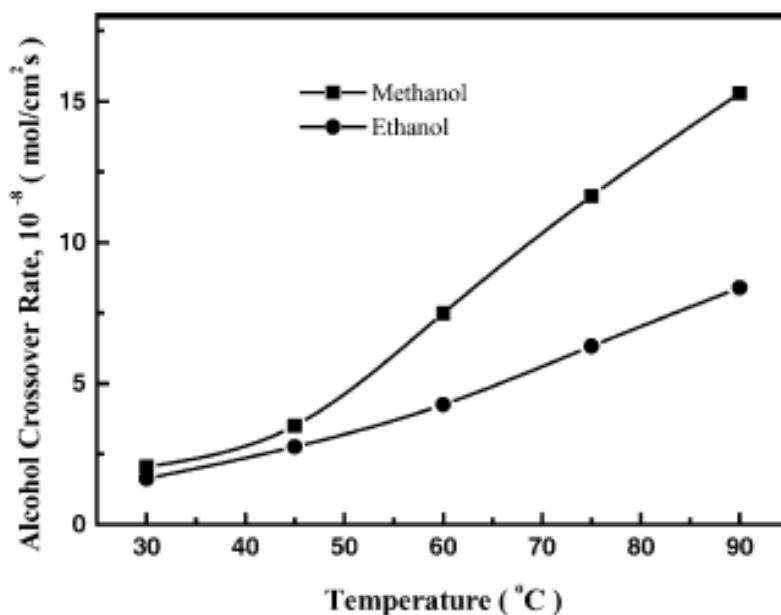
Στα Σχήματα 6.3-6.4 παρουσιάζεται ο ρυθμός διαπερατότητας της μεθανόλης και της αιθανόλης ( $j_i$ ) μέσα από διάταξη MEA με ηλεκτρολυτική μεμβράνη Nafion-115, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων και θερμοκρασίες, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 6.3 παρατηρείται ότι ο ρυθμός είναι σχεδόν γραμμικά ανάλογος με την συγκέντρωση και για τις δύο αλκοόλες. Αυτή η παρατήρηση είναι σύμφωνη με αναφορές στη βιβλιογραφία [20]. Παρατηρείται, επίσης, ότι η κλίση της μεταβολής του ρυθμού είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση της μεθανόλης. Καθώς το μόριο της μεθανόλης είναι παρόμοιο με το μόριο του νερού, ο τρόπος

που κινούνται τα μόρια της μεθανόλης μέσα από τον ηλεκτρολύτη είναι ανεξάρτητος από την αντίστοιχη κίνηση των μορίων του νερού. Όμως, στην περίπτωση της αιθανόλης, υπάρχει ένα φαινόμενο σύζευξης των μορίων της αιθανόλης με αυτά του νερού, γεγονός που επιδρά στην ανεξάρτητη κίνηση των μορίων των δύο ενώσεων [21].

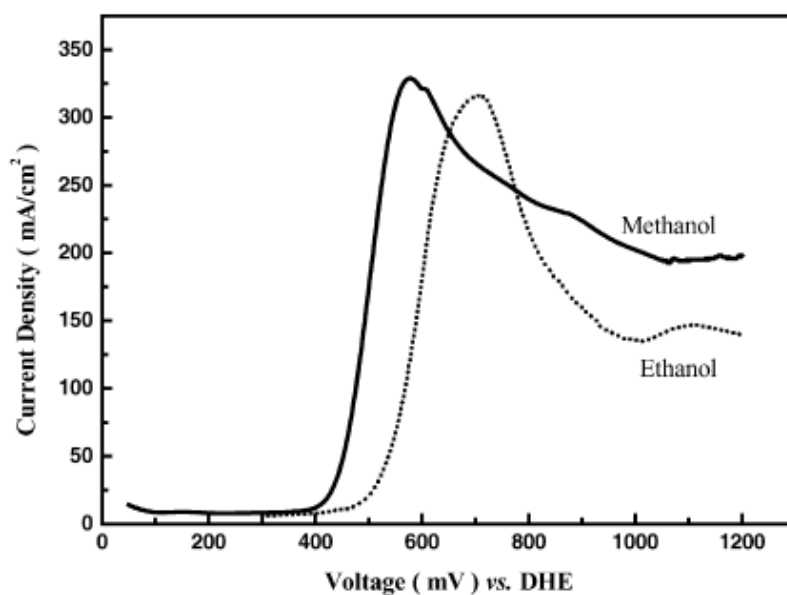


**Σχήμα 6.3:** Η επίδραση της συγκέντρωσης της αλκοόλης στο ρυθμό μεταφοράς των υδατικών διαλυμάτων μεθανόλης και αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion 115.  $T_{\text{cell}} = 75^{\circ}\text{C}$ , Τροφοδοσία διαλύματος: 1.0 ml/min,  $P_{\text{N}_2} = 2 \text{ atm}$ , Παροχή αζώτου: 290 ml/min.

Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού μεταφοράς της αλκοόλης από τη θερμοκρασία. Φαίνεται πως ο ρυθμός για την περίπτωση της αιθανόλης είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο της μεθανόλης για οποιαδήποτε θερμοκρασία, ενώ η εξάρτησή του από τη θερμοκρασία εμφανίζει κάποιες διαφορές από την αντίστοιχη εξάρτηση του ρυθμού της μεθανόλης. Μάλιστα, ο ρυθμός μεταφοράς της αιθανόλης διατηρείται πάντα χαμηλότερος από τον αντίστοιχο της μεθανόλης, παρά το γεγονός ότι η μεμβράνη Nafion διογκώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μεγαλύτερο μοριακό βάρος της αιθανόλης σε σχέση με την μεθανόλη και την μεγαλύτερη αντίσταση που συναντά το μόριο της αιθανόλης, από γεωμετρικής άποψης, καθώς κινείται μέσα από τη μεμβράνη.



**Σχήμα 6.4:** Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς των υδατικών διαλυμάτων μεθανόλης και αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion 115.  $C_{\text{alcohol}} = 1.0 \text{ mol/L}$ , Τροφοδοσία διαλύματος:  $1.0 \text{ ml/min}$ ,  $P_{\text{N}_2} = 2 \text{ atm}$ , Παροχή αζώτου:  $290 \text{ ml/min}$ .



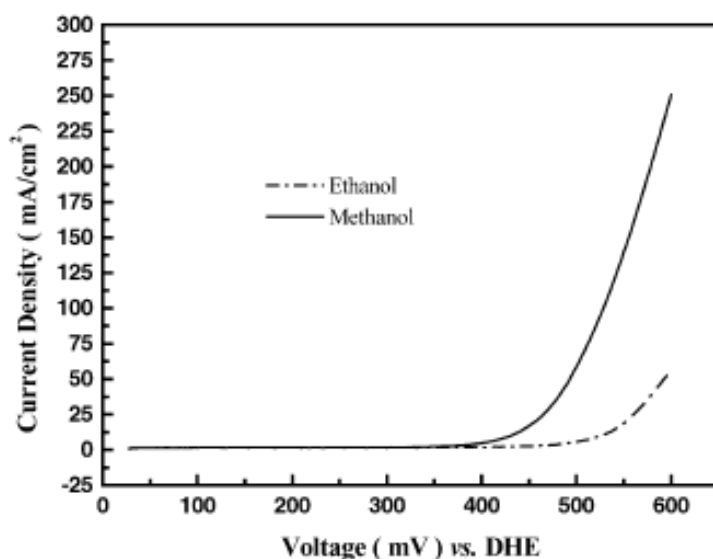
**Σχήμα 6.5:** Σύγκριση καμπυλών βολταμετρίας stripping σε καταλύτη Pt/C και σε θερμοκρασία  $75^\circ\text{C}$ .  $C_{\text{alcohol}} = 1.0 \text{ mol/L}$ , Τροφοδοσία διαλύματος:  $1.0 \text{ ml/min}$ . Το δυναμικό προσρόφησης της μεθανόλης και της αιθανόλης ήταν  $0.05 \text{ V}$  και  $0.3 \text{ V}$  (vs DHE) αντίστοιχα. Το εύρος σάρωσης ήταν από το δυναμικό προσρόφησης έως  $1.2 \text{ V}$  (vs DHE). Ρυθμός σάρωσης:  $10 \text{ mV/s}$ .

Στις μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας που πραγματοποιήθηκαν, το ηλεκτρόδιο DHE δρούσε σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς και σαν βοηθητικό ηλεκτρόδιο ταυτόχρονα. Η υπέρταση που αναπτύσσεται στο ηλεκτρόδιο αυτού του τύπου θεωρείται αμελητέα [22]. Στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζονται τα βολταμογραφήματα της οξείδωσης των προσροφημένων μορίων μεθανόλης και αιθανόλης πάνω στον

καταλύτη Pt/C. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό αρχικά διατηρήθηκε σταθερά σε τιμή 0.05V και 0.3V (vs DHE) ώστε να προσροφηθούν τα μόρια της μεθανόλης και της αιθανόλης, αντίστοιχα. Το χαμηλότερο δυναμικό που απαιτείται για την περίπτωση της μεθανόλης είναι ενδεικτικό για την ευκολία με την οποία η μεθανόλη προσροφάται πάνω στον καταλύτη Pt/C, σε σχέση με την αιθανόλη. Φαίνεται επομένως, ότι σε γαλβανική λειτουργία της κυψελίδας η πιθανότητα προσρόφησης του οξυγόνου πάνω στον λευκόχρυσο μειώνεται πιο έντονα στην περίπτωση της μεθανόλης έναντι της αιθανόλης. Σε αυτή την περίπτωση, το δυναμικό έναυσης οξείδωσης της προσροφημένης μεθανόλης είναι περίπου 400 mV vs DHE, περίπου 80mV χαμηλότερα σε σχέση με την αιθανόλη. Αυτό υποδηλώνει ότι οι απώλειες στο δυναμικό της καθόδου σε λειτουργία γαλβανικού κελιού, θα είναι μεγαλύτερες εξαιτίας της παρουσίας μεθανόλης σε σχέση με την περίπτωση παρουσίας αιθανόλης. Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης της μεθανόλης είναι επίσης μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της αιθανόλης, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μεγαλύτερο εσωτερικό ρεύμα και συνεπώς μεγαλύτερη πτώση δυναμικού σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις ανοδικής πόλωσης παρουσία των αλκοολών, ώστε να εξαληφθεί η επίδραση άλλων παραμέτρων και να μελετηθεί αποκλειστικά η ηλεκτροχημική ενεργότητα του καταλύτη Pt/C για την οξείδωση της μεθανόλης ή της αιθανόλης. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.6. Φαίνεται ξεκάθαρα, ότι το δυναμικό έναυσης οξείδωσης της μεθανόλης είναι κατά 100 mV μετατοπισμένο πιο αρνητικά σε σχέση με το αντίστοιχο της οξείδωσης της αιθανόλης. Η παρατήρηση αυτή είναι λίγο διαφορετική σε σχέση με τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.5, ωστόσο αυτό μπορεί να οφείλεται στην διαφορετική συγκέντρωση της αλκοόλης στην κύρια μάζα του διαλύματος. Στο ίδιο Σχήμα, φαίνεται επίσης ότι το ρεύμα οξείδωσης της μεθανόλης είναι σημαντικά υψηλότερο από αυτό της αιθανόλης. Συγκεκριμένα, σε δυναμικό 550 mV η πυκνότητα ρεύματος οξείδωσης της μεθανόλης έχει τιμή ίση με 140 mA/cm<sup>2</sup>, ενώ η αντίστοιχη τιμή στο ίδιο δυναμικό για την αιθανόλη, είναι μόλις 20 mA/cm<sup>2</sup> περίπου. Συμπεραίνει κανείς, από τα παραπάνω, ότι όταν ο καθοδικός καταλύτης σε μια κυψελίδα καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης είναι Pt/C, η

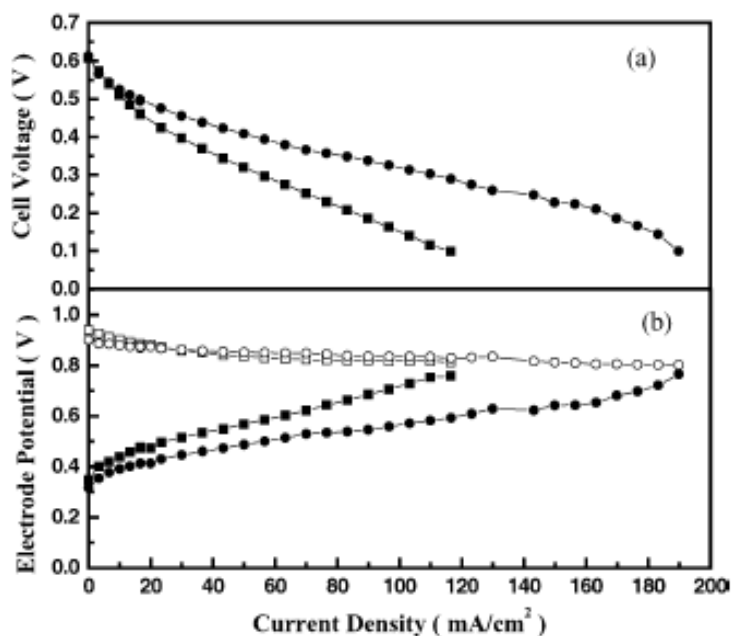
επίδραση του ρυθμού μεταφοράς της αιθανόλης στην λειτουργία της καθόδου θα είναι σημαντικά χαμηλότερη από την αντίστοιχη επίδραση στην περίπτωση της μεθανόλης.



**Σχήμα 6.6:** Καμπύλες ανοδικής πόλωσης σε Pt/C για καύσιμο μεθανόλη και αιθανόλη.  $T_{\text{cell}} = 75^{\circ}\text{C}$ , Άνοδος: Pt/C (20%),  $1.0 \text{ mg/cm}^2$ ,  $C_{\text{alcohol}} = 1.0 \text{ mol/L}$ , Τροφοδοσία διαλύματος:  $1.0 \text{ ml/min}$ . Κάθοδος: Pt/C (20%),  $1.0 \text{ mg/cm}^2$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ,  $T_{\text{sat}} = 85^{\circ}\text{C}$ , Παροχή  $\text{H}_2 = 40 \text{ ml/min}$ , Ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion 115.

Για τις μετρήσεις απλής κυψελίδας καυσίμου, χρησιμοποιήθηκε διαφορετική διάταξη MEA, όπου ο ανοδικός καταλύτης αυτή τη φορά ήταν PtRu/C, ενώ ο καθοδικός καταλύτης ήταν πάλι Pt/C. Πριν την έναρξη των μετρήσεων, πραγματοποιήθηκε μια επεξεργασία της διάταξης στην συσκευή κυψελίδας καυσίμου, με συνεχή τροφοδοσία απιονισμένου νερού στο διαμέρισμα της ανόδου για για 3h και σε θερμοκρασία  $75^{\circ}\text{C}$ , ώστε να ενυδατωθεί επαρκώς η ηλεκτρολυτική μεμβράνη. Ακολούθησε τροφοδοσία του διαλύματος αλκοόλης για 1h, ώστε να έλθει σε ισορροπία η μεμβράνη στο διάλυμα τροφοδοσίας και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις ,σε θερμοκρασία  $75^{\circ}\text{C}$ . Στην άνοδο γινόταν η τροφοδοσία του υδατικού διαλύματος της μεθανόλης ή της αιθανόλης, ενώ στην κάθοδο γινόταν τροφοδοσία οξυγόνου σε πίεση 2 bar. Τα δεδομένα της γαλβανοστατικής πόλωσης σε θερμοκρασία  $75^{\circ}\text{C}$  της κυψελίδας DAFC παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.7a. Στο Σχήμα 6.7b παρουσιάζονται τα δεδομένα της γαλβανοστατικής ανοδικής και καθοδικής πόλωσης με καύσιμο μεθανόλη ή αιθανόλη. Όπως φαίνεται η σημαντικότερη αναστιστρεπτότητα που εμφανίζεται και κύρια αιτία πτώσης του δυναμικού στη λειτουργία της κυψελίδας είναι η υπέρταση

ενεργοποίησης. Για την περίπτωση της αιθανόλης, η ανοδική υπέρταση στον καταλύτη PtRu/C είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για την περίπτωση της μεθανόλης. Ενδεικτικά, για πυκνότητα ρεύματος  $100 \text{ mA/cm}^2$ , η υπέρταση της οξείδωσης της αιθανόλης είναι ίση με  $0.72 \text{ V}$  (vs DHE), ενώ η υπέρταση της οξείδωσης της μεθανόλης είναι ίση με  $0.56 \text{ V}$  (vs DHE). Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στο γεγονός ότι ο καταλύτης PtRu/C είναι αποδεδειγμένα αποτελεσματικός καταλύτης για την ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης [23], αλλά όχι τόσο αποτελεσματικός για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης [24]. Εξαιτίας της μη αποτελεσματικής συμπεριφοράς του συγκεκριμένου καταλύτη για την περίπτωση της αιθανόλης εμφανίζεται και η ταχύτερη πτώση του δυναμικού του DEFC στην περιοχή ενεργοποίησης, σε σχέση με το δυναμικό της κυψελίδας DMFC. Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων, πιο ενεργών καταλυτών για την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, ώστε να επιταχυνθεί η ανάπτυξη της τεχνολογίας των DEFC [24], ωστόσο, ακόμα και με τους νέους καταλύτες, η βέλτιστη απόδοση που έχει επιτευχθεί, σε όρους αποδιδόμενης ισχύος, υστερεί σε σχέση με την απόδοση των DMFC (βλ. Κεφάλαιο 3).



**Σχήμα 6.7:** Καμπύλες γαλβανοστατικής πόλωσης κυψελίδων DMFC και DEFC. (a) Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας (b) Δυναμικό ηλεκτροδίου συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος. Τα κλειστά σύμβολα αντιστοιχούν στην ανοδική πόλωση και τα ανοιχτά σύμβολα στην καθοδική πόλωση.  $T_{\text{cell}}=75^\circ\text{C}$ , Άνοδος: PtRu/C (20~10%, Johnson Matthey Corp.),  $2.0\text{mg(Pt+Ru)}/\text{cm}^2$ ,  $C_{\text{alcohol}}=1.0 \text{ mol/L}$ , Τροφοδοσία διαλύματος:  $1.0\text{ml}/\text{min}$ . Κάθοδος: Pt/C (20% Johnson Matthey Corp.),  $1.0 \text{ mg Pt}/\text{cm}^2$ ,  $P_{\text{O}_2}=2 \text{ atm}$ , Ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion 115 (■), DEFC, (●) DMFC).

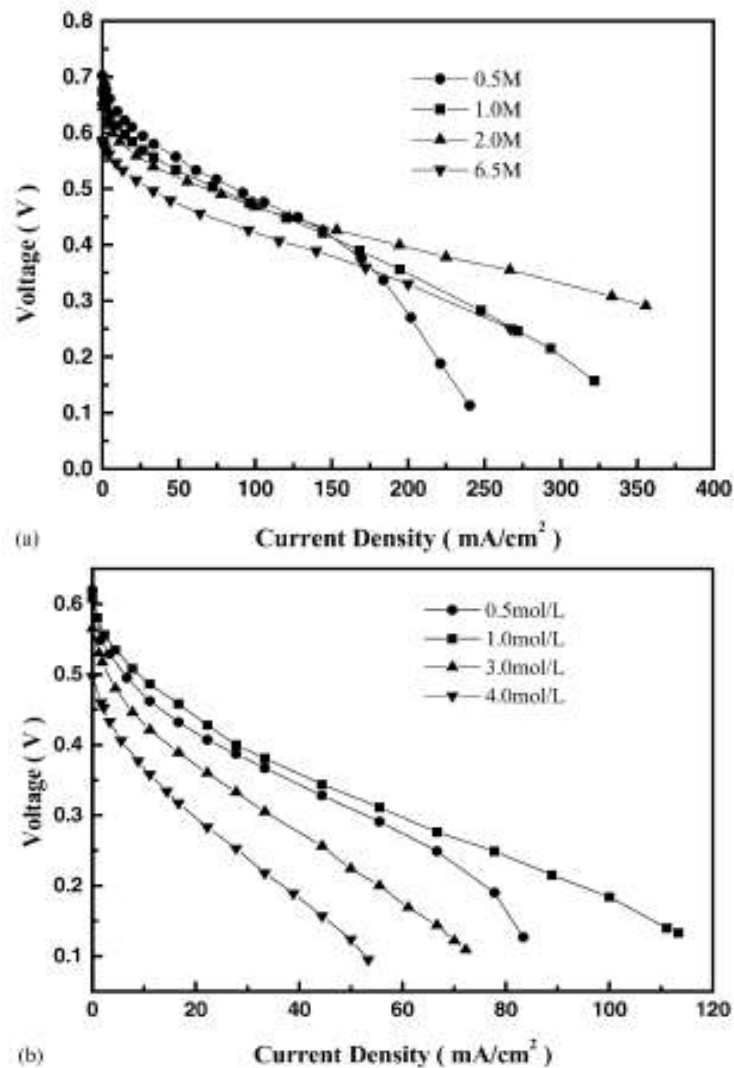


Συγκρίνοντας την συμπεριφορά της καθοδικής λειτουργίας, τόσο με τροφοδοσία μεθανόλης όσο και αιθανόλης στην άνοδο, παρατηρείται ότι δεν υπάρχει διαφορά παρά μόνο σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, όπου στην περίπτωση της αιθανόλης, το δυναμικό είναι κατά 40 mV υψηλότερο. Η μικρή αυτή διαφορά μπορεί να αποδοθεί, αφενός στο γεγονός ότι ο ρυθμός διαπερατότητας της μεθανόλης είναι υψηλότερος από τον αντίστοιχο της αιθανόλης (Σχήμα 6.3), αφετέρου στην ευκολότερη προσρόφηση και την ταχύτερη κινητική της αντίδρασης οξείδωσης της μεθανόλης πάνω στον καθοδικό καταλύτη Pt/C, σε σχέση με την αιθανόλη. Παρόλα αυτά, παρατηρείται ότι όταν χρησιμοποιείται αιθανόλη σαν καύσιμο, η απόδοση της κυψελίδας είναι πάντα χαμηλότερη. Έτσι, για πυκνότητα ρεύματος ίση με  $100 \text{ mA/cm}^2$  το δυναμικό της κυψελίδας με καύσιμο μεθανόλη είναι 0.32V, ενώ με καύσιμο αιθανόλη 0.15V. Η διαφορά αυτή αποδίδεται κυρίως στη χαμηλότερη απόδοση της ανοδικής λειτουργίας, καθώς η ηλεκτροχημική κινητική της οξείδωσης της αιθανόλης είναι αρκετά πιο αργή με καταλύτη PtRu/C, σε σχέση με την οξείδωση της μεθανόλης στον ίδιο καταλύτη, επομένως η ανοδική υπέρταση είναι υψηλότερη. Επιπλέον, από το Σχήμα 6.7 προκύπτει ότι η διαφορά μεταξύ του δυναμικού της καθόδου και της ανόδου δεν ανταποκρίνεται επακριβώς στην χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας της κυψελίδας, V-I. Η εξήγηση για αυτή την απόκλιση δίνεται από την ωμική πτώση του δυναμικού, IR, η οποία συμπεριλαμβάνεται στην καμπύλη τόσο του ανοδικού δυναμικού όσο και του καθοδικού δυναμικού, συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος.

Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης της αλκοόλης στη λειτουργία της κυψελίδας DAFC. Στο Σχήμα 6.8a, φαίνεται καθαρά ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της μεθανόλης μειώνεται το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, από 0.700V για συγκέντρωση 0.5 mol/L σε 0.500V για συγκέντρωση 6.5 mol/L. Πιθανότατα αυτή η μείωση του δυναμικού οφείλεται σε αύξηση του ρυθμού μεταφοράς της μεθανόλης προς την κάθοδο, με αποτέλεσμα τη μείωση του δυναμικού της καθόδου και επομένως και του δυναμικού της κυψελίδας. Σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, οι κυψελίδες DMFC εμφανίζουν υψηλότερη απόδοση σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλκοόλης, ενώ σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, καλύτερες αποδόσεις επιτυγχάνονται με μεγάλη συγκέντρωση αλκοόλης.

Ο ρυθμός διαπερατότητας της μεθανόλης μειώνεται καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος, επειδή σε αυτές τις συνθήκες η μετατροπή της μεθανόλης στην άνοδο αυξάνεται με αποτέλεσμα η κλίση της συγκέντρωσης της αλκοόλης να μειώνεται. Επομένως, για μικρές πυκνότητες ρεύματος, η επίδραση του ρυθμού διαπερατότητας της μεθανόλης στην απόδοση της κυψελίδας είναι πιο ισχυρή, επειδή τότε, επηρεάζεται περισσότερο η λειτουργία της καθόδου. Επιπλέον, όπως φαίνεται και στο σχήμα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις της μεθανόλης η υπέρταση συγκέντρωσης είναι πιο υψηλή, εφόσον το καύσιμο στην τροφοδοσία δεν επαρκεί για να καλύψει τις απαιτήσεις σε ρεύμα. Έτσι, για να είναι δυνατή η μεγιστοποίηση της απόδοσης της κυψελίδας, είναι σημαντικό να ρυθμίζεται κατάλληλα η παροχή της μεθανόλης συναρτήσει του φορτίου που εφαρμόζεται στην κυψελίδα, δηλαδή συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος.

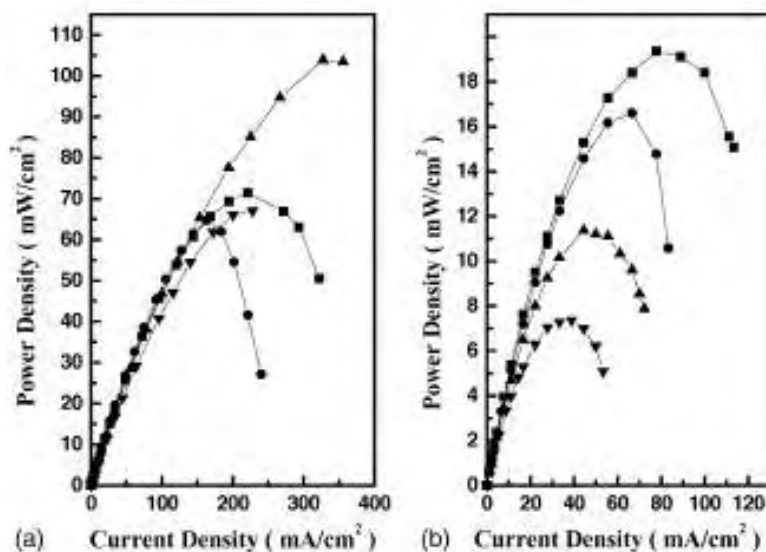
Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο Σχήμα 6.8b, η συγκέντρωση της αιθανόλης επιδρά στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και τελικά στη συνολική απόδοση της κυψελίδας. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, η μεταβολή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος είναι χαμηλή, για παράδειγμα, για αύξηση της συγκέντρωσης από 0.5 mol/L σε 1.0 mol/L, το δυναμικό μειώνεται από 0.610V σε 0.608V αντίστοιχα. Ωστόσο, καθώς η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται η μείωση του δυναμικού είναι εντονότερη με σημαντικότερη επίδραση στην συνολική απόδοση της λειτουργίας της κυψελίδας. Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε σχέση με την κυψελίδα DMFC, η μεταβολή της συγκέντρωσης της αλκοόλης έχει διαφορετική επίδραση στην λειτουργία της κυψελίδας. Η μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε υψηλές συγκεντρώσεις αλκοόλης οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αργή ηλεκτροχημική κινητική της οξειδωσης της αιθανόλης στον καταλύτη PtRu/C, αλλά και στην μορφολογική υποβάθμιση του ανοδικού ηλεκτροδίου, καθώς η μεμβράνη Nafion διογκώνεται περισσότερο σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης, με αποτέλεσμα την αποκόλληση του καταλυτικού στρώματος από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη σε διάλυμα αιθανόλης υψηλής συγκέντρωσης.



**Σχήμα 6.8:** Επίδραση της συγκέντρωσης αλκοόλης στη λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου DAFC. (a) DMFC, (b) DEFC.  $T_{cell} = 75^{\circ}C$ . Άνοδος: PtRu/C (20~10% Johnson Matthey Corp.),  $2.0mg (Pt+Ru)/cm^2$ . Τροφοδοσία διαλύματος στην άνοδο: 1.0 ml/min. Κάθοδος: Pt/C (20%, Johnson Matthey Corp.),  $1.0mg Pt/cm^2$ ,  $P_{O_2} = 2 atm$ , ηλεκτρολύτης: μεμβράνη Nafion 115.

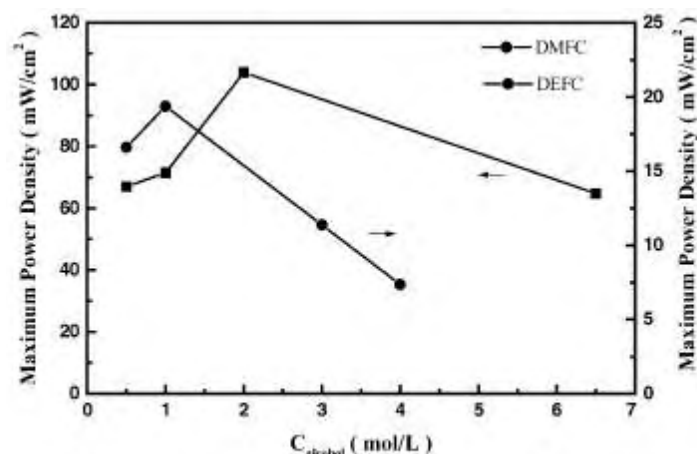
Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζεται η μεταβολή της πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος όταν η κυψελίδα τροφοδοτείται με υδατικά διαλύματα αλκοόλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Συγκρίνοντας την επίδραση της μεταβολής της συγκέντρωσης της αλκοόλης στο διάλυμα, πάνω στη μέγιστη αποδιδόμενη πυκνότητα ισχύος, παρατηρείται μια συμπεριφορά τύπου “volcano”, όπου εμφανίζεται μια μέγιστη τιμή. Για την περίπτωση της μεθανόλης, η υψηλότερη τιμή της μέγιστης πυκνότητας ισχύος είναι ίση με  $103.9 mW/cm^2$  για συγκέντρωση μεθανόλης ίση με  $2.0 mol/L$ , ενώ για την περίπτωση της αιθανόλης, η υψηλότερη

τιμή μέγιστης πυκνότητας ισχύος εμφανίζεται για συγκέντρωση αιθανόλης 1.0 mol/L και έχει τιμή 19.4 mW/cm<sup>2</sup>.



**Σχήμα 6.9:** Πυκνότητα ισχύος των κυψελίδων DAFC συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της αλκοόλης στα υδατικά διαλύματα τροφοδοσίας της ανόδου. (a) DMFC, (b) DEFC. Συνθήκες λειτουργίας ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.8.

Όπως είναι εμφανές στο Σχήμα 6.10, υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ των δύο καυσίμων, καθώς η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που μπορεί να επιτευχθεί στην περίπτωση της μεθανόλης είναι υπερπενταπλάσια από την μέγιστη πυκνότητα ισχύος που επιτυγχάνεται στην περίπτωση της αιθανόλης. Η κυριότερη αιτία για αυτή τη διαφορά είναι το γεγονός ότι ο καταλύτης PtRu/C είναι ιδανικός για την ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης, αλλά όχι για την αιθανόλη [24].



**Σχήμα 6.10:** Επίδραση της συγκέντρωσης της αλκοόλης στο υδατικό διάλυμα πάνω στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος των DAFC. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι ίδιες με τη περιγραφή του Σχήματος 6.8.

## Συμπεράσματα

Η ηλεκτρολυτική μεμβράνη Nafion διογκώνεται με διαφορετικό τρόπο σε υδατικά διαλύματα αλκοόλης. Συγκεκριμένα, σε υδατικό διάλυμα μεθανόλης, διογκώνεται σε μικρότερο βαθμό από ότι μέσα σε υδατικό διάλυμα αιθανόλης. Ωστόσο, ο ρυθμός μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από τη μεμβράνη Nafion είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο της μεθανόλης. Τόσο ο ρυθμός μεταφοράς της μεθανόλης, όσο και της αιθανόλης αυξάνονται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία ή η συγκέντρωση της αλκοόλης στο υδατικό διάλυμα. Σε κάθε περίπτωση όμως, η αρνητική επίδραση του ρυθμού μεταφοράς της αλκοόλης στην καθοδική λειτουργία και επομένως στην ολική απόδοση της κυψελίδας είναι ισχυρότερη στην περίπτωση της μεθανόλης, διότι αφενός η οξείδωσή της είναι πιο έντονη πάνω στον καθοδικό καταλύτη Pt/C από ότι η οξείδωση της αιθανόλης, αφετέρου, μεγαλύτερη ποσότητα μεθανόλης διαπερνά τη μεμβράνη προς την κάθοδο. Παρά το γεγονός αυτό, η απόδοση της κυψελίδας DEFC, σε όρους αποδιδόμενης ισχύος, είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν της κυψελίδας DMFC. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η αντίδραση ηλεκτροοξείδωσης της αιθανόλης στον ανοδικό καταλύτη PtRu/C χαρακτηρίζεται από πολύ αργή κινητική. Η αργή κινητική οδηγεί σε υψηλή υπέρταση ενεργοποίησης με αποτέλεσμα την σημαντικά χαμηλότερη απόδοση της κυψελίδας DEFC. Για την περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας των DEFC, επομένως είναι αναγκαία η ανάπτυξη εναλλακτικών καταλυτών που θα χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ενεργότητα προς την οξείδωση της αιθανόλης και θα είναι πιο αποδοτικοί. Επιπλέον, η ηλεκτρολυτική μεμβράνη συμπεριφέρεται με διαφορετικό τρόπο στα υδατικά διαλύματα των δύο αλκοολών, με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη διόγκωσή της σε διάλυμα αιθανόλης, που οδηγεί σε αποκόλληση του καταλυτικού στρώματος από αυτήν και σημαντική μείωση της διάρκειας ζωής της κυψελίδας.

## Βιβλιογραφία

1. R.W. Glazebrook, Efficiencies of heat engines and fuel cells: The methanol fuel cell as a competitor to otto and diesel engines, Journal of Power Sources 7 (1982) p.215-256.

2. K.M. Colbow, G. Bolli, J. St-Pierre, et al., in: A. Wieckowski, K. Itaya (Eds.), *Electrode Processes*, PV 96–8, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, (1996) p.332.
3. Z.Qi, A. Kaufman, Performance of 2-propanol in direct-oxidation fuel cells, *Journal of Power Sources* 112 (2002) p.121-129.
4. Z.Qi, M. Hollett, A. Attia, A. Kaufman, Low temperature direct 2-propanol fuel cells, *Electrochemical Solid-State Letters* 5 (2002) p.A129-A130.
5. J.T. Müller, P.M. Urban, F. Hölderih, K.M. Colbow, J. Zhang, D.P. Wilkinson, Electro-oxidation of Dimethyl Ether in a Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cell, *Journal of Electrochemical Society* 147 (2000) p.4058-4060.
6. J. Wang, S. Wasmus, R.F. Savinell, Evaluation of Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol in a Direct Oxidation Polymer-Electrolyte Fuel Cell, *Journal of Electrochemical Society* 142 (1995) p.4218-4224.
7. J. Willsau, J. Heitbaum, Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labeling, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 194 (1985) p.27-35.
8. P. Gao, S. Chang, Z. Zhou, M.J. Weaver, Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time ftir spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 272 (1989) p.161-178.
9. K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos, Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system, *Journal of Power Sources* 79 (1999) p.43-59.
10. X. Ren, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, High Performance Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of Electrochemical Society* 143 (1996) L12-L15.
11. S. Song, L. Chen, J. Liu, Z. Wei, Q. Xin, *Chinese Electrochemistry* 8 (2002) p.106
12. Z. Wei, S. Wang, B. Yi, J. Liu, L. Chen, W. Zhou, W. Li, Q. Xin, Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 106 (2002) p.364-369.
13. M. Krausa, W. Vielstich, Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 379 (1994) p.307-314.

14. T. Iwasita, E. Pastor, A dems and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum, *Electrochimica Acta* 39 (1994) p.531-537.
15. Lehmani, P. Turq, M. Périé, J. Périé, J.-P. Simonin, Ion transport in Nafion® 117 membrane, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 428 (1997) p.81-89.
16. M.W. Verbrugge, E.W. Schneider, R.S. Conell, R.F. Hill, The Effect of Temperature on the Equilibrium and Transport Properties of Saturated Poly(perfluorosulfonic acid) Membranes, *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992) p.3421.
17. M.W. Verbrugge, Methanol diffusion in perfluorinated ion-exchange membranes, *Journal of Electrochemical Society* 136 (1989) p.417-423.
18. J.A. Elliott, S. Hanna, A.M.S. Elliott, G.E. Cooley, The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membranes in ethanol/water mixtures, *Polymer* 42 (2001) p.2251-2253.
19. K. Andrew. US Patent, 5 992 008 (1999).
20. X. Ren, T.E. Springer, S. Gottesfeld, Water and methanol uptakes in Nafion membranes and membrane effects on direct methanol cell performance, *Journal of Electrochemical Society* 147 (1) (2000) p.92-98.
21. M. Mulder (Ed.), *Basic Principles of Membrane Technology*, second edition, Twente University, 1996.
22. N. Wanger, W. Schnurnberger, B. Müller, M. Lang, Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells, *Electrochimica Acta* 43 (1998) p.3785-3793.
23. C. He, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Evaluation of platinum-based catalysts for methanol electro-oxidation in phosphoric acid electrolyte, *Journal of Electrochemical Society* 144 (1997) p.970-979.
24. W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Applied Catalysis B* 46 (2) (2003) p.273-285.





# Συμπεριφορά κίνησης μιγμάτων αιθανόλης-νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη Nafion 115.

*Journal of Power Sources 171 (2007) 1–7*

*Ethanol/Water Mixture Permeation through a Nafion® based Membrane Electrode Assembly*

### Εισαγωγή

Οι κυψελίδες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης (Direct Ethanol Fuel Cells – DEFC), θεωρούνται ως το πλέον υποσχόμενο σύστημα για την απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας ενός καυσίμου σε ηλεκτρική, εξαιτίας ενός πλήθους πλεονεκτημάτων που εμφανίζουν [1-2]. Σε σύγκριση με το υδρογόνο και τη μεθανόλη, για τη χρήση των οποίων στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης έχει πραγματοποιηθεί εκτεταμένη έρευνα, η αιθανόλη εμφανίζει μια σειρά πλεονεκτημάτων: είναι ευκολότερη στη χρήση σε σχέση με το υδρογόνο, όπως επίσης και στη μεταφορά, αποθήκευση και διανομή της. ως υγρό καύσιμο, ενώ σε σχέση με τη μεθανόλη είναι μη-τοξική και έχει υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα. Επιπλέον, τα προϊόντα της πλήρους οξείδωσης της αιθανόλης, νερό και διοξείδιο του άνθρακα, επαναχρησιμοποιούνται στη φύση από φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης προς παραγωγή βιομάζας, από την οποία με κατάλληλη επεξεργασία είναι δυνατή η παραγωγή βιο-αιθανόλης. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργείται ένας κλειστός κύκλος άνθρακα, με αποτέλεσμα τη θεωρητικά μηδαμινή επιβάρυνση του περιβάλλοντος από ρύπους [2].

Ένα από τα σημαντικότερα εμπόδια για την περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας αποτελεί η κατανόηση του φαινομένου *crossover*, δηλαδή της κίνησης του καυσίμου μέσα από τη μεμβράνη από το διαμέρισμα της ανόδου προς το διαμέρισμα της καθόδου. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί σε σημαντική μείωση της απόδοσης της κυψελίδας, λόγω της μειωμένης αξιοποίησης καυσίμου στην άνοδο, ενώ καθώς το καύσιμο περνά στην πλευρά της καθόδου, οξειδώνεται πάνω στον καθοδικό καταλύτη ταυτόχρονα με την αναγωγή του οξυγόνου, με αποτέλεσμα την

ανάπτυξη μικτού δυναμικού στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, τη μείωση του συνολικού δυναμικού της κυψελίδας και τη μείωση της συνολικής απόδοσης της κυψελίδας [3]. Επιπλέον, κατά την οξείδωση της αιθανόλης στον καθοδικό καταλύτη, τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, CO, προσροφώνται ισχυρά πάνω σε αυτόν δυσχεραίνοντας την προσρόφηση του οξυγόνου και μειώνοντας το ρυθμό αναγωγής του, ενώ σταδιακά οδηγούν στην απενεργοποίησή του καταλύτη. Σε προηγούμενες εργασίες [3-5], έχει πραγματοποιηθεί σύγκριση του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης με τον αντίστοιχο της μεθανόλης, μελετήθηκε η επίδραση των μεθόδων παρασκευής των ηλεκτροδίων στο φαινόμενο μεταφοράς καυσίμου (*crossover*) και διαπιστώθηκε ότι το φαινόμενο έχει σημαντική επίδραση στη λειτουργία της κυψελίδας. Παρόλα αυτά, δεν έχει πραγματοποιηθεί συστηματική μελέτη του φαινομένου αυτού για την περίπτωση της αιθανόλης και του νερού μέσα από διάταξη μεμβράνης – ηλεκτροδίων. Οι παράμετροι που επηρεάζουν την κίνηση του νερού και της αιθανόλης μέσα από την πολυμερική μεμβράνη δεν έχουν προσδιοριστεί με ακρίβεια με αποτέλεσμα να μην είναι γνωστές οι συνθήκες υπό τις οποίες η λειτουργία της κυψελίδας γίνεται βέλτιστη.

Μια ακόμα κρίσιμη παράμετρο για την περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας αποτελεί το πρόβλημα της διαχείρισης του νερού. Η ηλεκτρολυτική μεμβράνη οφείλει την ιοντική της αγωγιμότητα στο περιεχόμενο σε αυτήν νερό. Επομένως, όταν υπάρχει έλλειψη νερού στο σύστημα, η μεμβράνη χάνει την ιοντική της αγωγιμότητα με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Στην αντίθετη περίπτωση, όταν υπάρχει περίσσεια νερού στο σύστημα, εμφανίζεται το φαινόμενο της «πλημμύρισης» των ηλεκτροδίων, κατά το οποίο μόρια νερού καταλαμβάνουν τα ενεργά καταλυτικά κέντρα στα ηλεκτρόδια με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων σε αυτά [7-8]. Το νερό στο σύστημα της κυψελίδας καυσίμου υπάρχει είτε ως αντιδρών στην πλευρά της ανόδου, είτε ως προϊόν της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο. Επιπλέον, κινείται μέσα από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, είτε εξαιτίας βαθμίδας συγκέντρωσης και πίεσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, με τον μηχανισμό της διάχυσης, είτε εξαιτίας της ηλεκτροώσμωσης, λόγω διαφοράς

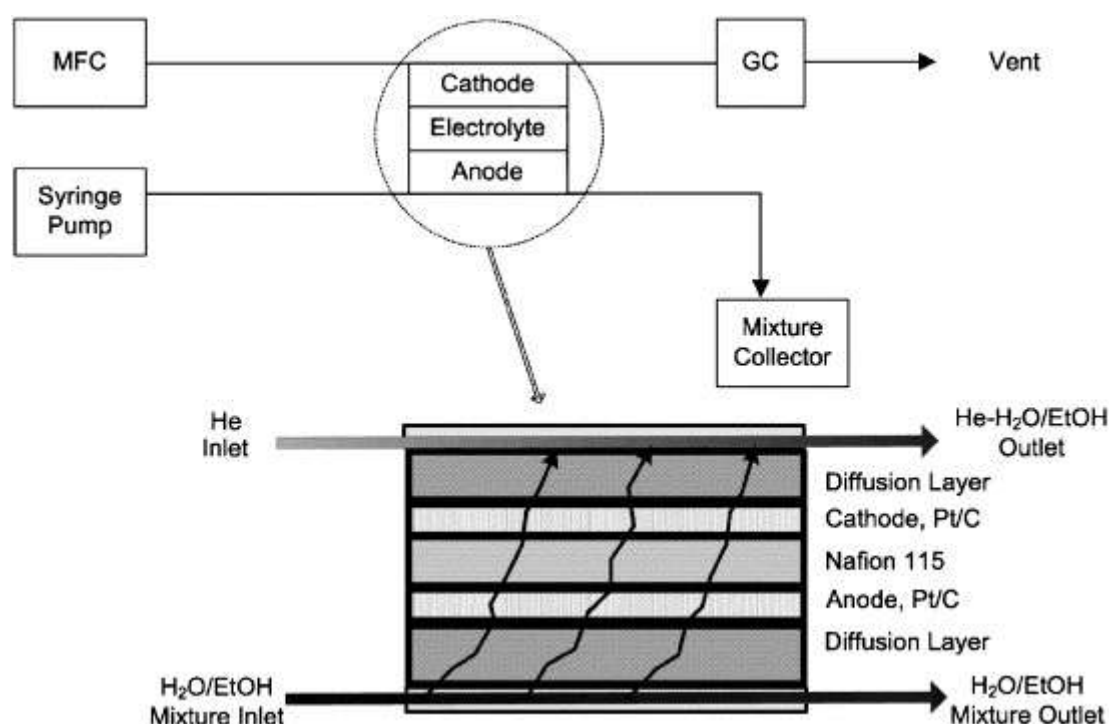
δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων [7-10]. Σε κάθε περίπτωση όμως, είναι σημαντικό να είναι γνωστή και ελεγχόμενη η κίνηση του νερού στο σύστημα ώστε να αποφεύγονται προβλήματα περίσσειας ή έλλειψης νερού που οδηγούν στη μείωση της απόδοσης. Η ύπαρξη και η κίνηση του νερού, επίσης, ταυτόχρονα με το καύσιμο (στην περίπτωση αυτή η αιθανόλη), είναι αλληλεξαρτώμενα και επηρεάζουν τη λειτουργία της μεμβράνης. Έχει αναφερθεί από την ομάδα του Affoune [11], ότι η αγωγιμότητα της μεμβράνης σε υδατικά διαλύματα διαφορετικών αλκοολών, μειώνεται σε υψηλές συγκεντρώσεις της αλκοόλης. Επίσης, η ίδια η δομή της μεμβράνης μεταβάλλεται σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων, επηρεάζοντας έτσι τον ρυθμό με τον οποίο το νερό και το καύσιμο κινούνται μέσα από αυτή. Κρίνεται, επομένως, σημαντικό να βρεθεί μια σύσταση του μίγματος τροφοδοσίας της ανόδου η οποία θα επηρεάζει λιγότερο τη δομή και την αγωγιμότητα της μεμβράνης, θα περιορίζει το φαινόμενο της μεταφοράς καυσίμου και θα επιτρέπει την αποδοτική λειτουργία της κυψελίδας. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η συμπεριφορά και η διαπερατότητα της μεμβράνης Nafion 115 παρουσία υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης και αναδεικνύεται η επίδραση παραμέτρων λειτουργίας όπως η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του διαλύματος στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού μέσα από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη.

## **Πειραματικό μέρος**

### **Παρασκευή διάταξης μεμβράνης – ηλεκτροδίων.**

Η διάταξη μεμβράνης – ηλεκτροδίων (MEA) παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη συμβατική μέθοδο, όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία [2]. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη Nafion 115 που πριν από τη χρήση της υπέστη την ακόλουθη επεξεργασία: βρασμός σε υδατικό διάλυμα 3-5% κ.β.  $H_2O_2$ , έπειτα σε απιονισμένο νερό, μετά σε υδατικό διάλυμα  $H_2SO_4$  συγκέντρωσης 1.0 mol/L και ξανά σε απιονισμένο νερό, για χρονικό διάστημα μιας ώρα (1h) σε κάθε βήμα. Ως ανοδικός και καθοδικός καταλύτης χρησιμοποιήθηκε Pt/C (40% κ.β., Johnson Matthey Corp.) με μεταλλικό φορτίο ίσο με 2.0 και 1.0  $mg/cm^2$  αντίστοιχα. Με προσθήκη διαλύματος 5% Nafion (για τον ανοδικό καταλύτη) και 10% PTFE (για τον

καθοδικό καταλύτη) παρασκευάστηκε η καταλυτική «μελάνη» (*catalyst ink*), η οποία τοποθετήθηκε με βαφή στο στρώμα διάχυσης των ηλεκτροδίων. Τα ηλεκτρόδια υπόκεινται σε περαιτέρω επεξεργασία με θέρμανση στους 340°C για μια ώρα σε αδρανή ατμόσφαιρα, ώστε να απομακρυνθούν ακαθαρσίες από την επιφάνειά τους. Στην επιφάνεια της ανόδου και της καθόδου ψεκάζονται 0.5 mg/cm<sup>2</sup> διαλύματος Nafion πριν τη θερμή συμπίεσή τους εκατέρωθεν της μεμβράνης Nafion 115, σε θερμοκρασία 140°C και πίεση 100 kg/cm<sup>2</sup>. Η γεωμετρική επιφάνεια των διατάξεων MEA ήταν 2.0 × 2.0 cm<sup>2</sup>.



**Σχήμα 7.1:** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της κυψελίδας καυσίμου για τις μετρήσεις ρυθμού μεταφοράς μέσα από τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη

### Μετρήσεις ρυθμών μεταφοράς (crossover).

Οι μετρήσεις των ρυθμών μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού πραγματοποιήθηκαν στο σύστημα μετρήσεων κυψελίδων καυσίμου που φαίνεται στο Σχήμα 7.1. Η κυψελίδα θερμαίνεται στην επιθυμητή θερμοκρασία με θερμαντικές ράβδους που τοποθετούνται στο κέντρο των διπολικών δίσκων ανοξειδωτού χάλυβα και η θερμοκρασία ελέγχεται με θερμοζεύγος που είναι τοποθετημένο κοντά στα κανάλια ροής. Υδατικά διαλύματα αιθανόλης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις τροφοδοτούνται στο διαμέρισμα της ανόδου σε

ογκομετρική παροχή 0.2 ml/min με τη βοήθεια αντλίας σύριγγας (KD Scientific). Στην κάθοδο τροφοδοτείται He υψηλής καθαρότητας σε ατμοσφαιρική πίεση και σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές με τη βοήθεια ψηφιακών ροομέτρων μάζας (Brooks 5000), ώστε να συμπαρασύρεται η ποσότητα αιθανόλης και νερού που έχει περάσει μέσα από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη προς την κάθοδο. Ο ακριβής μηχανισμός κίνησης της αιθανόλης μέσα από την διάταξη MEA έχει περιγραφεί στη βιβλιογραφία [12].

Σε όλη τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων, η πίεση, τόσο στην άνοδο, όσο και στην κάθοδο παρέμενε σταθερή και ίση με την ατμοσφαιρική, ενώ δεν γινόταν εφαρμογή ρεύματος ή δυναμικού στην κυψελίδα. Το ρεύμα εκροής της καθόδου ζεσταινόταν σε υψηλή σχετικά θερμοκρασία ώστε να αεριοποιηθούν οι ποσότητες αιθανόλης και νερού και οδηγούταν σε αέριο χρωματογράφο (SHIMADZU GC-14B) για την ποσοτικοποίηση των ποσοτήτων αυτών, με τη χρήση χρωματογραφικής στήλης Porapak Q.

## **Αποτελέσματα και συζήτηση**

### **Η επίδραση της θερμοκρασίας**

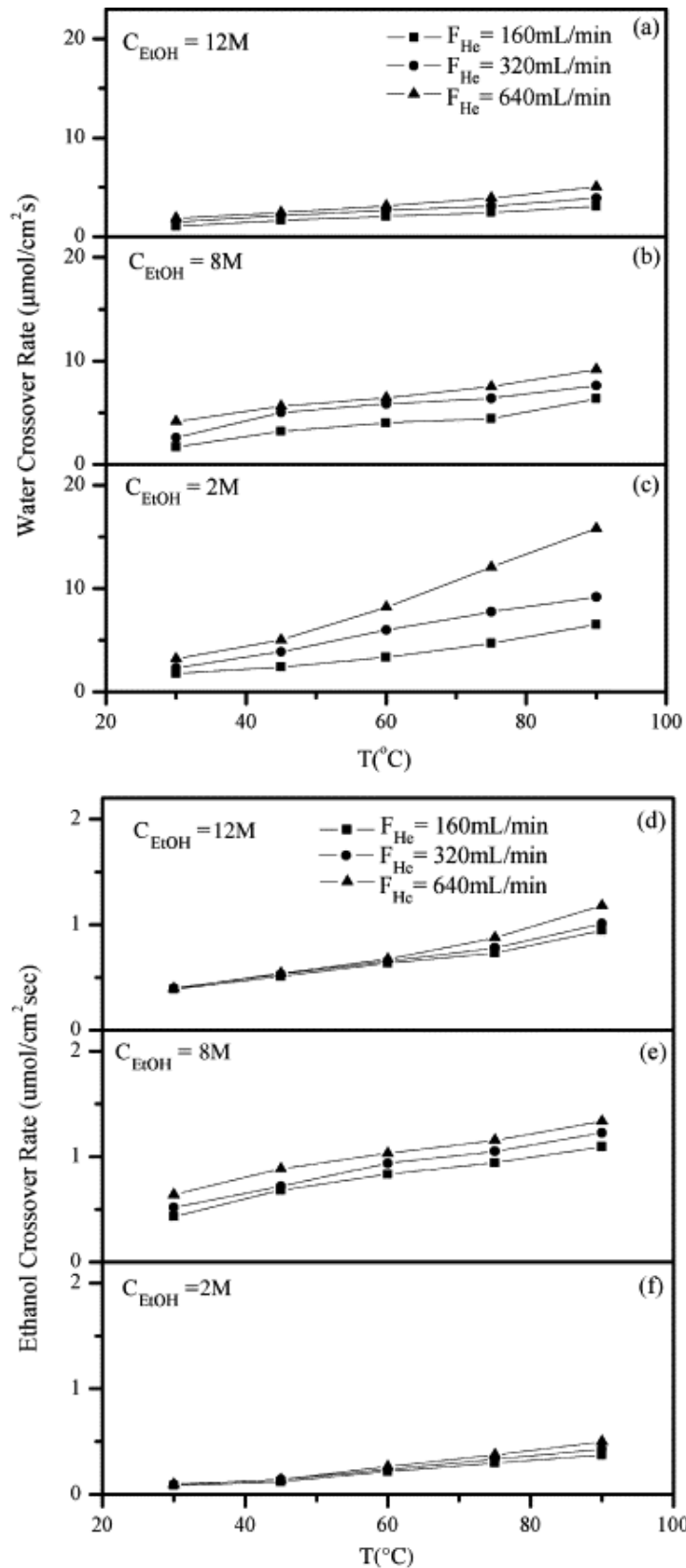
Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζεται ο ρυθμός μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Είναι εμφανές ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία της κυψελίδας, αυξάνεται επίσης ο ρυθμός μεταφοράς, τόσο του νερού όσο και της αιθανόλης. Η παρατήρηση αυτή εξηγείται από το γεγονός ότι η τάση ατμών και η πίεση κορεσμού της αιθανόλης και του νερού στην κάθοδο αυξάνονται με τη θερμοκρασία με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η απομάκρυνσή τους από το φέρον αέριο (He) [13]. Ταυτόχρονα, η αυξημένη θερμοκρασία επιταχύνει τη θερμοδυναμική κίνηση των μορίων της αιθανόλης και του νερού, διευκολύνοντας την εκρόφησή τους από τη μεμβράνη προς την πλευρά της καθόδου και γενικότερα την κίνηση των μορίων μέσα από την μεμβράνη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της μεταφοράς του νερού και της αιθανόλης, όπως υπολογίζεται από τα διαγράμματα Arrhenius (Σχήμα 7.3), έχει περίπου την ίδια τιμή και στις δύο περιπτώσεις. Η χαμηλή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης υποδηλώνει ότι η διεργασία αυτή αντιστοιχεί σε φυσικό μηχανισμό.

Επίσης, η σχεδόν ίδια τιμή για τις δύο ενώσεις (12 kJ/mol) υποδεικνύει ότι τόσο η αιθανόλη όσο και το νερό διαχέονται μέσα από τη μεμβράνη μέσω της υδατικής φάσης. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Freger [14]. Εστιάζοντας στην ενέργεια ενεργοποίησης της μεταφοράς του νερού και συγκρίνοντας την τιμή της με αυτή της αγωγής πρωτονίων μέσα από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη (10 kJ/mol, [15]), παρατηρείται ότι οι δύο τιμές είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Με βάση την παρατήρηση αυτή συνάγεται το συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός με τον οποίο κινούνται τα μόρια του νερού μέσα από την μεμβράνη είναι της ίδιας φύσης με τον μηχανισμό κίνησης των πρωτονίων.

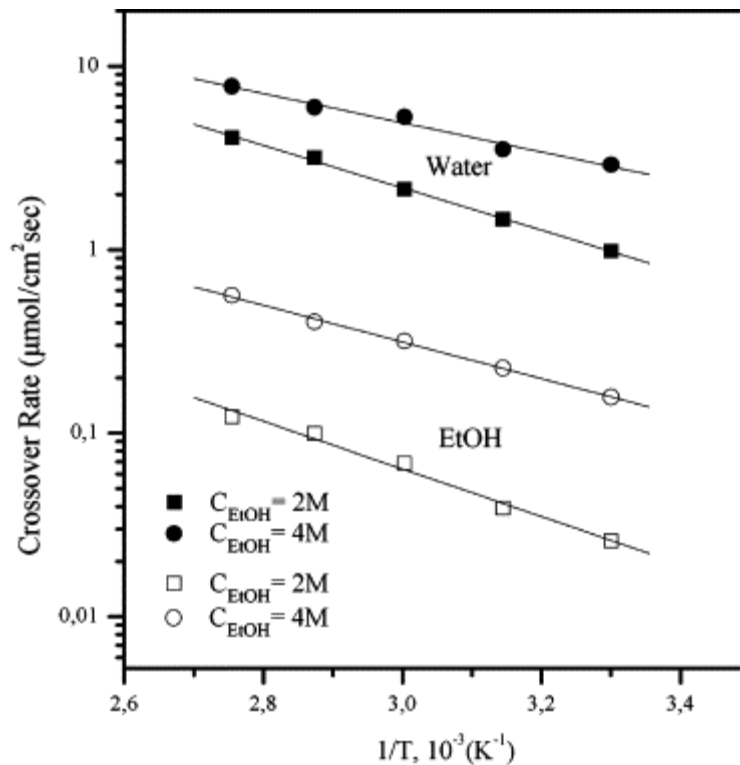
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μεταβολή του ρυθμού μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού συναρτήσει της συγκέντρωσης εμφανίζει μέγιστο (Σχήμα 7.2 και 7.3). Για παράδειγμα, στην περίπτωση του νερού, σε ροή He 160 cc/min, θερμοκρασία 60°C και συγκέντρωση αιθανόλης 2.0 mol/L, ο ρυθμός διαπερατότητας είναι ίσος με 3.358  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$ , ενώ για συγκέντρωση αιθανόλης 8.0 και 12.0 mol/L, οι αντίστοιχες τιμές του ρυθμού είναι 4.013 και 2.050  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$ . Σευψηλότερη θερμοκρασία, συγκεκριμένα στους 90°C, για την ίδια ροή He, σε συγκέντρωση αιθανόλης 2.0, 8.0 και 12.0 mol/L οι τιμές του ρυθμού διαπερατότητας του νερού είναι 6.53, 3.734 και 3.085  $\mu\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$  αντίστοιχα.

### **Η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης**

Η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στα υδατικά διαλύματα στους ρυθμούς μεταφοράς του νερού και της αιθανόλης παρουσιάζεται στα Σχήματα 7.4 και 7.5. Όσον αφορά στο ρυθμό της αιθανόλης, είναι εμφανές από το Σχήμα 7.4c και 7.4d, ότι ακολουθεί μια συμπεριφορά “volcano”. Στο Σχήμα 7.5 φαίνεται ότι η μέγιστη τιμή των ρυθμών της αιθανόλης και του νερού εμφανίζεται για συγκέντρωση αιθανόλης  $C_{\text{EtOH}} = 8.0 \text{ mol/L}$  και  $C_{\text{EtOH}} = 2.0 \text{ mol/L}$  αντίστοιχα. Είναι γνωστό ότι οι μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων διογκώνονται μέσα σε υδατικά διαλύματα και το ποσοστό διόγκωσής τους εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος, ενώ ταυτόχρονα επηρεάζονται και η διαπερατότητά τους [16]. Αναφέρεται ότι όταν μια ουσία έρχεται σε επαφή με την μεμβράνη δημιουργείται ένα φαινόμενο σύζευξης το οποίο επηρεάζει τόσο τη διαλυτότητα της ουσίας στη μεμβράνη, όσο και τη διάχυσή της μέσα από αυτή [17].



**Σχήμα 7.2:** Η επίδραση της θερμοκρασίας σε διαφορετικές παροχές He στην κάθοδο a),b), c) για το ρυθμό μεταφοράς του νερού και d),e),f) για το ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης. Παροχή υγρού μίγματος στην άνοδο = 0.2 mL/min, Συνολική πίεση  $P=1\text{ atm}$ , Επιφάνεια ηλεκτροδίου =  $4.0\text{ cm}^2$ .



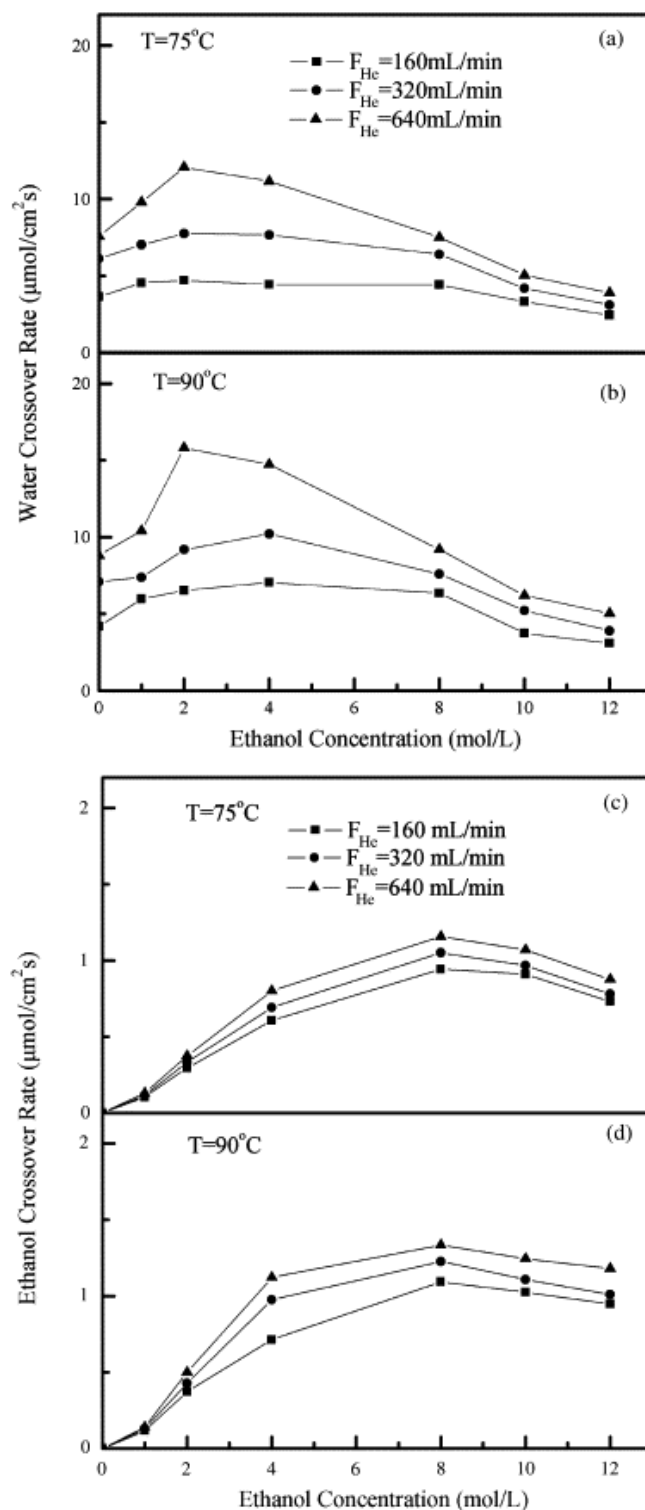
**Σχήμα 7.3:** Διαγράμματα Arrhenius σε ογκομετρική παροχή He  $F_{He} = 640$  ml/min. Συγκέντρωση αιθανόλης: 2.0 και 4.0 mol/L. Παροχή υγρού μίγματος στην άνοδο = 0.2 mL/min, Συνολική πίεση  $P=1$  atm, Επιφάνεια Ηλεκτροδίου =  $4.0$  cm<sup>2</sup>. Τα κλειστά σύμβολα (●), (■) αντιστοιχούν στο νερό και τα ανοιχτά στην αιθανόλη (○), (□).

Στην παρούσα περίπτωση, όταν το δυαδικό μίγμα αιθανόλης και νερού έρχεται σε επαφή με τη μεμβράνη, επηρεάζεται η διαλυτότητα του μίγματος, η διόγκωση της μεμβράνης και η ροή των δύο συστατικών μέσα από τη μεμβράνη Nafion, με διαφορετικό τρόπο συναρτήσει της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο διάλυμα [23-24]. Η συμπεριφορά “volcano” πιθανότατα σχετίζεται με τη διαλυτότητα της αιθανόλης και την κατάσταση διόγκωσης της μεμβράνης Nafion. Ο Elliot [18] έχει αναφέρει ότι ο μακροσκοπικός βαθμός διόγκωσης της μεμβράνης Nafion είναι κατά πολύ υψηλότερος παρουσία αιθανόλης, με μέγιστη τιμή διόγκωσης όταν η συγκέντρωση της αιθανόλης είναι 75% κ.ό. Μια άλλη παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ότι ο συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης είναι διαφορετικός σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της αιθανόλης [19].

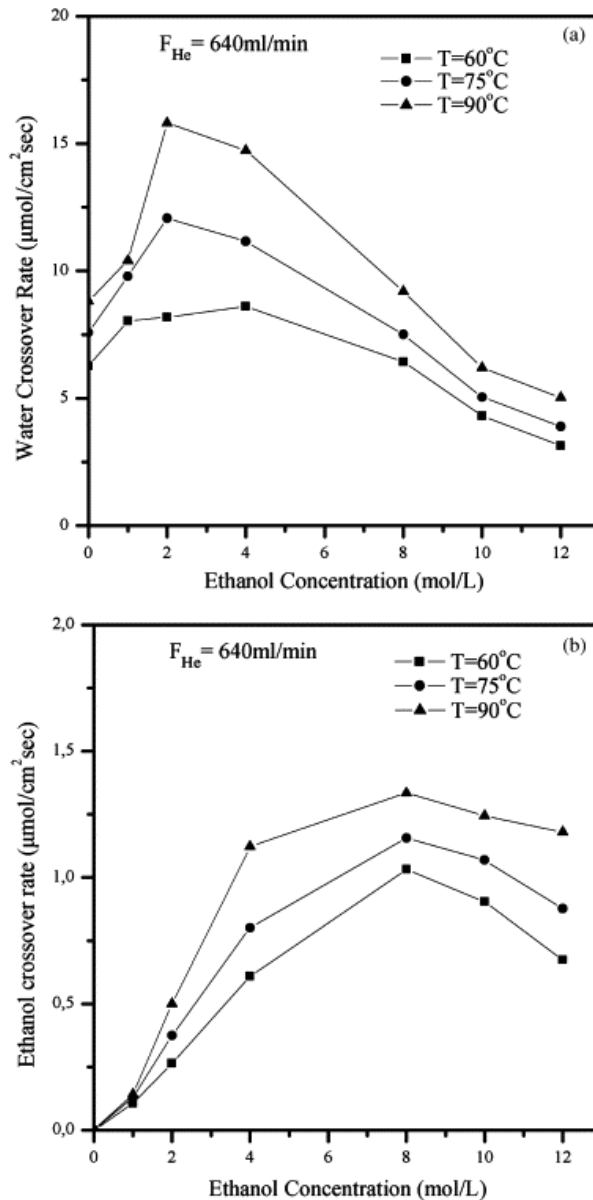
Στην περίπτωση του ρυθμού μεταφοράς του νερού (Σχήματα 7.4a και 7.4b), είναι εμφανές ότι η συμπεριφορά της μεταβολής του ρυθμού είναι παρόμοια με αυτή του ρυθμού της αιθανόλης. Γενικά, η διαπερατότητα της μεμβράνης σχετίζεται με τη διαλυτότητα και τη διαχυτότητα των δύο συστατικών στο πολυμερικό υλικό.



Στην περίπτωση του νερού, ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης ακολουθεί μια μονοτονική άυξη συναρτήσει της συγκέντρωσης [19-22].



**Σχήμα 7.4:** Η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε διαφορετικές τιμές ογκομετρικής παροχής He στην κάθοδο στο ρυθμό μεταφοράς α) του νερού και β) της αιθανόλης. Θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας  $T_{\text{cell}}$ :  $75^\circ\text{C}$  και  $90^\circ\text{C}$ . Παροχή υγρού μίγματος στην άνοδο  $=0.2 \text{ mL/min}$ . Συνολική πίεση  $P=1 \text{ atm}$ . Επιφάνεια Ηλεκτροδίου  $=4.0 \text{ cm}^2$ .



**Σχήμα 7.5:** Η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης σε διαφορετικές θερμοκρασίες στο ρυθμό μεταφοράς a) του νερού και b) της αιθανόλης. Ογκομετρική παροχή He στην κάθοδο  $F_{He} = 640 \text{ mL/min}$ . Παροχή υγρού μίγματος στην άνοδο  $=0.2 \text{ mL/min}$ . Συνολική πίεση  $P=1 \text{ atm}$ . Επιφάνεια Ηλεκτροδίου  $= 4.0 \text{ cm}^2$ .

### Επίδραση της ογκομετρικής παροχής του He, $F_{He}$

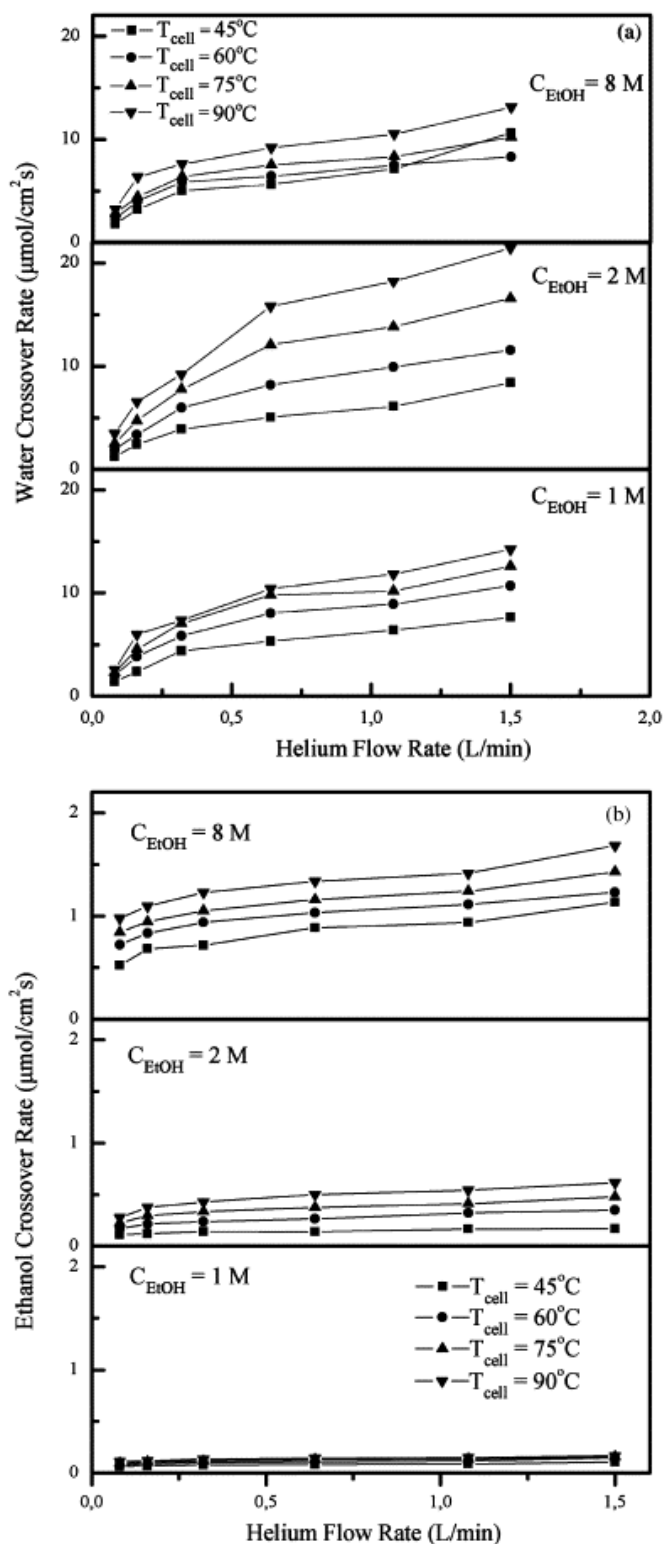
Η επίδραση της παροχής του He στην κάθοδο, πάνω στους ρυθμούς μεταφοράς σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.6. Είναι εμφανές ότι οι δύο ρυθμοί, για την αιθανόλη και το νερό, αυξάνουν καθώς αυξάνεται και η ογκομετρική παροχή του He. Στην παρούσα μελέτη, δεν υπάρχει ούτε διαφορά δυναμικού, ούτε διαφορά πίεσης μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Επομένως, η κύρια ωθούσα δύναμη για την κίνηση των μορίων της αιθανόλης και του νερού μέσα από την μεμβράνη, είναι η διάχυση εξαιτίας της κλίσης της ενεργητικότητας

(activity) μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης Nafion. Ο αυξημένος ρυθμός μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή ενεργότητα των δύο συστατικών στην πλευρά της καθόδου όπου γίνεται η τροφοδοσία του He, η οποία μειώνεται περαιτέρω καθώς αυξάνεται η ογκομετρική παροχή του He. Η ενεργητικότητα της αιθανόλης και του νερού στην κάθοδο, περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση [13]:

$$a_i = \frac{V_i}{V_i + V_{He}} \frac{P}{P^*(T)} \quad (7.1)$$

όπου  $V_i$  και  $V_{He}$  είναι οι ογκομετρικές παροχές της  $i$  ένωσης (νερό ή αιθανόλη) και του ηλίου, αντίστοιχα,  $P$  η πίεση λειτουργίας της κυψελίδας και  $P^*(T)$  η πίεση κορεσμού της αιθανόλης και του νερού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όπως εύκολα συμπεραίνει κανείς από την προηγούμενη σχέση, όταν αυξάνεται η ογκομετρική παροχή του He, η ενεργότητα του νερού και της αιθανόλης στην κάθοδο μειώνεται, με αποτέλεσμα την αύξηση της κλίσης της ενεργότητας μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης και επομένως την αύξηση του ρυθμού διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού. Σε πολύ υψηλές ογκομετρικές παροχές He, από την προηγούμενη σχέση προκύπτει ότι η ενεργότητα τείνει προς το μηδέν. Συνεπώς, μπορεί να θεωρηθεί ότι για υψηλές τιμές παροχής He οι ρυθμοί μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού παραμένουν ανεπηρέαστοι. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται στο Σχήμα 7.6, όπου φαίνεται ότι οι ρυθμοί σταθεροποιούνται σε μια μέγιστη τιμή σε υψηλές παροχές He. Στο Σχήμα 7.6b φαίνεται επίσης ότι ο ρυθμός μεταφοράς της αιθανόλης είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερος από τον αντίστοιχο του νερού (Σχήμα 7.6a). Λαμβάνοντας υπόψη την παρόμοια τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για το νερό και την αιθανόλη, η μεγάλη διαφορά μεταξύ των δύο ρυθμών πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι οι θειϊκές ομάδες καθιστούν ένα μέρος της υδατικής φάσης του στερεού πολυμερικού ηλεκτρολύτη απρόσιτο στην αιθανόλη, αλλά προσιτό στο νερό. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της ισχυρότερης αλληλεπίδρασης των θειϊκών ομάδων με τα μόρια του νερού από ότι με τα μόρια της αιθανόλης [14]. Επιπλέον, το μεγαλύτερο μέγεθος των μορίων της αιθανόλης, σε σχέση με το μόριο του νερού, καθιστά, γεωμετρικά, δυσκολότερη την κίνησή τους μέσα από το πολυμερικό πλέγμα. Έτσι, ο ρυθμός μεταφοράς της

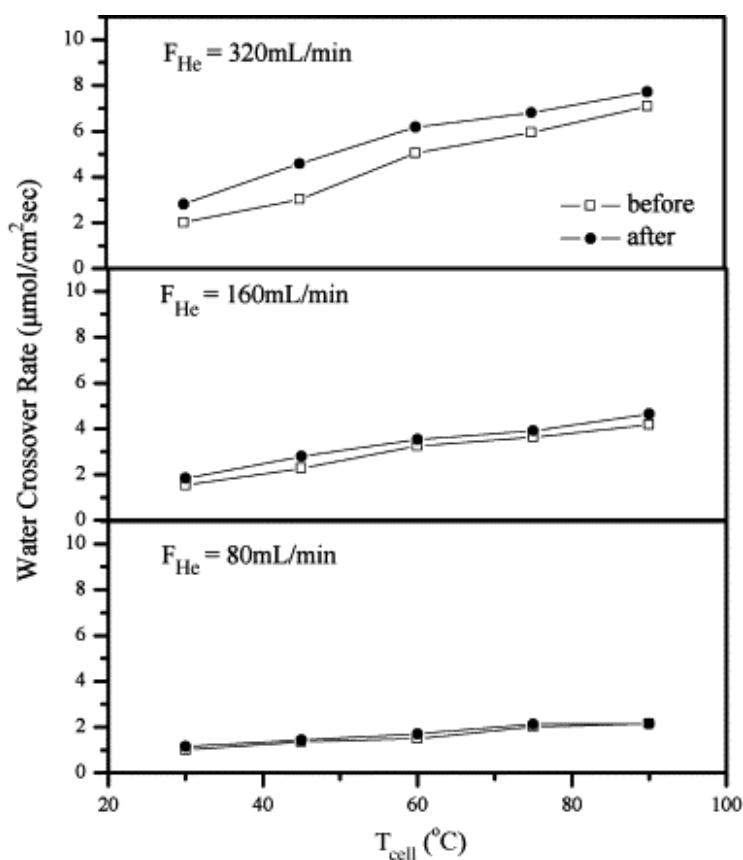
αιθανόλης περιορίζεται σε αρκετά χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τον αντίστοιχο του νερού.



**Σχήμα 7.6:** Η επίδραση της ογκομετρικής παροχής του He σε διαφορετικές θερμοκρασίες στο ρυθμό μεταφοράς α) του νερού και β) της αιθανόλης. Παροχή υγρού μίγματος στην άνοδο = 0.2 mL/min, Συνολική πίεση  $P=1 \text{ atm}$ , Επιφάνεια Ηλεκτροδίου =  $4.0 \text{ cm}^2$ .

### Συμπεριφορά διόγκωσης της μεμβράνης Nafion

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ρυθμών μεταφοράς καθαρού νερού δύο φορές, μια πριν τη διεξαγωγή μετρήσεων με διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης και μια μετά το πέρας των μετρήσεων, ώστε να εξακριβωθεί εάν η διόγκωση της μεμβράνης είναι αντιστρεπτό φαινόμενο. Πριν τη δεύτερη σειρά μετρήσεων, προηγήθηκε καθαρισμός της κυψελίδας και της διάταξης MEA με καθαρό νερό για διάστημα τουλάχιστον 3 ωρών, ώστε οποιαδήποτε υπολειμματική ποσότητα αιθανόλης στην μεμβράνη και στα κανάλια ροής της συσκευής να ξεπλυθεί και να απομακρυνθεί. Στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζεται η σύγκριση των δύο σειρών μετρήσεων ρυθμών μεταφοράς νερού. Είναι σαφές πως υπάρχει μια μικρή απόκλιση στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μεταξύ των δύο πειραμάτων, ειδικά σε μεγάλες ογκομετρικές παροχές He. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην απώλεια της δομικής «μνήμης» της πολυμερικής μεμβράνης, εξαιτίας της αλληλεπίδρασής της με το υδατικό διάλυμα αιθανόλης και τη διόγκωσή της κατά την αλληλεπίδραση αυτή [17-18].



Σχήμα 7.7: Σύγκριση του ρυθμού μεταφοράς του νερού στην αρχή και στο πέρας των πειραματικών μετρήσεων

## **Συμπεράσματα.**

Με βάση τη συστηματική μελέτη των ρυθμών μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη Nafion-115, βρέθηκε ότι οι ρυθμοί μεταφοράς των δύο ουσιών εξαρτώνται από τη συγκέντρωση της αιθανόλης στο διάλυμα, καθώς η παρουσία της αιθανόλης επηρεάζει σημαντικά τη δομή της μεμβράνης. Ο ρυθμός μεταφοράς των δύο ουσιών εμφανίζει μέγιστη τιμή ως συνάρτηση της συγκέντρωσης της αιθανόλης, συγκεκριμένα ο ρυθμός του νερού μεγιστοποιείται για συγκέντρωση αιθανόλης 2.0 mol/L, ενώ της αιθανόλης σε συγκέντρωση 8.0 mol/L. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο με τον οποίο τα μόρια της αιθανόλης και του νερού αλληλεπιδρούν με τη μεμβράνη, ο οποίος επηρεάζει το ρυθμό με τον οποίο τα μόρια την διαπερνούν, ενώ σημαντικό ρόλο πιθανότατα παίζει και το μεγαλύτερο μέγεθος του μορίου της αιθανόλης, το οποίο δυσχεραίνει περαιτέρω την κίνησή του μέσα από την μεμβράνη. Ο ρυθμός της αιθανόλης βρέθηκε ότι είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερος από τον αντίστοιχο του νερού. Όσον αφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας και της ροής του αερίου στην κάθοδο, βρέθηκε ότι και οι δύο παράμετροι δρουν αυξητικά στους ρυθμούς μεταφοράς των δύο ουσιών. Η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει την τάση ατμών της ποσότητας που έχει διαπεράσει τη μεμβράνη και το κορεσμό του He σε αιθανόλη και νερό, ενώ η αύξηση της ροής του He οδηγεί σε μείωση της ενεργητικότητας των ουσιών στην κάθοδο, άρα αύξηση της κλίσης της ενεργητικότητας μεταξύ ανόδου και καθόδου και, επομένως, σε αύξηση των ρυθμών μεταφοράς. Η χαμηλή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της κίνησης των δύο ουσιών μέσα από τη μεμβράνη (ca. 12 kJ/mol), οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στις συνθήκες που εξετάστηκαν, ο μηχανισμός της κίνησης της αιθανόλης και του νερού μέσα από την μεμβράνη Nafion-115 είναι η καθαρή διάχυση.

## **Βιβλιογραφία**

1. S.Q. Song and P. Tsiakaras, Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs) Applied Catalysis B: Environmental, 63 (2006) p.187-193.

2. S.Q. Song, W.J. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou, P. Tsiakaras, Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) p.995-1001.
3. S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 55 (2005) p.65-72.
4. S.Q. Song, Z.X. Liang, W.J. Zhou, G.Q. Sun, Q.Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance, *Journal of Power Sources*, 145 (2005) p.495-501.
5. S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras, The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance, *Journal of Power Sources*, 140 (2005) p.103-110.
6. M.N. Tsampas, A. Pikos, S. Brosda, A. Katasounis, C.G. Vayenas, The effect of membrane thickness on the conductivity of Nafion, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) p.2743-2755.
7. T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, J. Danvey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, Water Uptake by and Transport Through Nafion<sup>®</sup> 117 Membranes, *Journal of Electrochemical Society*, 140 (1993) p.1041.
8. T.A. Zawodzinski, M. Neeman, L.O. Sillerud, S. Gottesfeld, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 6040.
9. T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, S. Gottesfeld, Water Uptake by and Transport Through Nafion<sup>®</sup> 117 Membranes, *Journal of Electrochemical Society*, 140 (1993) 1041-1047.
10. T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, G. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *Journal of Electrochemical Society*, 138 (1991) 2334.
11. A.M. Affoune, A. Yamada, M. Umeda, Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments, *Journal of Power Sources*, 148 (2005) p.9-17.
12. G. Andreadis, S. Song, P.Tsiakaras, Direct ethanol fuel cell anode simulation model *Journal of Power Sources*, 157 (2006) p.657-665.

13. A.J. Motupally, J.W. Becker, Weidner, Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes, *Journal of Electrochemical Society* 147 (2000) p.3171.
14. V. Freger, E. Korin, J. Wisniak, E. Korngol, M. Ise, K.D. Kreuer, Diffusion of water and ethanol in ion-exchange membranes: limits of the geometric approach, *Journal of Membrane Science*, 160 (1999) p.213-224.
15. T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, F. Uribe, S. Gottesfield, Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications, *Solid State Ionics* 60 (1993) p.199-211.
16. S.P. Nunes, K.V. Peinemann, *Membrane Technology in the Chemical Industry*, WILEY-VCH, Weinheim, 2001, 233.
17. J. Hauser, G.A. Reinhard, F. Stumn, A. Heintz, Fluid Phase Equilibria, Experimental study of solubilities of water containing organic mixtures in polyvinylalcohol using gaschromatographic and infrared spectroscopic analysis, 49 (1989) p.195-210.
18. J.A. Elliot, S. Hanna, A.M.S. Elliot, G.E. Cooley, The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membranes in ethanol/water mixtures, *Polymer* 42 (2001) p.2251-2253.
19. D. Rivin, C.E. Kedrick, P.W. Gibson, N.S. Schneider, Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion™, *Polymer*, 42 (2001) p.623-635.
20. R. Jiratananon, A. Chavachai, R.Y.M. Huang, Pervaporation dehydration of ethanol–water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranes: II. Analysis of mass transport, *Journal of Membrane Science* 199 (2002) p.211-222.
21. G.Q. Lu, F.Q. Liu, C.Y. Wang, Water Transport Through Nafion 112 Membrane in DMFCs, *Electrochemical Solid-State Letters* 8 (2005) p.A1-A4.
22. J.F. Van der Maelen Uria, C.A.R. Alvarez, Using Spline Functions for Obtaining Accurate Partial Molar Volumes in Binary Mixtures, *Computers and Chemistry* 22 (1998) p.225-235.
23. S. Kato, K. Nagahama, H. Noritomi, H. Asai, Permeation rates of aqueous alcohol solutions in pervaporation through Nafion membranes, *Journal of Membrane Science*, 72 (1992) p.31-41.



24. V.M. Barragan, C. Ruiz-Bauza, J.P.G. Villaluenga, B.Seoane, Transport of methanol and water through Nafion membranes, *Journal of Power Sources*, 130 (2004) p.22-29.



### Συγκριτική μελέτη της κίνησης μιγμάτων αιθανόλης – νερού μέσα από μεμβράνες Nafion διαφορετικού πάχους.

*A comparative study of ethanol/water crossover through Nafion based MEAs with different Nafion membranes.*

*V. Stergiopoulos, G. Andreadis, P. Tsiakaras*

*Submitted for publication to the Journal of Power Sources, 2009*

#### Εισαγωγή

Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης συνιστούν μια αρκετά ελπιδοφόρα τεχνολογία για χρήση σε εφαρμογές μικρής κλίμακας παραγωγής ισχύος, εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους, την εύκολη και αθόρυβη λειτουργία τους και κυρίως, λόγω των υψηλών αποδόσεων που παρουσιάζουν [1]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει συγκεντρώσει τα τελευταία χρόνια, η κατηγορία κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αλκοόλης. Η ευκολία που εμφανίζει η χρήση των υγρών αλκοολών ως καυσίμων, σε συνδυασμό με τις υψηλά αποδοτικές κυψελίδες καυσίμου, αποτελεί έναν συνδυασμό με ιδιαίτερες προοπτικές για μικρές φορητές εφαρμογές, αλλά κυρίως για την ενδεχόμενη εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία και γενικότερα στον τομέα των μεταφορών [2].

Έχοντας το μικρότερο μόριο μεταξύ των αλκοολών, η μεθανόλη αποτέλεσε και εξακολουθεί να αποτελεί το κύριο αντικείμενο μελετών ως ένα εν δυνάμει καύσιμο για τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης [3-7]. Όμως, η τοξικότητα της μεθανόλης, σε συνδυασμό με το φαινόμενο κατά το οποίο, ποσότητα του υγρού καυσίμου διαπερνά την ηλεκτρολυτική μεμβράνη προς την πλευρά της καθόδου, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας, οδήγησαν σε αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων. Η περίπτωση της αιθανόλης παρουσιάζει ορισμένα χαρακτηριστικά που την καθιστούν πολύ καλό υποψήφιο καύσιμο για τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Αφενός, η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα της αιθανόλης (8.01 kWh/kg), όπως επίσης και η πολύ υψηλή απόδοση που θεωρητικά μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας αιθανόλη ως καύσιμο στις κυψελίδες

καυσίμου [βλ. Κεφάλαιο 2] την καθιστούν ένα καύσιμο με ιδιαίτερα καλές προοπτικές. Αφετέρου, η χαμηλή/μηδαμινή τοξικότητά της συγκριτικά με την μεθανόλη, όπως επίσης, η δυνατότητα παραγωγής αιθανόλης από ζύμωση βιομάζας, γεγονός που της αποδίδει τον χαρακτηρισμό του ανανεώσιμου καυσίμου, την καθιστούν ένα ιδιαίτερα φιλικό προς την χρήση καύσιμο και με μηδαμινή περιβαλλοντική επιβάρυνση. Αυτά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, ώθησαν την ερευνητική κοινότητα σε μια πιο συστηματική μελέτη της δυνατότητας χρήσης της αιθανόλης με απευθείας τροφοδοσία σε κυψελίδες καυσίμου.

Όπως και στην περίπτωση της μεθανόλης, έτσι και με την αιθανόλη, η υψηλή θεωρητικά απόδοση είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Δύο είναι τα κύρια εμπόδια στην αποδοτική χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο. Το πρώτο σχετίζεται με την ικανότητα των ηλεκτροκαταλυτικών υλικών που χρησιμοποιούνται συνήθως να ηλεκτροοξειδώσουν αποτελεσματικά την αιθανόλη στις συνήθεις συνθήκες λειτουργίας των κυψελίδων πολυμερικής μεμβράνης [βλ. Κεφάλαιο 2]. Το δεύτερο σχετίζεται με το φαινόμενο κατά το οποίο, το υγρό καύσιμο που τροφοδοτείται στην πλευρά της ανόδου διαπερνά την ηλεκτρολυτική μεμβράνη προς τον καθοδικό ηλεκτροκαταλύτη, όπου και οξειδώνεται, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεικτού δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, το οποίο προκαλεί σημαντικές απώλειες στην απόδοση της κυψελίδας. Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως μεταφορά του καυσίμου (*crossover*), είναι δυνατόν να αντιμετωπιστεί με δύο τρόπους: είτε με την ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτών οι οποίοι δεν θα επιτρέπουν αυτή την κίνηση του καυσίμου, είτε με την κατανόηση σε βάθος του μηχανισμού με τον οποίο πραγματοποιείται το φαινόμενο, ώστε να είναι δυνατή η διατύπωση σχεδιαστικών και λειτουργικών προτύπων με τα οποία το *crossover* του καυσίμου θα μπορεί να περιοριστεί εν τη γενέσει του.

Ένα ακόμα πρόβλημα που καλείται να αντιμετωπιστεί για την αποδοτική λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης αφορά στη σωστή διαχείριση του νερού στο σύστημα της κυψελίδας. Έλλειψη επαρκούς νερού στο σύστημα μπορεί να προκαλέσει απώλεια της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη, με συνέπεια μείωση στην απόδοση της κυψελίδας. Περίσσεια νερού στο σύστημα, μπορεί να οδηγήσει σε πλημμύριση των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα

την παρεμπόδιση της πραγματοποίησης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, καθώς μόρια νερού θα καταλαμβάνουν τα ενεργά καταλυτικά κέντρα, περιορίζοντας την αποτελεσματική οξείδωση του καυσίμου.

Όσον αφορά στη μελέτη του φαινομένου *crossover* του καυσίμου, έχει δημοσιευτεί μια σειρά από εργασίες όπου αναδεικνύεται η επίδραση του φαινομένου πάνω στη λειτουργία της κυψελίδας [8, 9], ενώ το πώς το ίδιο το φαινόμενο εξαρτάται από τον τρόπο παρασκευής των διατάξεων μεμβράνης – ηλεκτροδίων, ΜΕΑ, έχει αποτελέσει επίσης αντικείμενο έρευνας [10]. Έχουν επίσης πραγματοποιηθεί κάποιες μελέτες όπου γίνεται μια προσπάθεια μοντελοποίησης της λειτουργίας μια κυψελίδας DEFC όπου λαμβάνεται υπόψη και το φαινόμενο κατά το οποίο καύσιμο και νερό διαπερνούν την πολυμερική μεμβράνη [11-12], ωστόσο δεν έχουν υπάρξει εργασίες σχετικά με τη ποσοτικοποίηση των ποσοτήτων νερού και αιθανόλης που διαπερνούν την πολυμερική μεμβράνη, εκτός από μια προηγούμενη εργασία [13], τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Όσον αφορά στη μεταφορά του νερού μέσα από τη δομή του Nafion, έχουν υπάρξει αρκετές εργασίες όπου αυτή προσδιορίζεται σε κυψέλες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης [14-16]. Ωστόσο, επειδή η αλληλεπίδραση της αιθανόλης και του νερού είναι διαφορετική από αυτή της μεθανόλης, αξίζει να μελετηθεί η συμπεριφορά των μορίων του νερού στο περιβάλλον της μεμβράνης, όπου αυτά συνυπάρχουν με μόρια αιθανόλης.

Με την παρούσα μελέτη, γίνεται προσπάθεια για τη συστηματικότερη και αποτελεσματικότερη μελέτη της κίνησης του καυσίμου και του νερού μέσα από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, έτσι ώστε να διατυπωθούν κατάλληλες σχεδιαστικές οδηγίες για την ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτικών υλικών που θα εμποδίζουν την κίνηση του καυσίμου, ή κατ'ελάχιστο την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών υπό τις οποίες το φαινόμενο αυτό θα περιορίζεται. Επιπλέον, κατανοώντας τον μηχανισμό κίνησης του νερού υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, είναι δυνατή η αποτελεσματικότερη διαχείριση του νερού στο σύστημα.

Στα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων που παρουσιάζονται μελετάται η διαπερατότητα της αιθανόλης και του νερού μέσα από διατάξεις ΜΕΑ,

όπου ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιούνται μεμβράνες Nafion διαφορετικού πάχους (Nafion 112, Nafion 115 και Nafion 117), ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, της σύστασης των υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης και της ογκομετρικής παροχής  $N_2$  στην πλευρά της καθόδου. Παρουσιάζεται η επίδραση των υπό εξέταση παραμέτρων στο ρυθμό διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού σε κάθε διάταξη ξεχωριστά, ενώ στο τέλος παρατίθενται συγκριτικά διαγράμματα της συμπεριφοράς των ρυθμών διαπερατότητας στις τρεις διατάξεις.

## **Πειραματικό μέρος**

### **Παρασκευή ΜΕΑ.**

Οι ηλεκτρολυτικές μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν μεμβράνες Nafion διαφορετικού πάχους, συγκεκριμένα Nafion 112 (N112), Nafion 115 (N115) και Nafion 117 (N117). Οι χαρακτηριστικές τιμές πάχους και βάρους των πολυμερικών μεμβρανών παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1. Οι μεμβράνες, πριν τη χρήση τους προετοιμάστηκαν με κατάλληλη επεξεργασία για την πρωτονίωσή τους και στη συνέχεια παρασκευάστηκαν οι διατάξεις ΜΕΑ, σύμφωνα με τη μέθοδο DTM (βλ. Παράρτημα Α). Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν  $Pt_1Sn_1/C$  με φορτίο  $2.0 \text{ mg/cm}^2$  στην άνοδο και  $Pt/C$  (40% κ.β., Johnson Matthey Corp.) με φορτίο  $1.0 \text{ mg/cm}^2$ . Μετά τη μεταφορά των καταλυτικών στρωμάτων στην ηλεκτρολυτική μεμβράνη, ακολούθησε θερμή συμπίεση σε θερμοκρασία  $140^\circ\text{C}$  και πίεση  $100 \text{ kg/cm}^2$  για την τελική διαμόρφωση της διάταξης ΜΕΑ. Η γεωμετρική επιφάνεια των διατάξεων ΜΕΑ ήταν  $2.2 \times 2.2 \text{ cm}^2$ .

### **Πειραματική διαδικασία**

Μετά την παρασκευή τους, οι διατάξεις ΜΕΑ τοποθετήθηκαν σε συσκευή κυψελίδας καυσίμου με κανάλια ροής στικτής γεωμετρίας και επιφάνειας  $5 \text{ cm}^2$ . Χρησιμοποιώντας δυναμόκλειδο, πραγματοποιήθηκε η σύσφιγξη των διπολικών πλακών με κατάλληλη ροπή ώστε να εξασφαλιστεί μεν η στεγανότητα και να αποτραπούν διαρροές, αλλά να αποφευχθεί ο «τραυματισμός» της διάταξης ΜΕΑ από υπερβολική σύσφιγξη, η οποία μπορεί να προκαλέσει διάρρηξη της μεμβράνης και τελικά αναξιοπιστία στις μετρήσεις ρυθμών μεταφοράς. Στη συνέχεια, ακολουθεί μια διαδικασία ενυδάτωσης της μεμβράνης, με τροφοδοσία απιονισμένου νερού στο

τμήμα της ανόδου για διάστημα 2h και σε θερμοκρασία 50-60°C. Η συγκεκριμένη διαδικασία πραγματοποιείται ώστε να εξασφαλιστεί ότι η μεμβράνη έχει έρθει σε ισορροπία παρουσία νερού, και κατά την τροφοδοσία των υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης, οι ρυθμοί διαπερατότητας που μετρώνται για το νερό και την αιθανόλη να αντιπροσωπεύουν πραγματικές τιμές και να μην αλλοιώνονται από την ποσότητα υγρών που πιθανόν να προσροφά η ξηρή μεμβράνη.

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των ρυθμών μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού μέσα από τις πολυμερικές μεμβράνες. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι παρόμοια με αυτή που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (Σχήμα 7.1). Η τροφοδοσία των υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης διαφορετικών συγκεντρώσεων (0-16 mol/L) στην άνοδο πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αντλίας σύριγγας KD Scientific με ρυθμό 0.5 ml/min. Στην κάθοδο τροφοδοτήθηκε N<sub>2</sub> υψηλής καθαρότητας σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές (80-640 cc/min) και σε ατμοσφαιρική πίεση (1atm), με τη βοήθεια ψηφιακών ροομέτρων μάζας (Brooks 5000). Ο ρόλος του N<sub>2</sub> είναι να συμπαρασύρει τις ποσότητες αιθανόλης και νερού που έχουν διαπεράσει την πολυμερική μεμβράνη προς την πλευρά της καθόδου, οδηγώντας τις ποσότητες αυτές προς το σύστημα ανάλυσης για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους.

Κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων των ρυθμών μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού μέσα από τις πολυμερικές μεμβράνες, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας σε εύρος 30-90°C. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας ρυθμιζόταν κατάλληλα με τη χρήση θερμαντικών ράβδων τοποθετημένων στο εσωτερικό των διπολικών πλακών από ανοξείδωτο χάλυβα. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γινόταν με χρήση θερμοζεύγους K, τοποθετημένου στο κέντρο περίπου των καναλιών ροής του τμήματος της ανόδου, δηλαδή κοντά στο σημείο όπου πραγματοποιείται το φαινόμενο που εξετάζεται. Επίσης, το υδατικό διάλυμα τροφοδοτούταν στην κυψελίδα στην θερμοκρασία λειτουργίας της, έπειτα από κατάλληλα ελεγχόμενη προθέρμανση.

Η ποσοτική ανάλυση των δύο συστατικών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια αέριου χρωματογράφου (SHIMADZU 14B) εξοπλισμένου με χρωματογραφική στήλη Porapak QS μήκους 6 ποδιών (6ft). Ο αέριος χρωματογράφος διέθετε δύο ανιχνευτές, έναν θερμικής αγωγιμότητας, TCD και έναν ιοντισμού φλόγας, FID, τοποθετημένους σε

σειρά. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του νερού γίνονταν από το σήμα του TCD, ενώ της αιθανόλης από τον FID, εξαιτίας της μεγαλύτερης ανιχνευτικής ικανότητας του FID.

Η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα μελετήθηκε για εύρος συγκεντρώσεων από 0-16 mol/L. Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν με χρήση αιθανόλης υψηλής καθαρότητας (>99,8%, Panreac) και απιονισμένου νερού χαμηλής αγωγιμότητας.

Η λήψη των δειγματοληπτικών μετρήσεων γινόταν σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Για κάθε σετ συνθηκών που εξεταζόταν, προηγούταν αναμονή τουλάχιστον μιας ώρας πριν τη δειγματοληψία, η οποία επαναλαμβανόταν πολλές φορές για την εξασφάλιση της σταθερότητας των μετρούμενων τιμών.

**Πίνακας 8.2:** Χαρακτηριστικές τιμές των μεμβρανών Nafion

Τύπος Μεμβράνης	Τυπικό Πάχος (μm)	Βάρος (g/m <sup>2</sup> )
N-112	51	100
N-115	127	250
N-117	183	360

## Πειραματικά Αποτελέσματα

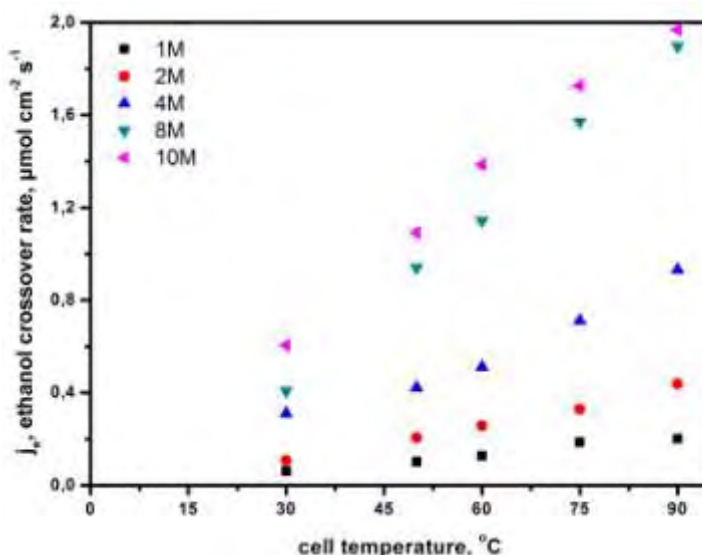
### Επίδραση της θερμοκρασίας

Στα Σχήματα 8.1 και 8.2 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας πάνω στους ρυθμούς μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού, μέσα από πολυμερές N-112. Είναι εμφανές και στα δύο σχήματα, πώς τόσο ο ρυθμός μεταφοράς της αιθανόλης όσο και του νερού έχουν μια σχεδόν γραμμική εξάρτηση από τη θερμοκρασία, ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα. Ωστόσο, είναι εμφανές ότι η κίνηση της αιθανόλης μέσα από το πολυμερές επηρεάζεται πιο έντονα από τη συγκέντρωσή της στο υδατικό διάλυμα, σε σχέση με το νερό. Χαρακτηριστικά, αναφέρεται ότι στην περίπτωση της μεμβράνης N112, για  $C_{\text{EtOH}} = 1\text{M}$ , η αύξηση της θερμοκρασίας από 30 σε 90°C συνοδεύεται από τριπλασιασμό του ρυθμού μεταφοράς, ενώ αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας, για  $C_{\text{EtOH}} = 10\text{M}$ , οδηγεί σε πενταπλασιασμό του ρυθμού μεταφοράς. Οι ρυθμοί μεταφοράς του νερού, παρότι παρουσιάζουν σημαντική αύξηση συναρτήσει της

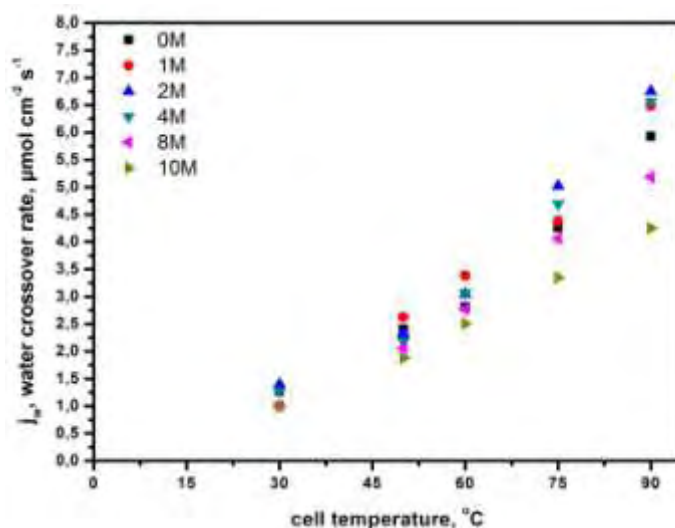


θερμοκρασίας, δεν μεταβάλλονται σημαντικά για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης αιθανόλης. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία των ρυθμών του νερού και της αιθανόλης μπορεί να εκφραστεί ως μια εξίσωση Arrhenius της μορφής:

$$j_i \sim \exp(-E/RT) \quad (8.1)$$



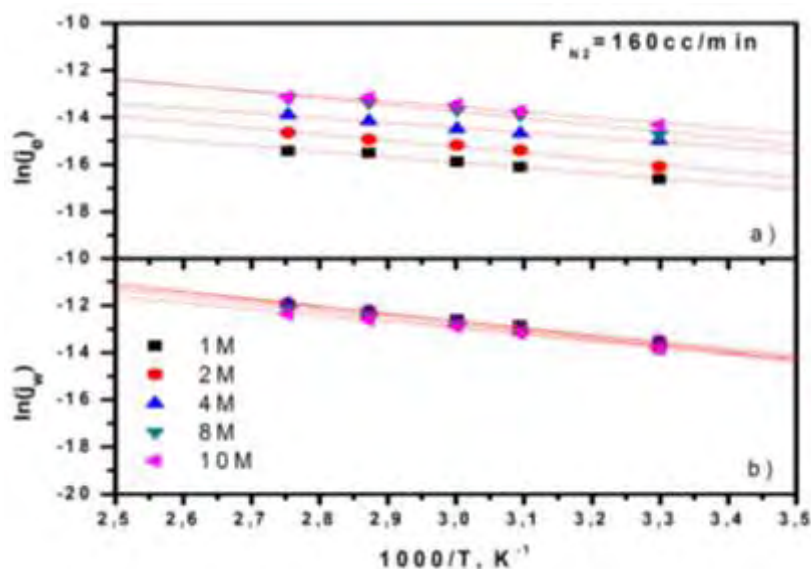
**Σχήμα 8.1:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N112, για διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας.  $F_{\text{N}_2}=160 \text{ cc/min}$ .



**Σχήμα 8.2:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N112, για διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας.  $F_{\text{N}_2}=160 \text{ cc/min}$ .

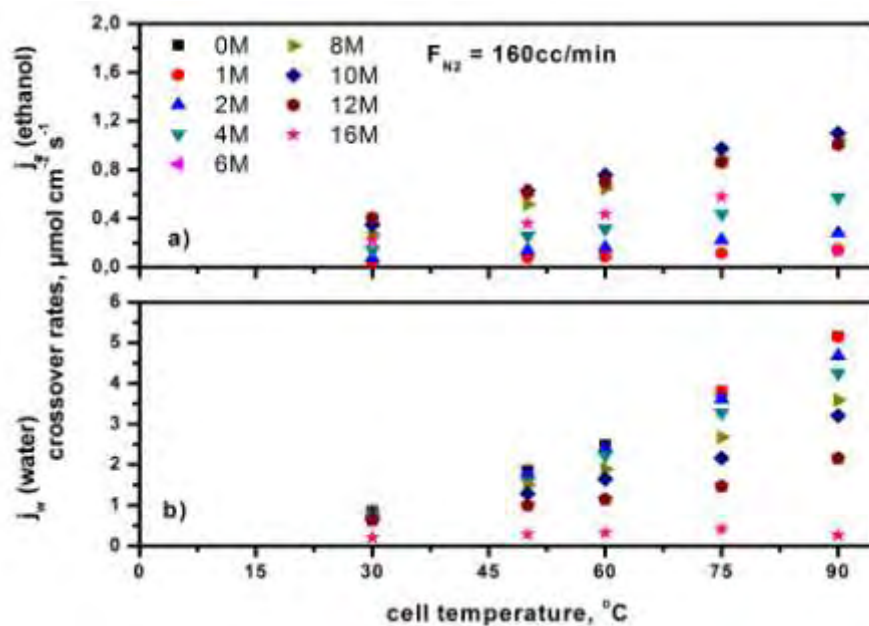
Καταγράφοντας το φυσικό λογάριθμο των τιμών των ρυθμών ως συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας προκύπτουν τα διαγράμματα Arrhenius (Σχήμα 8.3). Οι ευθείες γραμμές που διέρχονται από τα σημεία βεβαιώνουν ότι πράγματι, ο ρυθμός με τον οποίο τα δύο συστατικά κινούνται μέσα από την πολυμερική

μεμβράνη ακολουθεί συμπεριφορά Arrhenius. Από την κλίση των ευθειών αυτών, υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης των ρυθμών. Για την περίπτωση του νερού, η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται ότι κυμαίνεται για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης αιθανόλης, από -22,4 έως -27,35 kJ/mol, ενώ για την περίπτωση της αιθανόλης, οι αντίστοιχες τιμές κυμαίνονται λιγότερο, από -18,9 έως -21,58 kJ/mol.

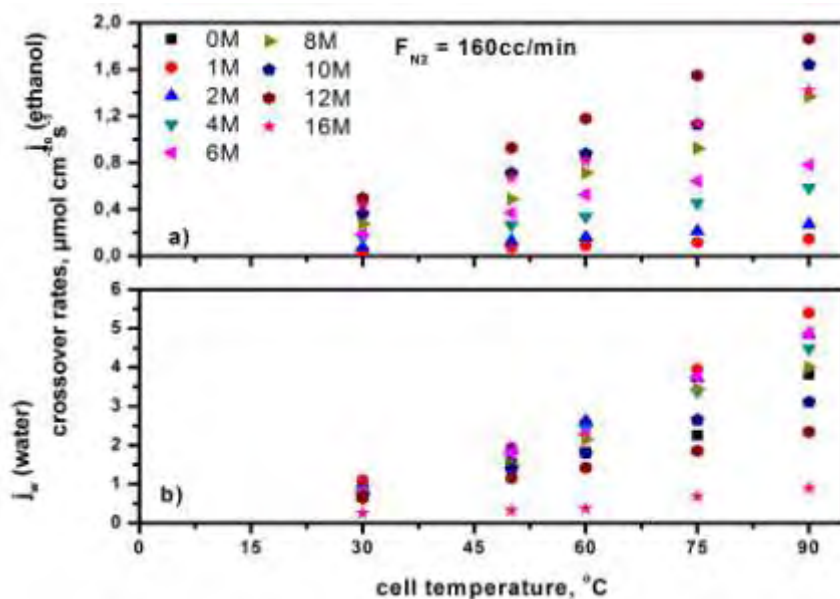


**Σχήμα 8.3:** Διαγράμματα Arrhenius για τη μεταφορά a) της αιθανόλης και b) του νερού μέσα από μεμβράνη N112.  $F_{N_2}=160\text{cc/min}$ .

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στην περίπτωση των άλλων δύο μεμβρανών (Σχήματα 8.4 και 8.5), όπου και πάλι, ακολουθείται συμπεριφορά Arrhenius. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης του νερού και της αιθανόλης και για τις τρεις μεμβράνες δίνονται στους Πίνακες 8.2 και 8.3 αντίστοιχα. Η εξάρτηση αυτή από την θερμοκρασία πιθανόν να οφείλεται σε μηχανισμούς ρόφησης και εκρόφησης των συστατικών προς και από τη μεμβράνη. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αυξάνεται η τάση ατμών των δύο συστατικών, με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολο να εκροφηθούν στην πλευρά της καθόδου με τη βοήθεια της ροής του  $N_2$  [17].



**Σχήμα 8.4:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς α) της αιθανόλης και β) του νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N115, για διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας.  $F_{N_2}=160$  cc/min.



**Σχήμα 8.5:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς α) της αιθανόλης και β) του νερού του νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N117, για διαφορετικές συγκεντρώσεις αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας.  $F_{N_2}=160$  cc/min.

Μελετώντας τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για την κίνηση των δύο συστατικών, προκύπτουν δύο παρατηρήσεις. Η πρώτη σχετίζεται με την υψηλή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης του νερού, η οποία κυμαίνεται για όλες περίπου τις συνθήκες κοντά στα 25kJ/mol. Η τιμή αυτή, υψηλότερη από την αντίστοιχη της αιθανόλης, δεν συμφωνεί με προηγούμενα αποτελέσματα (Κεφάλαιο 7) ή με άλλες

αναφορές στη βιβλιογραφία [16,18-19] υποδηλώνει ότι το νερό κινείται δυσκολότερα από ότι η αιθανόλη μέσα από το πολυμερές. Φαίνεται επίσης, πως καθώς η συγκέντρωση της αιθανόλης αποκτά υψηλές τιμές, η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για το νερό παρουσιάζει κάποιο ελάχιστο. Συγκεκριμένα, για συγκέντρωση αιθανόλης στο διάλυμα μεγαλύτερη από 8M, η ενέργεια ενεργοποίησης του νερού περιορίζεται σε τιμές κοντά στα 20 kJ/mol, παρόμοια με εκείνη της αιθανόλης στις ίδιες συνθήκες.

**Πίνακας 8.3:** Ενέργειες ενεργοποίησης για το νερό στις τρεις πολυμερικές μεμβράνες, σε τρεις διαφορετικές ροές N<sub>2</sub> στην κάθοδο και για όλο το εύρος συγκεντρώσεων αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας.

<i>Eactiv</i> H <sub>2</sub> O	80cc/min			160cc/min			320cc/min		
(kJ/mol)									
<i>C</i> <sub>EtOH</sub>	N112	N115	N117	N112	N115	N117	N112	N115	N117
0M	n/a	-30,5335	-27,6753	n/a	-27,224	-22,1477	n/a	-24,1089	-20,8456
1M	-25,2773	-32,9712	-30,2652	-27,3556	-27,5676	-24,5473	-22,7048	-22,002	-23,6966
2M	-23,9564	-31,72	-30,0046	-24,6547	-27,2294	-26,1722	-24,6435	-20,3324	-23,5892
4M	-26,6459	-30,7626	-29,8628	-25,496	-26,5611	-25,5167	-22,8088	-16,2422	-23,3488
6M	n/a	n/a	-30,8977	n/a	n/a	-27,5216	n/a	n/a	-24,0832
8M	-23,1	-29,0819	-29,8268	-25,3318	-24,3333	-27,0314	-22,3592	-16,408	-26,2035
10M	-20,7354	-27,4566	-27,6917	-22,4107	-23,3745	-23,7396	-20,8515	-25,3655	-21,9072
12M	n/a	-22,2873	-23,4184	n/a	-18,2391	-19,7555	n/a	-26,0215	-16,9589
16M	n/a	-29,8916	-20,4593	n/a	-24,4622	-20,4703	n/a	-24,9522	-19,2147

**Πίνακας 8.4:** Ενέργειες ενεργοποίησης για την αιθανόλη στις τρεις πολυμερικές μεμβράνες, σε τρεις διαφορετικές ροές N<sub>2</sub> στην κάθοδο και για όλο το εύρος συγκεντρώσεων αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα τροφοδοσίας.

<i>Eactiv</i> EtOH	80cc/min			160cc/min			320cc/min		
(kJ/mol)									
<i>C</i> <sub>EtOH</sub>	N112	N115	N117	N112	N115	N117	N112	N115	N117
1M	-10,1653	-18,154	-18,4596	-18,9912	-20,825	-18,0131	-19,5974	-20,5264	-19,5974
2M	-21,84	-18,543	-19,0589	-21,5805	-17,7259	-19,5825	-20,5132	-19,4358	-20,5132
4M	-18,7501	-20,9904	-20,7082	-16,9989	-13,7861	-20,0163	-27,026	-15,4554	-27,026
6M	n/a	n/a	-21,0321	n/a	n/a	-21,8902	-21,0437	n/a	-21,0437
8M	-16,4938	-21,4677	-24,5535	-23,2637	-20,3087	-25,9453	-18,8607	-12,8465	-18,8607
10M	-11,5529	-18,3969	-22,92	-18,8798	-18,9352	-22,1889	-17,2871	-18,1274	-17,2871
12M	n/a	-15,7632	-21,7432	n/a	-19,7644	-20,2653	-20,0295	-19,1578	-20,0295
16M	n/a	-16,1465	-16,1107	n/a	-21,3678	-18,92	-18,7649	-18,3123	-18,7649

Αξίζει να σημειωθεί ότι η σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης του νερού και της αιθανόλης, στο μεγαλύτερο εύρος των εξεταζόμενων συνθηκών, συνιστά πως τα δύο συστατικά κινούνται μέσα από το πολυμερές με ένα ελαφρώς διαφοροποιημένο μηχανισμό.

### **Επίδραση της συγκέντρωσης**

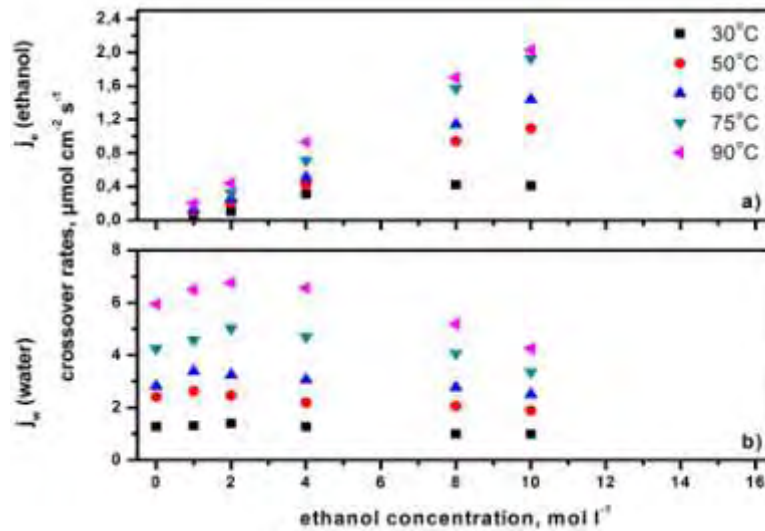
Στα Σχήματα 8.6, 8.7 και 8.8 παρουσιάζονται οι ρυθμοί μεταφοράς της αιθανόλης και του νερού μέσα από τις τρεις πολυμερικές μεμβράνες που εξετάστηκαν, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος αιθανόλης.

Για την περίπτωση του ρυθμού μεταφοράς της αιθανόλης, παρατηρείται πως μέσα από τη λεπτότερη μεμβράνη, N112, για χαμηλές θερμοκρασίες, 30 και 50°C, αυξάνεται σχεδόν γραμμικά, καθώς μεγαλώνει η συγκέντρωσή της στο διάλυμα, μέχρι μια ορισμένη τιμή όπου ο ρυθμός αύξησης της ταχύτητας με την οποία η αιθανόλη διαπερνά τη μεμβράνη αρχίζει να φθίνει. Αντίθετα, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ο ρυθμός μεταφοράς συνεχίζει να αυξάνεται γραμμικά, τουλάχιστον έως την περίπτωση όπου  $C_{\text{EtOH}} = 10\text{M}$ .

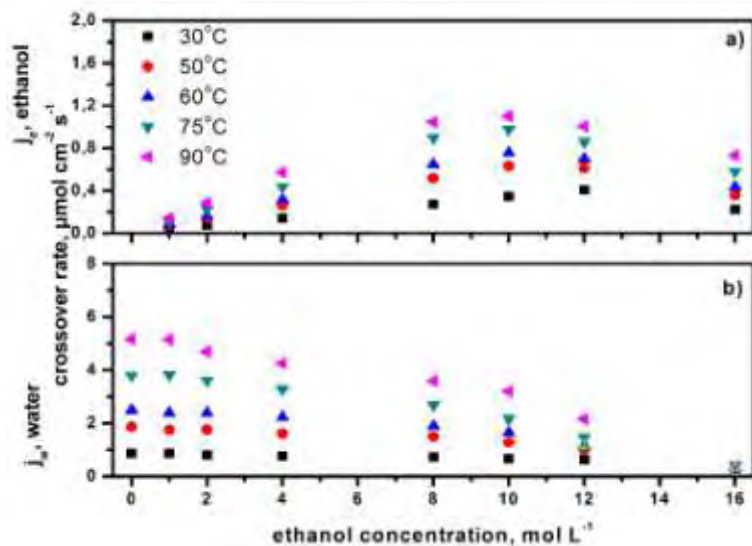
Παρουσία αιθανόλης, τα μόρια του νερού στο διάλυμα πολώνονται, όπως και τα αντίστοιχα της αιθανόλης, με αποτέλεσμα να σχηματίζουν σύμπλοκα μόρια μεταξύ τους. Ταυτόχρονα, η παρουσία της αιθανόλης, προκαλεί διόγκωση της μεμβράνης, σε βαθμό σημαντικά ισχυρότερο από την περίπτωση του νερού. Έτσι, τροποποιείται η δομή του πολυμερούς προς σχηματισμό μεγαλύτερων σε μέγεθος πόρων, σε σχέση με την περίπτωση που η μεμβράνη έχει ροφήσει μόνο καθαρό νερό. Οι δύο παραπάνω εξηγήσεις δικαιολογούν σε πολύ μεγάλο βαθμό την παρατήρηση ότι η τιμή του ρυθμού μεταφοράς του νερού σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης είναι μεγαλύτεροι από ότι στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση της αιθανόλης είναι μηδενική. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ο ρυθμός μεταφοράς του νερού μεγιστοποιείται για  $C_{\text{EtOH}} = 1-2\text{M}$ , τιμή που συμφωνεί με προηγούμενη μελέτη [13].

Εξάλλου, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι σε δυαδικά διαλύματα αλκοόλης-νερού, αναπτύσσονται διακριτές περιοχές μικροσκοπικού μεγέθους στις οποίες τα μόρια του νερού και της αλκοόλης συγκεντρώνονται χωριστά, έτσι ώστε ένα σύμπλεγμα μορίων ενός συστατικού να εσωκλείει μια ομάδα μορίων του άλλου. Έτσι, ειδικά στην περίπτωση υψηλών συγκεντρώσεων αλκοόλης, τα μόρια του νερού

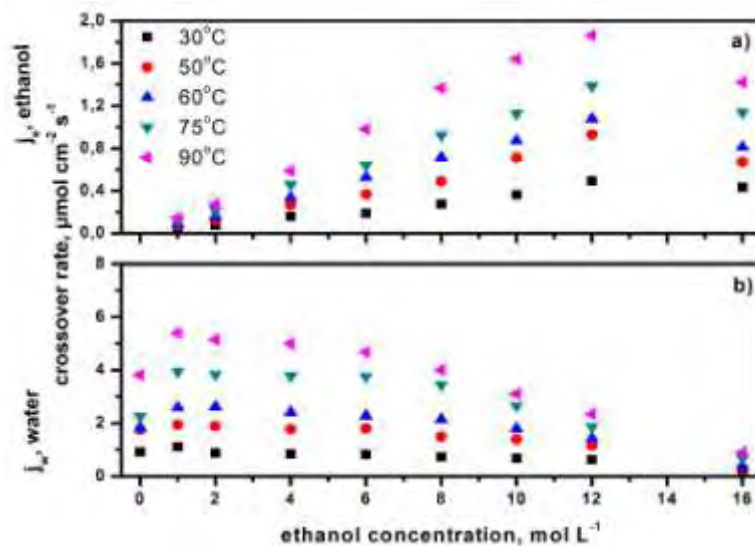
υπάρχουν σε συμπλέγματα μέσα στη δομή της αλκοόλης [20]. Βάσει αυτής της παρατήρησης, θεωρώντας ότι η αλκοόλη και τον νερό σχηματίζουν ένα δυαδικό μίγμα μέσα στην πολυμερική μεμβράνη, δικαιολογείται το γεγονός ότι καθώς αυξάνει η συγκέντρωση της αιθανόλης περιορίζεται ο ρυθμός μεταφοράς του νερού μέσα από τη μεμβράνη (Σχήμα 8.6).



**Σχήμα 8.6:** Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα στο ρυθμό μεταφοράς α) της αιθανόλης και β) του νερού, μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N112, για διαφορετικές θερμοκρασίες.  $F_{N_2}=160 \text{ cc/min}$ .



**Σχήμα 8.7:** Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα στο ρυθμό μεταφοράς α) της αιθανόλης και β) του νερού, μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N115, για διαφορετικές θερμοκρασίες.  $F_{N_2}=160 \text{ cc/min}$ .



**Σχήμα 8.8:** Επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο υδατικό διάλυμα στο ρυθμό μεταφοράς α) της αιθανόλης και β) του νερού, μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N117, για διαφορετικές θερμοκρασίες.  $F_{N_2}=160$  cc/min.

Όπως στην περίπτωση της N112, έτσι και με τη μεμβράνη N115, παρατηρείται όμοια συμπεριφορά, με τη διαφορά ότι οι μέγιστες τιμές των ρυθμών μετατοπίζονται προς μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης της αιθανόλης. Έτσι, ο ρυθμός της αιθανόλης εμφανίζει μέγιστο για  $C_{EtOH} = 10M$ , ενώ ο αντίστοιχος του νερού για  $C_{EtOH}=2M$ . Το γεγονός αυτό πιθανώς εξηγείται από το διαφορετικό πάχος της μεμβράνης, καθώς αυτό συνεπάγεται το διαφορετικό συνολικό όγκο διαλύματος που ροφάται από το πολυμερές. Αυτό οδηγεί σε μεταβολή της δομής του με ελαφρώς διαφορετικό τρόπο. Μεγαλύτερος όγκος προσροφημένου διαλύματος συνεπάγεται περισσότερη ποσότητα ροφημένης αιθανόλης, άρα και μεγαλύτερη διόγκωση των πόρων του πολυμερούς, με συνέπεια την ικανότητα μεγαλύτερης ποσότητας νερού να διαπεράσει τη μεμβράνη, ανά μονάδα χρόνου.

Αυτή η υπόθεση, ωστόσο, δεν στηρίζεται πλήρως από τα αντίστοιχα αποτελέσματα στην περίπτωση της μεμβράνης N117. Οι μέγιστες τιμές των ρυθμών μεταφοράς, αφενός αυξάνονται, στηρίζοντας τη λογική υπόθεση ότι μεγαλύτερο πάχος μεμβράνης θα συνοδεύεται από μεγαλύτερες ροφημένες ποσότητες διαλύματος, συνεπώς μεγαλύτερους ρυθμούς μεταφοράς. Ωστόσο, οι μέγιστες τιμές εμφανίζονται για τις ίδιες τιμές  $C_{EtOH}$ . Η ακριβής επίδραση του πάχους της μεμβράνης δεν φαίνεται να εξηγείται πλήρως από την απλοποιημένη αυτή υπόθεση.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει όμως η παρατήρηση ότι η συνεχής πτώση του ρυθμού του νερού, ακολουθεί όμοια συμπεριφορά όπως όταν βρίσκεται σε υδατικό διάλυμα μεθανόλης, ενώ και ο ρυθμός μεταφοράς της αιθανόλης παρουσιάζει όμοια συμπεριφορά με αυτή της μεθανόλης [21]. Γνωρίζοντας ότι η μεθανόλη και η αιθανόλη προκαλούν διόγκωση στη μεμβράνη ίδιας τάξης μεγέθους, μπορεί εύκολα να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η κύρια αιτία που μεταβάλλει τους ρυθμούς μεταφοράς, σχετίζεται με τον τρόπο που μεταβάλλεται η δομή της μεμβράνης εξαιτίας της παρουσίας μορίων αλκοόλης.

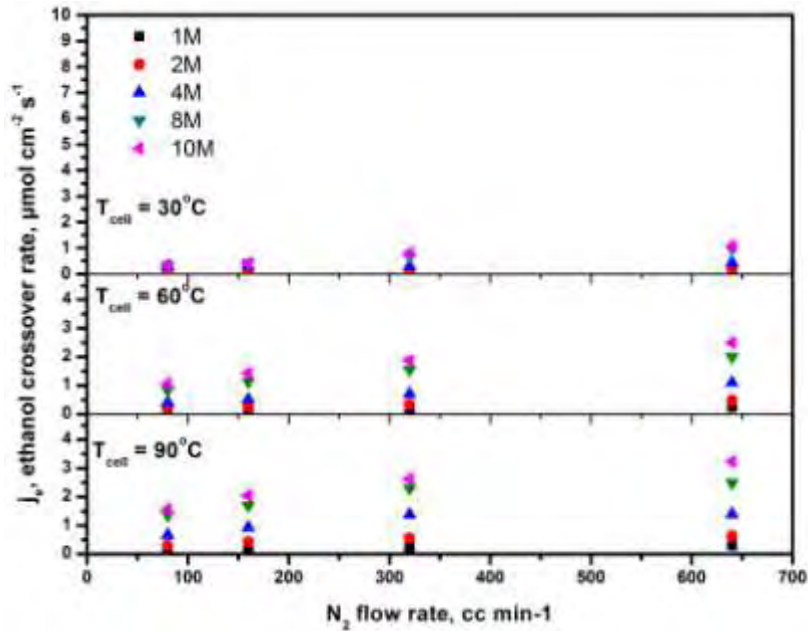
### **Επίδραση της ροής N<sub>2</sub> στην κάθοδο**

Στα σχήματα που ακολουθούν (Σχήματα 8.9 – 8.14), παρουσιάζεται η επίδραση της τροφοδοσίας διαφορετικών ογκομετρικών παροχών αερίου N<sub>2</sub> στην κάθοδο, πάνω στους ρυθμούς μεταφοράς μέσα από τις τρεις διαφορετικές πολυμερικές μεμβράνες. Εκτός από τον πρακτικό ρόλο της παρουσίας του N<sub>2</sub>, δηλαδή την οδήγηση των συστατικών που διαπερνούν τη μεμβράνη προς το σύστημα ανάλυσης, η μελέτη των διαφορετικών ροών δίνει στοιχεία για το πώς η τροφοδοσία διαφορετικών στοιχειομετρικών τιμών παροχής O<sub>2</sub>, σε πραγματική λειτουργία της κυψελίδας, επηρεάζει την κίνηση των δυό συστατικών στο σύστημα και κυρίως του νερού. Καλύτερη κατανόηση αυτής επίδρασης μπορεί να επιτρέψει την βελτίωση της διαχείρισης του νερού στο σύστημα της κυψελίδας και επομένως, τη βελτίωση της απόδοσης του συστήματος.

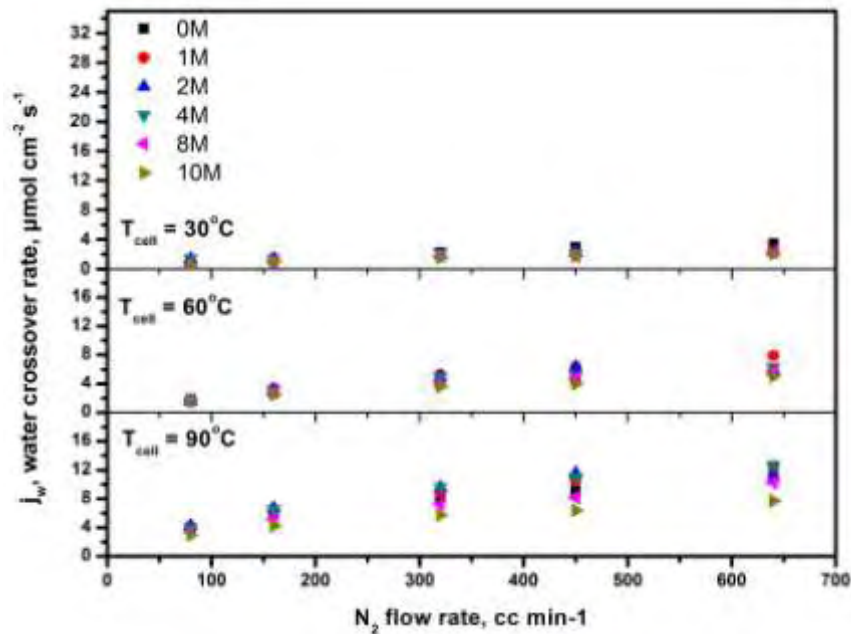
Όπως προκύπτει από την παρατήρηση των σχημάτων, η επίδραση της ογκομετρικής παροχής του αζώτου φαίνεται πως ακολουθεί γραμμική συμπεριφορά και είναι πιο έντονη κυρίως σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στα Σχήματα 8.9, 8.11 και 8.13, στους 90°C, ο ρυθμός μεταφοράς της αιθανόλης σχεδόν διπλασιάζεται για συγκέντρωση αιθανόλης C<sub>EtOH</sub> = 10M, όταν η ροή του N<sub>2</sub> μεταβάλλεται από 80cc/min σε 640cc/min. Αντίστοιχα, ο ρυθμός μεταφοράς του νερού αυξάνεται με παρόμοιο τρόπο. Στην περίπτωση της μεμβράνης N112, όμως, και για ροές μεγαλύτερες από 320cc/min, φαίνεται πως φθίνει σε μικρό βαθμό, ο ρυθμός με τον οποίο αυξάνεται η μεταφορά του νερού. Η παρατήρηση αυτή είναι πιο έντονη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που δικαιολογείται από το χαμηλότερο σημείο βρασμού της αιθανόλης σε σχέση με το νερό. Καθώς η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας



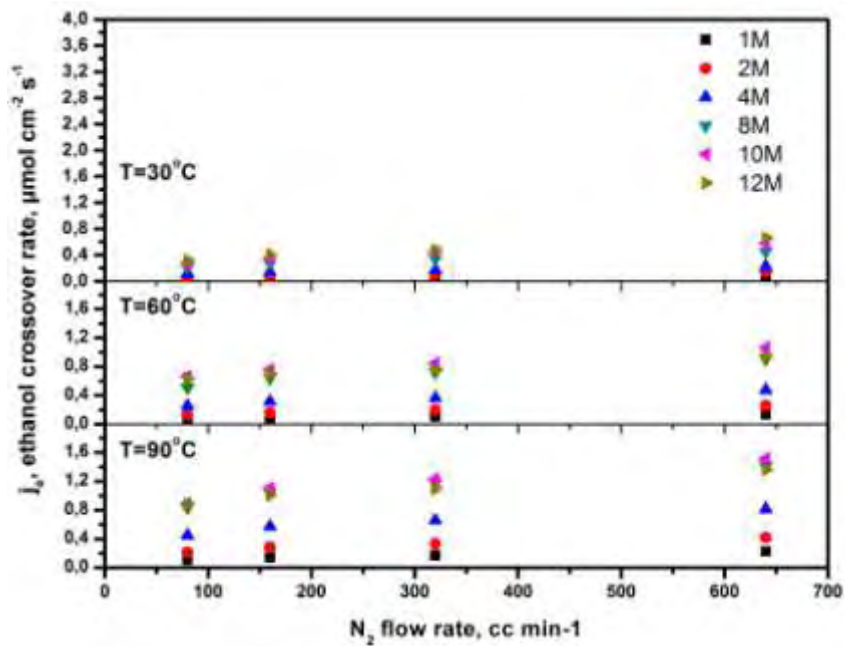
ξεπερνά τους 72°C, σημείο βρασμού της αιθανόλης, φυσαλίδες ατμών της αρχίζουν να δημιουργούνται μέσα στο διάλυμα τροφοδοσίας και κινούνται με μεγαλύτερη ταχύτητα μέσα από το πολυμερές σε σχέση με το νερό.



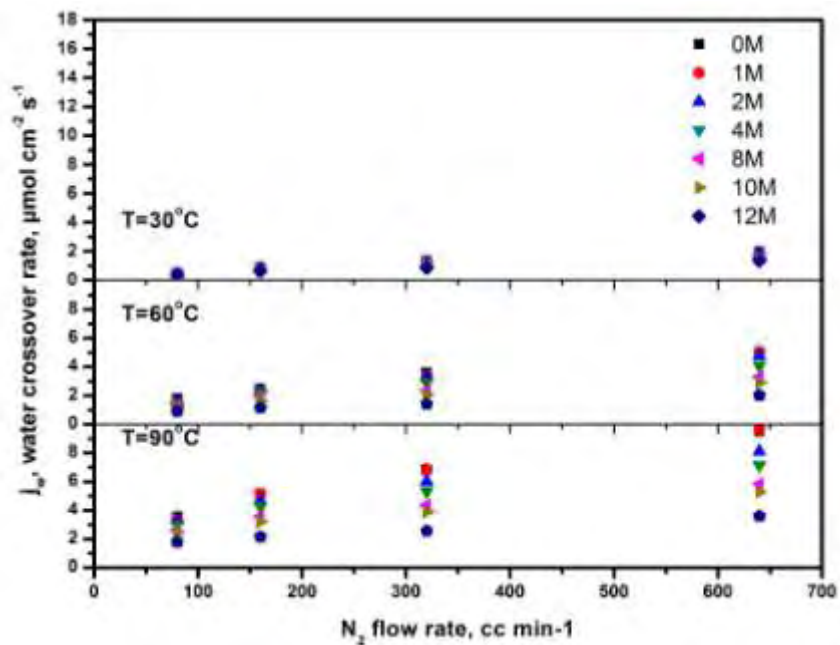
**Σχήμα 8.9:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N112, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις.



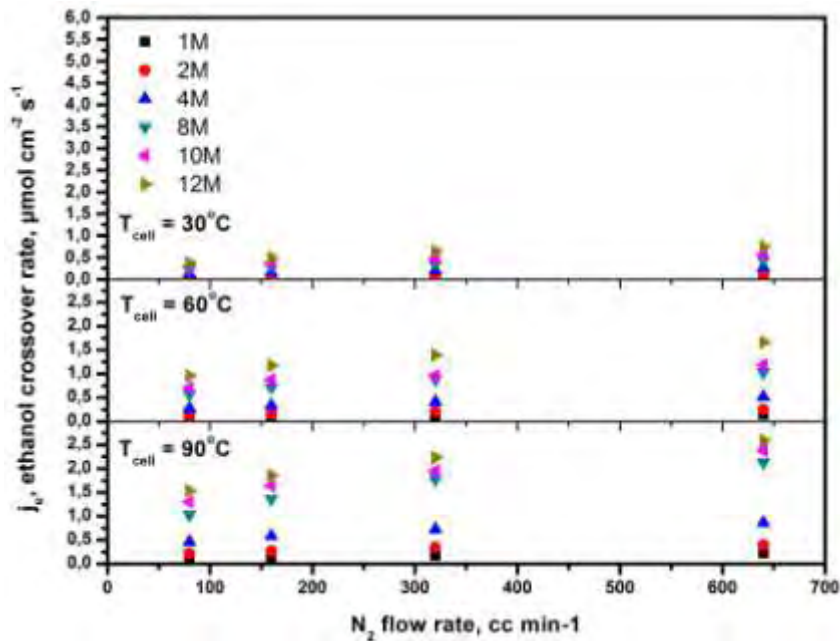
**Σχήμα 8.10:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς του νερού, μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N112, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις.



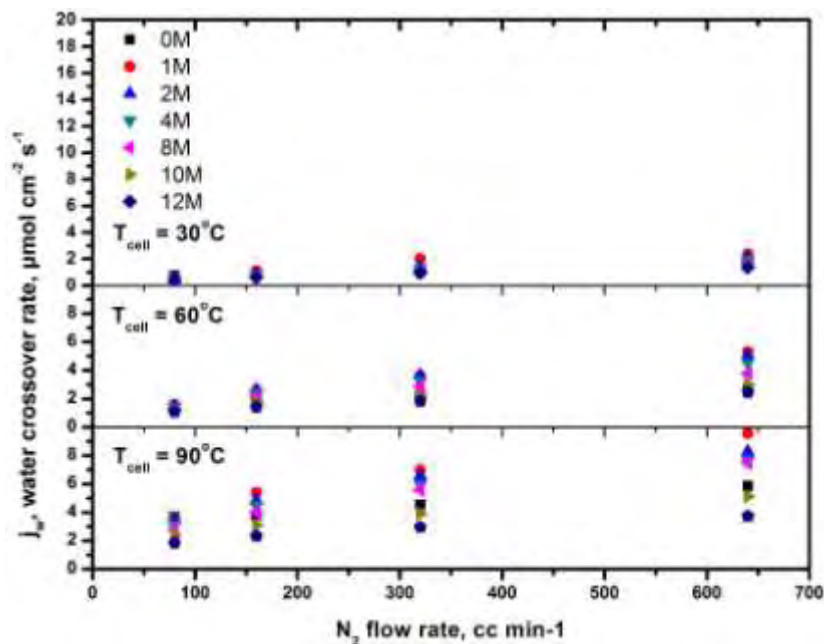
**Σχήμα 8.11:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N115, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις.



**Σχήμα 8.12:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N115, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις.



**Σχήμα 8.13:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N117, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις.

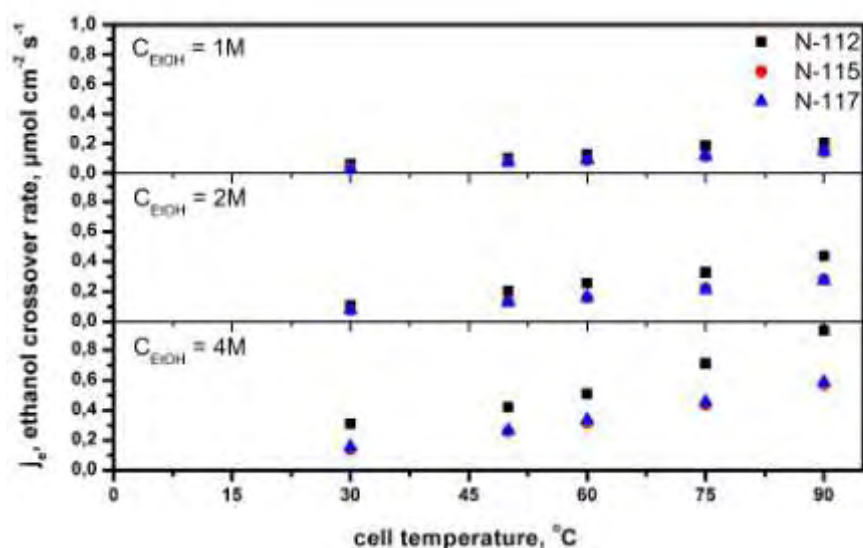


**Σχήμα 8.14:** Επίδραση της ροής αζώτου στην κάθοδο πάνω στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από ηλεκτρολυτική μεμβράνη N117, για διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις.

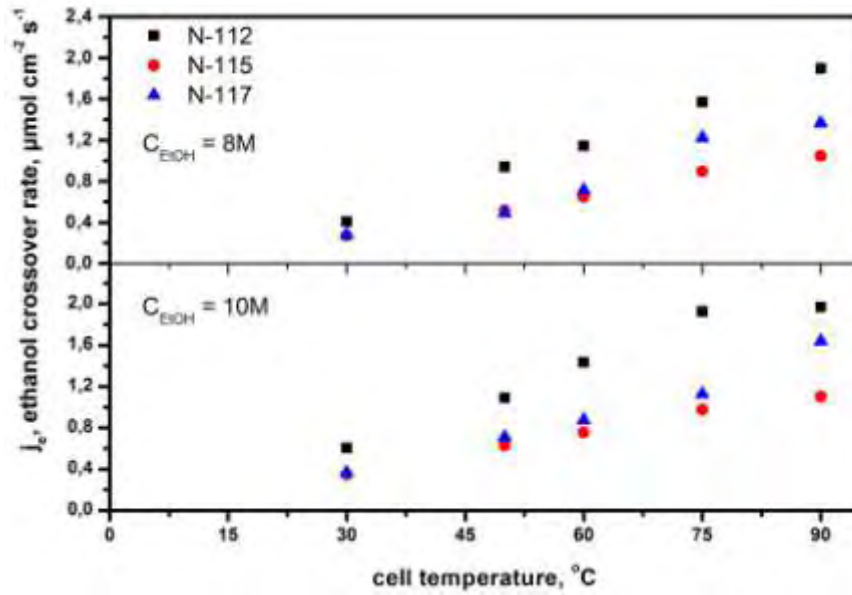
### Σύγκριση μεταξύ των τριών μεμβρανών

Συγκρίνοντας άμεσα τη συμπεριφορά των ρυθμών μεταφοράς των δύο συστατικών μέσα από τις τρεις μεμβράνες κάτω από την επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης της αιθανόλης, προκύπτουν καλύτερα συμπεράσματα για το πώς το πάχος της μεμβράνης επηρεάζει την κίνηση της αιθανόλης και του νερού.

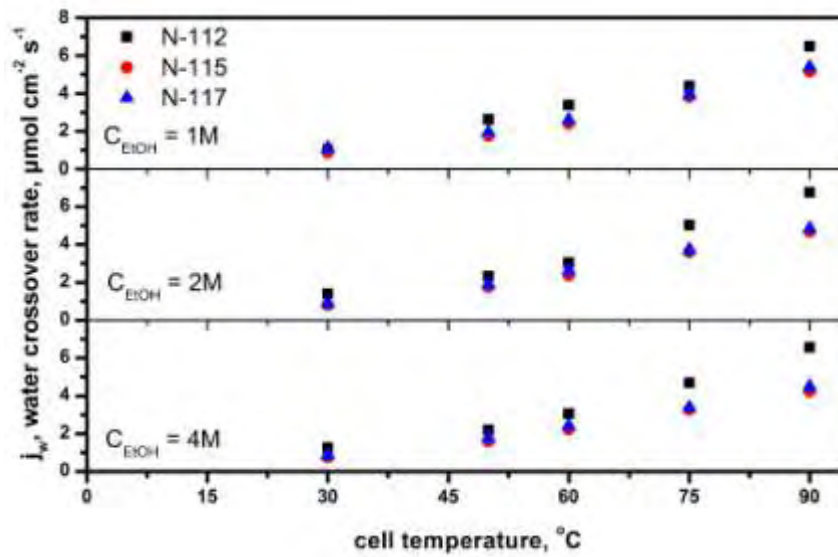
Στα Σχήματα 8.15 και 8.16 φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, η μεμβράνη με το μικρότερο πάχος επιτρέπει μεγαλύτερες ποσότητες αιθανόλης να διέρχονται μέσα από αυτήν, ενώ μεταξύ των άλλων δύο μεμβρανών, δεν υπάρχει σαφής διαφορά (Σχήμα 8.15). Καθώς όμως η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται, ο ρυθμός με τον οποίο κινείται εμφανίζει μια ενδιαφέρουσα και μη αναμενόμενη συμπεριφορά (Σχήμα 8.16). Έτσι, παρότι μέσα από την N112 ο ρυθμός της αιθανόλης είναι πάλι ο μεγαλύτερος, στην N117 καταγράφεται η δεύτερη μεγαλύτερη τιμή του ρυθμού, παρά το γεγονός ότι η μεμβράνη αυτή έχει το μεγαλύτερο πάχος. Προκύπτει επομένως, ότι ο ρυθμός μεταφοράς της αιθανόλης δεν είναι γραμμική συνάρτηση της διάστασης της μεμβράνης στην εγκάρσια διεύθυνση. Γνωρίζοντας ότι παρουσία αιθανόλης προκαλείται διόγκωση των πόρων της μεμβράνης, η προαναφερθείσα συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι μεταξύ των τριών μεμβρανών διαφέρει ο βαθμός διόγκωσης των πόρων, έτσι ώστε στην N117 οι πόροι να αποκτούν μεγαλύτερο μέγεθος σε σχέση με την N115 και για αυτό να επιτρέπουν μεγαλύτερες ποσότητες αιθανόλης να διέρχονται από μέσα της. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τον ρυθμό μεταφοράς του νερού (Σχήματα 8.17-8.18), όπου και πάλι οι μεγαλύτερες τιμές ρυθμών μεταφορά εμφανίζονται σύμφωνα με τη σειρά  $N112 > N117 > N115$ .



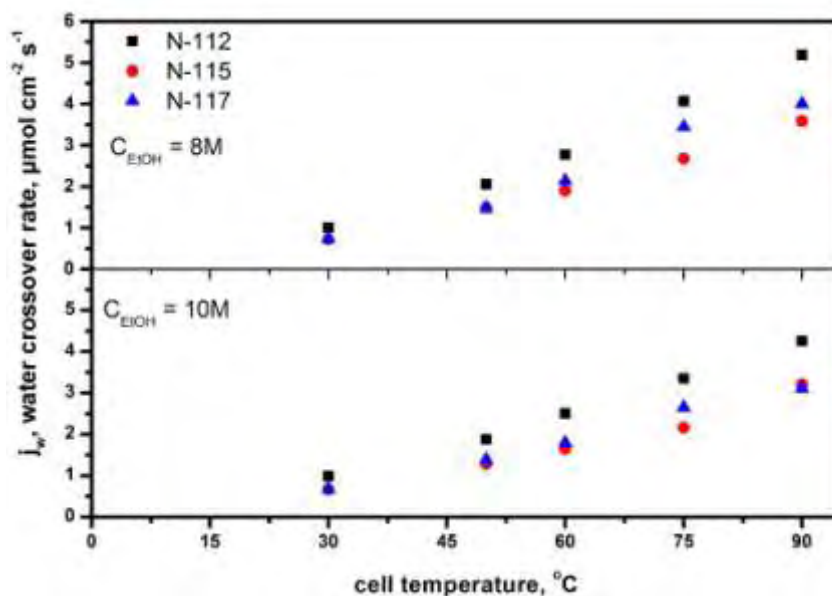
**Σχήμα 8.15:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.  $F_{N_2}=160\text{cc/min}$ .



**Σχήμα 8.16:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.  $F_{\text{N}_2}=160\text{cc/min}$ .



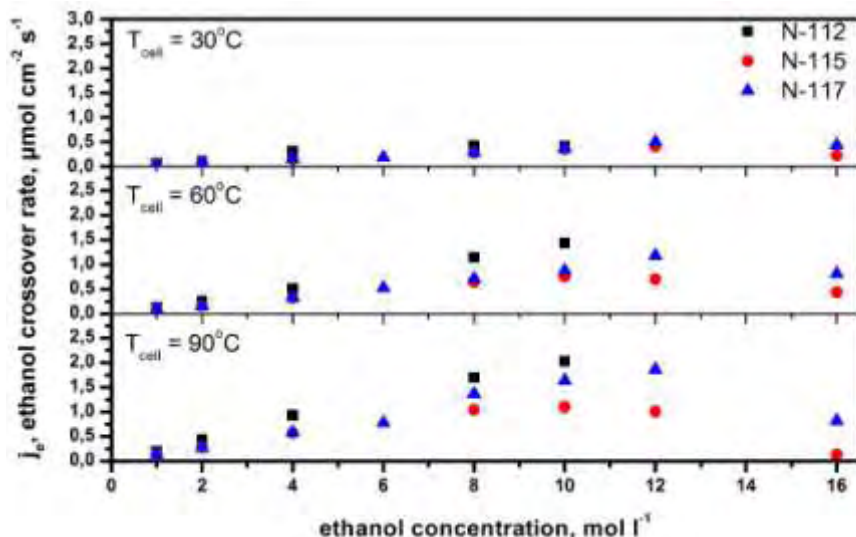
**Σχήμα 8.17:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.  $F_{\text{N}_2}=160\text{cc/min}$ .



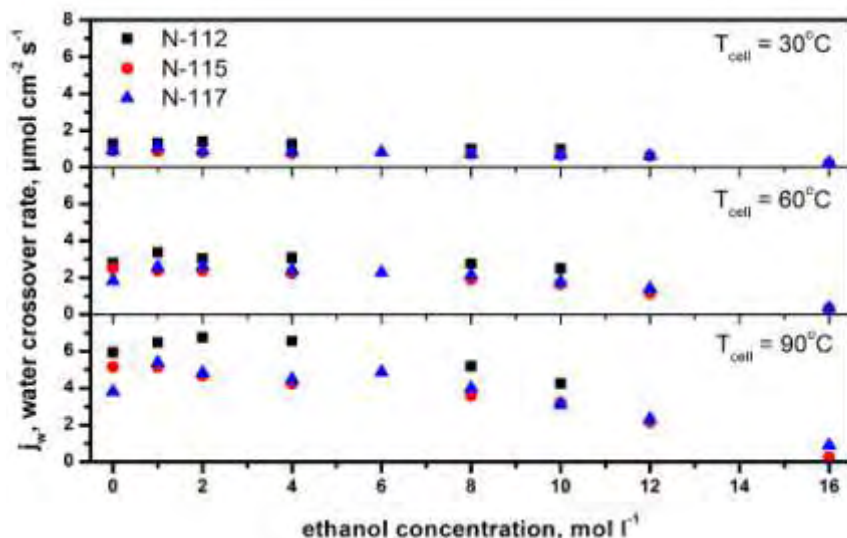
**Σχήμα 8.18:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης.  $F_{N_2}=160\text{cc/min}$ .

#### Επίδραση της συγκέντρωσης

Ο ενδεχομένως διαφορετικός τρόπος με τον οποίο υπόκεινται μεταβολές στη δομή τους οι τρεις μεμβράνες εμφανίζεται και στο Σχήμα 8.19, όπου παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο ρυθμό μεταφοράς της μέσα από τις τρεις μεμβράνες. Σε χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας, δεν υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση ως προς την τιμή που λαμβάνει ο ρυθμός μεταφοράς. Σε μεγαλύτερες όμως θερμοκρασίες, εμφανίζεται μια μέγιστη τιμή του ρυθμού, η οποία είναι διαφορετική μεταξύ των τριών μεμβρανών. Έτσι, ο ρυθμός συναρτήσει της συγκέντρωσης γίνεται μέγιστος για  $C_{EtOH} = 10\text{M}$  όταν ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται είναι N115 και  $C_{EtOH}=12\text{M}$ , όταν ο ηλεκτρολύτης είναι N117. Η διαφορά αυτή, υποδηλώνει ότι η N117 εμφανίζει το μέγιστο βαθμό διόγκωσής της σε πιο πυκνά διαλύματα αιθανόλης, συγκριτικά με την N115, διευκολύντας σε αυτές τις συνθήκες τη διέλευση μεγαλύτερης ποσότητας αιθανόλης μέσα από τη δομή της. Με τον ίδιο τρόπο, εξηγείται και ο πολύ ελαφρά χαμηλότερος ρυθμός μεταφοράς του νερού μέσα από την N115 σε σχέση με την N117 (Σχήμα 8.20).



**Σχήμα 8.19:** Επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό μεταφοράς της αιθανόλης μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.  $F_{N_2}=160\text{cc/min}$ .



**Σχήμα 8.20:** Επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό μεταφοράς του νερού μέσα από τις τρεις διαφορετικές μεμβράνες, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.  $F_{N_2}=160\text{cc/min}$ .

### Συμπεράσματα

Στη μελέτη αυτή παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα μετρήσεων ρυθμών μεταφοράς αιθανόλης και νερού μέσα από διατάξεις μεμβράνης-ηλεκτροδίων με ηλεκτρολύτη μεμβράνες Nafion διαφορετικού πάχους (N112, N115 και N117). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε προσομοιωμένες συνθήκες λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου, σε ανοικτό κύκλωμα, ώστε στο ρυθμό μεταφοράς των δύο συστατικών να μην συμμετέχουν τα φαινόμενα της ηλεκτροώσμωσης και της αντίστροφης διάχυσης και να παρατηρηθεί μόνο το φαινόμενο κίνησης από την άνοδο προς την κάθοδο. Μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων όπως η

θερμοκρασία και η συγκέντρωση του μίγματος αιθανόλης – νερού, αλλά και η επίδραση του πάχους της μεμβράνης. Βρέθηκε ότι η εξάρτηση των ρυθμών μεταφοράς από τη θερμοκρασία ακολουθεί τη συμπεριφορά Arrhenius, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης, σε όλες τις περιπτώσεις, υποδηλώνει ότι το φαινόμενο πραγματοποιείται φυσικά και κυριαρχεί η διάχυση Fick. Όσον αφορά στην επίδραση της συγκέντρωσης, παρατηρείται ότι ο ρυθμός μεταφοράς του νερού εμφανίζει μέγιστο για χαμηλή συγκέντρωση αιθανόλης,  $C_{EtOH}=1M$ , ενώ στην περίπτωση της αιθανόλης, εμφανίζεται επίσης μέγιστο που μετατοπίζεται προς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αιθανόλης, καθώς αυξάνει το πάχος της μεμβράνης. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται από το γεγονός ότι οι μεμβράνες διογκώνονται παρουσία υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης με διαφορετικό τρόπο, ανάλογα με το πάχος τους, μεταβάλλοντας αντίστοιχα τη δομή τους και επιτρέποντας διαφορετικές ποσότητες αιθανόλης και νερού να διέρχονται μέσα από τη δομή τους. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από το ότι στις ίδιες συνθήκες, η μεμβράνη Nafion 117 παρουσιάζει μεγαλύτερους ρυθμούς μεταφοράς των δύο συστατικών από ότι στην περίπτωση της μεμβράνης Nafion 115, ενώ εάν η εξάρτηση των ρυθμών από το πάχος του πολυμερούς ήταν ευθέως γραμμική συνάρτηση θα αναμένε κανείς να συμβαίνει το αντίθετο. Επιβεβαιώνεται επομένως ότι μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την κίνηση των συστατικών μέσα από το πολυμερές αποτελεί η δομή του και ο τρόπος με τον οποίο αυτή μεταβάλλεται σε διαφορετικές συνθήκες. Ως συνέχεια της παρούσας εργασίας και των πειραματικών δεδομένων που συλλέχθηκαν αποτελεί ο στόχος της κατάστρωσης ενός εμπειρικού μοντέλου που θα περιγράφει την κίνηση της αιθανόλης και του νερού μέσα από μεμβράνες Nafion.

### **Βιβλιογραφία**

1. Supramaniam Srinivasan, Fuel Cells, From fundamentals to applications, Springer Science+Business Media, LLC, (2006).
2. W.J. Zhou, B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras, Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts, Performance



- comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts, *Journal of Power Sources* 126 (2004) p.16-22.
3. O. Savadogo, X. Yang, Electrooxidation of acetals for direct hydrocarbon fuel cell applications, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) p.787-792.
  4. C. Lamy, E.M. Belgsir, J.M. Leger, Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) p.799-809.
  5. J.T. Muller, P.M. Urban, F. Ho<sup>o</sup>lderih, K.M. Colbow, J. Zhang, D.P. Wilkinson, Electro-oxidation of Dimethyl Ether in a Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cell, *Journal of Electrochemical Society* 147 (2000) p.4058.
  6. S.R. Narayanan, E. Vamos, S. Surampudi, H. Frank, G. Halpert, G.K.S. Prakash, M.C. Smart, R. Knieler, G.A. Olah, J. Kosek, C. Cropley, Direct Electro-oxidation of Dimethoxymethane, Trimethoxymethane, and Trioxane and Their Application in Fuel Cells, *Journal of Electrochemical Society* 144 (1997) p.4195.
  7. E. Peled, V. Livshits, T. Duvdevani, High-power direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC) based on nanoporous proton-conducting membrane (NP-PCM), *Journal of Power Sources* 106 (2002) p.245-248.
  8. S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) p.65-72.
  9. S. Song, W. Zhou, J. Tian, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras, Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC, *Journal of Power Sources* 145 (2005) p.266-271.
  10. S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras, The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance, *Journal of Power Sources* 140 (2005) p.103-110.
  11. G. Andreadis, S. Song and P. Tsiakaras, Direct ethanol next term fuel cell anode simulation model, *Journal of Power Sources* 157 (2006) p.657-665.
  12. G.M. Andreadis, A.K.M. Podias, P.E. Tsiakaras, The effect of the parasitic current on the Direct Ethanol PEM Fuel Cell Operation, *Journal of Power Sources* 181 (2008) p.214-227.

13. S. Kontou, V. Stergiopoulos, S. Song, P. Tsiakaras, Ethanol/water mixture permeation through a Nafion® based membrane electrode assembly, *Journal of Power Sources* 171 (2007) p.1-7.
14. V.M. Barragán, C. Ruiz-Bauzá, J.P.G. Villaluenga, and B. Seoane, Transport of methanol and water through Nafion membranes, *Journal of Power Sources* 130 (2004) p.22-29.
15. M.P. Godino, V.M. Barragán, J.P.G. Villaluenga, , C. Ruiz-Bauzá and B. Seoane, Water and methanol transport in Nafion membranes with different cationic forms: 1. Alkali monovalent cations, *Journal of Power Sources* 160 (2006) p.181-186.
16. M.P. Godino, V.M. Barragán, M.A. Izquierdo, J.P.G. Villaluenga, B. Seoane and C. Ruiz-Bauzá, Study of the activation energy for transport of water and methanol through a Nafion membrane, *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) p.20-25.
17. V. Freger, E. Korin, J. Wisniak., E. Korngol., K.D. Ise M.Kreuer, Diffusion of water and ethanol in ion exchange membranes: limits of the geometric approach, *Journal of Membrane Science* 160 (1999) p.213-224.
18. T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, F. Uribe, S. Gottesfield, Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications, *Solid State Ionics* 60 (1993) p.199-211.
19. A.J. Motupally, J.W. Becker, J. Weidner, Diffusion of water in Nafion-115 membranes, *Journal of Electrochemical Society* 147 (2000) p.199-.
20. A. Tuulmets, J. Järv, T. Tenno, S. Salmar, Significance of hydrophobic interactions in water–organic binary solvents, *Journal of Molecular Liquids* 148 (2009), p.94-98.
21. D. Gorri, M.G. De Angelis, M. Giacinti Baschetti and G.C. Sarti, Water and methanol permeation through short-side-chain perfluorosulphonic acid ionomeric membranes, *Journal of Membrane Science* 322 (2008) p.383-391.

# Ηλεκτροχημική μελέτη της υποβάθμισης των ιδιοτήτων υμένα υπερθωροσουλφονικού οξέος.

*Degradation of perfluorinated sulfonic acid films: An in-situ infrared spectro-electrochemical study, Polymer Degradation and Stability Volume 94 (10) 2009, p.1707-1713*

### Εισαγωγή

Οι κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής (polymer electrolyte membrane fuel cells – PEMFCs), συμπεριλαμβανομένων των κυψελίδων καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, θεωρούνται ως η καθαρή πηγή ισχύος του μέλλοντος εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που τις χαρακτηρίζουν, τα κυριότερα των οποίων είναι οι υψηλές αποδόσεις και οι σχεδόν μηδενικές εκπομπές ρύπων [1-3]. Ωστόσο η διάρκεια λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου στην παρούσα κατάσταση της τεχνολογίας, δεν είναι ικανή για την επιτυχή εμπορική χρήση τους.

Μια ικανοποιητική τιμή της διάρκειας ζωής των κυψελίδων για εφαρμογές σε οχήματα είναι της τάξης των 3000 ωρών λειτουργίας, ενώ για σταθερές εφαρμογές έως 40000 ώρες λειτουργίας [4]. Μεταξύ των παραμέτρων που επηρεάζουν τη διάρκεια ζωής των PEMFC, η σταθερότητα της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης είναι υψηλής σημασίας, καθώς ο ρόλος της ως αγωγός πρωτονίων και διαχωριστής των αερίων που τροφοδοτούνται στην άνοδο και την κάθοδο της κυψελίδας, είναι πρωταρχικός για τη σωστή λειτουργία της κυψελίδας [5]. Το πολυμερές υπερθωροσουλφονικού οξέως (PFSA) είναι ένας από τους πλέον συνηθισμένους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στα PEMFCs, λόγω της πολύ καλής χημικής και θερμικής του σταθερότητας. Παρόλα αυτά, έχει αναφερθεί ότι σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας μιας κυψελίδας PEMFC, η μεμβράνη PFSA υπόκειται κάποιας μορφή υποβάθμιση της δομής του [6-8]. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μείωση της ιοντικής της αγωγιμότητας και αύξηση της διαπερατότητας των αερίων μέσα από τον ηλεκτρολύτη, και συνεπώς στην μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Η κατανόηση του μηχανισμού υποβάθμισης του πολυμερούς είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της

σταθερότητας των πολυμερικών μεμβρανών και την ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτικών πολυμερικών υλικών.

Μια γενική πεποίθηση ως προς την αιτία της υποβάθμισης του πολυμερούς είναι ότι αυτή οφείλεται σε «επίθεση» ελεύθερων ριζών που παράγονται κατά τον σχηματισμό υπεροξειδίων του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [9]. Έχουν παρατηρηθεί μικρές ποσότητες H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [10] κατά την πραγματοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψελίδα καυσίμου. Οι ποσότητες αυτές πιστεύεται ότι παράγονται μέσω δύο διαφορετικών τρόπων [11]: αφενός, το οξυγόνο που διαπερνά προς την άνοδο αντιδρά με το υδρογόνο στη διεπιφάνεια μεμβράνης-ηλεκτροδίου, παράγοντας υπεροξείδιο υδρογόνου [12], αφετέρου, το υπεροξείδιο του υδρογόνου παράγεται ως ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο [13]. Υποβοηθούμενα από τα ιόντα των μετάλλων μετάβασης, τα οποία προέρχονται από τα συστατικά μέρη της κυψελίδας ως ρύποι (*contaminants*) [14], τα μόρια υπεροξειδίου του υδρογόνου αποσυντίθενται και παράγουν ελεύθερες ρίζες, όπως οι υδροξυλικές ( $\cdot\text{OH}$ ) ή οι υπεροξειδικές ( $\cdot\text{OOH}$ ) ρίζες. Οι διεργασίες αυτές προωθούνται μέσω της αντίδρασης Fenton [13] όπως φαίνεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:



όπου με M συμβολίζεται ένα μέταλλο μετάβασης. Αυτές οι ενεργές ρίζες είναι δυνατόν να ανιχνευθούν με τη μέθοδο ανίχνευσης τροχιακών ελεύθερων ριζών (*spin trapping*) [15-16] και επιτίθενται στις αδύναμες ομάδες της μεμβράνης. Η αποσύνθεση της μεμβράνης PFSA ακολουθεί ένα μηχανισμό κατά τον οποίο διαχωρίζεται στα συστατικά της μέρη (*unzipping mechanism*) [9]:



Οι ενεργές ομάδες στα άκρα της αλυσίδας, όπως είναι το καρβοξυλικό οξύ, σύμφωνα και με τους μηχανικούς της DuPont, έχει επιβεβαιωθεί ότι σχηματίζονται κατά τη διεργασία παρασκευής της μεμβράνης [8].

Η μελέτη του φαινομένου της υποβάθμισης της μεμβράνης είναι δυνατόν να μελετηθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους: με την κανονική λειτουργία μιας

κυψελίδας καυσίμου [6, 13-14] και με την πραγματοποίηση του τεστ Fenton [17-20]. Στην πρώτη περίπτωση, μια μεμβράνη PFSA τοποθετείται σε μια κυψελίδα καυσίμου και πραγματοποιείται η λειτουργία της κυψελίδας για μεγάλο χρονικό διάστημα. Έπειτα, η χρησιμοποιημένη μεμβράνη και τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (εκκρέόμενα αέρια και παραγόμενο νερό) αναλύονται. Η υποβάθμιση της μεμβράνης σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου και η επίδρασή της στην απόδοση της κυψελίδας θα μπορούσε να μελετηθεί με αυτό τον τρόπο. Ωστόσο, ο χρόνος που απαιτείται για τη λήψη αρκετών δεδομένων και την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων με αυτόν τον τρόπο μελέτης, είναι σημαντικά μεγάλοι και αποτρεπτικός. Το τεστ Fenton αποτελεί μια πολύ καλή εναλλακτική λύση, καθώς οι υπό μελέτη μεμβράνες εκτίθενται σε αντιδραστήριο Fenton (το οποίο περιέχει  $H_2O_2$  και ιόντα μετάλλων μετάβασης σε επίπεδα ppm), στο οποίο η αποσύνθεση της μεμβράνης PFSA πραγματοποιείται με έναν επιταχυνόμενο τρόπο. Με αυτό τον τρόπο, η πληροφορία για τη χημική υποβάθμιση της μεμβράνης λαμβάνεται σε σημαντικά μικρότερο χρονικό διάστημα από ότι στην περίπτωση της λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου.

Στην παρούσα μελέτη, για την καλύτερη εκτίμηση της αποσύνθεσης της μεμβράνης κάτω από ηλεκτροχημικές συνθήκες ή πραγματικές συνθήκες λειτουργίας κυψελίδας, για πρώτη φορά εξετάζεται η επίδραση της εφαρμογής δυναμικού. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η ηλεκτροχημική μέθοδος φασματοσκοπίας FTIR για την in-situ μελέτη της υποβάθμισης της πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης PFSA, ώστε να προσδιοριστεί εάν λαμβάνει χώρα εκτός από χημική και ηλεκτροχημική υποβάθμιση του πολυμερούς.

Η ηλεκτροχημική μέθοδος φασματοσκοπίας υπερύθρων με μετασχηματισμό Fourier, αναφέρθηκε πρώτη φορά από την ομάδα του Bewick την δεκαετία του 1980 [21], και έκτοτε έχει αναπτυχθεί ταχύτατα [22]. Παρέχει έναν τρόπο για τον χαρακτηρισμό σε μοριακό επίπεδο της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος κατά τη διάρκεια μια ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Με τη χρήση της μεθόδου αυτής τα προϊόντα, αλλά και τα ενδιάμεσα προϊόντα που βρίσκονται προσωρινά στο ηλεκτρόδιο και σχηματίζονται κατά την οξείδωση μικρών οργανικών μορίων, εξετάζονται με ακρίβεια, επιτρέποντας έτσι την καλύτερη

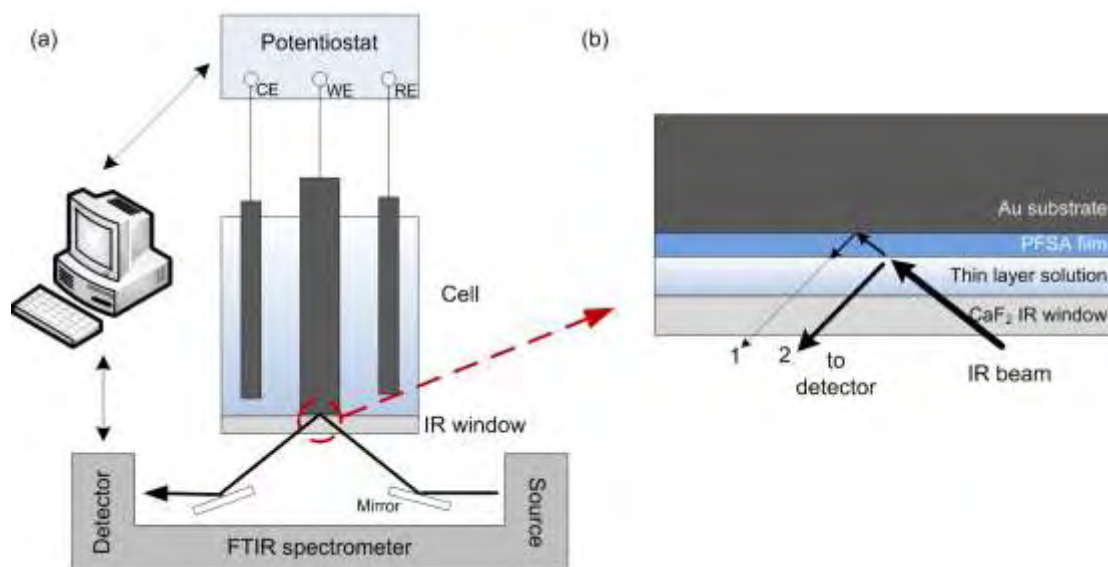
κατανόηση του μηχανισμού της πορείας της ηλεκτροχημικής οξειδωσης αυτών των ενώσεων [24-26]. Επιπλέον, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της φύσης των προσροφημένων ενώσεων που μπορούν να δηλητηριάσουν το ηλεκτρόδιο [27-29]. Λόγω της ανιχνευτικής ευαισθησίας της μεθόδου αυτής, είναι δυνατόν να προσδιορισθεί, εκτός από την ένταση της αποσύνθεσης της μεμβράνης PFSA και η φύση των ενώσεων που αποσπώνται από την πολυμερική αλυσίδα και επομένως γίνεται εφικτή η καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού μέσω του οποίου υποβαθμίζεται η μεμβράνη.

### **Πειραματική προετοιμασία**

Τα χημικά αντιδραστήρια της μελέτης ήταν αναλυτικού βαθμού και χρησιμοποιήθηκαν ως είχαν. Όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με απιονισμένο νερό (18.3 MΩcm). Ο λεπτός υμένας πολυμερούς παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας αιώρημα (*dispersion*) ιονομερούς υπερφθωροσουλφονικού οξέως (EW1000, 10 wt. % PFSA in N,N-Dimethylformamide (DMF), Dongyue Group, China). Στο ηλεκτροχημικό κελί υπερύθρων τοποθετήθηκε ένα «παράθυρο» από CaF<sub>2</sub> [29]. Ένα λείο ηλεκτρόδιο χρυσού, με διάμετρο 0.5 cm χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς αποτελούνταν από ένα φύλλο λευκοχρύσου και ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (*saturated calomel electrode – SCE*), αντίστοιχα. Όλα τα δυναμικά αναφέρονται ως προς το ηλεκτρόδιο SCE. Πριν από κάθε πείραμα, το ηλεκτρόδιο χρυσού γυαλίζεται με σκόνη αλουμίνας, και στη συνέχεια καθαρίζεται σε υδατικό διάλυμα θειϊκού οξέος με υπέρηχους. Ο λεπτός υμένας του πολυμερούς τοποθετήθηκε στο ηλεκτρόδιο χρυσού ως εξής: αιώρημα ιονομερούς PFSA (10 μl) τοποθετήθηκε στάγδην πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας, και αυτό στη συνέχεια σε έναν φούρνο υπερύθρων ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης DMF. Για τη σταθεροποίηση του υμένα, το ηλεκτρόδιο παρέμεινε σε θερμοκρασία δωματίου για ένα βράδυ, πριν από τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

Η μέθοδος της ταχείας υποβάθμισης του πολυμερούς μέσα σε αντιδραστήριο Fenton υιοθετήθηκε για τη διερεύνηση της σταθερότητας του υμένα που παρασκευάστηκε με τον τρόπο που αναφέρθηκε. Το υδατικό διάλυμα με το αντιδραστήριο Fenton παρασκευάστηκε με τετραϋδρίτη χλωριούχο σίδηρο

(FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και περιείχε μεταλλικά ιόντα σιδήρου Fe<sup>2+</sup>, σε περιεκτικότητα 4 ppm, ενώ είχε 3 wt. % ή 0.3 wt. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Για λόγους σύγκρισης, χρησιμοποιήθηκαν επίσης υδατικά διαλύματα θειικού οξέως 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και υπεροξειδίου του υδρογόνου 3 wt. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Σχήμα 9.9:** (a) Σχηματικό διάγραμμα της διάταξης των *in-situ* ηλεκτροχημικών μετρήσεων φασματοσκοπίας FTIR, (b) Μεγέθυνση του σχηματισμού του λεπτού στρώματος διαλύματος και αναπαράσταση της διαδρομής της ακτίνας υπερώθρων μέσα από τον υμένα PFSA.

Για τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών πειραμάτων φασματοσκοπίας FTIR χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο FTIR Nicolet 5700, εξοπλισμένο με ανιχνευτή DTGS (Thermo Electron Corporation, USA), ενώ για την εφαρμογή και τον έλεγχο του δυναμικού του ηλεκτροδίου χρησιμοποιήθηκε ένας ποτενσιοστάτης/γαλβανοστάτης 263A (EG&G-PARC, USA). Τόσο το φασματόμετρο όσο και ο ποτενσιοστάτης ελέγχονταν μέσω υπολογιστή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.1a. Ένα φάσμα αναφοράς συλλεγόταν αμέσως μετά την εφαρμογή του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο, ενώ τα δειγματοληπτικά φάσματα λαμβάνονταν σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές κατά τη διάρκεια του πειράματος. Τα τελικά φάσματα υπολογίζονταν σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_s - R_{ref}}{R_{ref}} \quad (9.4)$$

όπου  $R_{ref}$  είναι το φάσμα αναφοράς και  $R_s$  το φάσμα δειγματοληψίας. Τα φάσματα που υπολογίζονται σύμφωνα με την προηγούμενη σχέση, εμφανίζουν μεταβολές

κατά τη διάρκεια του πειράματος, ωστόσο η επίδραση του ηλεκτρολύτη μπορεί στην ουσία να εξαλειφθεί. Πριν από κάθε πείραμα, το ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) τοποθετούταν πιεζόμενο στο παράθυρο υπέρυθρων (*IR window*), ώστε να σχηματιστεί ένα λεπτό στρώμα διαλύματος (*thin layer solution*) μεταξύ τους και συνεπώς να μειωθεί η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από τον ηλεκτρολύτη. Μια μεγέθυνση του σχηματισμού του λεπτού στρώματος διαλύματος, όπως και η πορεία της υπέρυθρης ακτινοβολίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.1b. Όπως φαίνεται στο σχήμα, τα φάσματα που λαμβάνονται *in-situ* περιέχουν κυρίως πληροφορία από την επιφάνεια του PFSA και το λεπτό στρώμα διαλύματος (ακτίνα 2). Η ακτίνα υπέρυθρων που ανακλάται από το υπόστρωμα χρυσού (ακτίνα 1) είναι αρκετά αδύναμη, καθώς περνά δύο φορές μέσα από τον υμένα του πολυμερούς PFSA. Αυτό είναι δυνατόν να αποδειχθεί με σύγκριση του εκπεμπόμενου φάσματος FTIR (*transmittance FTIR spectrum*) και του FTIR φάσματος που λαμβάνεται *in-situ* (*in-situ FTIR spectrum*) στην περιοχή απορρόφησης του  $CF_2$  ( $CF_2$  *absorption region*).

Συνολικά, συλλέχθηκαν 128 διαθλασιμογραφήματα (*interferograms*) για κάθε φάσμα με ακρίβεια ανάλυσης  $4\text{ cm}^{-1}$ . Οι πληροφορίες σχετικά με τις μεταβολές στον υμένα κατά τη διάρκεια του τεστ υποβάθμισης του πολυμερούς λαμβάνονται σύμφωνα με την Εξίσωση (4). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι θετικές και αρνητικές κορυφές αντιστοιχούν σε ενώσεις που καταναλώνονται και παράγονται αντίστοιχα. Όλες οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ ). Τέλος, η υποβάθμιση του πολυμερούς ελέγχθηκε για συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (*open circuit potential – OCP*), και για τιμές του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας 600 mV, 700 mV, 800 mV και 900 mV, ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

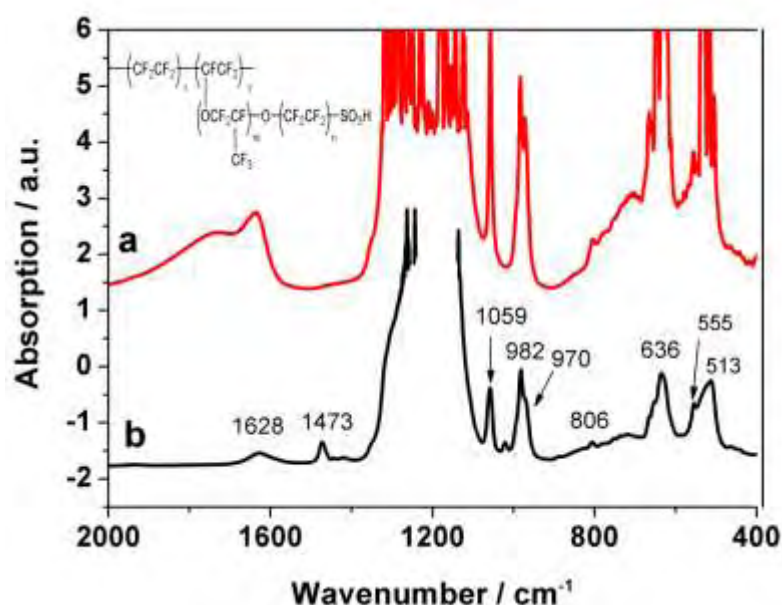
## **Αποτελέσματα και σχολιασμός**

### **Ανάθεση κορυφών στα φάσματα FTIR του υμένα PFSA.**

Όπως είναι γνωστό, το PFSA αποτελείται από υδρόφοβο πολυτετραφθωροαιθυλένιο (PTFE) σαν μήτρα του πολυμερούς και από πλευρικές αλυσίδες οι οποίες είναι προσδεμένες στη μήτρα του πολυμερούς με ομάδες αιθέρα και καταλήγουν σε υδρόφιλες σουλφονικές (θειικές) ομάδες, όπως φαίνεται και στο ένθετο του Σχήματος 9.2. Στο Σχήμα 9.2, γίνεται σύγκριση των FTIR



φασμάτων του υμένα PFSA που παρασκευάστηκε για τη μελέτη και μιας εμπορικής μεμβράνης Nafion<sup>®</sup>.



**Σχήμα 9.10:** Φάσματα FTIR (a) εμπορικής μεμβράνης Nafion<sup>®</sup>, (b) του εργαστηριακά παρασκευασμένου υμένα PFSA. Στο ένθετο απεικονίζεται η δομή του ιονομερούς PFSA.

Είναι εμφανές ότι τα φάσματα είναι σχεδόν όμοια, γεγονός που οφείλεται στην σχεδόν όμοια δομή των δύο πολυμερικών υλικών. Συγκεκριμένα, εμφανίζουν μια χαρακτηριστική πλατειά κορυφή μεταξύ 1100 και 1300 cm<sup>-1</sup> και η οποία αντιστοιχεί στις ομάδες CF<sub>2</sub> του πολυμερούς 6. Επίσης, οι κορυφές στα 513 και στα 636 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν στις δονήσεις των ομάδων CF<sub>2</sub> [30]. Αντίστοιχα, οι χαρακτηριστικές κορυφές των πλευρικών αλυσίδων εμφανίζονται στην περιοχή των 1059 cm<sup>-1</sup> και 982 cm<sup>-1</sup>. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης (*symmetric stretching vibrations*) των θειϊκών ομάδων (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ενώ η δεύτερη, όπως και η κορυφή στην περιοχή των 970 cm<sup>-1</sup>, αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των ομάδων αιθέρα (C-O-C) [13]. Επιπλέον, η μικρή κορυφή στα 806 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των ομάδων C-S [30]. Επίσης, η κορυφή των 1628 cm<sup>-1</sup> μπορεί να αποδοθεί στο παγιδευμένο νερό μέσα στον υμένα [31]. Τέλος, η κορυφή απορρόφησης των 1473 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί στις ομάδες S-O-S του υμένα [18].

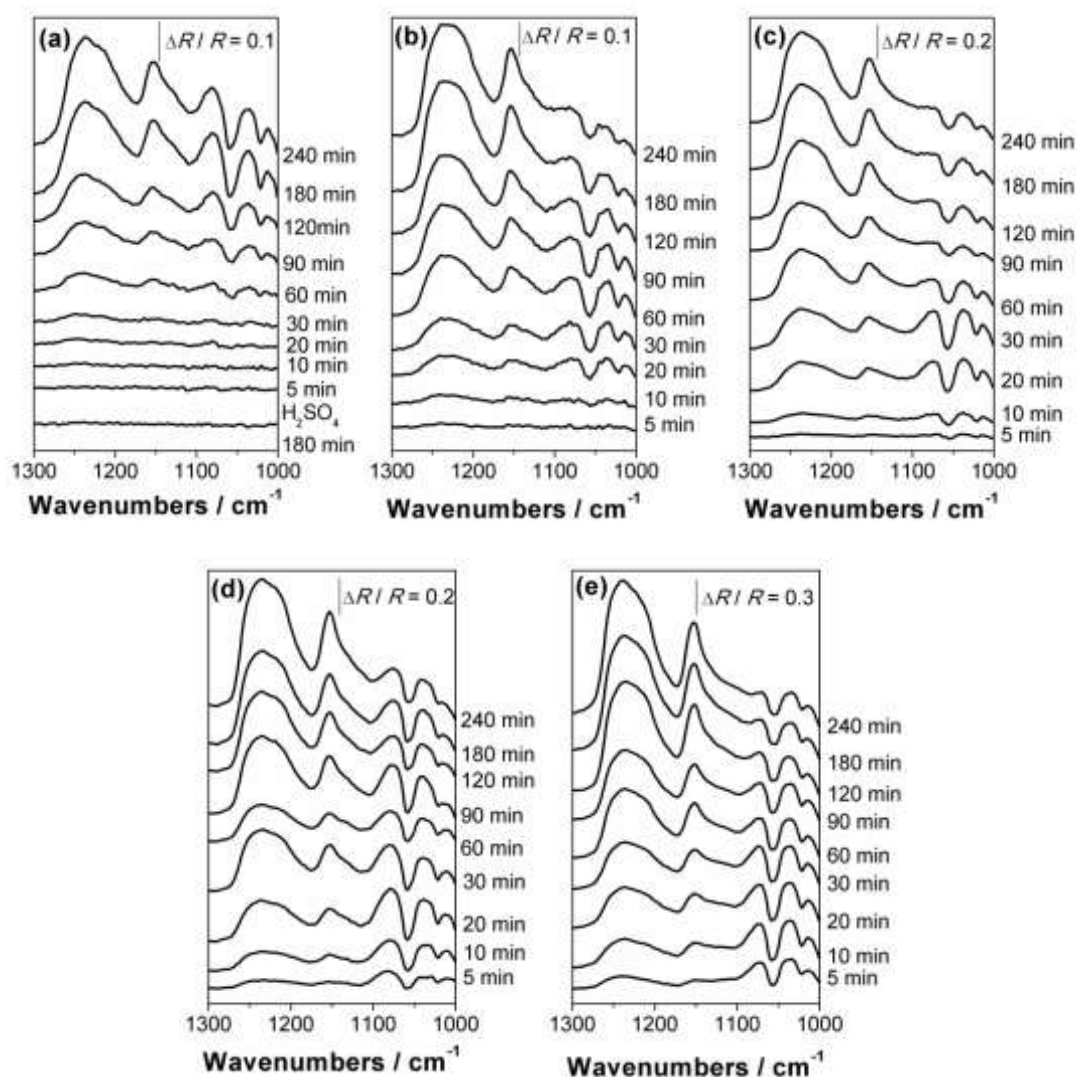
### **In-situ ηλεκτροχημική μελέτη φασματοσκοπίας FTIR.**

Τα *in-situ* φάσματα FTIR που συλλέχθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων υποβάθμισης του πολυμερούς σε αντιδραστήριο Fenton (3 wt. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 4 ppm Fe<sup>2+</sup>) παρουσιάζονται στα Σχήματα 9.3a – 9.3e. Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης, στο κάτω μέρος του Σχήματος 9.3a παρουσιάζεται το *in-situ* φάσμα υποβάθμισης του υμένα PFSA ύστερα από 180 min. σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Είναι εμφανές ότι ο υμένας PFSA είναι χημικά σταθερός σε όξινο διάλυμα, χωρίς την παρουσία αντιδραστηρίου Fenton, καθώς δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή του φάσματος. Ωστόσο, τόσο θετικές όσο και αρνητικές κορυφές παρατηρούνται με το πέρασμα του χρόνου, όταν ο υμένας βρίσκεται σε διάλυμα παρουσία του αντιδραστηρίου Fenton, γεγονός που υποδεικνύει την αποσύνθεση του ιονομερούς.

Οι δύο κορυφές των 1240 cm<sup>-1</sup> και 1150 cm<sup>-1</sup> μπορούν να αποδοθούν στις ασύμμετρες και τις συμμετρικές δονήσεις, αντίστοιχα, των ομάδων CF<sub>2</sub> [30]. Αυτές οι δύο κορυφές αλληλοκαλύπτονται και εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση υπερύθρων στο φάσμα μετάδοσης (*transmission spectrum*) όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.2. Η διαφορά είναι ότι οι κορυφές που εμφανίζονται στις καμπύλες των *in-situ* ηλεκτροχημικών μετρήσεων φασματοσκοπίας FTIR εκφράζουν μόνο τις μεταβολές της απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από τις ενώσεις στην επιφάνεια του υμένα ή στο διάλυμα λεπτού στρώματος (*thin-layer solution*) που έχει σχηματιστεί μεταξύ του υμένα και του παραθύρου υπερύθρων. Επιπλέον, ο θετικός προσανατολισμός των δύο κορυφών υποδεικνύει την απώλεια ομάδων CF<sub>2</sub> από τον υμένα κατά την διάρκεια του πειράματος. Η απώλεια αυτή μπορεί να οφείλεται στον μηχανισμό διαχωρισμού όπως προτείνεται από την αντίδραση της Εξίσωσης 9.3 [9].

Κατά την πρώτη ώρα λειτουργίας σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, οι δύο κορυφές στα 1240 cm<sup>-1</sup> και 1150 cm<sup>-1</sup> είναι αμελητέες, επομένως η υποβάθμιση του πολυμερούς σε αυτό το διάστημα θεωρείται αμελητέα. Ωστόσο, όταν εφαρμόζεται δυναμικό στο ηλεκτρόδιο, οι δύο αυτές κορυφές εμφανίζονται πιο σύντομα σε σχέση με τις συνθήκες OCP. Το γεγονός αυτό κάνει σαφές πως εκτός από την χημική υποβάθμιση του υμένα PFSA λαμβάνει χώρα και ηλεκτροχημική υποβάθμιση. Όπως φαίνεται και στα Σχήματα 9.3b – 9.3e, όσο υψηλότερο είναι το εφαρμοζόμενο

δυναμικό, τόσο συντομότερα εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των ομάδων  $CF_2$ . Συγκεκριμένα, όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι 800mV (Σχήμα 9.3d) ή μεγαλύτερο, οι χαρακτηριστικές κορυφές εμφανίζονται έπειτα από μόλις 5 min. Γίνεται επομένως σαφές πως ο ρυθμός με τον οποίο ο υμένας PFSA υποβαθμίζεται, επιταχύνεται όταν εφαρμόζεται δυναμικό.



**Σχήμα 9.11:** In-situ φάσματα FTIR υπό διαφορετικές συνθήκες πόλωσης παρουσία αντιδραστηρίου Fenton (3 wt.%  $H_2O_2$  + 4 ppm  $Fe^{2+}$ ): (a) OCP, (b) 600 mV, (c) 700 mV, (d) 800 mV και (e) 900 mV.

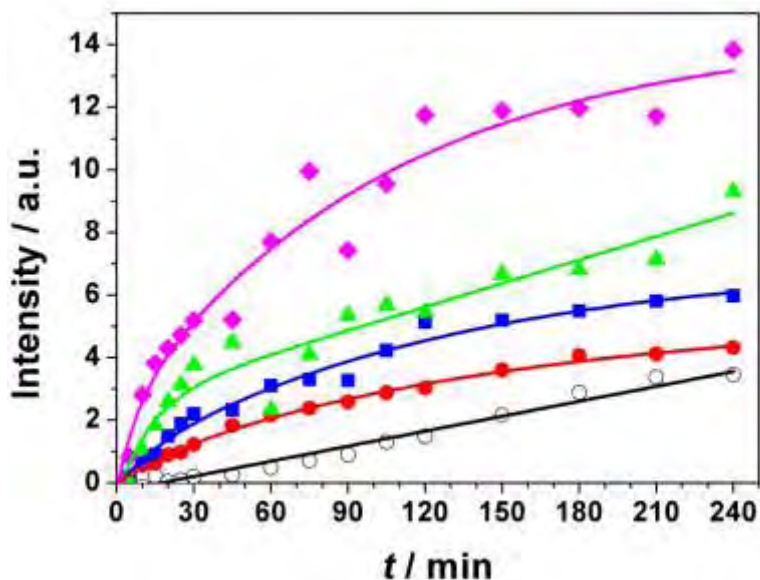
Αντίθετα με την περίπτωση των χαρακτηριστικών κορυφών των  $CF_2$  ομάδων, η χαρακτηριστική κορυφή των θειϊκών ομάδων  $SO_3^-$  (ca.  $1059\text{ cm}^{-1}$ ) έχει αρνητικό προσανατολισμό. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το πλήθος των θειϊκών ομάδων στην πορεία της ακτίνας υπερύθρων αυξάνει με τον χρόνο. Μια εξήγηση για αυτό

είναι πως το αντιδραστήριο Fenton διαχέεται μέσα στον υμένα μέσω της υδρόφιλης φάσης, όπου σχηματίζονται οι ελεύθερες ρίζες που δρούν πάνω στον δεσμό C-O, με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται τμήματα των πλευρικών αλυσίδων που περιέχουν τις θειϊκές ομάδες. Τα τμήματα αυτά του πολυμερούς, διαλύονται στο διάλυμα λεπτού στρώματος (*thin-layer solution*), με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ποσότητα των θειϊκών ομάδων μέσα στο λεπτό στρώμα διαλύματος και να αυξάνεται και η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η παρατήρηση αυτή είναι σύμφωνη με τη δουλειά των Healy et al [6].

Παρατηρώντας πιο προσεκτικά τα Σχήματα 9.3b–9.3e, φαίνεται πως οι χαρακτηριστικές κορυφές των θειϊκών ομάδων γίνονται πιο ξεκάθαρες ύστερα από ένα αρχικό χρονικό διάστημα, ενώ στη συνέχεια γίνονται ολοένα πιο αχνές. Η συμπεριφορά αυτή είναι ακόμα πιο έντονη όταν εφαρμόζεται δυναμικό και εντείνεται περισσότερο με την αύξηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού. Μια εξήγηση είναι πως καθώς μεταβάλλεται το εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταβάλλεται και ο ρυθμός με τον οποίο απελευθερώνονται οι θειϊκές ρίζες από την πολυμερική αλυσίδα. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η απελευθέρωση ομάδων  $\text{CF}_2$  και  $\text{SO}_3^-$  από την πολυμερική αλυσίδα είναι η κύρια αιτία για την υποβάθμιση του πολυμερούς, έγινε περαιτέρω ανάλυση των φασμάτων που λήφθηκαν με ολοκλήρωση της έντασης των χαρακτηριστικών κορυφών κάθε ομάδας. Καθώς το μέγεθος της κορυφής εξαρτάται από την ποσότητα της μετρούμενης ένωσης, η ανάλυση αυτή στοχεύει στην εκτίμηση των σχετικών ποσοτήτων των ομάδων  $\text{CF}_2$  και  $\text{SO}_3^-$  που απελευθερώνονται από το πολυμερές.

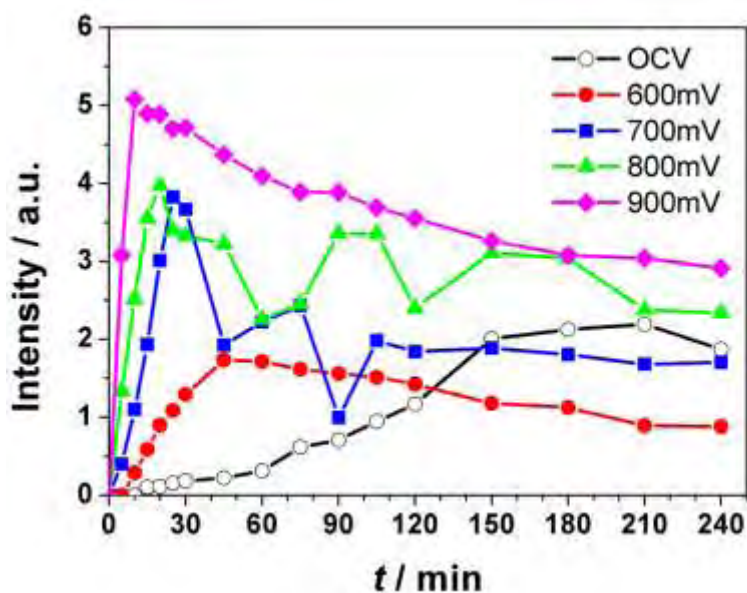
Στο Σχήμα 9.4 παρουσιάζονται οι καμπύλες της μεταβολής της έντασης της κορυφής  $1150\text{ cm}^{-1}$  (ομάδα  $\text{CF}_2$ ) συναρτήσεως του χρόνου. Για την περίπτωση της χημικής υποβάθμισης (συνθήκες OCP), η ποσότητα των ομάδων  $\text{CF}_2$  αυξάνει μεν γραμμικά με την πάροδο του χρόνου, ωστόσο παραμένει σε χαμηλά επίπεδα. Αυτό σημαίνει πως η χημική υποβάθμιση του πολυμερούς παρουσία αντιδραστηρίου Fenton παρατηρείται ακόμα και σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Ωστόσο, υπό συνθήκες πόλωσης (εφαρμοζόμενο δυναμικό) παρατηρείται τόσο χημική όσο και ηλεκτροχημική υποβάθμιση. Ο ρυθμός υποβάθμισης του υμένα αυξάνει απότομα

με την εφαρμογή δυναμικού, γεγονός που σημαίνει πως η ηλεκτροχημική υποβάθμιση είναι πολύ πιο έντονη από την χημική, ενώ γίνεται εντονότερη για υψηλότερα δυναμικά.



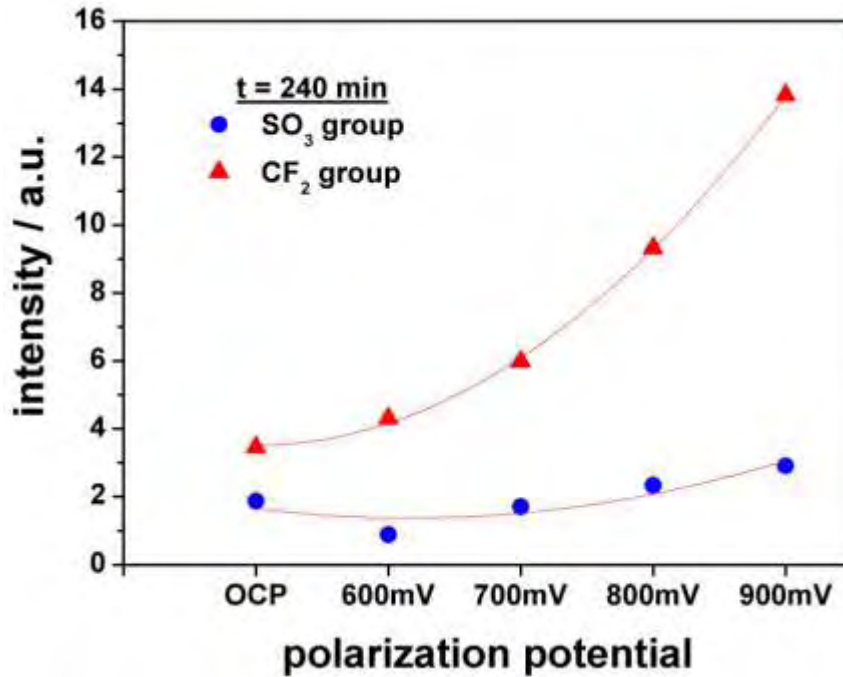
**Σχήμα 9.12:** Καμπύλες μεταβολής της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής των ομάδων  $\text{CF}_2$  ( $1150 \text{ cm}^{-1}$ ) συναρτήσει του χρόνου: (○) OCP, (●) 600 mV, (■) 700 mV, (▲) 800 mV και (◆) 900 mV.

Στο Σχήμα 9.5 παρουσιάζεται η μεταβολή της έντασης της κορυφής  $1059 \text{ cm}^{-1}$  (ομάδες  $\text{SO}_3^-$ ) συναρτήσει του χρόνου. Αντίθετα από τις καμπύλες του Σχήματος 9.4, όπου η ένταση της κορυφής μεταβάλλεται μονοτονικά συναρτήσει του χρόνου υποβάθμισης, η ένταση της κορυφής στο Σχήμα 9.5 αρχικά αυξάνεται σημαντικά και στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά με την πάροδο του χρόνου. Έτσι, επιβεβαιώνεται ότι η μεταβολή της έντασης της κορυφής στη ζώνη  $1059 \text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στη μεταβολή της ποσότητας των ομάδων  $\text{SO}_3^-$  μεταξύ του λεπτού στρώματος διαλύματος και του παραθύρου υπερύθρων. Η ένταση της κορυφής αυξάνει έντονα αρχικά εξαιτίας της απελευθέρωσης των ομάδων  $\text{SO}_3^-$  που διασπώνται από τον υμένα, ενώ η μείωση της έντασης της κορυφής σε μεγαλύτερους χρόνους πιθανότατα οφείλεται στη διάχυση των ομάδων  $\text{SO}_3^-$  από το λεπτό στρώμα διαλύματος προς την κύρια μάζα του διαλύματος.



**Σχήμα 9.13:** Καμπύλες μεταβολής της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής των ομάδων  $\text{SO}_3^-$  ( $1059 \text{ cm}^{-1}$ ) συναρτήσει του χρόνου: (○) OCP, (●) 600 mV, (■) 700 mV, (▲) 800 mV and (◆) 900 mV.

Από το πρώτο τμήμα της καμπύλης φαίνεται πως η αύξηση της έντασης της κορυφής είναι πιο απότομη καθώς αυξάνεται το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως ο ρυθμός με τον οποίο απελευθερώνονται οι ομάδες  $\text{SO}_3^-$  από το πολυμερές εξαρτάται άμεσα από το δυναμικό στο οποίο λειτουργεί ο πολυμερικός ηλεκτρολύτης. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό, τόσο πιο γρήγορα εμφανίζεται η αύξηση της έντασης της κορυφής και τόσο πιο έντονη είναι. Είναι εμφανές από το Σχήμα 9.5 πως η μέγιστη ένταση της κορυφής εμφανίζεται νωρίτερα για υψηλότερα δυναμικά. Για παράδειγμα, όταν εφαρμόζεται δυναμικό 600 mV, η μέγιστη ένταση της κορυφής εμφανίζεται ύστερα από περίπου 45 λεπτά, ενώ όταν το δυναμικό είναι 900 mV η μέγιστη ένταση κορυφής εμφανίζεται ύστερα από μόλις 10 λεπτά. Μια ακόμη παρατήρηση από το Σχήμα 9.5 είναι πως σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ο ρυθμός με τον οποίο απελευθερώνονται οι ομάδες  $\text{SO}_3^-$  δεν έχει την ίδια ακριβώς συμπεριφορά όπως όταν εφαρμόζεται δυναμικό, αλλά φαίνεται να αυξάνεται σταδιακά και σχεδόν γραμμικά με τον χρόνο έως τη χρονική στιγμή 150 min, ενώ στη συνέχεια σταθεροποιείται. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει το συμπέρασμα ότι η ηλεκτροχημική υποβάθμιση του υμένα είναι πιο έντονη από την υποβάθμιση μόνο λόγω του χημικού περιβάλλοντος μέσα στο οποίο βρίσκεται ο υμένας.



**Σχήμα 9.14:** Σύγκριση της έντασης της κορυφής των ομάδων CF<sub>2</sub> και SO<sub>3</sub><sup>-</sup> έπειτα από 240 minutes σε αντιδραστήριο Fenton. (●) ομάδες SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (▲) ομάδες CF<sub>2</sub>.

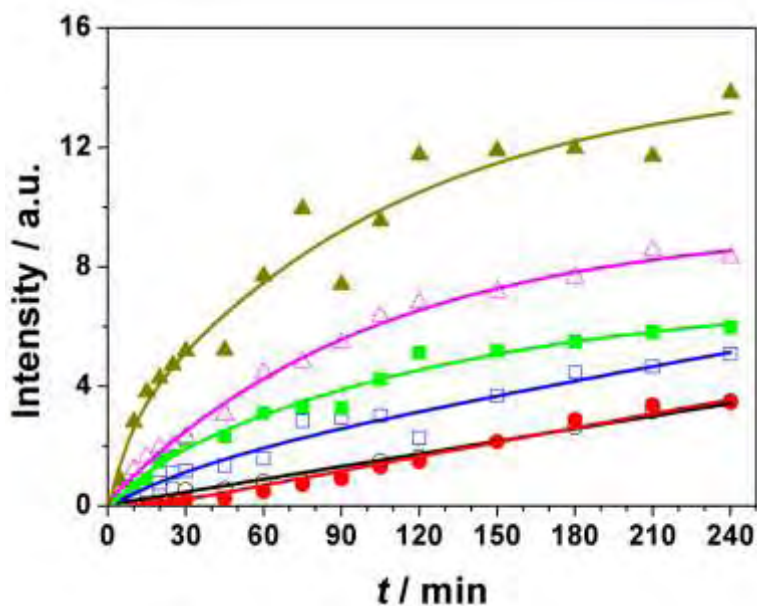
Από τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάστηκαν στα δύο προηγούμενα Σχήματα παρατηρείται πως ο ρυθμός με τον οποίο απελευθερώνονται είτε οι CF<sub>2</sub> είτε οι SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ομάδες από τον πολυμερικό υμένα σταθεροποιείται έπειτα από 4h για όλες τις περιπτώσεις εφαρμοζόμενων δυναμικών. Στο Σχήμα 9.6 παρουσιάζεται η σύγκριση του ρυθμού με τον οποίο απελευθερώνονται οι δύο ομάδες ύστερα από 240min, εκφρασμένος ως η ένταση της αντίστοιχης κορυφής τη δεδομένη χρονική στιγμή. Είναι εμφανές πως η υποβάθμιση του PFSA υμένα επηρεάζεται κυρίως από τις ηλεκτροχημικές συνθήκες και οφείλεται κατά κύριο λόγο στην απελευθέρωση των ομάδων CF<sub>2</sub> από τη μήτρα του πολυμερούς λόγω των ηλεκτροχημικών συνθηκών. Αντίθετα, ο ρυθμός με τον οποίο απελευθερώνονται οι θειϊκές ομάδες δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από τη μεταβολή του εφαρμοζόμενου δυναμικού και σε κάθε περίπτωση είναι αρκετά χαμηλότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό για τις ομάδες CF<sub>2</sub>. Επομένως, συμπεραίνεται πως για μακρά λειτουργία μιας μεμβράνης PFSA υπό ηλεκτροχημικές συνθήκες, για παράδειγμα σε πραγματική λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου, η κύρια αιτία υποβάθμισης της λειτουργίας της μεμβράνης θα είναι η απόσπαση ομάδων από τη μήτρα του πολυμερούς,

δηλαδή η δομική υποβάθμισή του, παρά η μείωση της αγωγιμότητάς της εξαιτίας της μείωσης του πλήθους των θειϊκών ομάδων που βρίσκονται στις πλευρικές αλυσίδες του πολυμερούς και στις οποίες οφείλεται η αγωγιμότητα.

### **Επίδραση της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Οι *in-situ* πειραματικές ηλεκτροχημικές μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήριο Fenton και για διαφορετικές συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.3 wt. % και 3 wt. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Η μεταβολή της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής των CF<sub>2</sub> ομάδων (*ca.* 1150 cm<sup>-1</sup>) μελετάται για τη σύγκριση του ρυθμού υποβάθμισης του πολυμερούς στις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.7. Οι καμπύλες που λήφθηκαν παρουσία του αντιδραστηρίου Fenton με 0.3 wt. % και 3 wt. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> σχεδόν αλληλοκαλύπτονται σε συνθήκες OCP, επομένως φαίνεται πως η επίδραση της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στο ρυθμό χημικής υποβάθμισης του πολυμερούς είναι περιορισμένη. Αυτό εξηγείται σύμφωνα με τις Εξισώσεις 9.1 - 9.2, από το γεγονός ότι το πλήθος των ελεύθερων ριζών που παράγονται από την αντίδραση είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, και εξαρτάται μόνο από το πλήθος των ιόντων Fe<sup>2+</sup>. Ωστόσο, σε συνθήκες εφαρμοζόμενου δυναμικού, μεγαλύτερη συγκέντρωση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού υποβάθμισης της μεμβράνης. Μια πιθανή εξήγηση για το γεγονός αυτό είναι ότι, σε αυτή την περίπτωση, οι ελεύθερες ρίζες δεν σχηματίζονται μόνο από την αντίδραση Fenton, αλλά και από την ηλεκτροχημική διάσπαση του H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ως αποτέλεσμα, ο ρυθμός υποβάθμισης του PFSA αυξάνεται λόγω της αύξησης του πλήθους των ελεύθερων ριζών.



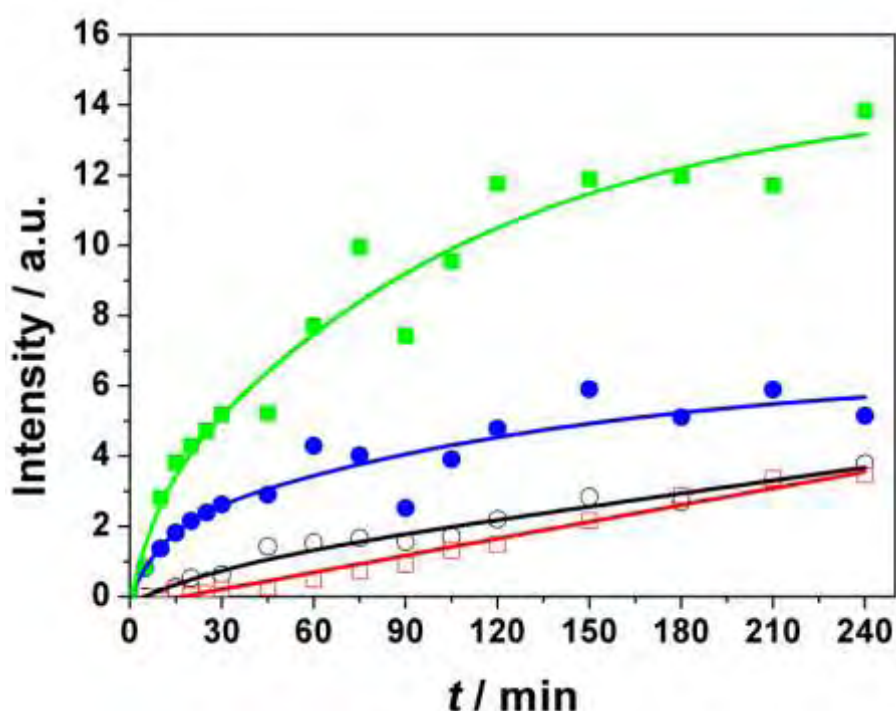


**Σχήμα 9.15:** Επίδραση της συγκέντρωσης  $\text{H}_2\text{O}_2$  στην αποσύνθεση του υμένα PFSA παρουσία αντιδραστηρίου Fenton. (○) 0.3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , OCP, (●) 3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , OCP, (□) 0.3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 700mV, (■) 3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 700mV, (△) 0.3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 900mV και (▲) 3 wt.%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 900mV.

#### Επίδραση των ιόντων σιδήρου.

Στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής μελετήθηκε επίσης η επίδραση της συγκέντρωσης των ιόντων Fe πάνω στην υποβάθμιση του PFSA. Διεξήχθησαν πειράματα υποβάθμισης παρουσία αντιδραστηρίου Fenton (3 wt. %  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 4 ppm  $\text{Fe}^{2+}$ ) και διαλύματος 3 wt. %  $\text{H}_2\text{O}_2$  χωρίς μεταλλικά ιόντα. Τα φάσματα της *in-situ* ανάλυσης FTIR που συλλέχθηκαν για τις δύο περιπτώσεις είναι παρόμοια. Οι καμπύλες που παρουσιάζουν την μεταβολή της έντασης της κορυφής.  $1150 \text{ cm}^{-1}$  συναρτήσει του χρόνου δίνονται στο Σχήμα 9.8. Οι ρυθμοί υποβάθμισης του υμένα στο αντιδραστήριο Fenton και στο διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι σχεδόν όμοιοι για συνθήκες OCP. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα ιόντα σιδήρου δεν έχουν σημαντική επίδραση στην χημική υποβάθμιση του υμένα σε αυτές τις συνθήκες. Ωστόσο, η παρατήρηση αυτή έρχεται σε αντίθεση με αποτελέσματα χρωματογραφίας ιόντων που δείχνουν πως η παρουσία ιόντων σιδήρου οδηγεί σε πιο έντονη υποβάθμιση του πολυμερούς [13]. Ωστόσο, η επίδραση του δυναμικού, όπως φαίνεται στο ίδιο σχήμα (Σχήμα 9.8), είναι σαφώς διαφορετική. Ο ρυθμός υποβάθμισης του πολυμερούς αυξάνει σημαντικά σε συνθήκες πόλωσης, ενώ ενισχύεται περαιτέρω παρουσία ιόντων σιδήρου. Από τα παραπάνω αποτελέσματα αποδεικνύεται ότι η ηλεκτροχημική υποβάθμιση του πολυμερούς είναι η κύρια αιτία που περιορίζει την

απόδοση του PFSA σε πρακτικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στις κυψελίδες καυσίμου, όπου απαιτείται λειτουργία σε συθήκες πόλωσης. Επιπλέον, η υποβάθμιση του πολυμερούς ενισχύεται σημαντικά παρουσία ιόντων σιδήρου. Επομένως η χρήση των υπερφθωροσουλφονικών πολυμερών, όπως είναι το PFSA ή/και το Nafion, ως ηλεκτρολύτη σε κυψελίδες καυσίμου, φαίνεται πως δεν είναι πρακτικά δυνατή, όταν χρησιμοποιούνται διπολικοί δίσκοι από ανοξείδωτο χάλυβα. Κατάλληλη τροποποίηση ή ανάπτυξη νέων υλικών για τα υπόλοιπα τμήματα μιας κυψελίδας καυσίμου κρίνεται απαραίτητη για την εξασφάλιση της καλής λειτουργίας των ηλεκτρολυτικών μεμβρανών υπερφθωροσουλφονικού οξέος.



**Σχήμα 9.16:** Επίδραση διαφορετικού ηλεκτρολύτη στην αποσύνθεση του υμένα PFSA. (○) 3 wt. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OCP, (□) Αντιδραστήριο Fenton, OCP, (●) 3 wt. % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 900 mV και (■) Αντιδραστήριο Fenton, 900 mV.

### Συμπεράσματα.

Η ηλεκτροχημική μέθοδος φασματοσκοπίας FTIR χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για τον *in-situ* χαρακτηρισμό του μηχανισμού υποβάθμισης υμένων PFSA σε διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Βρέθηκε ότι ο υμένας PFSA υπέστη τόσο χημική (λόγω του περιβάλλοντος), όσο και ηλεκτροχημική υποβάθμιση (λόγω των ηλεκτροχημικών συνθηκών λειτουργίας). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης έδειξαν ότι ο υμένας PFSA αποσυντίθεται έως έναν βαθμό εξαιτίας του χημικά ενεργού

περιβάλλοντος στο οποίο λειτουργούσε, ενώ όταν λειτουργούσε σε συνθήκες πόλωσης, η αποσύνθεση την οποία υπέστη ήταν πολύ πιο έντονη και ταχεία. Συγκεκριμένα, η αποσύνθεση του πολυμερούς οφείλεται κατά κύριο λόγο στην απώλεια δύο διαφορετικών ομάδων από τη δομή του: α) την απώλεια ομάδων  $CF_2$ , μέσω του μηχανισμού διαχωρισμού ή την απόσπαση τμημάτων από την κύρια δομή της πολυμερικής αλυσίδας και β) την απώλεια θειϊκών ομάδων  $SO_3^-$  από τις πλευρικές αλυσίδες της πολυμερικής δομής, εξαιτίας της λειτουργίας σε συνθήκες πόλωσης. Επίσης, βρέθηκε ότι η αποσύνθεση του πολυμερούς πραγματοποιείται τόσο στην εξωτερική επιφάνεια του πολυμερούς, όσο και μέσα στην κύρια μάζα του, καθώς το αντιδραστήριο Fenton εισχωρεί μέσα στην κύρια δομή του πολυμερούς μέσω του δικτύου των υδρόφιλων περιοχών που υπάρχουν σε αυτό. Η απώλεια των ομάδων  $CF_2$  κυρίως, αλλά και των θειϊκών ομάδων  $SO_3^-$  είναι η κυρίαρχη αιτία της υποβάθμισης του πολυμερικού υμένα και η απώλεια επιταχύνεται όταν εφαρμόζονται υψηλά δυναμικά (ισχυρές συνθήκες πόλωσης).

Η μέθοδος FTIR χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του  $H_2O_2$  στο αντιδραστήριο Fenton πάνω στην υποβάθμιση του υμένα PFSA. Βρέθηκε ότι η χημική υποβάθμιση του υμένα PFSA επηρεάζεται ελάχιστα από τη συγκέντρωση  $H_2O_2$ , ενώ η ηλεκτροχημική υποβάθμιση εντείνεται σημαντικά σε υψηλές συγκεντρώσεις  $H_2O_2$ . Η χημική υποβάθμιση του υμένα PFSA παρουσία αντιδραστηρίου Fenton είναι παρόμοια με την περίπτωση διαλύματος μόνο  $H_2O_2$ . Ωστόσο, τα αποτελέσματα δείχνουν πως η κύρια αιτία αποσύνθεσης και υποβάθμισης του υμένα PFSA είναι η εφαρμογή δυναμικού. Είναι σαφές ότι η ηλεκτροχημική αποσύνθεση είναι πιο ισχυρή από την χημική αποσύνθεση και γίνεται ακόμα πιο έντονη και γρήγορη όταν λαμβάνει χώρα παρουσία αντιδραστηρίου Fenton. Τέλος, κρίνεται πως η μέθοδος *in-situ* φασματοσκοπίας FTIR θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί εκτενέστερα για πιο αντικειμενική και σαφή εκτίμηση του ακριβούς μηχανισμού υποβάθμισης του πολυμερικού υμένα.

## **Βιβλιογραφία.**

1. P. Costamagna, S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects, Journal of Power

- Sources 102 (2001) p.242-252.
2. S. Song, P. Tsiakaras, Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs), *Applied Catalysis B Environmental* 63 (2006) p.187-193.
  3. 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* 381 (2008) p.381-387.
  4. S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC, *Journal of Power Sources* 227 (2004) p.127-134.
  5. A. Katsaounis, S. Balomenou, D. Tsiplakides, S. Brosda, S. Neophytides, C.G. Vayenas, Proton tunneling-induced bistability, oscillations and enhanced performance of PEM fuel cells, *Applied Catalysis B Environmental* 56 (2005) p.251-258.
  6. H. Tang, P.K. Shen, S.P. Jiang, F. Wang, M. Pan, A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 170 (2007) p.85-92.
  7. J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, J. Abbott, Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells, *Fuel Cells* 5 (2005) p.302-308.
  8. D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, M.E. Tisack, Advanced materials for improved PEMFC performance and life, *Journal of Power Sources* 131 (2004) p.41-48.
  9. T. Tisack, C.A. Hayden, A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage, *Polymer* 48 (2007) p.5497-5506.
  10. W. Liu, D. Zuckerbrod, *In-situ* detection of hydrogen peroxide in PEM fuel cells, *Journal of Electrochemical Society* 152 (2005) p.A1165-A1170.
  11. F. Zuckerbrod, H. Tang, M. Pan, D. Pan, Ex situ investigation of the proton exchange membrane, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) p.2283-2288.
  12. M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochemistry Communications* 8 (2006) p.1509-1513.
  13. N. Ramaswamy, N. Hakim, S. Mukerjee, Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange, *Electrochimica Acta* 53 (2008) p.3279-3295.

14. A. Pozio, R.F. Silva, M. De Francesco, L. Giorgi, Nafion degradation in PEFCs From end plate iron contamination, *Electrochimica Acta* 48 (2003) p.1543-1549.
15. A. Bosnjakovic, S. Schlick, Spin trapping by 5,5-Dimethylpyrroline-N-oxide in Fenton media in the presence of Nafion perfluorinated membranes: Limitations and potential, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) p.10720-10728.
16. A. Panchenko, H. Dilger, J. Kerres, M. Hein, A. Ullrich, T. Kaz, E. Roduner, *In-situ* spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes, *Physical Chemistry* 6 (2004) p.2891–2894.
17. S. Kundu, L.C. Simon, M.W. Fowler, Comparison of two accelerated Nafion™ degradation experiments, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) p.214-224.
18. C. Chen, G. Levitin, D.W. Hess, T.F. Fuller, XPS investigation of Nafion® membrane degradation, *Journal of Power Sources* 169 (2007) p.288-295.
19. T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide, *Journal of Power Sources* 158 (2006) p.1222–1228.
20. D.W. Rhoades, M.K. Hassan, S.J. Osborn, R.B. Moore, K.A. Maurits, Broadband dielectric spectroscopic characterization of Nafion® chemical degradation, *Journal of Power Sources* 172 (2007) p.72-77.
21. A. Bewick, K. Bewick, B.S. Pons, Infrared spectroscopy of the electrode-electrolyte interphase, *Electrochimica Acta* 25 (1980) p.465-468.
22. K. Ashley, S. Pons, Infrared spectroelectrochemistry, *Chemical Reviews* 88 (1988) p.673-695.
23. T. Iwasita, F.C. Nart, *In-situ* infrared spectroscopy at electrochemical interfaces, *Progress in Surface Science* 55 (1997) p.271–340.
24. S.C. Chang, L.W.H. Leung, M.J. Weaver, Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) p.6013–6021.
25. L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.M. Léger, C. Lamy, On the structure effect of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554 (2003) p.407–415.

26. F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and *in-situ* IR reflectance spectroscopy studies, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 563 (2004) p.81-89.
27. G.Q. Lu, S.G. Sun, L.R. Cai, S.P. Chen, Z.W. Tian, K.K. Shiu, *In-situ* FTIR spectroscopic studies of adsorption of CO, SCN-, and poly(o-phenylenediamine) on electrodes of nanometer thin membranes of Pt, Pd, and Rh: Abnormal infrared effects (AIREs), *Langmuir* 16 (2000) p.778–786.
28. Z.Y. Zhou, S.G. Sun, *In-situ* step-scan time-resolved microscope FTIR spectroscopy applied irreversible electrochemical reactions, *Electrochimica Acta* 50 (2005) p.5163–5171.
29. S.G. Sun, D.F. Yang, Z.W. Tian, *In-situ* FTIR studies on the adsorption and oxidation of n-propanol and isopropanol at a platinum electrode in sulphuric acid solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 289 (1990) p.177-187.
30. A. Gruger, A. Régis, T. Schmatko, P. Colomban, Nanostructure of Nafion<sup>®</sup> membranes at different states of hydration An IR and Raman study, *Vibrational Spectroscopy* 26 (2001) p.215-225.
31. Y. Wang, Y. Kawano, S.R. Aubuchon, R.A. Palmer, TGA and time-dependent FTIR study of dehydrating Nafion-Na membrane, *Macromolecules* 36 (2003) p.1138-1146.

### Συμπεράσματα – Προτάσεις

#### Ανασκόπηση των αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε μελέτη της συμπεριφοράς κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης Nafion με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης. Μέσα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση που πραγματοποιήθηκε, προέκυψε ότι σε επίπεδο ηλεκτροκαταλυτικών υλικών για την οξείδωση της αιθανόλης στις κυψελίδες καυσίμου, τα περιθώρια βελτίωσης της απόδοσης σε όρους παραγόμενης ισχύος είναι περιορισμένα, τουλάχιστον με τους σημερινούς ηλεκτροκαταλύτες.

Κρίνεται πως η βελτίωση της απόδοσης του συγκεκριμένου τύπου κυψελίδων καυσίμου βασίζεται σε μεγάλο βαθμό αρχικά στην κατανόηση και έπειτα στον έλεγχο των διεργασιών που σχετίζονται με τα ηλεκτρολυτικά υλικά και τα οποία έχουν επίδραση στη λειτουργία της κυψελίδας. Οι σχετικές με την πολυμερική μεμβράνη διεργασίες, είναι οι εξής:

- Κίνηση της αιθανόλης μέσα από τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη προς την πλευρά της καθόδου, όπου και οξειδώνεται στον καθοδικό καταλύτη, αναπτύσσοντας μεικτό δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων, γεγονός που οδηγεί στη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας.
- Κίνηση του νερού μέσα από τον πολυμερικό ηλεκτρολύτη, είτε με μηχανισμό διάχυσης, είτε λόγω ηλεκτροώσμωσης, είτε λόγω αντίστροφης διάχυσης από την πλευρά της καθόδου προς την άνοδο. η κίνηση του νερού μέσα στο σύστημα της κυψελίδας περιπλέκει τη σωστή διαχείρισή του στο σύστημα, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας όταν η κατανομή του νερού στο σύστημα δεν είναι η βέλτιστη.
- Διατήρηση της πρωτονιακής αγωγιμότητας της κυψελίδας σε μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας. Η αποτελεσματική λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου βασίζεται κατά κύριο λόγο στην διατήρηση της

πρωτονιακής αγωγιμότητας του πολυμερούς. Αυτή είναι δυνατή, όταν είναι εφικτή η αποτελεσματική διαχείριση του νερού στο σύστημα της κυψελίδας.

Έχοντας τα παραπάνω κατά νου, ο κύριος όγκος της πειραματικής δουλειάς εστιάστηκε στη μελέτη του φαινομένου κατά το οποίο καύσιμο και νερό που τροφοδοτούνται στην άνοδο διαπερνούν την πολυμερική μεμβράνη προς την κάθοδο.

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της διαδικασίας παρασκευής των ηλεκτροδίων στη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου. Η παρασκευή των ηλεκτροδίων φαίνεται πως επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της κυψελίδας. Αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος παρασκευής ηλεκτροδίων, όπου το καταλυτικό στρώμα μεταφέρεται πάνω στη μεμβράνη με θερμική αποτύπωση, αντί για βαφή ή ψεκασμό που προβλέπουν οι συμβατικές μέθοδοι. Παρότι η μέθοδος αυτή εμπεριέχει και θερμική επεξεργασία, με αρνητικές επιπτώσεις στη μορφολογία του καταλύτη, η καλύτερη επαφή που επιτυγχάνεται στη διεπιφάνεια μεταξύ του καταλυτικού στρώματος και της πολυμερικής μεμβράνης επιφέρει αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας. Η περαιτέρω βελτίωση της μεθόδου κρίνεται απαραίτητη ώστε να περιοριστούν οι μεταβολές που προκαλούνται στη μορφολογία του καταλύτη.

Σε επόμενο στάδιο, μελετήθηκε η επίδραση του φαινομένου κίνησης του καυσίμου μέσα από την πολυμερική μεμβράνη προς την πλευρά της καθόδου. Εξετάστηκαν δύο περιπτώσεις όπου ως καύσιμο χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη και αιθανόλη και έγινε σύγκριση μεταξύ των δύο περιπτώσεων. Παρατηρήθηκε ότι η ηλεκτρολυτική μεμβράνη Nafion διογκώνεται με διαφορετικό τρόπο σε υδατικά διαλύματα αλκοόλης. Συγκεκριμένα, σε υδατικό διάλυμα μεθανόλης, διογκώνεται σε μικρότερο βαθμό από ότι μέσα σε αντίστοιχο αιθανόλης, εξαιτίας της διαφορετικής πολικότητας των μορίων. Ωστόσο, ο ρυθμός της μέσα από την μεμβράνη Nafion είναι γενικά μικρότερος από αυτόν της μεθανόλης. Τόσο στην περίπτωση της μεθανόλης, όσο και στην περίπτωση της αιθανόλης, ο ρυθμός με τον οποίο η αλκοόλη κινείται μέσα από την μεμβράνη αυξάνεται με την θερμοκρασία ή τη συγκέντρωση της αλκοόλης στο υδατικό διάλυμα. Επιπλέον, η αρνητική επίδραση της μεταφοράς της αλκοόλης μέσα από τον ηλεκτρολύτη πάνω στη



λειτουργία της καθόδου και επομένως στην ολική απόδοση της κυψελίδας είναι ισχυρότερη στην περίπτωση της μεθανόλης, Παρά το γεγονός αυτό, η απόδοση της κυψελίδας DEFC, σε όρους αποδιδόμενης ισχύος, είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν της κυψελίδας DMFC, εξαιτίας της αργής κινητικής της αντίδρασης της οξείδωσης της αιθανόλης. Ο διαφορετικός βαθμός διόγκωσης της μεμβράνης μεταξύ των δύο αλκοολών, οδηγεί επίσης στο φαινόμενο της αποκόλλησης του καταλυτικού στρώματος από το πολυμερές, εξαιτίας της μεγάλης διόγκωσης που προκαλείται από την προσρόφηση της αιθανόλης.

Η περίπτωση της αιθανόλης εμφανίζει κάποια ισχυρά πλεονεκτήματα έναντι της χρήσης μεθανόλης. Στην περίπτωση της άμεσης τροφοδοσία της αλκοόλης στην κυψελίδα, όμως, η επιλογή μεταξύ των δύο καυσίμων για αποδοτικότερη λειτουργία της κυψελίδας δεν είναι εύκολη υπόθεση, καθώς υπάρχουν αντικρουόμενα αποτελέσματα. Έτσι, ενώ σε επίπεδο κίνησης του καυσίμου μέσα από την πολυμερική μεμβράνη η περίπτωση της αιθανόλης, φαίνεται πως είναι καλύτερη επιλογή, καθώς λιγότερο καύσιμο, σε απόλυτες τιμές, διαπερνά τη μεμβράνη, σε επίπεδο αποδιδόμενης ισχύος η περίπτωση της μεθανόλης είναι η καλύτερη επιλογή. Λαμβάνοντας, όμως, υπόψη ότι η αιθανόλη είναι πιο φιλική προς χρήση, και επομένως ευνοείται περισσότερο η πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής, αποφασίστηκε η περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς των κυψελίδων καυσίμου με τροφοδοσία αιθανόλης.

Το κύριο ερευνητικό ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς του καυσίμου αιθανόλης και του νερού μέσα από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη. Σε πρώτο στάδιο, μελετήθηκε η συμπεριφορά μιγμάτων αιθανόλης-νερού μέσα από διάταξη MEA με ηλεκτρολυτική μεμβράνη Nafion 115. Με βάση τη συστηματική μελέτη της διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού μέσα από τη μεμβράνη, βρέθηκε ότι οι ρυθμοί διαπερατότητας των δύο ουσιών εξαρτώνται από τη συγκέντρωση της αιθανόλης στο διάλυμα, καθώς η παρουσία της αιθανόλης επηρεάζει σημαντικά τη δομή της μεμβράνης. Ο ρυθμός διαπερατότητας του νερού εμφανίζει μέγιστη τιμή για συγκέντρωση αιθανόλης 2.0 mol/L, ενώ της αιθανόλης σε συγκέντρωση 8.0 mol/L. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο με τον οποίο τα μόρια της αιθανόλης και του νερού αλληλεπιδρούν με τη μεμβράνη.

Επιπλέον, ο ρυθμός της αιθανόλης βρέθηκε ότι είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερος από τον αντίστοιχο του νερού. Όσον αφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας και της ροής του αερίου στην κάθοδο, βρέθηκε ότι και οι δύο παράμετροι δρουν αυξητικά στους ρυθμούς διαπερατότητας των δύο ουσιών. Η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει την τάση ατμών της ποσότητας που έχει διαπεράσει τη μεμβράνη και το κορεσμό του He σε αιθανόλη και νερό, ενώ η αύξηση της ροής του He οδηγεί σε μείωση της ενεργότητας των ουσιών στην κάθοδο, επομένως, σε αύξηση των ρυθμών διαπερατότητας. Η χαμηλή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της κίνησης των δύο ουσιών μέσα από τη μεμβράνη (ca. 12 kJ/mol), οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στις συνθήκες που εξετάστηκαν, ο μηχανισμός της κίνησης της αιθανόλης και του νερού μέσα από την μεμβράνη Nafion-115 είναι καθαρή διάχυση.

Σε συνέχεια της μελέτης αυτής, μελετήθηκε η συμπεριφορά μιγμάτων αιθανόλης και νερού μέσα από μεμβράνες Nafion διαφορετικού πάχους, ώστε να μελετηθεί και η επίδραση της παραμέτρου αυτής. Βρέθηκε ότι πιθανότατα η παράμετρος που επηρεάζει την κίνηση των μιγμάτων μέσα από μεμβράνες Nafion δεν είναι το ίδιο το μέγεθος του πάχους των μεμβρανών, αλλά η δομή που αποκτούν οι μεμβράνες καθώς διογκώνονται από την προσρόφηση των μιγμάτων. Η δομή αυτή φαίνεται πως εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το πάχος της μεμβράνης αλλά δεν προσδιορίστηκε ο τρόπος εξάρτησης. Σε συνδυασμό με την αβεβαιότητα για τις ακριβείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ αιθανόλης και νερού σε μοριακό επίπεδο είναι δύσκολο να εξαχθεί ένα αναλυτικό μοντέλο που να περιγράφει την κίνησή τους μέσα από την πολυμερική μεμβράνη.

Ωστόσο, από την μελέτη της κίνησης της αιθανόλης και του νερού προέκυψε σημαντικός όγκος πειραματικών δεδομένων ο οποίος μπορεί να αποτελέσει βάση για τη διατύπωση ενός εμπειρικού μοντέλου το οποίο θα περιγράφει την κίνηση των δύο συστατικών. Με αυτό τον τρόπο, θα είναι δυνατή η πρόβλεψη της συμπεριφοράς της κυψελίδας για διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασίας, σύστασης μίγματος τροφοδοσίας κ.ά.) και η αποτελεσματικότερη διαχείριση του νερού στο σύστημα.

Η αποτελεσματική λειτουργία των μεμβρανών Nafion σε κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης δεν σχετίζεται, ωστόσο, μόνο με την

κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς που πραγματοποιούνται μέσα από αυτή. Όπως αναφέρθηκε, η παρουσία και μόνο αιθανόλης στο περιβάλλον λειτουργίας της πολυμερικής μεμβράνης, προκαλεί διόγκωσή της σε βαθμό που προκαλείται αποσύνδεση του καταλυτικού στρώματος από αυτή, με αρνητικές συνέπειες για τη διάρκεια ζωής της διάταξης MEA σε συνθήκες λειτουργίας κυψελίδας. Η παράταση της διάρκειας ζωής των DEFC είναι απαραίτητη για την πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας. Κρίθηκε επομένως ενδιαφέρον να μελετηθεί η σταθερότητα της πολυμερικής μεμβράνης μέσα σε περιβάλλον που προσομοιώνει τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας μιας κυψελίδας, με στόχο την κατανόηση του μηχανισμού με τον οποίο υποβαθμίζονται οι ιδιότητές της.

Σε αυτή την κατεύθυνση χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά η ηλεκτροχημική μέθοδος φασματοσκοπίας FTIR για τον *in-situ* χαρακτηρισμό του μηχανισμού υποβάθμισης υμένων PFSA σε διαφορετικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Βρέθηκε ότι ο υμένας PFSA υπέστη τόσο χημική (λόγω του περιβάλλοντος), όσο και ηλεκτροχημική υποβάθμιση (λόγω των ηλεκτροχημικών συνθηκών λειτουργίας). Η υποβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυμερούς οφείλεται κατά κύριο λόγο στην απώλεια δύο διαφορετικών ομάδων από τη δομή του: α) την απώλεια ομάδων  $CF_2$ , μέσω ενός μηχανισμού διαχωρισμού ή απόσπασης τμημάτων από την κύρια δομή της πολυμερικής αλυσίδας και β) την απώλεια θειϊκών ομάδων  $SO_3^-$  από τις πλευρικές αλυσίδες της πολυμερικής δομής, εξαιτίας της λειτουργίας σε συνθήκες πόλωσης. Παρατηρήθηκε ότι η καταστροφή των δομικών στοιχείων του πολυμερούς πραγματοποιείται τόσο στην εξωτερική επιφάνεια του πολυμερούς, όσο και μέσα στην κύρια μάζα του. Η υποβάθμιση του πολυμερικού υμένα και η απώλεια δομικών ομάδων επιταχύνεται όταν εφαρμόζονται υψηλά δυναμικά, δηλαδή σε ισχυρές συνθήκες πόλωσης. Παρατηρήθηκε επίσης, ότι παρουσία μεταλλικών ιόντων στο όξινο περιβάλλον λειτουργίας της κυψελίδας, επιταχύνει την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυμερούς, κυρίως σε συνθήκες πόλωσης. Μέσα από τη μελέτη αυτή αναδεικνύεται η επίδραση του ηλεκτροχημικού περιβάλλοντος στη διάρκεια ζωής των πολυμερικών μεμβρανών τύπου PFSA.

## Συμβολή της διδακτορικής διατριβής

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην διατριβή, προκύπτει ότι οι πολυμερικές μεμβράνες τύπου PFSA και ειδικά οι μεμβράνες Nafion, παρά το γεγονός ότι αποτελούν τον κυρίαρχο τύπο πολυμερικού ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης θέτουν σημαντικούς περιορισμούς στη βελτίωση της τεχνολογίας.

Ωστόσο, μέσα από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διατριβή αυτή προέκυψαν δεδομένα που επιτρέπουν τον προσδιορισμό των συνθηκών λειτουργίας υπό τις οποίες φαινόμενα που συντελούν στη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας είναι δυνατόν να περιοριστούν. Έτσι, προσδιορίστηκαν το εύρος θερμοκρασίας και σύστασης του μίγματος τροφοδοσίας για τα οποία το φαινόμενο της μεταφοράς καυσίμου μέσα από τον ηλεκτρολύτη περιορίζεται, ενώ ταυτόχρονα καθίσταται ευκολότερη η διαχείριση του νερού στο σύστημα της κυψελίδα. Επιπλέον, αποτυπώθηκε η επίδραση της αλληλεπίδρασης των μορίων νερού και αιθανόλης στην ένταση του φαινομένου αυτού και σε συνδυασμό με το προταθέντα από τη βιβλιογραφία μοντέλα για τη δομή του πολυμερικού ηλεκτρολύτη περιγράφηκε ο μηχανισμός κίνησης των δύο συστατικών μέσα από την πολυμερική μεμβράνη. Τέλος, αναδείχθηκε η αρνητική επίδραση του ηλεκτροχημικού περιβάλλοντος μέσα στο οποίο λειτουργεί η κυψελίδα πάνω στην χημική σταθερότητα του πολυμερικού υλικού με αποτέλεσμα τη μείωση της διάρκειας ζωής της κυψελίδας πολυμερικής μεμβράνης.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, αφενός είναι δυνατόν να προκύψουν κατάλληλες σχεδιαστικές οδηγίες για τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, αφετέρου επιβεβαιώνεται η ανάγκη για ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτικών υλικών, τα οποία θα διαθέτουν κατάλληλες ιδιότητες ώστε να αντιμετωπίζονται επιτυχώς τα προβλήματα που εμφανίζονται εξαιτίας των μειονεκτημάτων που χαρακτηρίζουν τις πολυμερικές μεμβράνες της οικογένειας των PFSA και συγκεκριμένα των μεμβρανών Nafion®.

## **Προτάσεις για μελλοντική έρευνα**

Με βάση τη τεχνογνωσία και τα πειραματικά δεδομένα που αποκτήθηκαν από τη μελέτη αυτή, ορισμένες από τις ερευνητικές μελέτες που θα μπορούσαν να προκύψουν ως συνέχεια της έρευνας αυτής συνοψίζονται ακολούθως:

### **Μοντελοποίηση των φαινομένων μεταφοράς μάζας σε κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης**

Από την παρούσα μελέτη έχουν προκύψει πληθώρα πειραματικών δεδομένων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή συντελεστών μεταφοράς μάζας της αιθανόλης και του νερού μέσα από πολυμερικές μεμβράνες Nafion. Η διατύπωση των συντελεστών αυτών σε συνδυασμό με την κατάστρωση των εξισώσεων που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας μπορεί να υποβοηθήσει την ανάπτυξη ενός υπολογιστικού μοντέλου που θα προβλέπει την εξέλιξη των φαινομένων αυτών σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας.

### **Μοντελοποίηση των φαινομένων μεταφοράς θερμότητας σε κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.**

Όπως και παραπάνω, τα δεδομένα που συλλέχθηκαν, μπορούν να αποτελέσουν βάση για την κατάστρωση κατάλληλων σχεδιαστικών εξισώσεων που θα περιγράφουν την εξέλιξη των φαινομένων μεταφοράς θερμότητας κατά τη λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου, επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο την καλύτερη θερμική διαχείριση στο σύστημα της κυψελίδας. Εξέλιξη μιας τέτοιας μελέτης θα μπορούσε να επιτρέψει την καλύτερη ενεργειακή αξιολόγηση των κυψελίδων καυσίμου σε επίπεδο συστήματος, με χρήση κατάλληλων θερμοδυναμικών εργαλείων, όπως για παράδειγμα με τη μέθοδο της εξεργειακής ανάλυσης.

### **Πειραματική διερεύνηση συμπεριφοράς κυψελίδων καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης με ηλεκτρολύτες υψηλών θερμοκρασιών**

Προκαταρκτικές μελέτες σχετικά με τη μεταφορά της αιθανόλης μέσα από μεμβράνη Advent TPS® για κυψελίδες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας, έδειξαν ότι το φαινόμενο μέσα από το συγκεκριμένο πολυμερές είναι αμελητέο. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η μεταφορά της αιθανόλης μέσα από τον ηλεκτρολύτη είναι ένα φαινόμενο που περιορίζει σημαντικά την απόδοση των κυψελίδων, θα ανέμενε

κανείς ότι σε πραγματική λειτουργία της κυψελίδας με χρήση πολυμερούς TPS® θα οδηγούσε σε ικανοποιητικές αποδόσεις. Σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας ( $T_{cell}=150^{\circ}\text{C}$ ) θεωρητικά ευνοεί την κινητική των αντιδράσεων ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης στην άνοδο και ηλεκτροαναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο, οι σχετικά χαμηλές αποδόσεις που καταγράφηκαν καθιστούν άξια περαιτέρω διερεύνησης τη συμπεριφορά της λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου αυτού του τύπου με χρήση της συγκεκριμένης πολυμερικής μεμβράνης. Μετρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης κρίνεται πως πρέπει να διεξαχθούν, για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της αγωγιμότητας της μεμβράνης, ώστε να κατανοηθεί η εξάρτηση της αγωγιμότητας από παραμέτρους όπως η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, η σύσταση των μιγμάτων τροφοδοσίας κ.ά.

Ένα ακόμα αντικείμενο έρευνας σχετικά με τη χρήση των μεμβρανών αυτών θα μπορούσε να είναι η αξιολόγηση της χημικής και ηλεκτροχημικής σταθερότητας του πολυμερούς στις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας με χρήση φασματοσκοπίας FTIR.

#### **Πειραματική μελέτη ηλεκτροκαταλυτικής συμπεριφοράς καταλυτών $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{C}$**

Η συμπεριφορά των κοινά αποδεκτών ενεργών καταλυτών για την οξείδωση της αιθανόλης αξίζει να μελετηθεί εκτενέστερα ως προς την εκλεκτικότητα της οξείδωσης της αιθανόλης υπό διάφορες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας ( $T>100^{\circ}\text{C}$ ) και ως προς την ικανότητά τους για παραγωγή ισχύος σε κυψελίδες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας. Για μεγαλύτερη ακρίβεια ως προς τον ποιοτικό προσδιορισμό των προϊόντων της αντίδρασης, προτείνεται η χρήση φασματοσκοπίας FTIR.

### Πειραματικές τεχνικές και συσκευές

#### Εισαγωγή

Στη συγκεκριμένη ενότητα περιγράφονται οι βασικές τεχνικές μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τις πειραματικές μετρήσεις της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής, όπως επίσης και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν και η διάταξη που διαμορφώθηκε για τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής αφορούσαν, μεταξύ άλλων στην παρασκευή και το χαρακτηρισμό ανοδικών καταλυτών με βάση τον λευκόχρυσο οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ως άνοδοι για τη λειτουργία κυψελίδας καυσίμου. Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις απόδοσης της κυψελίδας καθώς και μετρήσεις διαπερατότητας της αιθανόλης και του νερού μέσα από τη μεμβράνη Nafion. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR για τη μελέτη της υποβάθμισης υμένα PFSA σε συνθήκες λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου.

#### Παρασκευή ηλεκτροκαταλυτών και διατάξεων ΜΕΑ.

Για τα ανοδικά και καθοδικά ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν με τη συμβατική μέθοδο ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία: η άνοδος παρασκευάστηκε από το στρώμα διάχυσης και το καταλυτικό στρώμα. Το πρώτο, αποτελούταν από άνθρακα XC-72 και 13wt.% Nafion και το οποίο τοποθετήθηκε με βαφή σε φορέα χαρτιού από άνθρακα επεξεργασμένο με Teflon (13wt% Teflon). Το καταλυτικό στρώμα αποτελούταν από τον καταλύτη Pt-Ru/C (20wt% Pt, 10wt% Ru, Johnson Matthey) και 10wt% Nafion. Το συνολικό μεταλλικό φορτίο της ανόδου ήταν  $2\text{mg}/\text{cm}^2$ . Η κάθοδος παρασκευάστηκε με παρόμοιο τρόπο, με καταλύτη Pt/C (20wt% Pt) και PTFE (10wt%) αντίστοιχα. Το συνολικό μεταλλικό φορτίο της καθόδου ήταν  $1\text{mg}/\text{cm}^2$ .

Τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου που παρασκευάστηκαν, αποτελούνται από ένα συμβατικά παρασκευασμένο ηλεκτρόδιο (όπως παραπάνω) και από ένα λεπτό υδρόφιλο στρώμα. Η διαδικασία παρασκευής

του λεπτού υδρόφιλου στρώματος διαφέρει σε ένα βαθμό από αυτή για την παρασκευή αντίστοιχων για κυψελίδα υδρογόνου. Η βασική διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι ως διαλύτης χρησιμοποιείται ισοπροπανόλη, αντί για γλυκερόλη. Το λεπτό στρώμα δημιουργείται με ψεκασμό των καταλυτικών αιωρημάτων που έχουν παρασκευαστεί από PtRu/C (20wt.%Pt, 10wt%Ru, Johnson Matthey Corp.), 5% διάλυμα Nafion (Duront), απιονισμένο νερό,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (πρόσθετο για τη δημιουργία πόρων) και ισοπροπανόλη. Στην περίπτωση της ανόδου προστίθεται και μικρή ποσότητα PTFE για τη βελτίωση της διεπαφής του καταλυτικού στρώματος και της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης. Η αναλογία ανάμιξης μεταξύ του υποστηριζόμενου PtRu/C καταλύτη και του Nafion είναι ίση με 3:1. Το αιώρημα αυτό, τοποθετείται ομοιόμορφα σε καθαρές επίπεδες επιφάνειες Teflon. Όταν το αιώρημα στεγνώσει, τα λεπτά στρώματα που έχουν αναπτυχθεί μεταφέρονται σε μεμβράνη Nafion-115 (μορφή  $\text{Na}^+$ ) με θερμή συμπίεση σε θερμοκρασία 160-200°C και πίεση 5-9MPa για 150 s. Μετά τη θερμή συμπίεση, το λεπτό υδρόφιλο στρώμα έχει μεταφερθεί στη μεμβράνη, η οποία και πρωτονιόνηται με βύθισή της σε υδατικό διάλυμα 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  που βρίσκεται κοντά στο σημείο βρασμού, για διάστημα μιας ώρας. Το πάχος των λεπτών στρωμάτων που παρασκευάζονται με αυτό τον τρόπο είναι μικρότερο από 5mm.

Οι διατάξεις MEA των ηλεκτροδίων και της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης παρασκευάστηκαν με θερμή συμπίεση των συμβατικά παρασκευασμένων ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου εκατέρωθεν της διάταξης μεμβράνης – λεπτού υδρόφιλου στρώματος. η θερμή συμπίεση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 135°C και πίεση 3MPa για χρονικό διάστημα 150s.

### **Φυσικός χαρακτηρισμός καταλυτών και τεχνικές φασματοσκοπίας**

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

### **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί μια μέθοδο χαρακτηρισμού υλικών κατά την οποία πραγματοποιείται συλλογή πληροφοριών σχετικά με την τοπογραφία της



επιφάνειας, τη μορφολογία, τη σύσταση και τη δομή του δείγματος. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια χρησιμοποιούν ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας για την παρατήρηση αντικειμένων σε πολύ μικρή κλίμακα. Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου περιγράφεται ως εξής:

Εφαρμόζεται θετικό δυναμικό που επιταχύνει μια δέσμη ηλεκτρονίων προς το δείγμα. Με χρήση μεταλλικών φραγμάτων και μαγνητικών φακών, η δέσμη ηλεκτρονίων μετασχηματίζεται σε λεπτή μονοχρωματική και εστιάζεται πάνω στο δείγμα. Κατά την αλληλεπίδραση του δείγματος με τη δέσμη ηλεκτρονίων, οι αλληλεπιδράσεις αυτές ανιχνεύονται και μετατρέπονται σε εικόνα. Συγκεκριμένα, όταν σε κάποιο υλικό προσπέσει η δέσμη των ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας εκπέμπονται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η εκπομπή αυτή μπορεί να γίνει είτε από την κάτω επιφάνεια του δείγματος διαπερνώντας το υλικό, είτε από την πάνω πλευρά χωρίς να το διασχίζουν τα ηλεκτρόνια. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιείται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Transmission Electron Microscope, TEM) ενώ στη δεύτερη χρησιμοποιείται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM).

### ***Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)***

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) είναι ένα σύστημα μεγαλύτερης διακριτικής ικανότητας από τα απλά μικροσκόπια, το οποίο επιτρέπει τη λεπτομερή απεικόνιση της δομής και των μικροσκοπικών ατελειών της.

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

Τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα χωρίς καμιά αλληλεπίδραση αποτελούν τη διερχόμενη δέσμη. Κάποια άλλα υφίστανται ελαστική σκέδαση από τους θετικούς πυρήνες των ατόμων και εξέρχονται από την κάτω επιφάνεια του δείγματος ως περιθλώμενη δέσμη, ακολουθώντας το νόμο της περίθλασης του Bragg. Τα ηλεκτρόνια που υφίστανται περίθλαση εστιάζονται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών και δημιουργούν μια εικόνα με κηλίδες (εικόνα περίθλασης).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελείται από το σύστημα φωτισμού, το σύστημα μεγέθυνσης και τον αντικείμενο φακό. Το σύστημα φωτισμού αποτελείται από την πηγή των ηλεκτρονίων και τους φακούς συμπύκνωσης που χρησιμοποιούνται για την εστίαση της δέσμης πάνω στο δείγμα. Ο αντικείμενος φακός είναι το βασικό τμήμα του ηλεκτρονικού μικροσκόπιου που σχηματίζει την εικόνα ενός δείγματος, με μεγέθυνση 50-100 φορές. Το σύστημα μεγέθυνσης αποτελείται από τρεις φακούς, τον πρώτο, τον ενδιάμεσο και τον φακό προβολής. Με το σύστημα μεγέθυνσης είναι εφικτό η τελική μεγέθυνση να φτάσει στο 1,5 εκατομμύριο φορές.

Η περίθλαση ενός ηλεκτρονίου πραγματοποιείται κατά τη μεταφορά του με κύματα, σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad [A.1]$$

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

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

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

Όταν μια δέσμη ηλεκτρονίων με αρκετά μεγάλη ενέργεια προσπίπτει σε ένα υλικό, ένα μέρος τους αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού και με τον τρόπο αυτό υφίστανται ανελαστική σκέδαση. Αυτά τα σωματίδια χάνουν ένα μέρος της αρχικής τους ενέργειας, ιονίζοντας ταυτόχρονα τα άτομα και απελευθερώνοντας κάποια ηλεκτρόνια που επονομάζονται δευτερογενή

ηλεκτρόνια. Η εικόνα της επιφάνειας του δείγματος συνθέτεται με τη βοήθεια των οπισθοσκεδαζόμενων και των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λειτουργεί σε δυναμικό που κυμαίνεται από τα 2 έως τα 50kV καθώς η ηλεκτρονική δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος. Κοντά στο δείγμα υπάρχουν δυο ανιχνευτές που συλλέγουν τόσο τα οπισθοσκεδαζόμενα όσο και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια που παράγονται.

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

Η πληροφορία που μεταφέρεται από τα ηλεκτρόνια μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο ενισχύεται με κατάλληλο σύστημα ανιχνευτών και διαβιβάζεται στην είσοδο ενός καθοδικού σωλήνα (CRT). Η δέσμη του καθοδικού σωλήνα σαρώνει την οθόνη του και σχηματίζει την εικόνα της επιφάνειας του δείγματος. Η φωτεινότητα της εικόνας εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού σήματος που φτάνει από τον ενισχυτή. Η διαδικασία αυτή είναι τόσο γρήγορη ώστε η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος από την δέσμη των ηλεκτρονίων και η σάρωση της οθόνης του καθοδικού σωλήνα για τη σύνθεση της εικόνας να θεωρούνται ταυτόχρονες.

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

### **Περίθλαση ακτίνων X (XRD)**

Η τεχνική XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X από ένα κρυσταλλικό υλικό επιτυγχάνοντας την ταυτοποίηση του υλικού, τον προσδιορισμό των κρυσταλλογραφικών του χαρακτηριστικών και την εκτίμηση του μεγέθους του κρυστάλλου τους. Η διάταξη στην οποία υλοποιείται η μέτρηση καθώς και οι

ρυθμίσεις του μετρητικού συστήματος είναι οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ακρίβεια της μεθόδου.

Ο κρύσταλλος σε ένα υλικό ενεργεί σαν φυσικό φράγμα και είναι μια τρισδιάστατη πλεγματική διάταξη όμοιων ατόμων και αποτελείται από άπειρες ομάδες παράλληλων δικτυωτών επιπέδων με που ισαπέχουν μεταξύ τους ( $h1k$ ).

Η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου όπου και σκεδάζεται κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης σχηματίζοντας γωνία  $\theta$  με το επίπεδο και ανακλάται με την ίδια γωνία. Δεδομένου ότι στον κρύσταλλο υπάρχουν άπειρα παράλληλα ισαπέχοντα επίπεδα η εξερχόμενη δέσμη προϋποθέτει την ενισχυτική συμβολή όλων των ανακλώμενων δεσμών. Κατά συνέπεια οι δέσμες που ανακλώνται από δύο γειτονικά επίπεδα έχουν διαφορετική πορεία κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Από τη συμβολή των ανακλώμενων δεσμών προκύπτει η σχέση του Bragg (εξ. 2) η οποία παρουσιάστηκε παραπάνω.

Η παράμετρος  $n$  ( $n=1.2.3....$ ) καθορίζει την τάξη της ανάκλασης ενώ η γωνία  $2\theta$  που σχηματίζεται μεταξύ της ανακλώμενης και της προσπίπτουσας δέσμης καθορίζεται από τη σταθερά του πλέγματος. Η ένταση των ανακλώμενων δεσμών καθορίζεται από την ικανότητα σκέδασης των ατόμων καθώς από τη θέση που κατέχουν στο πλέγμα. Κατά συνέπεια κάθε κρυσταλλική, πολύμορφη ή άμορφη φάση που περιέχεται σε ένα μίγμα χημικών ενώσεων αποδίδει ένα περίγραμμα διάθλασης  $I-2\theta$  που τη χαρακτηρίζει μονοσήμαντα. Για την ταυτοποίηση φάσεων ενός δείγματος πολυκρυσταλλικού υλικού απαιτείται η χρησιμοποίηση διατάξεων που παρέχουν ακριβή και με μεγάλη διακριτική ικανότητα ακτινογραφήματα. Στην περίπτωση που το διάγραμμα περίθλασης είναι αρκετά περίπλοκο μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της αντιπαραβολής αφού με τη βοήθεια διαγραμμάτων γνωστών ουσιών είναι δυνατή η ταυτοποίηση των στερεών φάσεων του δείγματος.

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

Για τη μελέτη των κρυσταλλικών υλικών που βρίσκονται σε μορφή σκόνης ή λεπτών και υπέρλεπτων υμένων είναι το περιθλασιόμετρο. Η λήψη και η μέτρηση

των ανακλάσεων την κρυσταλλικής ουσίας γίνεται βάσει των περιστροφικών κινήσεων γύρω από τον άξονα του οργάνου.

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

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

Η ακρίβεια της γωνιακής σάρωσης στη διεύθυνση 2 $\theta$  είναι 0,05°, ενώ το εύρος ανίχνευσης κυμαίνεται από 20° έως 85°, με ρυθμό ανίχνευσης 4°/min, ενώ για εύρος από 60° έως 75°, όπου και εμφανίζονται οι σημαντικότερες χαρακτηριστικές κορυφές των καταλυτών, όπως αυτή του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (2 2 0), ο ρυθμός ανίχνευσης είναι ίσος με 0,5°/min. Η ανάλυση της κορυφής Pt(220) γίνεται με μεγάλη ακρίβεια και με τη βοήθεια της γκαουσιανής συνάρτησης χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό τόσο του μεγέθους των σωματιδίων όσο και της πλεγματικής σταθεράς.

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

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

Ένα τυπικό φάσμα XPS στην ουσία είναι ένα διάγραμμα που απεικονίζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που ανιχνεύονται, συναρτήσει της ενέργειας σχηματισμού δεσμών των ανιχνεύσιμων ηλεκτρονίων. Κάθε στοιχείο παράγει μια ομάδα

κορυφών XPS για χαρακτηριστικές τιμές ενέργειας, οι οποίες καθορίζουν ακριβώς το είδος του συστατικού που υπάρχει στην εξεταζόμενη επιφάνεια. Η ένταση της κορυφής, δηλαδή το πλήθος των ανιχνεύσιμων ηλεκτρονίων, σχετίζεται άμεσα με τη ποσότητα του συστατικού που ακτινοβολεί. Για να εξαχθούν τα ποσοστά των ατόμων που παράγονται, κάθε σήμα που αντιστοιχεί σε μια ακτίνα XPS θα πρέπει να διορθωθεί. Η διόρθωση αυτή πραγματοποιείται με τη διαίρεση της πυκνότητας του σήματος, δηλαδή του αριθμού των ηλεκτρονίων που ανιχνεύονται, με έναν «σχετικό συντελεστή ευαισθησίας» και κανονικοποιείται για όλα τα στοιχεία που ανιχνεύονται.

Για να προσδιοριστεί επακριβώς ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε δείγμα, θα πρέπει η ανάλυση XPS να πραγματοποιείται υπό συνθήκες απόλυτου κενού.

Τα κύρια τμήματα μιας τυπικής διάταξης XPS είναι:

- Πηγή ακτίνων X
- Θάλαμος κενού
- Φακός συλλογής ηλεκτρονίων
- Αναλυτής ενέργειας των ηλεκτρονίων
- Σύστημα δημιουργίας μαγνητικού πεδίου
- Σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων

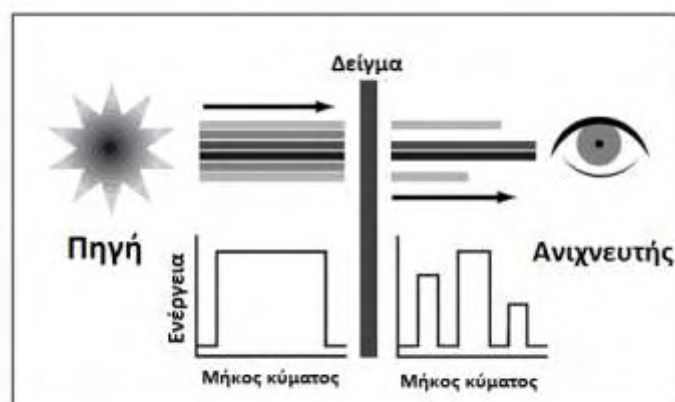
Κάτω από βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής της ανάλυσης XPS, είναι δυνατό να προσδιοριστεί από τις κορυφές με ακρίβεια, 90-95% του ποσοστού των ατόμων που αντιστοιχούν πραγματικά σε κάθε κορυφή. Η ακρίβεια της ποσοτικοποίησης για τα πιο αδύναμα σήματα XPS που η πυκνότητα ισχύος τους δεν ξεπερνά το 10-20% της ισχύος του δυνατότερου σήματος αντιστοιχεί στο 60-80% της πραγματικής τιμής.

#### **Φασματοσκοπία υπερύθρων με μετασχηματισμό Fourier –FTIR.**

Στην φασματοσκοπία υπερύθρων, υπέρυθη ακτινοβολία διοχετεύεται προς το δείγμα υπό εξέταση. Κάποια ποσότητα των υπερύθρων απορροφάται από το δείγμα, ενώ κάποια διέρχεται τελείως μέσα από αυτό. Γίνεται καταγραφή της απόκρισης τόσο της πρώτης, όσο και της δεύτερης περίπτωσης (*μοριακή απορρόφηση και μοριακή εκπομπή*, αντίστοιχα) και το φάσμα που προκύπτει από την καταγραφή αυτή αποτελεί χαρακτηριστικό, μοριακό «αποτύπωμα» του

δείγματος που εξετάζεται, καθώς σε κάθε δεδομένη μοριακή δομή αντιστοιχεί ένα και μοναδικό φάσμα υπερύθρων. Η ακρίβεια σε επίπεδο ποιοτικού προσδιορισμού της μεθόδου φασματοσκοπίας υπερύθρων, αποτελεί το κύριο πλεονέκτημά της για πολλαπλές εφαρμογές.

Στο Σχήμα Α.1, απεικονίζεται σχηματικά η αρχή λειτουργίας της μεθόδου. Ένα φάσμα υπερύθρων αντιστοιχεί στο χαρακτηριστικό αποτύπωμα που αφήνει κάθε υλικό. Οι κορυφές απορρόφησης στο φάσμα αντιστοιχούν στις συχνότητες των δονήσεων των ατομικών δεσμών σχηματίζουν κάθε υλικό, και επειδή κάθε υλικό αποτελείται από ένα μοναδικό σύνολο ατόμων, δεν είναι δυνατόν δύο διαφορετικές ενώσεις να έχουν το ίδιο φάσμα. Όσον αφορά στην ποσοτική ακρίβεια της μεθόδου, η ένταση κάθε κορυφής είναι απευθείας ένδειξη της ποσότητας του υλικού στο οποίο αντιστοιχεί η κορυφή. Με χρήση κατάλληλου λογισμικού και αλγορίθμων, είναι δυνατή η χρήση της μεθόδου με εξαιρετικά αποτελέσματα και στην περίπτωση της ποσοτικής ανάλυσης.



Σχήμα Α.1: Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας υπερύθρων

### Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

Κατά τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων για την εξαγωγή των καμπύλων ρεύματος- δυναμικού χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός σταθμός τύπου AMEL της σειράς 5000 (Σχήμα Α.2). Ο συγκεκριμένος σταθμός αποτελεί ένα ολοκληρωμένο ηλεκτροχημικό μετρητικό σύστημα, το οποίο σε συνδυασμό με το λογισμικό Corrware (Scribner Co.) είναι ικανό να πραγματοποιήσει αυτοματοποιημένα μια σειρά απλών ή σύνθετων ηλεκτροχημικών μετρήσεων. Με χρήση του λογισμικού Corrview (Scribner Co.) πραγματοποιείται η πρωταρχική

επεξεργασία των δεδομένων που έχουν συλλεχθεί από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Επίσης, για την επιβολή των ηλεκτρικών φορτίων στην κυψελίδα καυσίμου χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό φορτίο Array 3711A.



Σχήμα A.2: Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL5000

### ***Κυκλική Βολταμετρία***

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια μέθοδος ηλεκτροχημικών μετρήσεων που χρησιμοποιείται για τη μελέτη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και την κατανόηση των ενδιάμεσων προϊόντων σε αυτήν. Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στη μέτρηση της έντασης του ρεύματος ως συνάρτηση, κυκλικά μεταβαλλόμενου, με δεδομένο ρυθμό σάρωσης, δυναμικού,. Το ρεύμα που αναπτύσσεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας καταγράφεται συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού και η γραφική απεικόνιση των δεδομένων αποτελεί ένα διάγραμμα κυκλικής βολταμετρίας. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των ειδών σε ένα διάλυμα, αλλά και στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη για τον προσδιορισμό της καταλυτικής ενεργητικότητας ενός καταλύτη.

Στα πειράματα της κυκλικής βολταμετρίας εφαρμόζεται σταθερό δυναμικό στο σύστημα και μετράται η απόκριση του φαρανταϊκού ρεύματος. Με τον όρο φαρανταϊκό ρεύμα εννοείται το ρεύμα που προκαλείται από την αντίδραση αναγωγής. Η απόκριση του ρεύματος πάνω σε ένα εύρος δυναμικών μετριέται ξεκινώντας από μια αρχική τιμή και μεταβάλλοντας το δυναμικό με ένα γραμμικό τρόπο μέχρι μια προκαθορισμένη τιμή. Στη συγκεκριμένη τιμή του δυναμικού η φορά σάρωσης μεταβάλλεται και το ίδιο εύρος δυναμικών σαρώνεται προς την



αντίθετη κατεύθυνση. Αυτό σημαίνει για παράδειγμα, ότι τα είδη που σχηματίζονται από την οξείδωση κατά την πρώτη σάρωση μπορούν στην αντίστροφη να οξειδωθούν ξανά. Η τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιείται ευρέως αφού δίνει χρήσιμες πληροφορίες για το ρυθμό μεταφοράς φορτίων ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και την αναλυόμενη ουσία.

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

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

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 2.303 \quad (\text{A.2})$$

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

### ***Βολταμετρία οξείδωσης προσροφημένων ενώσεων***

Η βολταμετρία οξείδωσης προσροφημένων ενώσεων αποτελεί μια ηλεκτροχημική τεχνική η οποία επιτρέπει τον προσδιορισμό της καταλυτικής ενεργότητας του

καταλυτικού υλικού να οξειδώσει ενώσεις που βρίσκονται προσροφημένες σε αυτό. Στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης, όπως έχει αναφερθεί σε άλλη ενότητα της διατριβής, ένα βασικό εμπόδιο στην ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του λευκοχρύσου και των πολυμεταλλικών καταλυτών λευκοχρύσου για την πλήρη οξείδωση της αιθανόλης, αποτελεί η ισχυρή προσρόφηση του CO στα καταλυτικά ενεργά κέντρα, γεγονός που παρεμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση άλλων ενδιάμεσων ενώσεων που προκύπτουν από τη διαστατική χημειορόφηση της αιθανόλης.

Με τη χρήση της τεχνικής αυτής, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η ικανότητα των καταλυτών που παρασκευάστηκαν για την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα. Αυτό πραγματοποιείται με την τεχνητή πρόκληση ρόφησης μονοξειδίου του άνθρακα πάνω στον καταλύτη και στη συνέχεια, πραγματοποιώντας μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας ελέγχεται το δυναμικό στο οποίο πραγματοποιείται η οξείδωση του CO, όπως επίσης και η ένταση της οξείδωσης, η οποία προκύπτει από την κορυφή οξείδωσης του CO που καταγράφεται. Είναι σημαντικό να προσδιοριστεί, το δυναμικό έναυσης της οξείδωσης του CO, το δυναμικό στο οποίο παρατηρείται η μέγιστη κορυφή οξείδωσης (μέγιστη πυκνότητα ρεύματος), αλλά και το εύρος δυναμικών κατά το οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση (πλάτος κορυφής). Έτσι, προσδιορίζεται πόσο εύκολα μπορεί να πραγματοποιηθεί η οξείδωση του CO (δυναμικό έναυσης), σε ποιά έκταση (μέγιστο ρεύμα) και πόσο γρήγορα (εύρος δυναμικών) απελευθερώνονται ενεργά καταλυτικά κέντρα για την περαιτέρω οξείδωση άλλων ενώσεων - ενδιάμεσων προϊόντων της οξείδωσης της αιθανόλης.

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

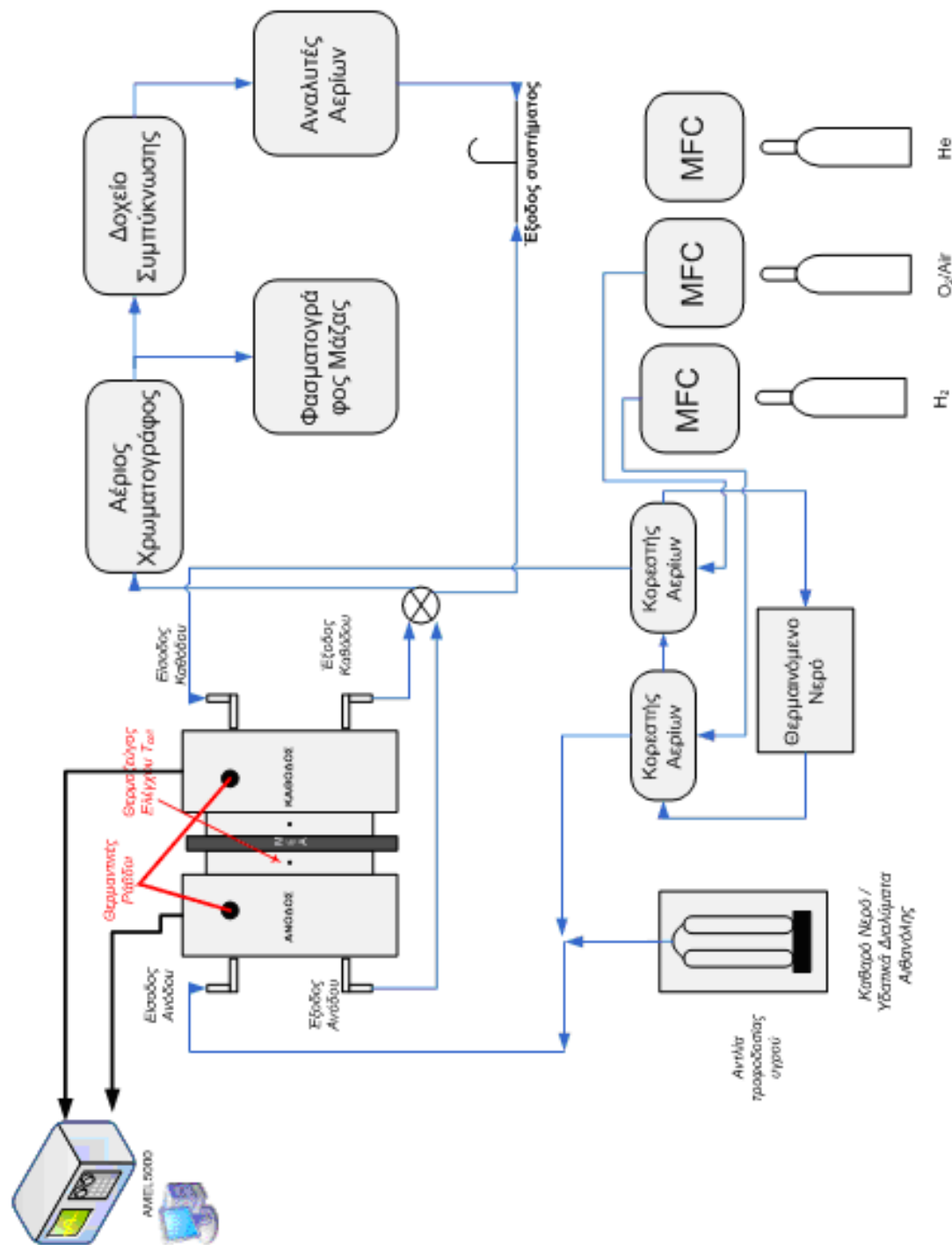
Οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος-δυναμικού αποτελούν την κυριότερη μέθοδο χαρακτηρισμού των κυψελίδων καυσίμου. Όπως έχει αναφερθεί σε άλλη ενότητα, από την καταγραφή των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος δυναμικού, προκύπτουν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με την ικανότητα των ηλεκτροκαταλυτών που χρησιμοποιούνται να προωθήσουν τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο ανοδικό και καθοδικό ηλεκτρόδιο, όπως επίσης και σχετικά με τις απώλειες ωμικής φύσεως που αναπτύσσονται στην κυψελίδα. Επιπλέον, από τη μορφή της καμπύλης στην

περιοχή των υπερτάσεων συγκέντρωσης είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς τις διεργασίες μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα στην κυψελίδα. Τέλος, από τις καμπύλες αυτές, εξάγονται τα διαγράμματα ισχύος – έντασης ρεύματος, κατά τα οποία προσδιορίζεται η ικανότητα της κυψελίδας καυσίμου προς παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος.

Οι μετρήσεις αυτές συνίστανται στην καταγραφή της απόκρισης του δυναμικού της κυψελίδας συναρτήσει του ρεύματος που τις διαρρέει, δηλαδή του ηλεκτρικού φορτίου που καλούνται να καλύψουν. Μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε με γαλβανοδυναμική σάρωση, κατά την οποία, μεταβάλλεται το ρεύμα (φορτίο) με συγκεκριμένο ρυθμό σάρωσης και καταγράφεται η απόκριση του δυναμικού της κυψελίδας, είτε με ποτενσιοδυναμική σάρωση, κατά την οποία μεταβάλλεται σταδιακά το δυναμικό της κυψελίδας και καταγράφεται η απόκριση του ρεύματος που την διαρρέει. Μεταξύ των δύο, συνήθως προτιμάται η πρώτη περίπτωση, κατά την οποία το ζητούμενο ρεύμα (φορτίο) μεταβάλλεται βηματικά, δηλαδή για συγκεκριμένο ζητούμενο ρεύμα, αφήνεται να σταθεροποιηθεί το δυναμικό της κυψελίδας για μικρό χρονικό διάστημα και έπειτα καταγράφεται η τιμή του.

### **Σύστημα Μετρήσεων Ρυθμών Μεταφοράς**

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων ρυθμών μεταφοράς, και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ποσοτήτων αιθανόλης και νερού που διαπερνούν την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, πραγματοποιείται τροφοδοσία του υγρού μίγματος στην άνοδο, ενώ στην κάθοδο τροφοδοτείται καθαρό  $N_2$  σε διαφορετικές ογκομετρικές παροχές. Καθώς ποσότητες αιθανόλης και νερού διαπερνούν τη μεμβράνη, συμπαρασύρονται στην κάθοδο από τη ροή του  $N_2$ . Στη συνέχεια, αυτό το μίγμα  $N_2$  και ποσοτήτων νερού και αιθανόλης, οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης για τον ποσοτικό προσδιορισμό των επιμέρους ποσοτήτων. Είναι σαφές πως για την ακρίβεια των μετρήσεων, απαιτείται καλός έλεγχος όλων των τμημάτων του συστήματος ανάλυσης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται όλα τα διαφορετικά υποσυστήματα ελέγχου και ανάλυσης, όπως αυτά φαίνονται στο Σχήμα Α.3.

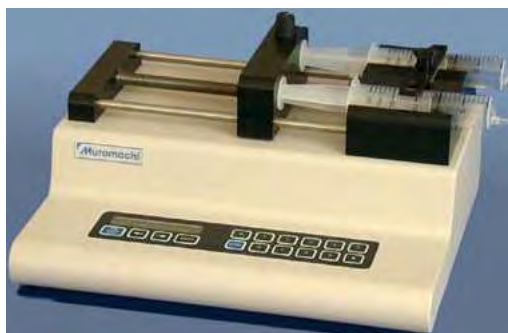


Σχήμα Α.3: Πειραματική διάταξη

## Συστημα τροφοδοσιας

### **Αντλία σύριγγας**

Για την περίπτωση της τροφοδοσίας των υγρών μιγμάτων αιθανόλης/νερού, χρησιμοποιήθηκε η αντλία KD Scientific dual-syringe pump series 200, η οποία έχει την δυνατότητα συνεχούς παροχής με ακρίβεια ακόμα και σε ιδιαίτερα μικρές παροχές υγρού (~1μl/h). Το υγρό μετά την αντλία διέρχεται από σωλήνα ανοξείδωτου χάλυβα διατομής 1/8” για μήκος 2 περίπου μέτρων, έως ότου καταλήξει στην είσοδο της ανόδου της κυψελίδας. Το τμήμα του σωλήνα αυτό, θερμαίνεται μέσω θερμαντικού μανδύα που είναι τυλιγμένος γύρω από τον σωλήνα, έτσι ώστε το υγρό της τροφοδοσίας να εισέρχεται στην κυψελίδα στην επιθυμητή κατά περίπτωση θερμοκρασία (Σχήμα A.4).



Σχήμα A.4: Αντλία Σύριγγας

### **Ψηφιακά ροόμετρα μάζας**

Η τροφοδοσία των αερίων γίνεται με τη βοήθεια ροομέτρων μάζας. Συγκεκριμένα, 4 ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers) της εταιρίας Brooks instruments βρίσκονται συνδεδεμένα με ισάριθμες φιάλες αερίων N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, και He, υψηλής καθαρότητας (Σχήμα A.5). Τα ροόμετρα είναι βαθμονομημένα κατάλληλα για παροχή αερίων έως 500cc/min το κάθε ένα, με ακρίβεια ±1% επί της ροής. Μέσω των ροομέτρων επιλέγεται η επιθυμητή κάθε φορά ογκομετρική παροχή των αερίων. Στην περίπτωση που η τροφοδοσία των αερίων γίνεται ξηρή, δηλαδή χωρίς να απαιτείται να έχουν κάποια τιμή σχετικής υγρασίας, η έξοδος των ροομέτρων συνδέεται απευθείας με την κυψελίδα: H<sub>2</sub> παρέχεται προς την άνοδο και προς την κάθοδο τροφοδοτείται O<sub>2</sub>, ή He στην περίπτωση των μετρήσεων διαπερατότητας. Εάν απαιτείται τα αέρια να έχουν κάποια τιμή σχετικής υγρασίας,

τα αέρια τροφοδοτούνται σε δύο κορεστές αερίων, μέσα στους οποίους υπάρχει ποσότητα απιονισμένου νερού. Εξωτερικά οι κορεστές έχουν τη δυνατότητα να θερμαίνονται από ζεστό νερό, ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή θερμοκρασία κορεσμού. Η κυκλοφορία του νερού στον εξωτερικό μανδύα των κορεστών και η θέρμανσή του στην επιθυμητή θερμοκρασία γίνεται με τη βοήθεια ενός συστήματος κυκλοφορητή και ηλεκτρικής αντίστασης. Γνωρίζοντας τη θερμοκρασία στην οποία θέλουμε τα αέρια να έχουν ένα επίπεδο σχετικής υγρασίας και γνωρίζοντας από πίνακες κορεσμού του νερού την μερική πίεση των ατμών του, ρυθμίζεται κατάλληλα η θερμοκρασία του κορεσμού των αερίων σε υδρατμούς ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο σχετικής υγρασίας. Η έξοδος των κορεστών συνδέεται με το θερμαινόμενο τμήμα σωλήνα που οδηγεί στην άνοδο της κυψελίδας. Με τον ίδιο θερμαντικό μανδύα είναι τυλιγμένος και δεύτερος σωλήνας ανοξειδώτου χάλυβα που οδηγεί στην είσοδο της καθόδου της κυψελίδας. Μέσω του σωλήνα αυτού γίνεται η τροφοδοσία του οξυγόνου.



**Σχήμα A.5:** Σύστημα κορεστών αερίων. Η μόνωσή τους είναι απαραίτητη, τόσο για την μείωση απωλειών θερμότητας, όσο και για την αποφυγή σχηματισμού σταγόνας

### **Συστημα ελεγχου θερμοκρασιας**

Σε όλες τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη διατριβή η τροφοδοσία του υδατικού διαλύματος της αιθανόλης πραγματοποιείται στις τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψελίδας, δηλαδή σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 30-90°C. Προκειμένου να εισέρχεται το μίγμα στην κυψελίδα στην επιθυμητή θερμοκρασία, πραγματοποιείται προθέρμανση των αντιδρώντων σε θερμοκρασία συνήθως ίση με αυτή της κυψελίδας. Η έξοδος τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου οδηγούνται στον αέριο χρωματογράφο μέσω δικτύου σωληνώσεων που διατηρούνταν σε σταθερή θερμοκρασία 150°C με τη βοήθεια

θερμαντικού μανδύα. Η ηλεκτρική τροφοδοσία του μανδύα γίνεται μέσω κατάλληλου τροφοδοτικού/ρυθμιστικού τάσης, ώστε να αποφεύγεται η απότομη παροχή μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας στο σύστημα και ο έλεγχος της θερμοκρασίας πραγματοποιείται με τη βοήθεια θερμοζεύγων τύπου Κ, τοποθετημένων σε κρίσιμα, για τον καλό έλεγχο του συστήματος, σημεία.

Τα κρίσιμα σημεία που ελέγχονται είναι τα εξής:

*Κυψελίδα καυσίμου.* Επειδή η θερμοκρασία της κυψελίδας πρέπει να παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων, θερμοζεύγος που είναι τοποθετημένο στην πλευρά της ανόδου, κοντά στο καταλυτικό στρώμα, ελέγχει κάθε στιγμή τη θερμοκρασία της κυψελίδας. Ανάλογα με τον αν η θερμοκρασία της κυψελίδας είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από την επιθυμητή, μέσω των θερμορυθμιστών ανοίγει ή κλείνει αντίστοιχα κύκλωμα που παρέχει ρεύμα σε δύο θερμαντικές ράβδους (Σχήμα Α.6) οι οποίες βρίσκονται τοποθετημένες μέσα στις δύο μεταλλικές πλάκες της κυψελίδας.



**Σχήμα Α.6:** Θερμαντικές ράβδοι

*Είσοδος αντιδρώντων στην κυψελίδα.* Για την καλύτερη λειτουργία της κυψελίδας είναι καλό τα αντιδρώντα να εισέρχονται στην κυψελίδα σε θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας. Για το λόγο αυτό, ακριβώς πριν την είσοδο της κυψελίδας, βρίσκεται τοποθετημένο θερμοζεύγος μέσα στη ροή των αντιδρώντων για να ελέγχεται κάθε στιγμή η θερμοκρασία τους. Το θερμοζεύγος συνδέεται με θερμορυθμιστή ο οποίος ρυθμίζει κατάλληλα την παροχή θερμότητας από τον θερμαντικό μανδύα προς το σύστημα προθέρμανσης των αντιδρώντων ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία.

*Θερμοκρασία κορεσμού.* Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, στην περίπτωση που απαιτείται ο κορεσμός των αερίων αντιδρώντων με υδρατμούς, είναι αναγκαίο να είναι γνωστή η θερμοκρασία όπου πραγματοποιείται ο κορεσμός ώστε να προσδιορίζεται το ποσοστό των υδρατμών που συμπαρασύρεται από τα αέρια, δηλαδή να προσδιορίζεται η σχετική υγρασία των αντιδρώντων στην κυψελίδα. Η θερμοκρασία όπου πραγματοποιείται ο κορεσμός ελέγχεται αφενός από το θερμορυθμιστή του συστήματος του κυκλοφορητή, αφετέρου εξακριβώνεται από θερμοζεύγος που τοποθετείται μέσα στο θάλαμο κορεσμού.

*Έξοδος αντιδρώντων/προϊόντων από την κυψελίδα προς το σύστημα ανάλυσης.* Τόσο η έξοδος της ανόδου, όσο και η έξοδος της καθόδου οδηγούνται προς το σύστημα ανάλυσης. Λόγω της χρήσης αέριας χρωματογραφίας για την πραγματοποίηση της ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης των ρευμάτων εξόδου της ανόδου και της καθόδου, είναι απαραίτητο να τα ρεύματα αυτά να θερμαίνονται σε θερμοκρασία αρκετά υψηλή, ώστε να διασφαλίζεται ότι όλη η ποσότητα των αντιδρώντων και των προϊόντων να βρίσκεται στην αέρια φάση. Η θέρμανση αυτή βοηθά, εξάλλου, και στην αποφυγή σχηματισμού σταγόνας στις σωληνώσεις η οποία θα παρεμποδίσει την ροή των προϊόντων και θα προκαλέσει αλλοίωση των πειραματικών μετρήσεων. Έτσι, οι σωληνώσεις προς το σύστημα ανάλυσης θερμαίνονται μέσω θερμαντικών μανδυνών έτσι ώστε η θερμοκρασία τους να παραμένει υψηλότερη από την τιμή όπου μπορεί να σχηματιστεί σταγόνα της ένωσης με το υψηλότερο σημείο δρόσου. Η θερμοκρασία αυτή ελέγχεται πάλι με τη χρήση θερμοζεύγους.

Τέλος, η θερμοκρασία της κυψελίδας ρυθμίζεται μέσω θερμαντικών ράβδων που τοποθετούνται στο εσωτερικό της και ελέγχεται από κατάλληλο θερμορυθμιστή (Jumo dTron 04.1) με τη βοήθεια θερμοζεύγους K τοποθετημένου έτσι ώστε να ελέγχει τη θερμοκρασία στο μέσο των διπολικών πλακών της κυψελίδας. Η επιλογή της θέσης αυτής έγινε διότι βρίσκεται πολύ κοντά με τη διάταξη MEA όπου πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οπότε η θερμοκρασία της θέσης αυτής αντιπροσωπεύει στην ουσία με καλή ακρίβεια την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται το υπό εξέταση φαινόμενο (ανοδική ηλεκτροχημική αντίδραση ή διαπερατότητα καυσίμου και νερού).





Σχήμα A.7: Θερμορυθμιστές.

### Συστημα κυψελιδας.

Η κυψελίδα καυσίμου (Σχήμα A.8) που χρησιμοποιήθηκε είναι κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM που αποτελείται από πολυμερικό ηλεκτρολύτη Nafion-115 η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Εξωτερικά η κυψελίδα αποτελείται από δύο πλάκες ανοξείδωτου χάλυβα, κατάλληλα διαμορφωμένου εσωτερικά ώστε να έχει αντοχή σε χημική προσβολή στις όξινες συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας. Επίσης, εσωτερικά είναι διαμορφωμένα τα κανάλια ροής της τροφοδοσίας των αντιδρώντων και απομάκρυνσης των προϊόντων, σε άνοδο και κάθοδο. Η γεωμετρία των καναλιών ροής είναι της μορφής *dotted* και το βάθος και πλάτος των καναλιών ροής είναι ίσο με 1mm. Η συνολική επιφάνεια που καλύπτουν τα κανάλια ροής έχει διαστάσεις 2.1 x 2.1 cm.



Σχήμα A.8: Συσκευή κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης

### Σύστημα ανάλυσης -αέρια χρωματογραφία

Τα δύο ρεύματα εξόδου της κυψελίδας (άνοδος – κάθοδος) οδηγούνται σε μια τετραοδική βαλβίδα που επιτρέπει την επιλογή του ρεύματος που θα οδηγηθεί στο στο σύστημα ανάλυσης για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των ενώσεων που

περιέχει. Το δεύτερο ρεύμα οδηγείται στην έξοδο του συστήματος, όπου βρίσκεται ένας απαγωγός αερίων. Το σύστημα ανάλυσης περιλαμβάνει σε σειρά έναν αέριο χρωματογράφο, έναν φασματογράφο μάζας και τρεις αναλυτές αερίων. Ο αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC14B, είναι εξοπλισμένος με ανιχνευτή TCD (thermal conductivity detector) και FID (flame ionization detector). Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιείται είναι τύπου Porapak QS packed 80/100, με εξωτερική διάμετρο 1/8" και μήκος έξι ποδιών (6 ft.). Η ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο επιτρέπει την ποσοτικοποίηση του περιεχόμενου νερού στο ρεύμα εξόδου των ανόδου και καθόδου. Στη συνέχεια της ανάλυσης χρησιμοποιείται ένας φασματογράφος μάζας Balzers Omnistar 422, ο οποίος πραγματοποιεί δειγματοληψία από το ρεύμα που αναλύεται με μέγιστο ρυθμό 8ml/min. Έπειτα, το αναλυόμενο ρεύμα οδηγείται προς τους αναλυτές αερίων όπου πραγματοποιείται η ποσοτικοποίηση ποσοτήτων υδρογόνου που περιέχονται στο ρεύμα, ή άλλων αερίων, όπως είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο, σε περίπτωση που χρησιμοποιείται κάποιος υδρογονάνθρακας ως καύσιμο. Ωστόσο, οι αναλυτές αερίων λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στην πιθανότητα σχηματισμού σταγονιδίου στο εσωτερικό τους. Επομένως, πριν την είσοδο του αναλυόμενου ρεύματος στην είσοδο των αναλυτών αερίων, παρεμβάλλεται ένα σύστημα συμπύκνωσης, όπου συμπυκνώνονται όσες ενώσεις μπορούν να υγροποιηθούν σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει ένα δοχείο, μέσα από το οποίο διέρχεται το αναλυόμενο ρεύμα, το οποίο βρίσκεται μέσα σε έναν καταψύκτη που λειτουργεί σε θερμοκρασία από -2 έως -10°C. Τέλος, η έξοδος από τους αναλυτές αερίων οδηγείται στην έξοδο του συστήματος, στον απαγωγό αερίων.

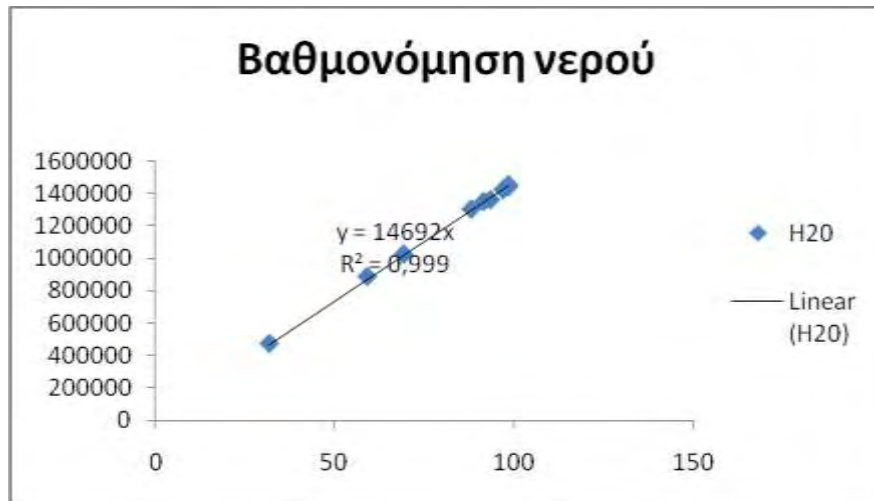
### **Ακρίβεια πειραματικών μετρήσεων**

Για τη λήψη αξιόπιστων πειραματικών μετρήσεων είναι σημαντικό αυτές να πραγματοποιούνται με ακρίβεια και σε συνθήκες επαναλαμβανόμενες. Όσον αφορά στην επαναληψιμότητα των μετρήσεων, κάθε πειραματική μέτρηση πραγματοποιείται τουλάχιστον 3 φορές στις ίδιες συνθήκες, έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί ότι η μέτρηση είναι επαναλήψιμη.

Όσον αφορά στην ακρίβεια των μετρήσεων, αυτή εξαρτάται αφενός από την εγγενή ακρίβεια των οργάνων και αφετέρου από την ακρίβεια των οργάνων, όπως αυτή ορίζεται από τον χειριστή του οργάνου. Στην πρώτη περίπτωση, η ακρίβεια των οργάνων είναι υψηλή (όπως προαναφέρθηκε) και εξασφαλίζει τη λειτουργία του συστήματος και τη δειγματοληψία υπό σταθερές συνθήκες. Στη δεύτερη περίπτωση, η ακρίβεια των οργάνων έγκειται στη σωστή βαθμονόμησή τους από τον χειριστή. Ανάλογα με την ακρίβεια της βαθμονόμησης, υπεισέρχεται στις μετρήσεις μικρό ή μεγάλο σφάλμα. Είναι απαραίτητο, επομένως, η βαθμονόμηση των οργάνων, όπου αυτή είναι εφικτή από τον χειριστή, να γίνεται με μεγάλη ακρίβεια ώστε να μειώνεται το ποσοστό σφάλματος στις μετρήσεις.

Στην πειραματική διάταξη που περιγράφηκε προηγουμένως, βαθμονόμηση απαιτείται στον αέριο χρωματογράφο και τους αναλυτές αερίων. Στη περίπτωση των αναλυτών αερίων, η βαθμονόμησή τους γίνεται εβδομαδιαία με τροφοδοσία πρότυπων μιγμάτων αερίων και στην ουσία πρόκειται για ιδιαίτερα απλή υπόθεση. Η βαθμονόμηση ωστόσο του χρωματογράφου είναι πιο περίπλοκη υπόθεση. Η βαθμονόμησή του στηρίζεται στην τροφοδοσία μιγμάτων γνωστής συγκέντρωσης και η αντιστοίχιση των συγκεντρώσεων αυτών στο σήμα που καταγράφει ο χρωματογράφος. Λόγω της ιδιαιτερότητας του συστήματος (χρησιμοποιείται το σύστημα τροφοδοσίας που περιγράφηκε νωρίτερα, με τον αντίστοιχο έλεγχο που απαιτείται), χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή ώστε οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η τροφοδοσία των μιγμάτων γνωστής συγκέντρωσης να είναι πάντα σταθερές. Έπειτα το σήμα που καταγράφει ο χρωματογράφος (επιφάνεια κορυφής στο χρωματογράφημα) πρέπει να αντιστοιχίζεται στην αντίστοιχη συγκέντρωση της μετρούμενης ποσότητας. Με τον τρόπο αυτό, λήφθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης για το νερό (Σχήμα Α.9) και τις υπόλοιπες ενώσεις που ανιχνεύθηκαν κατά την ανάλυση των ρευμάτων εξόδου της κυψελίδας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα, στον χ-άξονα, είναι η συγκέντρωση του νερού και στον ψ-άξονα, η επιφάνεια της έντασης κορυφής του χρωματογραφήματος για το νερό. Τα σημεία αντιστοιχούν στα ζεύγη τιμών συγκέντρωσης – επιφάνειας των γνωστών μιγμάτων, ενώ η γραμμή τάσης που παρεμβάλλει τα σημεία αποτελεί την καμπύλη βαθμονόμησης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα Α.9, η γραμμή τάσης χαρακτηρίζεται από

τιμή  $R^2 = 0,999$ , γεγονός που σημαίνει ότι το σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις λόγω βαθμονόμησης των οργάνων είναι αμελητέο. Αντίστοιχης ακριβείας είναι και οι καμπύλες βαθμονόμησης των άλλων ενώσεων των οποίων έγινε ποσοτικός προσδιορισμός.



**Σχήμα Α.9:** Καμπύλη βαθμονόμησης του αέριου χρωματογράφου για το νερό

### Διαχείριση νερού στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης

#### Εισαγωγή

Όπως παρουσιάστηκε σε άλλη ενότητα της διατριβής, η παρουσία νερού στη μεμβράνη Nafion είναι κρίσιμη για την πρωτονιακή αγωγιμότητά του, επομένως και για την αποδοτική και αποτελεσματική λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου. Όμως, κρίσιμη για την αποτελεσματική λειτουργία της κυψελίδας είναι και η κατανόηση των μηχανισμών με τους οποίους το νερό, παράγεται και κινείται μέσα στο σύστημα της κυψελίδας, καθώς η απουσία ή η παρουσία περίσσειας του νερού επηρεάζει σημαντικά και άλλες λειτουργίες της κυψελίδας [1-6].

#### Διεργασίες μεταφοράς και παραγωγής νερού μέσα στην κυψελίδα καυσίμου

Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί για την κίνηση του νερού μέσα από την πολυμερική μεμβράνη. Αφενός το νερό παράγεται στην πλευρά της καθόδου ως αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης με ρυθμό:

$$N_{H_2O,gen} = \frac{i}{2F}, (\text{mol}/\text{s} \cdot \text{cm}^2) \quad (\text{B.1})$$

όπου,

$i$ : η πυκνότητα ρεύματος ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) και

$F$ : η σταθερά του Faraday.

Επίσης, το νερό συμπαρασύρρεται από την άνοδο στην κάθοδο καθώς τα πρωτόνια κινούνται μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ηλεκτροόσμωση. Η ροή του νερού εξαιτίας της ηλεκτροόσμωσης δίνεται από τη σχέση:

$$N_{H_2O,drag} = \xi(\lambda) \frac{i}{F}, (\text{mol}/\text{s} \cdot \text{cm}^2) \quad (\text{B.2})$$

όπου,  $\xi$  είναι ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης και ορίζεται ως το πλήθος μορίων νερού ανά πρωτόνιο:

$$\xi = \frac{N(H_2O)}{N(H^+)} \quad (B.3)$$

Γενικά, ο συντελεστής αυτός είναι συνάρτηση της ενυδάτωσης της μεμβράνης ( $\lambda$ ). Οι αναφορές στην βιβλιογραφία δίνουν αρκετά διαφορετικές τιμές για τον συντελεστή, ανάλογα με τη μέθοδο λήψης και επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων.

Ένας τρόπος να μετρηθεί ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης, είναι με την επιβολή ρεύματος διαμέσου της μεμβράνης και την μέτρηση του ύψους μιας στήλης που περιέχει νερό [6]. Με τη χρήση της τεχνικής αυτής, ο Le Conti κατέγραψε για τον συντελεστή ηλεκτροόσμωσης τιμές που κυμαίνονται από 2-3 για περιεχόμενο νερό  $15 < \lambda < 25$ . Το συμπέρασμα της μελέτης αυτής ήταν ότι ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης μειώνεται γραμμικά με το περιεχόμενο νερό στη μεμβράνη ( $\lambda$ ). Χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική, ο Zawodzinski [7] κατέγραψε για πλήρως ενυδατωμένη μεμβράνη Nafion1100 τιμή του συντελεστή ίση με 2.5, ενώ για  $\lambda=11$ , η τιμή του συντελεστή ήταν ίση με 0.9.

Μια άλλη, ηλεκτροχημική, μέθοδος, αναπτύχθηκε από τους Fuller και Newman [8] η οποία είναι καταλληλότερη για την περίπτωση ενυδάτωσης της μεμβράνης με ατμούς νερού. Βασίζεται στο διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο πλευρών μιας μεμβράνης που είναι εκτεθειμένες σε διαφορετικές ενεργότητες νερού. Σε αυτή την περίπτωση, ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης δίνεται από τη σχέση:

$$\xi = \frac{F \Delta \Phi}{RT \log \frac{a_{H_2O,r}}{a_{H_2O,l}}} \quad (B.4)$$

όπου,  $\Delta \Phi$  είναι το μετρούμενο δυναμικό και  $a_{H_2O,l}$  και  $a_{H_2O,r}$  είναι η δραστηκότητα του νερού στην αριστερή και την δεξιά πλευρά της μεμβράνης, αντίστοιχα.

Οι τιμές που κατέγραψαν αντιστοιχούν σε σχεδόν σταθερή τιμή του  $\xi$  και ίση με 1,4, για  $5 < \lambda < 14$ , ενώ για μικρότερες τιμές του  $\lambda$  ( $0 < \lambda < 5$ ), ο συντελεστής  $\xi$  σχεδόν

μηδενίζεται. Για μεγαλύτερο εύρος τιμών του περιεχόμενου νερού, οι Zawodzinski et al. [9] κατέγραψαν σχεδόν σταθερή τιμή του συντελεστή ηλεκτροόσμωσης και ίση με  $\xi=1.0$  για  $1.4 < \lambda < 14$ .

### Ηλεκτροόσμωση

Διάφορες μετρήσεις ηλεκτροόσμωσης έχουν πραγματοποιηθεί σε μεμβράνες πολυφθοροσουλφονικού οξέος και κατά κύριο λόγο στο Nafion<sup>®</sup> που βρίσκεται σε ισορροπία με το νερό στην κατάσταση ατμού [10, 11, 12]. Οι Zawodzinski et al. [10] παρατήρησαν ότι ο συντελεστής ηλεκτροοσμωτικής πίεσης για διάφορες μεμβράνες πολυφθοροσουλφονικού οξέος (Nafion<sup>®</sup>, Dow και μεμβράνη C) είχε τιμή πολύ κοντά στη μονάδα, για ένα μεγάλο εύρος ενεργιοτήτων του νερού (περιεχόμενο νερό στη μεμβράνη:  $\lambda=5-14$ ), ενώ, για μεμβράνες εμβαπτισμένες σε υγρό νερό ο συντελεστής ηλεκτρο-όσμωσης αυξάνει στο 2.5. Εξηγούν τα αποτελέσματά τους με βάση δύο φαινομενικά ανταγωνιστικών παραγόντων: του αυξανόμενου περιεχόμενου νερού στη μεμβράνη που ενισχύει την πρωτονιακή αγωγιμότητα με ένα μηχανισμό μεταπήδησης και του αυξανόμενου περιεχόμενου νερού που οδηγεί σε μεγαλύτερους συντελεστές ηλεκτρο-όσμωσης. Καθώς το περιεχόμενο νερό στη μεμβράνη αυξάνεται, το νερό που περιέχεται στη μεμβράνη αποκτά τα χαρακτηριστικά της κύριας μάζας του νερού. βοηθώντας την πρωτονιακή αγωγιμότητα με το μηχανισμό της μεταπήδησης, γεγονός που δεν αμφισβητείται από το Zawodzinski [13]. Μια μεγαλύτερη συνεισφορά στη μεταπήδηση θα μπορούσε να υποδηλώνει ένα μικρότερο συντελεστή ηλεκτρο-όσμωσης αλλά αυτό δεν αποτελεί τον κανόνα. Αυξάνοντας το bulk-like νερό στις διογκωμένες μεμβράνες ενισχύεται η μεταπήδηση των πρωτονίων, αλλά στη συγκεκριμένη κατάσταση το νερό είναι πιο εύκολο να μεταφερθεί κατά μήκος της μεμβράνης μαζί με την κίνηση των πρωτονίων.

Τα αποτελέσματα αυτά υπογραμμίζουν το πρόβλημα της ηλεκτρο-όσμωσης στις κυψελίδες καυσίμου με άμεση τροφοδοσία αλκοόλης (DAFC). Επειδή οι περισσότερες από αυτές τις κυψελίδες τροφοδοτούνται με υγρό καύσιμο στην άνοδο οι συνθήκες λειτουργίας είναι παρόμοιες με εκείνες των μεμβρανών με υψηλή ηλεκτροοσμωτική πίεση. Αντίθετα, τα προβλήματα της ηλεκτρο-όσμωσης

δεν εμφανίζονται στις κυψελίδες καυσίμου υδρογόνου ή με αναμορφωμένα καύσιμα γιατί το καύσιμο στην άνοδο τροφοδοτείται σε κατάσταση ατμού.

Οι Ren και Gottesfeld [14] υποστηρίζουν ότι ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης είναι παρόμοιος για διάφορες μεμβράνες που εξέτασαν. Επιπλέον, απέδειξαν ότι ο συντελεστής ηλεκτροόσμωσης μεταβάλλεται κατά  $1 \text{ H}_2\text{O}/\text{H}^+$  σε ένα ευρύ πεδίο μεμβρανών με διαφορετικά ισοδύναμα βάρη. Η σύγκριση των συντελεστών ηλεκτροόσμωσης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον όταν γίνεται σε σχέση με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης. Δεδομένου ότι όλες οι μεμβράνες έχουν τον ίδιο χημικό τύπο ο μεγαλύτερος συντελεστής ηλεκτροόσμωσης υποδηλώνει μεγαλύτερες υδρόφιλες περιοχές.

### Αντίστροφη Διάχυση

Σε κάθε περίπτωση, τόσο η παραγωγή νερού στην κάθοδο, όσο και η ηλεκτροόσμωση, οδηγούν σε μια μεγάλη βαθμίδα συγκέντρωσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης. Λόγω της διαφοράς αυτής, μια ποσότητα του νερού διαχέεται μέσα από την μεμβράνη από την κάθοδο προς την άνοδο (αντίστροφη διάχυση). Ο ρυθμός της διάχυσης του νερού δίνεται από τη σχέση:

$$N_{\text{H}_2\text{O},diff} = D(\lambda) \frac{\Delta c}{\Delta z}, (\text{mol}/\text{s} \cdot \text{cm}^2) \quad (\text{B.5})$$

όπου,

D: ο συντελεστής διάχυσης του νερού στο ιονομερές με περιεχόμενο νερό  $\lambda$  και  $\Delta c/\Delta z$ : η κλίση της συγκέντρωσης του νερού στην z-διεύθυνση (μέσω της μεμβράνης).

Η μέτρηση του συντελεστή διάχυσης του νερού μέσω της πολυμερικής μεμβράνης δεν είναι απλή, για αυτό έχουν αναπτυχθεί πλήθος διαφορετικών μεθόδων για τον πειραματικό προσδιορισμό της τιμής του [15, 16, 17, 18, 19] και έχουν καταγραφεί τιμές που κυμαίνονται από  $0.6 - 10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Θα πρέπει να σημειωθεί όμως, ότι με ορισμένες τεχνικές, ο συντελεστής διάχυσης που υπολογίζεται στην πραγματικότητα είναι ο συντελεστής αυτο-διάχυσης του νερού,  $D_s$ , επομένως απαιτείται η διόρθωσή του για τον υπολογισμό του συντελεστή



διάχυσης που αντιστοιχεί στο νόμο του Fick [20]. Η διόρθωση αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$D = \frac{\partial(\ln a)}{\partial(\ln C)} D_s \quad (\text{B.6})$$

όπου,

a: η θερμοδυναμική ενεργότητα του νερού και

C: η συγκέντρωσή του.

Οι Motupally et al. [21] μελέτησαν την κίνηση του νερού σε μεμβράνες Nafion® και συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που κατέγραψαν με τις διάφορες τιμές για τον συντελεστή διάχυσης που αναφέρονταν στην βιβλιογραφία, πρότειναν τις ακόλουθες σχέσεις για τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης του νερού:

$$D(\lambda) = 3.1 \times 10^{-3} \lambda (e^{0.28\lambda} - 1) \exp\left(\frac{-2436}{T}\right) \quad \text{για } 0 < \lambda < 3 \quad (\text{B.7})$$

και

$$D(\lambda) = 4.17 \times 10^{-4} \lambda (161e^{-\lambda} + 1) \exp\left(\frac{-2436}{T}\right) \quad \text{για } 3 < \lambda < 17 \quad (\text{B.8})$$

Η κίνηση του νερού είναι επίσης δυνατή, εκτός από το μηχανισμό της διάχυσης, λόγω υδραυλικής πίεσης που μπορεί να αναπτυχθεί μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης όταν υπάρχει διαφορά πίεσης μεταξύ της καθόδου και της ανόδου. Στην περίπτωση αυτή, ο ρυθμός διαπερατότητας της μεμβράνης είναι:

$$N_{H_2O,hyd} = k_{hyd}(\lambda) \frac{\Delta P}{\Delta z}, \quad (\text{mol} / \text{s} \cdot \text{cm}^2) \quad (\text{B.9})$$

όπου,

$k_{hyd}$ : ο συντελεστής υδραυλικής περατότητας της μεμβράνης με περιεχόμενο νερό

$\lambda$ , και

$\Delta P / \Delta z$ : η κλίση της πίεσης στην z-διεύθυνση.

Οι παραπάνω μηχανισμοί κίνησης του νερού αντιστοιχούν σε διαφορετικές κατευθύνσεις κίνησής του, είτε από την άνοδο προς την κάθοδο, είτε το αντίστροφο. Έτσι για παράδειγμα, η αντίστροφη διάχυση και η ηλεκτροόσμωση δρούν

ανταγωνιστικά ως προς την ξήρανση της μεμβράνης στην πλευρά της ανόδου. Στην περίπτωση που το πάχος της μεμβράνης είναι μικρό, τα δύο φαινόμενα «ισορροπούν» και επομένως αποφεύγεται η ξήρανση της ανόδου. Ωστόσο, σε μεμβράνες με μεγαλύτερο πάχος, δεν συμβαίνει το ίδιο, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα η ξήρανση της μεμβράνης στην πλευρά της ανόδου. Αυτό παρατηρήθηκε από τους Buchi και Scherer [22] οι οποίοι μελέτησαν μεγαλύτερο πάχος μεμβρανών συνδυάζοντας αρκετά στρώματα Nafion.

Τον προσδιορισμό της πιθανής ξήρανσης τον πέτυχαν μετρώντας την αντίσταση της μεμβράνης ή του κάθε στρώματος Nafion® σε μεμβράνες με μεγαλύτερο πάχος. Από τις μετρήσεις τους προέκυψε ότι το μόνο στρώμα που εμφάνιζε αύξηση της αντίστασής του για διαφορετικές τιμές έντασης ρεύματος ήταν το στρώμα που βρισκόταν σε άμεση επαφή με την πλευρά της ανόδου. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι λάμβανε χώρα στην πλευρά της ανόδου ξήρανση της μεμβράνης λόγω ηλεκτροόσμωσης, εξαιτίας της ανεπάρκειας της αντίστροφης διάχυσης να επανυγράνει την άνοδο.

Σε μια άλλη μελέτη, οι Janssen και Overvelde [23] μελέτησαν την καθαρή κίνηση νερού σε μια κυψελίδα καυσίμου υπό συνθήκες λειτουργίας, χρησιμοποιώντας μεμβράνες Nafion® 105 και 112. Βρήκαν ότι η καθαρή (*net*) κίνηση νερού (ανεξάρτητα του μηχανισμού) διαμέσου της μεμβράνης είναι αρκετά μικρότερη από τις προηγούμενες αναφορές στην βιβλιογραφία, ενώ εξαρτάται σημαντικά από την ενυδάτωση της ανόδου. Επίσης, δεν παρατήρησαν σημαντική επίδραση της στοιχειομετρίας των αντιδρώντων ή της κλίσης της πίεσης, γεγονός που υποδηλώνει ότι η υδραυλική διαπερατότητα σε αυτές τις μεμβράνες είναι αμελητέα.

### **Υγρασία των αντιδρώντων – Ενυδάτωση της μεμβράνης στην άνοδο κατά τη λειτουργία της κυψελίδας**

Στις προηγούμενες παραγράφους παρουσιάστηκε ο ρόλος της παρουσίας του νερού στη μεμβράνη, καθώς και οι μηχανισμοί κίνησης του νερού μέσα από την μεμβράνη και πώς αυτοί επηρεάζουν την λειτουργία της κυψελίδας. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε, εάν δεν υπάρχει τρόπος συνεχούς διατήρησης της υγρασίας της μεμβράνης, είναι δυνατόν να εμφανιστεί ξήρανση της μεμβράνης εξαιτίας της ηλεκτροόσμωσης. Ο λόγος αυτός κάνει αναγκαία την τροφοδοσία κορεσμένων σε

ατμούς νερού αντιδρώντων. Όμως, ο πλήρης κορεσμός των αντιδρώντων στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας δεν είναι ο κανόνας. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητο στην άνοδο να γίνεται τροφοδοσία με περίσσεια υγρασίας, ενώ στην κάθοδο χαμηλή σχετική υγρασία των αντιδρώντων είναι συχνά επαρκής.

Ως *αναλογία υγρασίας* ορίζεται ο λόγος της ποσότητας των ατμών νερού προς την ποσότητα του ξηρού αερίου.

Ως *μαζική αναλογία υγρασίας* ορίζεται ο λόγος της μάζας των ατμών του νερού προς την μάζα του ξηρού αερίου,

$$x = \frac{G_v}{G_a} \quad (\text{B.10})$$

ενώ η γραμμομοριακή αναλογία υγρασίας είναι ο λόγος των moles των ατμών νερού προς τα moles του ξηρού αερίου,

$$\chi = \frac{N_v}{N_a} \quad (\text{B.11})$$

Η σχέση μεταξύ της μαζικής και γραμμομοριακής αναλογίας υγρασίας είναι

$$x = \frac{M_w}{M_a} \chi \quad (\text{B.12})$$

Η γραμμομοριακή αναλογία των αερίων είναι ίδια με την αναλογία των μερικών πιέσεων

$$x = \frac{p_v}{p_a} = \frac{p_v}{P - p_v} \quad (\text{B.13})$$

όπου,

P: η ολική πίεση και

$p_v$  και  $p_a$ : οι μερικές πιέσεις των ατμών και του ξηρού αερίου αντίστοιχα.

Η σχετική υγρασία ορίζεται ως ο λόγος της μερικής πίεσης των ατμών  $p_v$ , προς την πίεση κορεσμού  $p_{vs}$ , η οποία αντιστοιχεί στη μέγιστη ποσότητα ατμών νερού που μπορεί να υπάρξει σε δεδομένες συνθήκες:

$$\varphi = \frac{p_v}{p_{vs}} \quad (\text{B.14})$$

Η πίεση κορεσμού είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας και οι διαφορετικές τιμές της συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνονται σε θερμοδυναμικούς πίνακες. Έτσι, η πίεση κορεσμού (σε Pa) για οποιαδήποτε τιμή θερμοκρασίας μεταξύ 0°C και 100°C δίνεται από την ακόλουθη σχέση [24]:

$$p_{vs} = e^{aT^{-1}+b+cT+dT^2+eT^3+f \ln(T)} \quad (\text{B.15})$$

όπου,

a, b, c, d, e, και f είναι οι συντελεστές:

$$a = -5800.2206$$

$$b = 1.3914993$$

$$c = -0.048640239$$

$$d = 0.41764768 \times 10^{-4}$$

$$e = -0.14452093 \times 10^{-7}$$

$$f = 6.5459673$$

Οι αναλογίες υγρασίας μπορούν να εκφραστούν με όρους σχετικής υγρασίας, πίεσης κορεσμού και ολικής πίεσης ως εξής:

$$x = \frac{M_w}{M_a} \frac{\varphi p_{vs}}{p - \varphi p_{vs}} \quad (\text{B.16})$$

$$x = \frac{\varphi p_{vs}}{p - \varphi p_{vs}} \quad (\text{B.17})$$

Ωστόσο, το νερό μπορεί να περιέχεται στο ρεύμα του αερίου είτε με τη μορφή ατμών, είτε στην υγρή φάση με την μορφή σταγονιδίων. Σε αυτή την περίπτωση, για παράδειγμα στην έξοδο της καθόδου, το συνολικό περιεχόμενο νερό θα είναι:

$$x = x_v + x_w \quad (\text{B.18})$$

όπου,

$x_v$ : το περιεχόμενο νερό υπό τη μορφή ατμών (σε γραμμάρια ατμού ανά γραμμάριο ξηρού αερίου) και

$x_w$ : το περιεχόμενο νερό στην υγρή φάση (σε γραμμάρια υγρού νερού ανά γραμμάριο ξηρού αερίου).

Η ενθαλπία του ρεύματος της εξόδου σε αυτή την περίπτωση θα είναι:

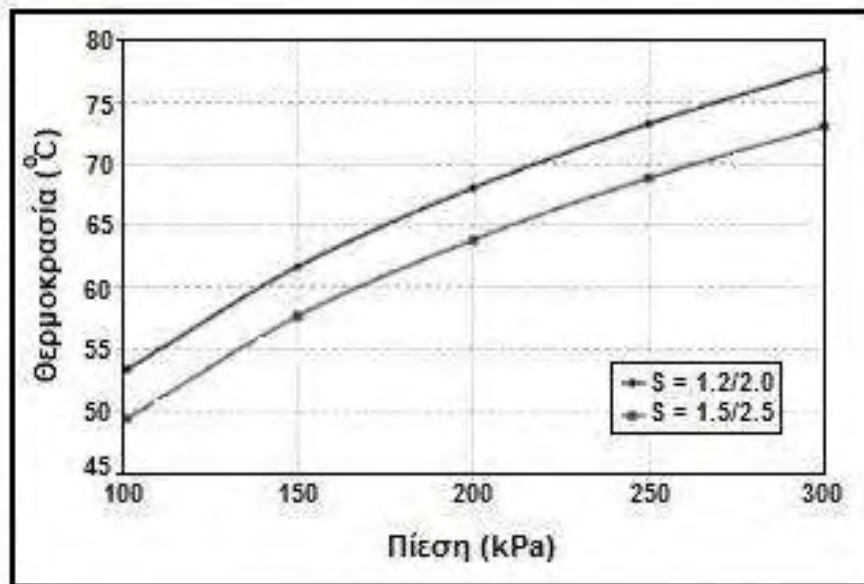
$$h_{vg} = c_{pg}t + x_v(c_{pv}t + h_{fg}) + x_w c_{pw}t \quad (\text{B.19})$$

Σημειώνεται ότι όταν  $x_w = 0$  τότε  $x = x_v$  και όταν  $x_w > 0$  τότε  $x_v = x_{vs}$  (καθώς το αέριο έχει κορεστεί σε ατμούς).

Τα αντιδρώντα αέρια στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης γενικά τροφοδοτούνται στην κυψελίδα ενυδατωμένα. Η διαδικασία ενυδάτωσης τους είναι σχετικά απλή σαν αρχή, ωστόσο σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας το πρόβλημα είναι πιο σύνθετο. Για τον πλήρη κορεσμό στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας ενός ξηρού αερίου που βρίσκεται σε συνθήκες περιβάλλοντος, απαιτούνται τόσο παροχή της απαιτούμενης ποσότητας νερού όσο και παροχή θερμότητας. Ο ψεκασμός νερού στο ρεύμα ενός σχετικά ξηρού ρεύματος αερίου μπορεί να οδηγήσει σε υποκορεσμό ή υπερκορεσμό του αερίου σε ατμούς.

Λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις που περιγράφουν τη λειτουργία της κυψελίδας, καθώς και τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας που διέπουν τη λειτουργία της, είναι δυνατόν για δεδομένες συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας να υπολογιστούν οι απαιτούμενες ποσότητες νερού και θερμότητας για την σωστή ενυδάτωση των αντιδρώντων. Ωστόσο, επειδή οι πραγματικές συνθήκες λειτουργίας δεν είναι σταθερές/μόνιμες, αλλά δυναμικές, οι αντίστοιχες ποσότητες μεταβάλλονται συνεχώς οδηγώντας είτε σε έλλειψη είτε σε περίσσεια νερού στο σύστημα.

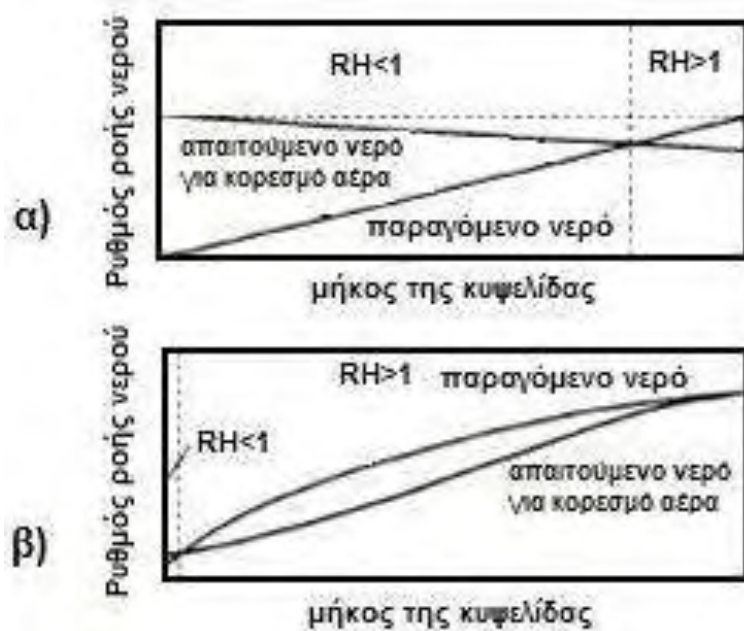
Στο Σχήμα Β.1 παρουσιάζονται οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας υπό τις οποίες μια κυψελίδα καυσίμου παράγει επαρκή ποσότητα νερού στην κάθοδο για την ενυδάτωση τόσο του ρεύματος τροφοδοσία της ανόδου όσο και της καθόδου, υποθέτοντας πλήρως ξηρά αέρια αρχικά. Πάνω από την καμπύλη, η απαιτούμενη ποσότητα νερού για την ενυδάτωση των αντιδρώντων είναι μεγαλύτερη από την παραγόμενη ποσότητα στην κάθοδο.



**Σχήμα Β.3:** Θερμοκρασίες και πιέσεις στις οποίες παράγεται στην κυψελίδα καυσίμου αρκετό νερό, ώστε να εφυγράνει τόσο την είσοδο του υδρογόνου, όσο και την είσοδο του αέρα

Προκύπτει βέβαια το ερώτημα, εάν το παραγόμενο νερό στην κάθοδο επαρκεί για την ενυδάτωση της τροφοδοσίας της καθόδου, ποιος είναι ο λόγος της ενυδάτωσης του ρεύματος πριν την είσοδο στην κυψελίδα. Γενικά, η ενυδάτωση είναι απαραίτητη ώστε να μην ξηρανθεί η μεμβράνη κοντά στην είσοδο της κυψελίδας. Στο Σχήμα Β.2α γίνεται φανερό πως ενώ παράγεται αρκετή ποσότητα νερού, στο μεγαλύτερο μήκος των καναλιών της καθόδου, ο αέρας παραμένει ακόρεστος σε ατμούς. Οι παραδοχές για τις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας (ξηρή τροφοδοσία των αντιδρώντων, ισόθερμη λειτουργία της κυψελίδας, μηδενική πτώση πίεσης στα κανάλια ροής, σταθερός ρυθμός παραγωγής νερού (δλδ, σταθερός ρυθμός αντίδρασης).

Με πιο ρεαλιστικές παραδοχές και συνθήκες επιλεγμένες έτσι ώστε ο αέρας να είναι πλήρως κορεσμένος σε ατμούς στην έξοδο των καναλιών ροής της καθόδου, προκύπτει η συμπεριφορά του Σχήματος Β.2β. Αυτή η συμπεριφορά αντιστοιχεί σε υπέρκορο σε ατμούς αέρα κατά μήκος των καναλιών ροής της καθόδου, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε άλλα προβλήματα που θα συζητηθούν στη συνέχεια.



**Σχήμα Β.4:** Προφίλ νερού σε μια κυψελίδα καυσίμου α) υποθέτοντας ομοιόμορφη πυκνότητα ρεύματος και ισόθερμες συνθήκες και β) υποθέτοντας πραγματική πυκνότητα ρεύματος και αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα από την είσοδο στην έξοδο.

Με κατάλληλο σχεδιασμό των καναλιών ροής και πλήρη κατανόηση των διεργασιών μεταφοράς μάζας και θερμότητας στην κυψελίδα είναι δυνατή η βελτιστοποίηση των συνθηκών υπό τις οποίες θα υπάρχει σωστή ενυδάτωση των αντιδρώντων αερίων στην κυψελίδα.

### Μέθοδοι και τεχνικές για την ενυδάτωση των αντιδρώντων

Όπως αναφέρθηκε, πρέπει και τα δύο τα ρεύματα τροφοδοσίας των αντιδρώντων να ενυδατώνονται. Στην πλευρά της ανόδου έτσι ώστε να αποφεύγεται η ξήρανση της μεμβράνης λόγω ηλεκτροόσμωσης και στην πλευρά της καθόδου ώστε, εάν ο ρυθμός του παραγόμενου νερού είναι μικρότερος από το ρυθμό που απομακρύνεται το νερό από το ξηρό αέριο, να αποφεύγεται και πάλι η ξήρανση της μεμβράνης.

Η ενυδάτωση των αντιδρώντων μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- α) με χρήση κορεστή αερίων, όπου το ξηρό αέριο διέρχεται μέσα από μια ποσότητα νερού
- β) με απευθείας έγχυση νερού ή ατμού στο ρεύμα του ξηρού αερίου

γ) με την μεταφορά μάζας νερού (και θερμότητας) μέσα από ένα διαπερατό σε νερό μέσο

δ) με την μεταφορά μάζας νερού (και θερμότητας) πάνω από μια απορροφητική επιφάνεια (*enthalpy wheel*).

Ο πρώτος τρόπος χρησιμοποιείται συνηθέστερα για εργαστηριακές εφαρμογές, όπου απαιτούνται χαμηλές παροχές για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου μικρού μεγέθους. Το αέριο περνά μέσα από ένα πορώδες μέσο τοποθετημένο μέσα σε υγρό νερό που θερμαίνεται. Με αυτό τον τρόπο φυσαλίδες του αερίου σχηματίζονται μέσα στο νερό δημιουργώντας μεγάλη επιφάνεια επαφής όπου και πραγματοποιείται η εξάτμιση του νερού. Το επιθυμητό επίπεδο ενυδάτωσης επιτυγχάνεται ελέγχοντας τη θερμοκρασία του υγρού νερού και η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από τη στάθμη του υγρού νερού, η οποία θα πρέπει να παραμένει συνεχώς σταθερή.

Η απευθείας έγχυση του νερού είναι πιο απλή και εύκολο να ελεγχθεί μέθοδος. Η απαιτούμενη ποσότητα του νερού προς έγχυση μπορεί να υπολογιστεί για διάφορες συνθήκες σύμφωνα με τη σχέση:

$$\dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{Air} \frac{M_{H_2O}}{M_{Air}} \left( \frac{\phi P_{sat}(T)}{P - \phi P_{sat}(T)} - \frac{\phi_{amb} P_{sat}(T_{amb})}{P_{amb} - \phi_{amb} P_{sat}(T_{amb})} \right) \quad (B.20)$$

όπου ( $\phi$ ,  $T$ ,  $P$ , και  $\phi_{amb}$ ,  $T_{amb}$ ,  $P_{amb}$  είναι η σχετική υγρασία, θερμοκρασία και πίεση στην είσοδο της κυψελίδας και του περιβάλλοντος αντίστοιχα. Ωστόσο, ακόμα και με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να μην επιτυγχάνεται το επιθυμητό επίπεδο ενυδάτωσης του αερίου.

### Μεταφορά μέσα από την πολυμερική μεμβράνη

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, λόγω διαφοράς της συγκέντρωσης του νερού μεταξύ καθόδου, όπου παράγεται το νερό, και της ανόδου, υπάρχει διάχυση του νερού από την κάθοδο προς την άνοδο και το φαινόμενο ονομάζεται *αντίστροφη διάχυση (back diffusion)*. Είναι όμως δυνατόν, το νερό που τροφοδοτείται στην άνοδο, να κινηθεί προς την κάθοδο, σε αντίθετη κατεύθυνση από αυτή της αντίστροφής διάχυσης. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο στις



κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (Direct Alcohol Fuel Cells), όπου στην άνοδο γίνεται τροφοδοσία υδατικών διαλυμάτων της αλκοόλης, καθώς απαιτείται νερό για την ηλεκτροοξείδωση της αλκοόλης στην άνοδο. Ωστόσο, σε αυτή την περίπτωση, επειδή η ποσότητα του νερού είναι μεγαλύτερη στην άνοδο, η κλίση της συγκέντρωσης οδηγεί σε κίνηση του νερού από την άνοδο προς την κάθοδο, ανταγωνιστικά δηλαδή ως προς την αντίστροφη διάχυση.

Με το ίδιο τρόπο όμως, συμπεριφέρεται και η αλκοόλη. Λόγω διαφοράς συγκέντρωσης, κινείται καύσιμο από την άνοδο προς την κάθοδο, μέσα από την πολυμερική μεμβράνη, προκαλώντας μια σειρά από άλλα προβλήματα που επηρεάζουν την απόδοση της κυψελίδας, όπως είναι η ανάπτυξη μικτού δυναμικού, η οξείδωση του καυσίμου στον καθοδικό καταλύτη κ.ά. [25]. Επιπλέον, τόσο η ίδια η αιθανόλη όσο και τα ενδιάμεσα προϊόντα που παράγονται από την ηλεκτροοξείδωσή της μπορούν να προσροφηθούν πάνω στο καταλυτικό επίπεδο της καθόδου, εμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την προσρόφηση των μορίων του οξυγόνου και μειώνοντας κατά συνέπεια το ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου.

Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως *crossover* του καυσίμου, το οποίο συμβαίνει ταυτόχρονα με την κίνηση του νερού μέσα από την μεμβράνη, φαίνεται πως έχει επίδραση στην κίνηση του νερού.

Η μελέτη του φαινομένου έχει μελετηθεί εκτενώς για την περίπτωση της μεθανόλης. Επειδή όμως, η περίπτωση της αιθανόλης έχει συγκεντρώσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που χαρακτηρίζουν την αιθανόλη ως καύσιμο [26, 27], πολλές εργασίες έχουν ασχοληθεί με τις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης και την απόδοση της λειτουργίας τους [28].

Καθώς το καύσιμο και το νερό κινούνται μέσα από την πολυμερική μεμβράνη, η αποτελεσματική διαχείριση του νερού περιπλέκεται ακόμα περισσότερο. Στην περίπτωση που η μεμβράνη δεν είναι επαρκώς ενυδατωμένη ο ηλεκτρολύτης θα χάσει την ιοντική αγωγιμότητα του που είναι ισχυρή εξάρτηση του περιεχόμενου νερού της μεμβράνης με μία σχεδόν γραμμική σχέση. Από την άλλη, όταν υπάρχει πλεόνασμα νερού στη μεμβράνη υπάρχει ο κίνδυνος πλημμύρισης του ηλεκτροδίου με άμεση συνέπεια τη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας [7 19].

Η μεταφορά του νερού σχετίζεται επιπλέον με το ρεύμα αλλά και με τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων. Οι δύο βασικοί λόγοι που μπορεί να προκαλέσουν την κίνηση των μορίων του νερού μέσα από τη μεμβράνη είναι η ηλεκτροοσμωτική πίεση που οφείλεται στη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτροδία και η αντίστροφη διάχυση που είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής συγκέντρωσης του νερού και της διαφοράς πίεσης που υπάρχει μεταξύ της ανόδου και της κάθοδο στην κυψελίδα [7, 10, 19, 28].

Παρόλα αυτά η διαπερατότητα του νερού διαμέσω της μεμβράνης επηρεάζει και άλλες ιδιότητές της. Οι Affoune et al. [29] αναφέρουν ότι η αγωγιμότητα της μεμβράνης παρουσία υδατικών διαλυμάτων διαφόρων αλκοολών μειώνεται καθώς η συγκέντρωση της αλκοόλης αυξάνεται. Επιπλέον, σε υψηλές συγκεντρώσεις αλκοόλης μεταβάλλεται η δομή της μεμβράνης επηρεάζοντας την προσρόφηση των διαφόρων ειδών πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης. Κατά συνέπεια είναι σημαντικός ο προσδιορισμός της βέλτιστης σύστασης του μίγματος στην οποία η διαπερατότητα του καυσίμου στην κάθοδο είναι ελάχιστη ενώ η πρωτονιακή αγωγιμότητα παραμένει σε αποδεκτά επίπεδα.

Στη συνέχεια της ενότητας παρουσιάζονται πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε λειτουργία κυψελίδας καυσίμου με τροφοδοσία υδρογόνου-οξυγόνου στην άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα. Η επιλογή διαφορετικών συνθηκών ενυδάτωσης της πολυμερικής μεμβράνης, καθώς επίσης και των αντιδρώντων, οδηγεί σε σημαντικές αποκλίσεις στην απόδοση της κυψελίδας. Παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της κυψελίδας υπό διαφορετικές συνθήκες ενυδάτωσης, σε μια προσπάθεια προσδιορισμού των βέλτιστων συνθηκών υπό τις οποίες είναι δυνατή η αποτελεσματική διαχείριση του νερού στο σύστημα κυψελίδας που χρησιμοποιήθηκε.

### **Συνθήκες Πειραματικών Μετρήσεων**

Στις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε μία κυψελίδα καυσίμου PEM με κανάλια ροής μορφής “dotted” (πλέγμα) και τα χαρακτηριστικά της διάταξης μεμβράνης – ηλεκτροδίου (MEA) ήταν τα εξής:

- μεμβράνη Nafion 115,

- καταλύτης ανόδου PtRu/C (λευκόχρυσος-ρουθίνιο σε φορέα άνθρακα), με  $1,33\text{mg Pt/cm}^2$  και συνολικό φορτίο μετάλλου  $2\text{mg/cm}^2$ ,
- καταλύτης καθόδου Pt/C (λευκόχρυσος σε φορέα άνθρακα) με  $1\text{mg/cm}^2$ .

## **Αποτελέσματα**

### **Ενυδάτωση της μεμβράνης**

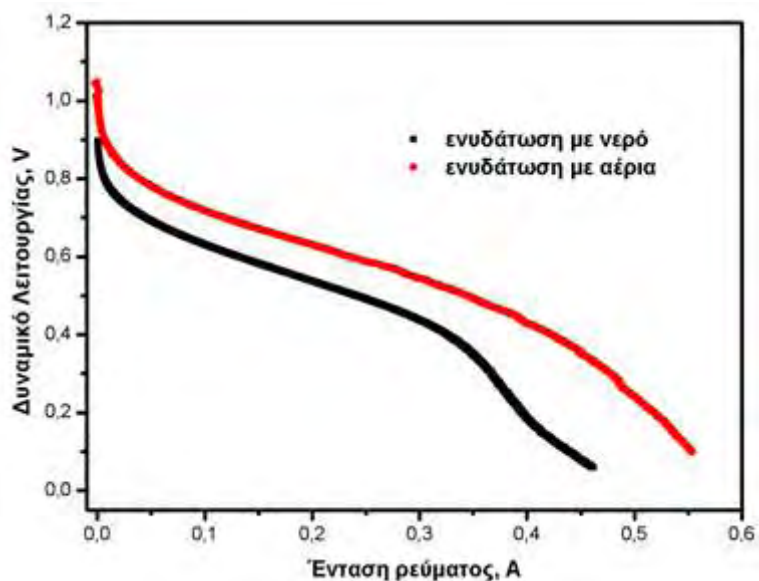
Η ηλεκτρολυτική μεμβράνη θα πρέπει να είναι πλήρως ενυδατωμένη, έτσι ώστε να έχει την απαιτούμενη πρωτονιακή αγωγιμότητα. Η ενυδάτωση της μεμβράνης είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους:

- με τη βύθιση της μεμβράνης σε νερό στην υγρή φάση,
- με την τροφοδοσία των αντιδρώντων αερίων κορεσμένων με ατμούς νερού στις δύο πλευρές της μεμβράνης για επαρκές χρονικό διάστημα.

Η βύθιση της μεμβράνης σε νερό, στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται, προσομοιώνεται με την απευθείας τροφοδοσία υγρού νερού τόσο στην πλευρά της ανόδου, όσο και της καθόδου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με σταθερή παροχή ίση με  $1.0\text{ ml/min}$  για χρονικό διάστημα 6h τουλάχιστον.

Η μέθοδος ενυδάτωσης της μεμβράνης με τροφοδοσία κορεσμένων σε ατμούς νερού αερίων πραγματοποιείται με την παροχή των ενυδατωμένων αντιδρώντων σε θερμοκρασία  $70-80^\circ\text{C}$  για διάστημα 24h. Οι ογκομετρικές παροχές του υδρογόνου και του οξυγόνου είναι ίσες με  $50\text{cc/min}$ . Καθ'όλη τη διάρκεια της τροφοδοσίας των αντιδρώντων, η κυψελίδα διατηρείται σε δυναμικό  $V=0.5\text{Volt}$ , έτσι ώστε καθώς η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα, λόγω ηλεκτροόσμωσης να επιτυγχάνεται πλήρης ενυδάτωση στη μεμβράνη και να επιτυγχάνεται ισορροπία στην μεμβράνη.

Στο Σχήμα B.3 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας της κυψελίδας σε θερμοκρασία  $30^\circ\text{C}$ , μετά το πέρας της διαδικασίας ενυδάτωσης.



**Σχήμα Β.3:** Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας της κυψελίδας με δύο διαφορετικές μεθόδους ενυδάτωσης της μεμβράνης.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα, στην περίπτωση της ενυδάτωσης της μεμβράνης με τροφοδοσία ενυδατωμένων αντιδρώντων, η απόδοση της κυψελίδας είναι εμφανώς καλύτερη. Το γεγονός αυτό έρχεται εν μέρει σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία, όπου αναφέρεται ότι με την βύθιση της μεμβράνης σε νερό επιτυγχάνεται καλύτερη ενυδάτωση της μεμβράνης, οπότε θα ήταν αναμενόμενο να παρατηρείται και καλύτερη απόδοση της κυψελίδας. Η αντίθεση αυτή μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι στην βιβλιογραφία μελετάται η ενυδάτωση σκέτης της μεμβράνης, ενώ στις πειραματικές μετρήσεις γίνεται κατά κάποιο τρόπο, «βύθιση» της διάταξης μεμβράνης-ηλεκτροδίων μέσα σε νερό. Σε αυτή την περίπτωση είναι αρκετά πιθανό, εκτός από την ενυδάτωση της μεμβράνης, να προκλήθηκε ταυτόχρονα πλημμύριση του καταλυτικού στρώματος, του στρώματος διάχυσης ή/και των καναλιών ροής, με αποτέλεσμα η μειωμένη απόδοση να μην οφείλεται σε ελλιπή ενυδάτωση της μεμβράνης, αλλά σε άλλους παράγοντες. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι εαν τη διαδικασία ύγρανσης της μεμβράνης μέσα σε νερό, ακολουθήσει μια διαδικασία «καθαρισμού» της παρουσίας περισσειας νερού μέσα στο σύστημα, με τροφοδοσία ξηρών αερίων στα τμήματα της ανόδου και της καθόδου για σύντομο χρονικό διάστημα, η απόδοση της κυψελίδας επανέρχεται σε φυσιολογικά επίπεδα, ενώ στη συνέχεια η καλή αγωγιμότητα της μεμβράνης διατηρείται για μεγάλο σχετικά διάστημα.

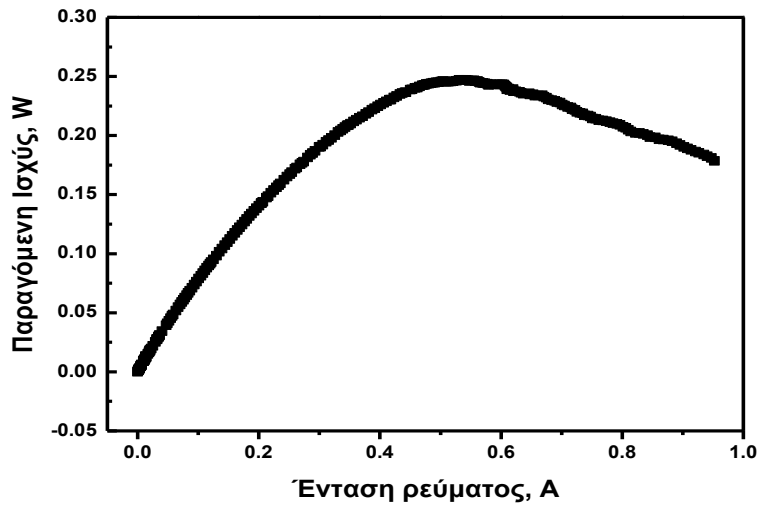
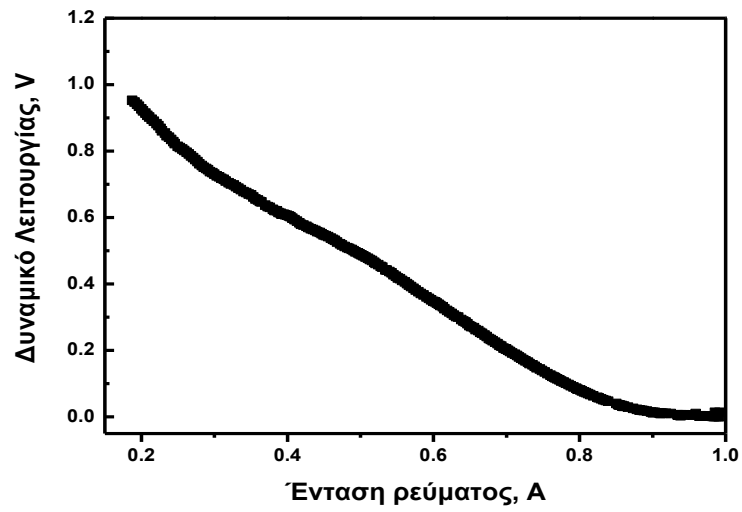
### **Επίδραση της σχετικής υγρασίας των ρευμάτων των αντιδρώντων στην απόδοση της κυψελίδας**

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, ύστερα από ενυδάτωση της μεμβράνης με τη τροφοδοσία αερίων κορεσμένων σε ατμούς νερού, καταγράφηκε η χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας πυκνότητας έντασης ρεύματος - δυναμικού σε θερμοκρασία 50°C με τροφοδοσία αερίων με αμελητέα σχετική υγρασία.

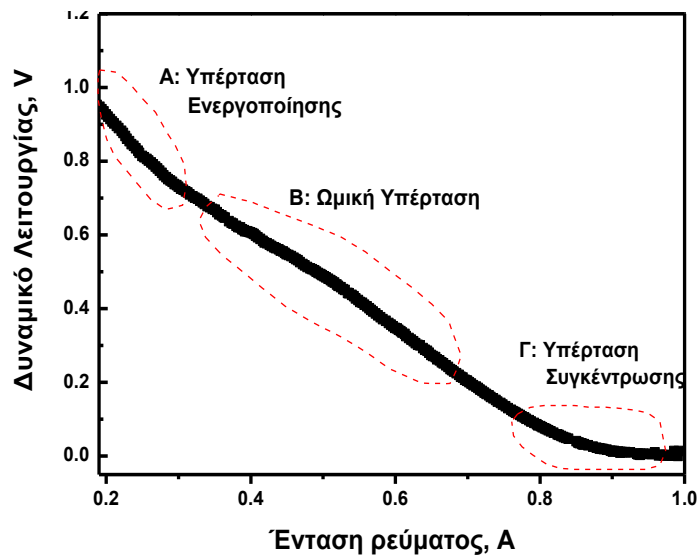
Συγκεκριμένα για την πραγματοποίηση των μετρήσεων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: ενυδάτωση της μεμβράνης σε θερμοκρασία  $T = 50^{\circ}\text{C}$ , με τροφοδοσία κορεσμένων σε υγρασία αερίων ( $\text{O}_2$  στην κάθοδο και  $\text{H}_2$  στην άνοδο) για περίπου 6 ώρες. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις, με ξηρή τροφοδοσία των αερίων της ανόδου και της καθόδου.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στο Σχήμα Β.4. Παρότι οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε συνθήκες ξήρανσης της μεμβράνης, η τιμή του ρεύματος λαμβάνει σχετικά υψηλή τιμή, περίπου 1 A, ενώ η μέγιστη παραγόμενη ισχύς έχει τιμή 0,25W.

Στο διάγραμμα δυναμικού-έντασης του Σχήματος Β.5 διακρίνονται οι τρεις χαρακτηριστικές περιοχές υπερτάσεων (Α, Β, Γ). Το γεγονός ότι στην περιοχή Α δεν διακρίνεται σημαντική πτώση λόγω της υπέρτασης ενεργοποίησης είναι ενδεικτικό ότι η ενεργότητα του καταλύτη είναι αποτελεσματική και ότι οι όποιοι περιορισμοί στην απόδοση της κυψελίδας στις συνθήκες αυτές δεν οφείλονται σε αναποτελεσματικότητα του ηλεκτροκαταλύτη, αλλά σε απώλειες ωμικής φύσης που οφείλονται σε μεταβολές στην αγωγιμότητα της μεμβράνης.



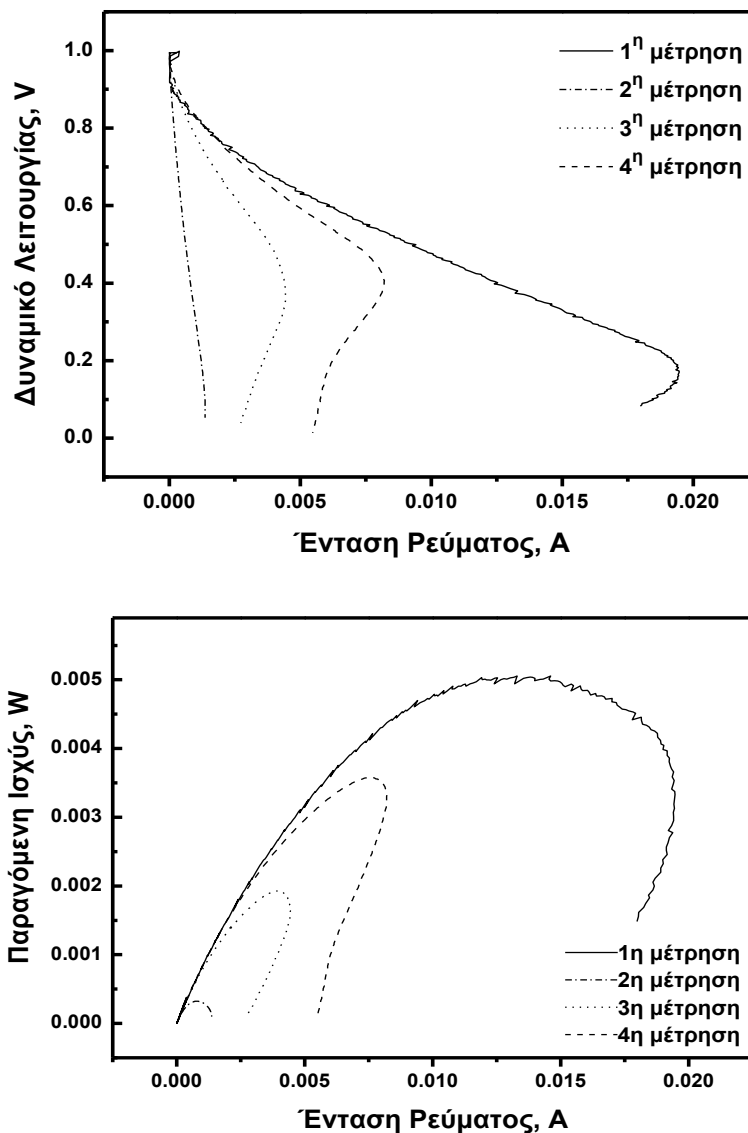
**Σχήμα Β.4:** Διαγράμματα Δυναμικού-Έντασης (α) και Ισχύος-Έντασης (β) που προέκυψαν για την κυψελίδα καυσίμου κατά την πραγματοποίηση του πειράματος σε συνθήκες  $T=50^{\circ}\text{C}$ , και τροφοδοσία ξηρού υδρογόνου και οξυγόνου.



Σχήμα Β.5: Απεικόνιση περιοχών υπερτάσεων.

### Αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, ξηρή τροφοδοσία

Μετά την αρχική επιβεβαίωση της σωστής λειτουργίας της κυψελίδας, αυξήθηκε η θερμοκρασία λειτουργίας σε 70°C, διατηρώντας την τροφοδοσία των αερίων ξηρή. Στις συνθήκες αυτές η συνεχής τροφοδοσία με ξηρά καύσιμα (χωρίς υγρασία) έχει ως αποτέλεσμα να απομακρύνεται σταδιακά το περιεχόμενο νερό της μεμβράνης, και επομένως να μειώνεται η πρωτονιακή της αγωγιμότητα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι εμφανές από το γεγονός ότι η μέγιστη ένταση ρεύματος έχει περιοριστεί σημαντικά σε σχέση με την τιμή της έντασης ρεύματος σε θερμοκρασία 50°C (Σχήμα Β.6). Ωστόσο, καθώς αυξάνει ο χρόνος λειτουργίας και η τροφοδοσία των ξηρών αερίων συνεχίζεται, παρατηρείται περαιτέρω μείωση της απόδοσης. Η απότομη αύξηση της κλίσης της χαρακτηριστικής καμπύλης λειτουργίας συνεπάγεται κατακόρυφη μείωση της αγωγιμότητας της μεμβράνης, η οποία προφανώς είναι αποτέλεσμα της μείωσης του περιεχόμενου νερού στη μεμβράνη. Είναι επομένως εμφανές ότι τα αντιδρώντα πρέπει να τροφοδοτούνται στην κυψελίδα ενυδατωμένα. Το ποσοστό όμως ενυδάτωσής τους, δηλαδή η σχετική υγρασία RH των ρευμάτων των αντιδρώντων θα πρέπει επίσης να εξεταστεί ως προς την επίδραση που έχει στην απόδοση της κυψελίδας.

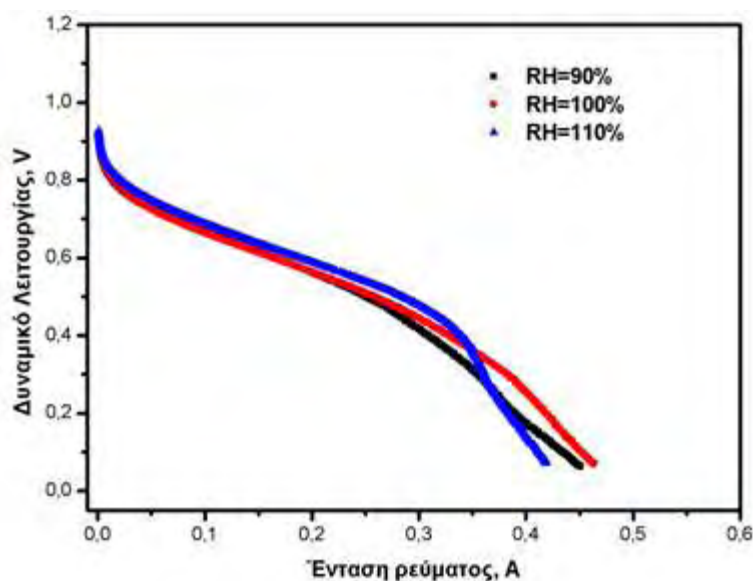


**Σχήμα Β.6:** Διαγράμματα Δυναμικού-Έντασης και Ισχύος-Έντασης που προέκυψαν για την κυψελίδα καυσίμου κατά την πραγματοποίηση του πειράματος σε συνθήκες  $T=70^{\circ}\text{C}$ , αφού είχε προηγηθεί ενυδάτωση της μεμβράνης με τροφοδοσία ξηρού υδρογόνου και οξυγόνου.

Στο Σχήμα Β.7 γίνεται σύγκριση της απόδοσης της κυψελίδας σε θερμοκρασία λειτουργίας  $T=60^{\circ}\text{C}$ , με τροφοδοσία των αντιδρώντων σε τρεις διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας. Παρατηρείται ότι για μικρή μείωση της σχετικής υγρασίας, μειώνεται ελαφρά και η απόδοση της κυψελίδας. Αντίθετα, μικρή αύξηση της υγρασίας πάνω από το 100%, για χαμηλές απαιτήσεις σε ένταση ρεύματος φαίνεται πως μειώνει ελαφρώς τις ωμικές απώλειες, βελτιώνεται δηλαδή η αγωγιμότητα της μεμβράνης, ωστόσο, καθώς οι απαιτήσεις σε ρεύμα αυξάνουν, το δυναμικό λειτουργίας μειώνεται απότομα. Η μεγάλη κλίση της καμπύλης στην περιοχή των



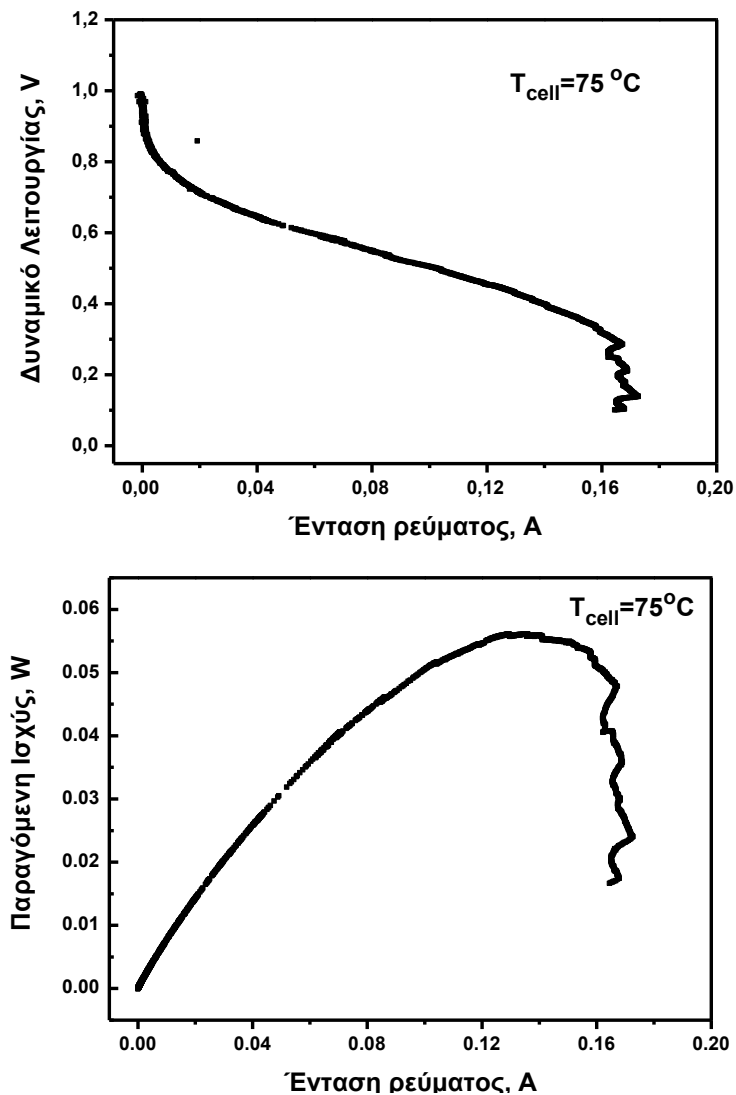
υψηλών ρευμάτων είναι χαρακτηριστικό εμφάνισης δυσκολιών στη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων προς τα ενεργά καταλυτικά κέντρα. Επειδή η περίπτωση αυτή αντιστοιχεί σε παροχή περίσσειας νερού στο σύστημα και επειδή σε υψηλά ρεύματα η ποσότητα του παραγόμενου νερού αυξάνεται, είναι προφανές ότι η απότομη πτώση του δυναμικού οφείλεται σε πλημμύριση των ηλεκτροδίων από περίσσεια νερού.



**Σχήμα Β.7:** Σύγκριση της λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου σε διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας των αντιδρώντων.

### **Πλημμύριση των ηλεκτροδίων. Αέρια αντιδρώντα, υπέρκορα σε ατμούς νερού.**

Σε συνθήκες περίσσειας νερού στο σύστημα, πραγματοποιήθηκαν και άλλες ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψελίδας, διαφορετικές ογκομετρικές παροχές των αντιδρώντων κτλ. Σε κάθε περίπτωση είναι εμφανές ότι η ύπαρξη πλεονάζουσας ποσότητας νερού στο σύστημα οδηγεί σε πολύ χαμηλές αποδόσεις της κυψελίδας και χαρακτηριστικές αλλοιώσεις στην μορφή της καμπύλης λειτουργίας της κυψελίδας.



**Σχήμα Β.8:** Διάγραμμα δυναμικού-έντασης και ισχύος-έντασης σε θερμοκρασία  $T=75^{\circ}C$ . Προβλήματα από υπερβολική ποσότητα νερού στη μεμβράνη.

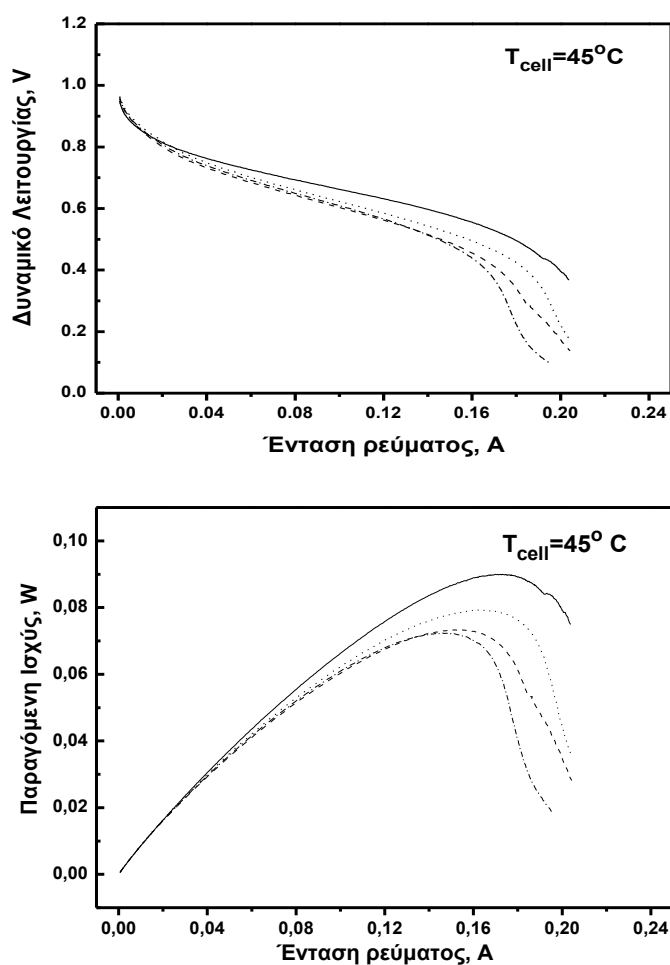
Οι συνθήκες κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων ήταν: θερμοκρασία της κυψελίδας  $T_{cell}=75^{\circ}C$ , θερμοκρασία του υγραντήρα  $T_{hum}=80^{\circ}C$  και ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων  $F_{H_2} = F_{O_2} = 50 \text{ cc/min}$ . Το συμπέρασμα ότι η περίσσεια νερού ήταν το κύριο αίτιο των προβλημάτων που παρουσιάστηκαν προέκυψε από το γεγονός ότι καθώς μεταβαλλόταν κάποια συνθήκη λειτουργίας, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας ή η παροχή των αερίων, καθώς δηλαδή μεταβαλλόταν η σχετική υγρασία των αντιδρώντων στο σύστημα, η λειτουργία της κυψελίδας βελτιωνόταν σε συνθήκες όπου αυξανόταν η σχετική υγρασία, ενώ υποβαθμιζόταν όταν η σχετική υγρασία μειωνόταν.

Παρατηρώντας το Σχήμα Β.8, είναι εμφανής η αρνητική επίδραση της υγρασίας των αερίων (νερού). Φαίνεται ότι η υγρασία στην άνοδο επιδρά θετικά στη

λειτουργία της κυψελίδας όσον αφορά στην ενυδάτωση της κυψελίδας μέχρι ένα σημείο, ενώ στη συνέχεια, επιπλέον υγρασία οδηγεί σε φαινόμενα πλημμύρισης των ηλεκτροδίων, τα οποία αποτυπώνονται στη μορφή της καμπύλης στην περιοχή των υψηλών ρευμάτων. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, όταν λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της πλημμύρισης των ηλεκτροδίων, το νερό καταλαμβάνει τα ενεργά κέντρα του καταλύτη παρεμποδίζοντας έτσι τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (ηλεκτροοξειδωση του υδρογόνου στην άνοδο και, κυρίως, αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο).

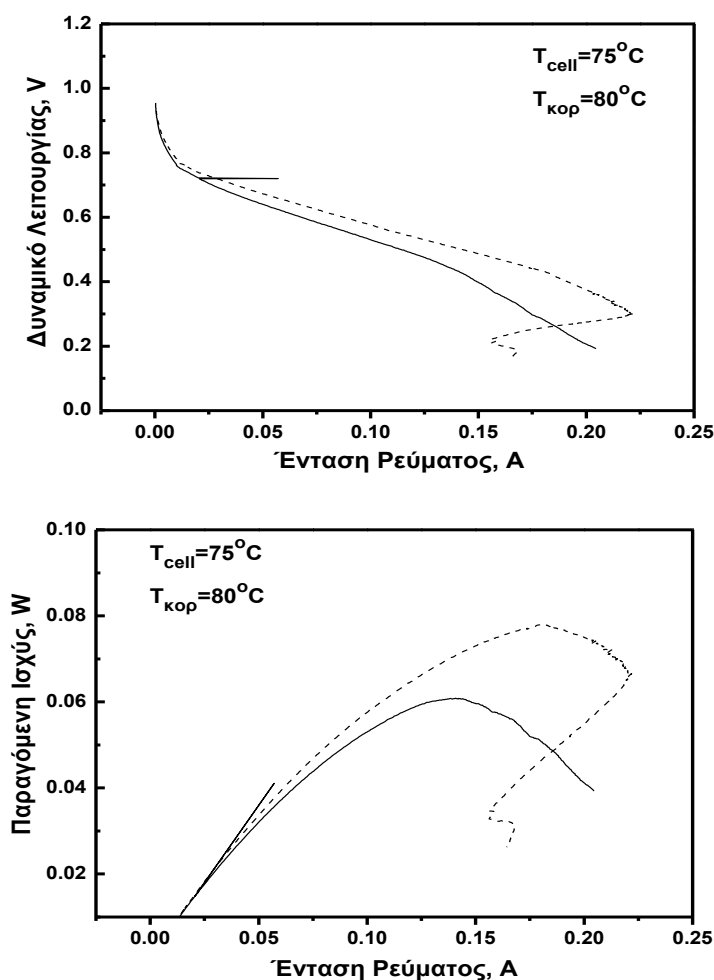
Στο Σχήμα Β.9 που ακολουθεί (καμπύλες V-I και P-I), είναι εμφανής η εμφάνιση της πλημμύρισης και σε χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας.

Οι συνθήκες θερμοκρασίας, κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι: θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας  $T_{cell}=45^{\circ}C$ , θερμοκρασία κορεσμού των αντιδρώντων  $55^{\circ}C - 65^{\circ}C$ .



**Σχήμα Β.9:** Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας σε θερμοκρασία  $T_{cell}=45^{\circ}C$ .

Στο Σχήμα Β.10, η επίδραση της πλημμύρισης είναι πιο εμφανής. Οι συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας είναι  $T_{\text{cell}}=75^{\circ}\text{C}$  και  $T_{\text{κορ}}=80^{\circ}\text{C}$ . Εδώ παρατηρείται ότι το φαινόμενο της πλημμύρισης είναι αρκετά έντονο. Η καμπύλη με τη διακεκομμένη γραμμή εμφανίζει καλύτερα την επίδραση της πλημμύρισης σε μεγάλες τιμές της έντασης του ρεύματος. Καθώς η τιμή του ρεύματος αυξάνεται ομαλά, ξαφνικά, επιστρέφει σε χαμηλότερες τιμές, γεγονός που υποδηλώνει ότι κάποιο εμπόδιο στα ηλεκτρόδια (σταγόνα νερού) δεν επιτρέπει την πραγματοποίηση της αντίδρασης.



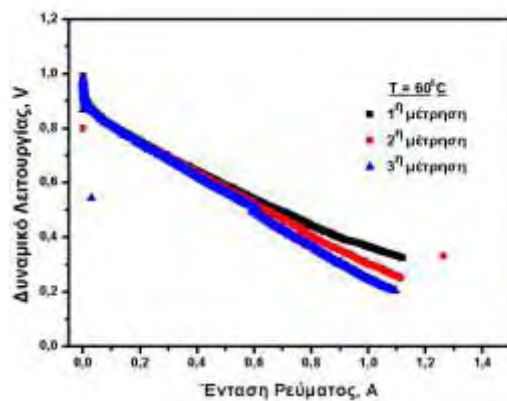
Σχήμα Β.10: Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας σε θερμοκρασία  $T_{\text{cell}}=75^{\circ}\text{C}$ .

### Βελτιστοποίηση του συστήματος

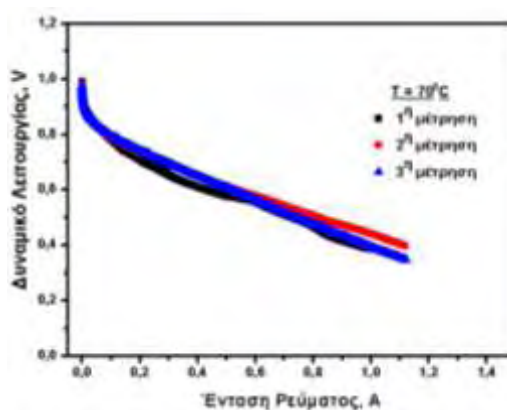
Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων, προέκυψε ότι ελέγχοντας και ρυθμίζοντας κατάλληλα παραμέτρους του συστήματος, είναι δυνατόν να αποφευχθούν προβλήματα που οφείλονται, είτε σε κακή ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης, είτε σε παρουσία περίσσειας νερού στο σύστημα.

Έτσι λοιπόν, ακολουθώντας την εξής διαδικασία:

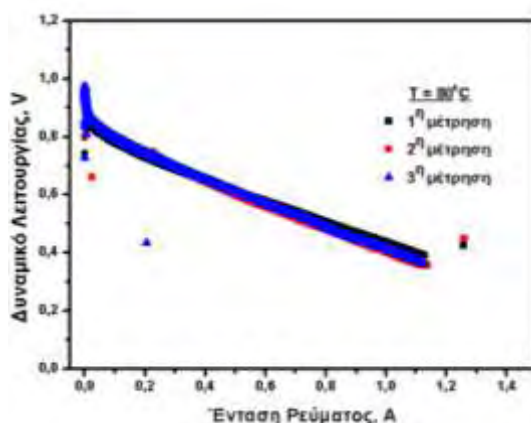
- ενυδάτωση της μεμβράνης με κορεσμένα σε ατμό αέρια για περίπου 20h,
- έλεγχος και διατήρηση της σχετική υγρασία του ρεύματος τροφοδοσίας της ανόδου περίπου ίση με RH=100%, ενώ το ρεύμα της καθόδου είχε σχετική υγρασία περίπου ίση με RH=80%,
- Ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων σε στοιχειομετρία 1.5 για το H<sub>2</sub> και 2.5 για το O<sub>2</sub>, προέκυψαν οι μετρήσεις που παρουσιάζονται στο Σχήμα Β.11.



α)



β)



γ)

**Σχήμα Β.11:** Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας έντασης ρεύματος α)  $T_{\text{cell}}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , β)  $T_{\text{cell}}=70\text{ }^{\circ}\text{C}$  και γ)  $T_{\text{cell}}=80\text{ }^{\circ}\text{C}$  και υπό βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας.

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, υπό αυτές τις συνθήκες οι μετρήσεις είναι επαναλαμβανόμενες, ενώ σε όσο υψηλότερη θερμοκρασία πραγματοποιούνται, τόσο πιο σταθερές είναι. Η μορφή της καμπύλης είναι αρκετή για να εκτιμήσει κανείς ότι υπό αυτές τις συνθήκες δεν εμφανίζονται αστάθειες στο σύστημα που οφείλονται στην ύπαρξη περίσσειας νερού, είτε στα κανάλια ροής, είτε μόνιμα προσροφημένο στα ηλεκτρόδια της κυψελίδας. Επιπλέον, οι τιμές έντασης ρεύματος που λαμβάνονται είναι σημαντικά καλύτερες, σε σύγκριση με προηγούμενες μετρήσεις. Συγκεκριμένα, το παραγόμενο ρεύμα είναι σχεδόν διπλάσιο και επιτυγχάνεται σε αρκετά υψηλότερο δυναμικό (0.35-0.4V), γεγονός που αποδεικνύει την καλύτερη συμπεριφορά της κυψελίδας.

### **Βιβλιογραφία**

1. G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, (2002).
2. J. Larminie and A. Dicks, Fuel cell systems explained, John Wiley & Sons Inc. (2001).
3. F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier Academic Press (2005).
4. H. L. Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah and A. Mazza, A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell, Journal of Power Sources, 178 (2008) p.103-117.
5. S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski, Polymer Electrolyte Fuel Cells, in R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, and C. W. Tobias (editors). Advances in Electrochemical Science and Engineering, Wiley-VCH, New York 5 (1997).
6. A.B. La Conti, A.R. Fragala, J.R. Boyack, Solid Polymer Electrolyte Electrochemical Cells: Electrode and Other Materials Considerations, in J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan, and F. G. Will (editors). Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, in Proc. the Electrochemical Society, PV 77-6 (Pennington, NJ, 1977), p. 354.
7. T.A. Zawodzinski, C. Lopez, R. Jestel, J. Valerio, and S. Gottesfeld, A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes, Journal of the Electrochemical Society 140 (1993) p.1981.
8. T. Fuller and J. Newman, Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membrane, Journal of the Electrochemical Society 139, (1992) p.1332.
9. T.A. Zawodzinski, T.E. Springer, F. Uribe and S. Gottesfeld, Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications, Solid State Ionics, 60, (1993), p. 199.

10. T. A. Zawodzinski Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, T. Van Smith, T. E. Springer, S. Gottesfeld, Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes, *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993) p.1041.
11. X. Ren, T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Methanol transport through Nafion® membranes, electro-osmotic drag effects on potential step measurements, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) p.466.
12. S.J. Paddison, R. Paul, T.A. Zawodzinski Jr., A statistical mechanical model of proton and water transport in a proton exchange membrane, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) p.617.
13. S.J. Paddison, R. Paul, T.A. Zawodzinski, Proton friction and diffusion coefficients in hydrated polymer electrolyte membranes: Computations with a non-equilibrium statistical mechanical model, *Journal of Chemical Physics* 115 (2001) p.7753.
14. X. Ren, S. Gottesfeld, Electro-osmotic drag of water in poly(perfluorosulfonic acid) membranes, *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001) p.A87.
15. S.C. Yeo and A. Eisenberg, Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers, *Journal of Applied Polymer Science* 21 (1977) p.875.
16. G.A. Eisman, The physical and mechanical properties of a new perfluorosulfonic acid ionomer for use as a separator/membrane in proton exchange processes, in W. Van Zee, R.E. White, K. Kinoshita, and H.S. Burney (editors), *Diaphragms, Separators, and Ion Exchange Membranes*, in Proc. The Electrochemical Society, PV 86-13, Pennington NJ (1986) p.156.
17. M. Verbruge, Methanol Diffusion in Perfluorinated Ion-Exchange Membranes, *Journal of the Electrochemical Society* 136 (1989) p.417.
18. R.C.T. Slade, A. Hardwick, and P.G. Dickens, Investigation of H<sup>+</sup> motion in NAFION film by pulsed H<sup>+</sup> NMR and A.C. conductivity measurements, *Solid State Ionics* 9-10 (1983) p.1093.
19. T.A. Zawodzinski, Jr., M. Neeman, L. Sillerud, and S. Gottesfeld, Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes, *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) p.6040.
20. J. Newman, *Electrochemical Systems* Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1991).
21. S. Motupally, A.J. Becker, and J.W. Weidner, Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) p.3171.

22. F.N. Buchi and G.G. Scherer, Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2000) p.A181.
23. G.J.M. Janssen and M.L.J. Overvelde, Water transport in the proton exchange membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient, *Journal of Power Sources* 101 (2001) p.117.
24. M. Doyle and G. Rajendran, Perfluorinated Membranes, in W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gastegier (editors), *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications, Vol 3 Fuel Cell Technology and Applications* (John Wiley & Sons, New York (2003) p.351.
25. S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) p.65.
26. S. Song and P. Tsiakaras, Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs), *Applied Catalysis B* 63 (2006) p.187.
27. S.Q. Song, W.J. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou, P. Tsiakaras, Direct ethanol PEM fuel cells: The case of platinum based anodes, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) p.995.
28. T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cell Model, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) p.2334.
29. A.M. Affoune, A. Yamada, M. Umeda, Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments, *Journal of Power Sources* 148 (2005) p.9.