

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΑΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΓΙΑ ΚΥΨΕΑΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ  
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΜΕ  
ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΙΘΑΝΟΑΗΣ**

υπό

**ΚΟΝΤΟΓΕΩΡΓΑΚΗ Μ. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ**



Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των  
απαιτήσεων για την απόκτηση του  
Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος, Οκτώβριος 2011



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ  
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 10066/1  
Ημερ. Εισ.: 03-11-2011  
Δωρεά: Συγγραφέα  
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ - ΜΜ  
2011  
ΚΟΝ

Copyright © 2011 Κοντογεωργάκης Χριστόφορος  
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Εξώφυλλο: φωτογραφία της κυψελίδας καυσίμου που χρησιμοποιείται για  
ερευνητικούς σκοπούς στο  
Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του  
Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας 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 Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής

- Πρώτος Εξεταστής (επιβλέπων) Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας  
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Τάσος Σταματέλλος  
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- Τρίτος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος  
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας



## Ευχαριστίες

Πρώτον απ' όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπο μου για την εκπόνηση αυτής της Διπλωματικής Εργασίας. Τον ευχαριστώ επίσης για την κατανόησή του στις άλλες μου πανεπιστημιακές υποχρεώσεις, την επιστημονική του καθοδήγηση και για όλες τις γνώσεις που μου μετέδωσε κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της Διπλωματικής μου Εργασίας, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Νικόλαο Ανδρίτσο και τον Καθηγητή κ. Τάσο Σταματέλλο, για τη προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συνεργάτες μου μέσα στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας, τους Ανδρεάδη Γιώργο και Μαραγκού Βασιλική, τη Μπρούζγου Αγγελική και Τζορμπατζόγλου Φωτεινή (υποψήφιες διδάκτορες), και την Κόντου Σωτηρία, για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσαν για την εκπαίδευσή μου στο εργαστήριο, για τις συμβουλές τους, τις διορθώσεις τους και την επιστημονική τους καθοδήγηση σε όλους τους τομείς που χρειάστηκα βοήθεια κατά τη διάρκεια εκπόνησης της Διπλωματικής μου Εργασίας.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ ανήκει στους γονείς μου Κοντογεωργάκη Μιχάλη και Ξανθάκη Αντωνία, και στην αδερφή μου Κοντογεωργάκη Μαρία-Γεωργία, για όλη τους την βοήθεια, την υποστήριξη και την παροχή των καλύτερων δυνατών συνθηκών ώστε να στεφθούν με επιτυχία οι σπουδές μου όλα αυτά τα χρόνια. Ευχαριστώ πάρα πολύ και την αγαπημένη μου Ευτυχία Φιλίππου για την αγάπη της, την ψυχολογική υποστήριξη και την υπομονή της τον τελευταίο, και ίσως πιο δύσκολο χρόνο των σπουδών μου.

Τέλος ευχαριστώ όλους τους καθηγητές του τμήματος των Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου της Θεσσαλίας με τους οποίους συναναστρεφόμουν ανταλλάσσοντας γνώσεις και ιδέες τα τελευταία χρόνια.

Στο χρονικό αυτό διάστημα των σπουδών μου απέκτησα μαζί με φίλους εμπειρίες και αναμνήσεις οι οποίες θα με συντροφεύουν ευχάριστα για πάντα.

Σας ευχαριστώ όλους  
Κοντογεωργάκης Χριστόφορος

## Περίληψη

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία μελετάται η λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (Direct Ethanol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, DE-PEMFC). Πιο συγκεκριμένα μελετάται η ενεργότητα ανοδικών διμεταλλικών καταλυτών λευκόχρυσου – κασσίτερου ( $PtSn/C$ ) για την ανοδική αντίδραση της οξειδωσης της αιθανόλης. Αρχικά στο Κεφάλαιο 1 παρουσιάζονται κάποια γενικά στοιχεία για την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου. Αναλυτικότερα, γίνεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή, αναφέρονται ο τρόπος λειτουργίας, η ανατομία τους και οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου, τα πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα τους καθώς και τα πεδία εφαρμογών αυτών. Στη συνέχεια στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της τεχνολογίας αυτής. Θέματα όμως η θερμοδυναμική ανάλυση ενός τέτοιου συστήματος, ο υπολογισμός του βαθμού απόδοσης, το φαινόμενο της υπέρτασης κ.α. θίγονται ώστε να γίνουν κατανοητές οι βασικές αρχές που διέπουν την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου. Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται ανάλυση της πειραματικής διάταξης, των πειραματικών τεχνικών και των φυσικοχημικών μεθόδων χαρακτηρισμού των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν. Τέλος στο 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο εξετάζεται η ενεργότητα μιας σειράς διμεταλλικών καταλυτών  $Pt_xSn_y/C$  ως προς την οξειδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεϋδης και του οξικού οξέος, με τη χρήση της τεχνικής της κυκλικής βολταμμετρίας. Η ατομική αναλογία των στοιχείων Pt και Sn ήταν  $x:y = 2:1, 3:2, 1:1$ . Ύστερα από μια σειρά ηλεκτροχημικών μετρήσεων βρέθηκε ότι η προσθήκη του κασσίτερου (Sn) βελτιώνει την ενεργότητα του λευκόχρυσου (Pt) ως προς την ηλεκτροοξειδωση της αιθανόλης. Επίσης βρέθηκε ότι η βελτίωση αυτή εξαρτάται τόσο από την θερμοκρασία όσο και από το ποσοστό του Sn. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι διμεταλλικοί καταλύτες με υψηλή περιεκτικότητα σε Sn παρουσίασαν υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με τους καταλύτες που περιέχουν χαμηλό ποσοστό σε Sn. Το ακριβώς αντίθετο συνέβη σε υψηλές θερμοκρασίες. Όσον αφορά την ηλεκτροοξειδωση της ακεταλδεϋδης ο καταλύτης  $Pt_1Sn_1/C$  παρουσίασε την υψηλότερη ενεργότητα. Τέλος, στην περίπτωση της ηλεκτροοξειδωσης του οξικού οξέος καταγράφηκαν πολύ χαμηλές τιμές ρεύματος καταδεικνύοντας ότι η προσθήκη του Sn δεν συνεισφέρει ουσιαστικά στην προώθηση της οξειδωσης του οξικού οξέως.

## Εισαγωγή

Το παγκόσμιο ενεργειακό σύστημα στηρίζεται έως και σήμερα κατά κύριο λόγο σε μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η εκμετάλλευση ορυκτών πόρων, όπως το πετρέλαιο, ο άνθρακας, το φυσικό αέριο και η πυρηνική ενέργεια, τροφοδοτεί την παγκόσμια κοινότητα με την απαραίτητη ενέργεια για την κάλυψη των αναγκών της. Οι αυξανόμενες όμως ενεργειακές ανάγκες της κοινωνίας μας, λόγω της αύξησης του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου, απαιτούν αυξανόμενη εκμετάλλευση αυτών των πόρων. Είναι ενδεικτικό ότι μεταξύ του 1973 και του 2008 η παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα αυξήθηκε πάνω από 3 φορές.

Ως γνωστόν τα ορυκτά καύσιμα αναπτύσσονται μόνο κάτω από ειδικές περιβαλλοντικές συνθήκες, προϋποθέτοντας εκατομμύρια χρόνια ταφής, χημικών αντιδράσεων και υψηλών θερμοκρασιών. Σύμφωνα με τον τρέχοντα ρυθμό ζήτησης, τα αποδεδειγμένα αποθέματά τους αναμένεται να εξαντληθούν μέσα στις επόμενες δεκαετίες. Αυτή η παράμετρος θέτει πρόβλημα βιωσιμότητας στο υπάρχων ενεργειακό σύστημα. Επιπλέον η αλόγιστη εκμετάλλευσή τους επιφέρει τα γνωστά περιβαλλοντικά προβλήματα, το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την όξινη βροχή, την αιθαλομίχλη, κ.α.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω είναι εμφανής η ανάγκη για εύρεση μιας εναλλακτικής λύσης για την κάλυψη των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών. Η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας γίνεται όλο και πιο επιτακτική. Έτσι, τις τελευταίες 3 δεκαετίες, τόσο η παγκόσμια ερευνητική κοινότητα όσο και η παγκόσμια ενεργειακή πολιτική έχουν στρέψει την προσοχή τους προς την εύρεση νέων πιο καθαρών προς το περιβάλλον τρόπων παραγωγής ενέργειας. Η προσπάθεια για την ανάπτυξη νέων τεχνολογικών συστημάτων που θα εκμεταλλεύονται τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας προς παραγωγή ωφέλιμου έργου είναι συλλογική. Τα συστήματα αυτά έχουν σαν κύριο στόχο πρώτον την βέλτιστη απόδοση μετατροπής της ενέργειας, δεύτερον την ελαχιστοποίηση των εκπεμπόμενων ρύπων και τρίτον την ελαχιστοποίηση του κόστους τους, τόσο κατασκευής όσο και λειτουργίας. Ενεργειακές τεχνολογίες που εκμεταλλεύονται την αιολική, την ηλιακή, την υδροηλεκτρική και τη γεωθερμική ενέργεια έχουν κάνει ήδη την εμφάνισή τους στο προσκήνιο και λειτουργούν σε πολλές περιοχές του κόσμου.

Πέραν όμως από τις προαναφερθείσες τεχνολογίες, ένα από τα πιο υποσχόμενα συστήματα μετατροπής ενέργειας είναι οι κυψέλες καυσίμου και συγκεκριμένα οι Κυψέλες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel

Cells, PEMFCs). Οι PEMFCs αποτελούν ηλεκτροχημικές διατάξεις για την μετατροπή της χημικής ενέργειας ενός καυσίμου σε ηλεκτρική ισχύ και το έντονο ενδιαφέρον που έχουν προσελκύσει οφείλεται στην υψηλή τους απόδοση, στις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους και στις μηδενικές εκπομπές ρύπων όταν τροφοδοτούνται με υδρογόνο. Παρόλα αυτά, το υδρογόνο δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση και οι μέχρι τώρα γνωστές μέθοδοι παραγωγής του είναι αρκετά δαπανηρές. Έτσι η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί τα τελευταία χρόνια στη χρήση εναλλακτικών καυσίμων για τροφοδοσία, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη.

Στην περίπτωση που το καύσιμο τροφοδοσίας είναι η αιθανόλη, αναφερόμαστε στις Κυψέλες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης με Απευθείας Τροφοδοσία Αιθανόλης (Direct Ethanol PEMFCs, DEPEMFCs). Στόχος για την ανάπτυξή τους αποτελεί η βελτιστοποίηση της απόδοσης λειτουργίας τους. Για να γίνει αυτό εφικτό, η επιστημονική κοινότητα έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων διμεταλλικών ανοδικών καταλυτών πλατίνας και σαν δεύτερο μέταλλο το ρουθίνιο, τον κασσίτερο κ.α. που βοηθούν στην όσο το δυνατόν αποδοτικότερη οξείδωση της αιθανόλης. Μια δεύτερη επίσης μεταβλητή που καθίσταται κρίσιμη για την πλήρωση των απαιτήσεων περί εκπομπών ρύπων στην ατμόσφαιρα, είναι τα προϊόντα της οξείδωσης την αιθανόλης τόσο σε σχέση με την παραγόμενη ισχύ, όσο και με τον χρόνο, την θερμοκρασία λειτουργίας και την συνολική απόδοση της κυψέλης. Ωστόσο εξίσου σημαντικός παράγοντας είναι και το κόστος παρασκευής μιας τέτοιας τεχνολογίας. Μέχρι σήμερα ο πιο αποδοτικός καταλύτης για την οξείδωση της αιθανόλης θεωρείται η πλατίνα και κράματα αυτής. Ωστόσο το όλο και αυξανόμενο κόστος και τα περιορισμένα αποθέματά της στρέφουν την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας όχι μόνο στη διερεύνηση της καταλυτικής απόδοσης, αλλά και της μείωσης της ποσότητας της πλατίνας.

Ο στόχος λοιπόν της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη της ενεργότητας του διμεταλλικού καταλύτη  $Pt_xSn_{1-x}$ , ως προς την οξείδωση της αιθανόλης και των προϊόντων της μεταβάλλοντας το λόγο πλατίνας/κασσίτερου και τις συνθήκες λειτουργίας.

## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 .....	1
1.1. Εισαγωγή .....	3
1.2. Κυψέλες Καυσίμου .....	3
1.3. Σύντομη Ιστορική Αναδρομή .....	4
1.4. Αρχή λειτουργίας και ανατομία μιας κυψέλης καυσίμου .....	7
1.5. Τύποι Κυψελών Καυσίμου .....	8
1.5.1. Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (Alkaline Fuel Cells, AFCs) .....	9
1.5.2. Κυψέλες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFCs) .....	10
1.5.3. Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέως (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFCs) .....	11
1.5.4. Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) .....	12
1.6. Κυψέλες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFCs) .....	14
1.6.1. Αρχή Λειτουργίας και Γενικές Πληροφορίες .....	14
1.6.2. Ανατομία Κυψελών Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης .....	18
1.7. Πλεονεκτήματα και Εφαρμογές Κυψελών Καυσίμου .....	23
1.7.1. Πλεονεκτήματα της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου .....	23
1.7.2. Εφαρμογές των Κυψελών Καυσίμου .....	24
1.8. Βιβλιογραφία .....	30
Κεφάλαιο 2 .....	33
2.1. Εισαγωγή .....	35
2.2. Θερμοδυναμική Ανάλυση .....	35
2.2.1. Ιδανικό δυναμικό .....	36
2.2.2. Ιδανικός Βαθμός Απόδοσης μιας Κυψέλης Καυσίμου .....	37
2.2.3. Πραγματική Απόδοση μιας Κυψέλης .....	39
2.3. Ηλεκτροχημική Κινητική .....	40
2.3.1. Η εξίσωση του Nernst .....	40
2.3.2. Η εξίσωση Butler – Volmer .....	41
2.3.3. Το Φαινόμενο της Υπέρτασης και το Συνολικό Δυναμικό του Κελιού .....	42
2.3.4. Πυκνότητα ισχύος .....	46
2.4. Βιβλιογραφία .....	47

Κεφάλαιο 3 .....	48
3.1. Εισαγωγή .....	50
3.2. Περιγραφή της Πειραματικής Διάταξης και της Πειραματικής Διαδικασίας..	50
3.2.1. Αντλία Υγρού. ....	53
3.2.2. Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας (Digital Mass Flow Controllers) .....	53
3.2.3. Κορεστής. ....	54
3.2.4. Ροόμετρο Φυσαλίδας .....	55
3.2.5. Κυψέλη Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης .....	56
3.2.6. Αέριος Χρωματογράφος (Gas Chromatograph) .....	57
3.2.7. Αναλυτές Αερίων. ....	61
3.2.8. Φασματογράφος Μάζας .....	62
3.2.9. Σύστημα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων .....	63
3.2.10. Σύστημα Ελέγχου της Θερμοκρασίας .....	64
3.2.11. Φούρνος. ....	66
3.2.12. Συμπυκνωτής .....	67
3.3. Μέθοδοι Φυσικού Χαρακτηρισμού των Υλικών .....	67
3.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία .....	67
3.3.2. Περίθλαση Ακτίνων Χ .....	69
3.4. Τεχνικές Ελεγχόμενου Δυναμικού – Κυκλική Βολταμμετρία .....	72
3.5. Βιβλιογραφία .....	73
Κεφάλαιο 4 .....	74
4.1. Περίληψη .....	76
4.2. Εισαγωγή .....	76
4.3. Πειραματικό Μέρος .....	78
4.3.1. Προετοιμασία των Καταλυτών. ....	78
4.3.2. Χαρακτηρισμός των Καταλυτών. ....	78
4.4. Αποτελέσματα και Σχολιασμός .....	79
4.4.1. Φυσικο-χημικός Χαρακτηρισμός. ....	79
4.4.2. Θερμοδυναμικοί Υπολογισμοί .....	81
4.4.3. Ηλεκτροξείδωση της Αιθανόλης. ....	83
4.4.4. Ηλεκτροξείδωση της Ακεταλδεΐδης. ....	86



4.4.5. Ηλεκτροξείδωση του Οξικού Οξέως.....	88
4.4.6. Μελέτη του ρόλου του Sn στην Ενεργότητα των Καταλυτών.....	89
4.5. Συμπεράσματα.....	92
4.6. Βιβλιογραφία.....	94

## Κατάλογος Σχημάτων

### Κεφάλαιο Ι'

Σχήμα 1- 1: Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω συμβατού τρόπου και μέσω κυψέλης καυσίμου.....	4
Σχήμα 1- 2: Η πρώτη κυψελίδα καυσίμου ή αλλιώς 'gas voltaic battery' του Sir William Grove.....	5
Σχήμα 1- 3: Χρονοδιάγραμμα της εξέλιξης των κυψελίδων καυσίμου.....	7
Σχήμα 1- 4: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου.....	8
Σχήμα 1- 5: Ένα από τα πρώιμα ηλεκτρικά αμάξια, σχεδιασμένο από τον Karl Kordesch, που είχε ως πηγή ισχύος μια συστοιχία αλκαλικών κυψελών καυσίμου.....	10
Σχήμα 1- 6: Μονάδα ισχύος Κυψελών Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων σε κέντρο δεδομένων της εταιρείας T-Mobile, στο Μόναχο.....	11
Σχήμα 1-7: Σχηματική αναπαράσταση της ανατομίας και της λειτουργίας μιας τυπικής κυψέλης καυσίμου.....	15
Σχήμα 1- 8: Η χημική δομή του υλικού Nafion.....	20
Σχήμα 1- 9: Από αριστερά προς τα δεξιά φαίνονται 1 <sup>ov</sup> / διπολικός δίσκος ανόδου ( δίσκος + συλλέκτης ρεύματος +πλάκα γραφίτη+ κανάλια ροής), 2 <sup>ov</sup> / φλάντζα – στρώμα διάχυσης - MEA – στρώμα διάχυσης - φλάντζα και 3 <sup>ov</sup> / διπολικός δίσκος καθόδου.....	23
Σχήμα 1- 10: Διάγραμμα που παρουσιάζει συνοπτικά τα κύρια πλεονεκτήματα και τις εφαρμογές των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου.....	25
Σχήμα 1- 11: Ηλεκτρικός σταθμός παραγωγής ενέργειας με κυψέλες καυσίμου ισχύος 1.2 MW στη βιομηχανία ζυθοποιείας SIERRA NEVADA BREWING CO.....	25

Σχήμα 1- 12: Η φορητή κυψέλη καυσίμου ‘JENNY’ της γερμανικής εταιρίας SFC (Smart Fuel Cell) παρέχει 25W για 20 ώρες και σχεδόν 80% πιο ελαφριά από τις κοινές μπαταρίες ιόντων λιθίου.....	26
Σχήμα 1- 13: Το νέο HyundaiBlue2 που τροφοδοτείται από κινητήρα κυψελών καυσίμου ισχύος 90kW.....	27
Σχήμα 1- 14: Το μοντέλο B-Class της Mercedes έχει αποκλειστικά κινητήρα κυψελών καυσίμου τύπου PEFCs, με μια ιπποδύναμη της τάξεως των 134hp. ....	27
Σχήμα 1- 15: Το επονομαζόμενο ‘H <sub>2</sub> Nemo’ είναι ένα επιβατικό σκάφος τουριστικών διαδρομών στα κανάλια της πόλης του Amsterdam. Κατασκευασμένο από την εταιρεία Lovers Shipping Company, δουλεύει με PEFCs ισχύος 60-70 kW και άλλη μια μπαταρία ισχύος 30-50 kW, παρέχοντάς του μια ταχύτητα που φτάνει και τους 9 κόμβους.....	29

### Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

Σχήμα 2- 1: Εισερχόμενα ρεύματα και προϊόντα και σε μια κυψέλη καυσίμου . ....	36
Σχήμα 2- 2: Σύγκριση της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> και μιας θερμικής μηχανής του Carnot .....	38
Σχήμα 2- 3: Σύγκριση των αποδόσεων ισχύος των διαφόρων τύπων κελιών καυσίμου με τις αποδόσεις των θερμικών μηχανών . ....	39
Σχήμα 2- 4: Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου με τις αντίστοιχες περιοχές και υπερτάσεις. ....	45

### Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

Σχήμα 3- 1: Απεικόνιση του διαγράμματος ροής της πειραματικής διάταξης. ....	51
Σχήμα 3- 2: Ψηφιακή αντλία (dual-syringe pump, model KDS). ....	53
Σχήμα 3- 3: Ψηφιακά ροόμετρα μάζας. Οι ετικέτες επάνω τους αναγράφουν το αέριο που φέρει η γραμμή και ελέγχεται από το συγκεκριμένο ροόμετρο. ....	53
Σχήμα 3- 4: Τα δύο γυάλινα δοχεία που φαίνονται στην φωτογραφία αποτελούν τους δύο κορεστές που διαθέτει η πειραματική διάταξη. Ένας για την περίπτωση που η ροή του αερίου οδηγείται προς την άνοδο και ένας για την κάθοδο.....	54
Σχήμα 3- 5: Το ροόμετρο φουσαλίδας στο οποίο γίνεται ο εμπειρικός υπολογισμός της ογκομετρικής παροχής. ....	56
Σχήμα 3- 6: Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC). ....	57



Σχήμα 3- 7: Οι διπολικοί δίσκοι, τα κανάλια ροής και η διάταξη ηλεκτροδίου / μεμβράνης / ηλεκτροδίου (ΜΕΑ).....	57
Σχήμα 3- 8: α) ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις και β) η χρωματογραφική στήλη Poragac Q στο εσωτερικό του. ..	60
Σχήμα 3- 9: Αναλυτές αερίων.....	62
Σχήμα 3- 10: Ο ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL 5000 και ο υπολογιστής εργασίας στον οποίον παρουσιάζονται τα αποτελέσματά του.....	63
Σχήμα 3- 11: Απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός θερμοστοιχείου.....	65
Σχήμα 3- 12: Ρυθμιστές θερμοκρασίας.....	65
Σχήμα 3- 13: Ο φούρνος όπου εξατμίζονται τα προϊόντα που εξέρχονται από την κυψέλη.....	66
Σχήμα 3- 14: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης.....	68
Σχήμα 3- 15: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	69
Σχήμα 3- 16: Σκεδαζόμενες ακτίνες-Χ από κρυσταλλικό πλέγμα στερεού, σύμφωνα με την αρχή του Bragg.....	70

#### Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

Σχήμα 4-1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) των καταλυτών που παρασκευάστηκαν.....	80
Σχήμα 4- 2: Αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης των καταλυτών (TEM images).(a) Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> /C, (b) Pt <sub>2</sub> Sn <sub>1</sub> /C, (c) Pt <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> /C και (d) Pt/C.....	81
Σχήμα 4- 3: Υπολογισμός της θερμοδυναμικής μετατροπής (α) της αιθανόλης, (b) της ακεταλδεϋδης και (c) του οξικού οξέος στο θερμοκρασιακό εύρος 273-373 K.....	82
Σχήμα 4- 4: Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για την οξείδωση της αιθανόλης σε καταλύτες (a) Pt/C, (b) Pt <sub>2</sub> Sn <sub>1</sub> /C, (c) Pt <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> /C και (d) Pt <sub>1</sub> Sn <sub>1</sub> /C σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , παρουσία 1.0 mol L <sup>-1</sup> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH. Ο ρυθμός σάρωσης είναι 50 mV s <sup>-1</sup> .....	84
Σχήμα 4- 5: Σύγκριση (a) της επίδρασης της θερμοκρασίας και του ποσοστού του κασσίτερου στη μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος οξείδωσης της αιθανόλης σε διαφορετικούς καταλύτες και (b) ο λόγος του μέγιστου ρεύματος οξείδωσης (I <sub>PtXSnY/C</sub> /I <sub>Pt/C</sub> ) συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	85
Σχήμα 4- 6: Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για την οξείδωση της ακεταλδεϋδης σε.....	86

Σχήμα 4- 7: Σύγκριση α) της επίδρασης της θερμοκρασίας και του ποσοστού του κασσίτερου στη μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος οξείδωσης της ακεταλδεΐδης σε διαφορετικούς καταλύτες και β) ο λόγος του μέγιστου ρεύματος οξείδωσης ( $I_{Pt/Sn}/I_{Pt}$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	87
Σχήμα 4- 8: Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για την οξείδωση του οξικού οξέος σε.....	89
Σχήμα 4- 9: Σύγκριση: α) των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος, β) των πυκνοτήτων ρεύματος στα 0.5V και γ) των πυκνοτήτων ρευμάτων στα 0.3V, κατά την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος στους εξεταζόμενους καταλύτες. ....	90
Σχήμα 4- 10: Επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στην κατανομή των ρευμάτων που καταγράφονται κατά την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης προς $CH_3CHO$ , $CH_3COOH$ , $CO_2$ .....	92

## Κατάλογος Πινάκων

### Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

Πίνακας 1- 1: Συγκεντρωτική παρουσίαση των χαρακτηριστικών των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου. ....	14
--	----

### Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

Πίνακας 2- 1: Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την αντίδραση [ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow H_2O$ ] σε διάφορες θερμοκρασίες.....	37
---	----

### Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

Πίνακας 4- 1: Μέση τιμή μεγέθους σωματιδίων των καταλυτών. ....	80
---	----

# Κεφάλαιο 1

## *Γενική Εισαγωγή στις Κυψέλες Καυσίμου*

<i>Κεφάλαιο 1</i> .....	1
1.1. Εισαγωγή .....	3
1.2. Κυψέλες Καυσίμου .....	3
1.3. Σύντομη Ιστορική Αναδρομή .....	4
1.4. Αρχή λειτουργίας και ανατομία μιας κυψέλης καυσίμου .....	7
1.5. Τύποι Κυψελών Καυσίμου .....	8
1.5.1. <i>Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (Alkaline Fuel Cells, AFCs)</i> .....	9
1.5.2. <i>Κυψέλες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFCs)</i> .....	10
1.5.3. <i>Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέως (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFCs)</i> .....	11
1.5.4. <i>Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)</i> .....	12
1.6. Κυψέλες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFCs) .....	14
1.6.1. <i>Αρχή Λειτουργίας και Γενικές Πληροφορίες</i> .....	14
1.6.2. <i>Ανατομία Κυψελών Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης</i> .....	18
1.7. Πλεονεκτήματα και Εφαρμογές Κυψελών Καυσίμου .....	23
1.7.1. <i>Πλεονεκτήματα της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου</i> .....	23
1.7.2. <i>Εφαρμογές των Κυψελών Καυσίμου</i> .....	24
1.8. Βιβλιογραφία .....	30

### 1.1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται μια ανασκόπηση του θεωρητικού υπόβαθρου της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου και πιο συγκεκριμένα των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Αρχικά θα γίνει μια σύντομη περιγραφή στην ιστορία και στην εξέλιξη της τεχνολογίας αυτής έως σήμερα. Έπειτα αναλύονται η αρχή λειτουργίας, η ανατομία και οι διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου. Μεγαλύτερη προσοχή δίνεται στην λειτουργία, στα μορφολογικά και στα λειτουργικά χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Τέλος γίνεται συνοπτική αναφορά σε κάποιες εφαρμογές τους και στις εξελίξεις που σχετίζονται με την εμπορευματοποίησή τους.

### 1.2. Κυψέλες Καυσίμου

Κατά την τυπική διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος από καύσιμα λαμβάνουν χώρα διάφορα στάδια ενεργειακών μετατροπών:

- Κατά την καύση του καυσίμου μετατρέπεται η χημική ενέργεια αυτού σε θερμότητα.
- Η θερμότητα αυτή χρησιμοποιείται για τον βρασμό νερού και την παραγωγή ατμού.
- Ο ατμός μετέπειτα, χρησιμοποιείται για την λειτουργία μιας τουρμπίνας σε μια διεργασία κατά την οποία η θερμική ενέργεια μετατρέπεται σε μηχανική.
- Τέλος, η μηχανική αυτή ενέργεια μέσω μιας γεννήτριας παράγει ηλεκτρισμό.

Αντίθετα, μια κυψέλη καυσίμου είναι ένας ηλεκτροχημικός μηχανή που μετατρέπει απευθείας τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου σε σταθερό (DC) ηλεκτρικό ρεύμα αποφεύγοντας το ενδιάμεσο στάδιο της καύσης. Η ηλεκτροχημική καύση (οξειδωση/αναγωγή) του καυσίμου λαμβάνει χώρα ήλεκτρο-καταλυτικά, αξιοποιώντας τα ηλεκτρόνια που εκλύονται κατά την πραγματοποίησή της. Βέλτιστο καύσιμο για την τροφοδοσία των κυψελών καυσίμου μέχρι σήμερα αποτελεί το  $H_2$  καθώς κατά την ηλεκτροχημική του καύση τα μοναδικά του προϊόντα είναι νερό και θερμότητα. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1-1, κατά την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από μια κυψέλη

καυσίμου παρακάμπτονται όλα τα στάδια της συμβατικής καύσης, και κατά συνέπεια αποφεύγονται οι αντίστοιχες απώλειες και ταυτόχρονα επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απόδοση.



Σχήμα 1- 1: Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω συμβατού τρόπου και μέσω κυψέλης καυσίμου [1].

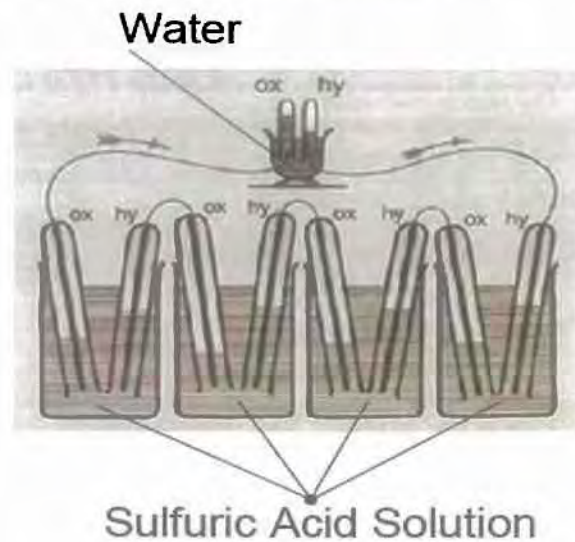
Αυτή η απλή διαφορά είναι που προκαλεί το έντονο ενδιαφέρον για αυτή την τεχνολογία σε συνδυασμό με την απλή κατασκευή και λειτουργία της, οι οποίες θα περιγραφούν στα επόμενα υποκεφάλαια. Παρόλα αυτά, ζητήματα που αφορούν το κόστος κατασκευής τους, κυρίως λόγω των ευγενών μετάλλων που χρησιμοποιούνται στους καταλύτες, καθώς και της δυσκολίας παραγωγής, αποθήκευσης και μεταφοράς του  $H_2$ , δεν έχουν επιτρέψει την μέχρι τώρα εδραίωση τους στην ενεργειακή αγορά.

### 1.3. Σύντομη Ιστορική Αναδρομή

Αν και πολλοί θα πίστευαν πως οι κυψέλες καυσίμου είναι μια πρόσφατη επιστημονική καινοτομία, στην πραγματικότητα οι ρίζες τους χρονολογούνται στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Πρώτα, το 1800, οι βρετανοί William Nicholson και Anthony Carlisle ανακάλυψαν την αντίδραση της ηλεκτρόλυσης, κατά την οποία με τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος έγινε δυνατή η διάσπαση του νερού στα συστατικά του, υδρογόνο και οξυγόνο. Λίγα χρόνια αργότερα, το 1838, ο Christian Friedrich Schönbein πραγματοποίησε την αντίστροφη αντίδραση από αυτή της ηλεκτρόλυσης, αντίδραση που συμβαίνει σε μια



κυψελίδα καυσίμου. Ο πρώτος που εισήγαγε την έννοια της κυψέλης καυσίμου ήταν το 1842 ο Sir William Robert Grove, γνωστός και ως 'Πατέρας των Κυψελών Καυσίμου', ο οποίος ονόμασε την συσκευή που εφηύρε ως 'Gas Voltaic Battery'. Ο Grove, βασιζόμενος στην αντίδραση ηλεκτρόλυσης του νερού, προσπάθησε να πετύχει την αντίστροφη αντίδραση, δηλαδή να συνδυάσει υδρογόνο και οξυγόνο με σκοπό να παράγει ηλεκτρική ενέργεια και νερό. Για να το πετύχει αυτό εσώκλεισε δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου σε ξεχωριστά μπουκάλια, όπου το ένα περιείχε υδρογόνο και το άλλο οξυγόνο, και όταν αυτά βυθίστηκαν σε αραιό θεικό οξύ τότε ρεύμα άρχισε να διαρρέει τα δύο ηλεκτρόδια με παράλληλο σχηματισμό νερού μέσα στα μπουκάλια. Επειδή το παραγόμενο ηλεκτρικό ρεύμα ήταν ελάχιστο, ο Grove συνέδεσε στη σειρά αρκετές από αυτές τις διατάξεις και έτσι δημιούργησε την επονομαζόμενη 'gas voltaic battery', που θεωρείται η πρώτη κυψελίδα καυσίμου [2, 5, 6] (Σχήμα 1-2).



**Σχήμα 1-2:** Η πρώτη κυψελίδα καυσίμου ή αλλιώς 'gas voltaic battery' του Sir William Grove.

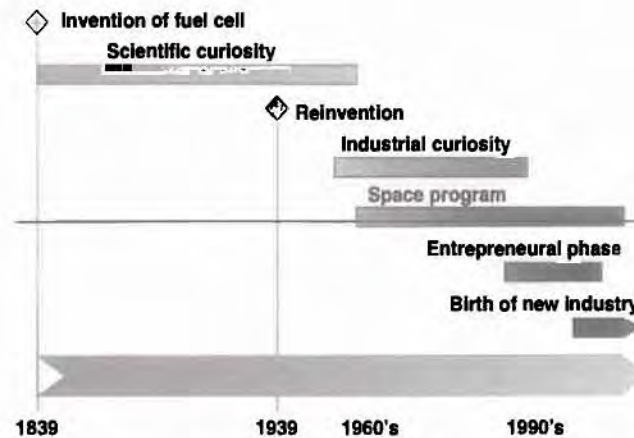
Η περαιτέρω εξέλιξη αυτών των ιδεών άργησε σχεδόν έναν αιώνα να έρθει. Αυτή η καθυστέρηση οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου απαιτούσε αρκετά εξιδανικευμένα υλικά, όπως για παράδειγμα στερεούς ηλεκτρολύτες, ηλεκτρόδια, καταλύτες κ.α.. Η επιστήμη των υλικών δεν είχε φτάσει εκείνη την χρονική περίοδο σε τέτοιο εξελικτικό σημείο που θα μπορούσε να δώσει την απαραίτητη ώθηση για την εξέλιξη των κυψελών καυσίμου. Η επανεκκίνηση των δραστηριοτήτων για αυτή

την τεχνολογία ήρθε το 1937, όταν ο βρετανός μηχανικός Francis Thomas Bacon άρχισε να δουλεύει πάνω στις κυψέλες καυσίμου και μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 50' είχε αναπτύξει μια κυψέλη με αξιόλογη ισχύ εξόδου της τάξεως των 5 kW. Το μεγάλο άλμα έγινε στις αρχές της δεκαετίας του 60' όταν η NASA χρησιμοποίησε, στα πλαίσια του προγράμματος «*Gemini V*», την πρώτη κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης και λίγο αργότερα, για το πρόγραμμα «*Apollo*», αλκαλικές κυψέλες καυσίμου που βασίζονταν στις πατέντες του Bacon. Από εκεί και πέρα μια σειρά σημαντικών γεγονότων όπως:

- Το 1959, το πρώτο όχημα κυψελών καυσίμου, που πιστώνεται στον Harry Carl Ihrig, ο οποίος κατασκεύασε ένα τρακτέρ που χρησιμοποιούσε αυτή την τεχνολογία και είχε μια ιπποδύναμη της τάξεως των 20 hp.
- Το πρόγραμμα «*TARGET*» (*Team to Advance Research on Gas Energy Transformation*) που στόχευε σε μια σοβαρή προσπάθεια για την ανάπτυξη κυψελών καυσίμου εμπορικής εφαρμογής.
- Η ανάπτυξη μιας πιλοτικής μονάδας ισχύος 1 MW το 1976.
- Το 1993 οι Ballard Power Systems παρουσίασαν το πρώτο λεωφορείο που χρησιμοποιούσε κυψέλες καυσίμου.
- Το 2003, στο Reykjavik της Ισλανδίας άνοιξε το πρώτο δημόσιο πρατήριο για καύσιμο υδρογόνο που τροφοδοτούσε τα τρία λεωφορεία της πόλης που λειτουργούσαν με κυψέλες καυσίμου.

Όλες οι παραπάνω εφαρμογές δρομολόγησαν τη μέχρι σήμερα εξέλιξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου. Στο Σχήμα 1-3 δίνεται η χρονική εξέλιξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου. Όπως παρατηρείται η χρήση αυτών περιοριζόταν σε μεγάλες εφαρμογές (π.χ. διαστημόπλοια), ενώ ακόμα μέχρι και σήμερα λόγω του υψηλού κόστους τους, οι κυψέλες καυσίμου χρήζουν σε ελάχιστες εφαρμογές στην καθημερινή μας ζωή [2, 5, 6, 13].

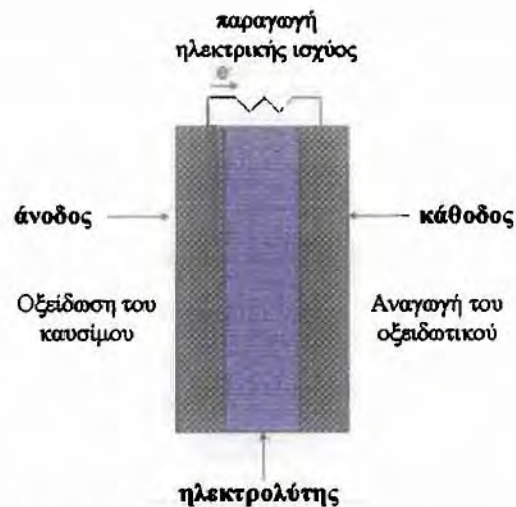




Σχήμα 1- 3: Χρονοδιάγραμμα της εξέλιξης των κυψελίδων καυσίμου [5].

#### 1.4. Αρχή λειτουργίας και ανατομία μιας κυψέλης καυσίμου

Όπως προαναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 1.2, μια κυψέλη καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική μηχανή που μετατρέπει την χημική ενέργεια ενός καυσίμου απευθείας σε σταθερό ηλεκτρικό ρεύμα παραβλέποντας το ενδιάμεσο στάδιο της μετατροπής της ενέργειας σε θερμότητα. Η τυπική μορφή μιας κυψέλης καυσίμου περιλαμβάνει τον ηλεκτρολύτη και τα δύο ηλεκτρόδια, της ανόδου και της καθόδου, που βρίσκονται εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη και πάνω στα οποία επιτελούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (Σχήμα 1-4). Το ηλεκτρόδιο της ανόδου είναι το τμήμα στο οποίο επιτελείται η οξείδωση του καυσίμου και έχουμε και απελευθέρωση ηλεκτρονίων και ιόντων (πρωτονίων υδρογόνου συνήθως). Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου γίνεται η αναγωγή του οξειδωτικού μέσου, το οποίο συνήθως είναι ο αέρας ή το καθαρό οξυγόνο και έχουμε την πρόσληψη των παραγόμενων ηλεκτρονίων και ιόντων. Τα δύο αυτά ηλεκτρόδια συνδέονται μεταξύ τους με ένα εξωτερικό κύκλωμα στο οποίο τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται στην άνοδο οδηγούνται προς την κάθοδο. Ο ηλεκτρολύτης, εκτός του ότι διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό εμποδίζοντας τη διάχυση του ενός προς το άλλο, επιτρέπει μόνο τη διέλευση ιόντων μέσω αυτού συμβάλλοντας έτσι στο κλείσιμο του κυκλώματος.



Σχήμα 1-4: Ανατομία και αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου.

Με μια πρώτη εκτίμηση των παραπάνω, γίνονται φανερές κάποιες βασικές ιδιότητες που πρέπει να χαρακτηρίζουν τα βασικά μέρη μιας κυψέλης καυσίμου. Για παράδειγμα η κύρια λειτουργία του ηλεκτρολύτη (βάση του οποίου θα γίνει αργότερα και η ταξινόμηση των κυψελών καυσίμου) είναι να άγει ιόντα, έτσι γίνεται αμέσως κατανοητό ότι πρέπει να τον χαρακτηρίζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Η ιοντική αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη εξαρτάται από την θερμοκρασία λειτουργίας του και από το υλικό κατασκευής του, το οποίο στην ουσία θα καθορίσει και τη θερμοκρασία λειτουργίας. Επίσης, καθώς διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό θα πρέπει να τον χαρακτηρίζει χαμηλή διαπερατότητα και από τις δύο ουσίες και τέλος πρέπει να έχει χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα ώστε να αποφεύγεται η βραχυκύκλωση της κυψέλης καυσίμου.

Με την σειρά τους τα υλικά των ηλεκτροδίων, πάνω στα οποία επιτελούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, πρέπει να είναι ηλεκτροχημικά ενεργά και σταθερά και σε αναγωγικό και σε οξειδωτικό περιβάλλον. Επιπλέον, τα υλικά αυτά θα πρέπει να είναι ηλεκτρονιακά και ιοντικά αγωγά, εφόσον μέσω αυτών θα διέλθουν ηλεκτρόνια και ιόντα οδηγούμενα προς το εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα και προς τον ηλεκτρολύτη αντίστοιχα.

### 1.5. Τύποι Κυψελών Καυσίμου

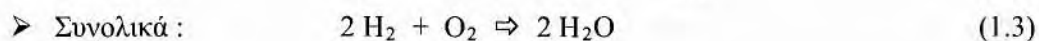
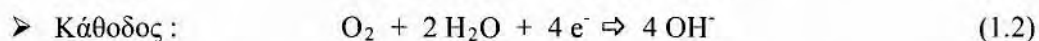
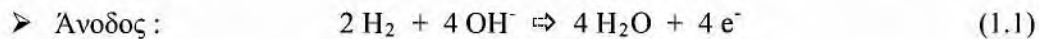
Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί διάφορων ειδών κυψελίδες καυσίμου και σε διαφορετικό βαθμό η καθεμία. Μια πρώτης τάξης ταξινόμησή τους γίνεται με βάση τον



τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται. Ο τύπος του ηλεκτρολύτη καθορίζει κάποια βασικά χαρακτηριστικά της κυψέλης, όπως τη θερμοκρασία λειτουργίας της, το είδος του καταλύτη που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, τον βαθμό επεξεργασίας του καυσίμου με το οποίο θα τροφοδοτηθεί, ο χρόνος ζωής της κ.α. Παρακάτω ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των πιο γνωστών τύπων ηλεκτρολυτικών κελιών.

#### 1.5.1. Αλκαλικές Κυψέλες Καυσίμου (*Alkaline Fuel Cells, AFCs*)

Σ' αυτού του τύπου τις κυψέλες καυσίμου, ο ηλεκτρολύτης είναι συμπυκνωμένο διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH) 85 wt% για υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (μέχρι περίπου 250° C), και λιγότερο συμπυκνωμένο διάλυμα KOH 35-50 wt% για πιο χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (μικρότερες των 120° C). Ο ηλεκτρολύτης διατηρείται μέσα σε ένα καλούπι (συνήθως άσβεστου), και οι καταλύτες που δύναται να χρησιμοποιηθούν είναι πολλοί, όπως νικέλιο, άργυρος, οξειδία μετάλλων, αδρανή μέταλλα, κ.α. Επίσης οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου λειτουργούν με υδρογόνο και οξυγόνο υπό πίεση. Για την ακρίβεια, ως καύσιμο προτιμάται το πολύ καθαρό υδρογόνο καθώς άλλα συστατικά (όπως CO<sub>2</sub>, CO) μπορούν να δηλητηριάσουν τον καταλύτη ή να τροποποιήσουν ακόμα και τον ηλεκτρολύτη. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν σε μια AFC είναι οι εξής:



**Πλεονεκτήματα:** Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου, συγκρινόμενες με άλλους τύπους κελιών, παρουσιάζουν εξαιρετική απόδοση χρησιμοποιώντας υδρογόνο ως καύσιμο και οξυγόνο ως οξειδωτικό. Αυτό οφείλεται κυρίως στην πολύ ενεργή κινητική των αντιδράσεων αναγωγής και στην ευελιξία χρησιμοποίησης μιας ποικιλίας ηλεκτρο-καταλυτών.

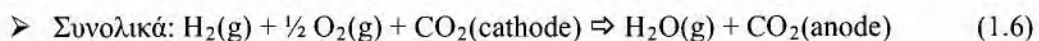
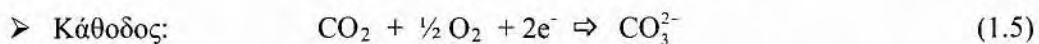
**Μειονεκτήματα:** Το γεγονός ότι ο ηλεκτρολύτης είναι εξαιρετικά ευαίσθητος στην παρουσία CO<sub>2</sub>, καθιστά πολύ σημαντική την παρουσία συστημάτων που θα παρέχουν την κυψέλη με πολύ καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο. Αν και αυτό είναι εφικτό από τεχνικής απόψεως, ωστόσο έχει άμεση επίδραση στο μέγεθος και στο κόστος του όλου συστήματος [3].



**Σχήμα 1-5:** Ένα από τα πρώιμα ηλεκτρικά αμάξια, σχεδιασμένο από τον Karl Kordesch, που είχε ως πηγή ισχύος μια συστοιχία αλκαλικών κυψελών καυσίμου [28].

### 1.5.2. Κυψέλες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFCs)

Σε αυτόν τον τύπο κυψελών καυσίμου, ο ηλεκτρολύτης είναι φτιαγμένος από ένα συνδυασμό αλκαλικών (Li, Na, K) ανθρακικών αλάτων, και ο οποίος διατηρείται μέσα σε ένα κεραμικό καλούπι από  $\text{LiAlO}_2$ . Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης κυμαίνεται από  $600^\circ$  μέχρι  $700^\circ$  C. Στην θερμοκρασία αυτή τα αλκαλικά ανθρακικά άλατα λιώνουν και σχηματίζουν ένα υψηλά αγωγίμο τηγμένο άλας, τα ανθρακικά ιόντα του οποίου ( $\text{CO}_3^-$ ) παρέχουν την απαραίτητη ιοντική αγωγιμότητα στον ηλεκτρολύτη. Σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες τα ευγενή μέταλλα δεν χρειάζονται, και άλλα μέταλλα όπως το Ni (στην άνοδο) και οξείδιο του Ni (στην κάθοδο) είναι επαρκή για την προώθηση των αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν σε μια MCFC είναι οι εξής:



**Πλεονεκτήματα:** Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες, αυτού του τύπου οι κυψέλες καυσίμου, δουλεύουν πολύ καλά με καταλύτες από νικέλιο που είναι αρκετά πιο φθηνοί σε σχέση με τους καταλύτες από πλατίνα, μειώνοντας έτσι το κόστος της κυψέλης. Επίσης, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια ποικιλία καυσίμων καθώς υπάρχει δυνατότητα εξαγωγής του υδρογόνου με εσωτερικό ή εξωτερικό αναμορφωτή. Τέλος, η αποδοσή τους δύναται να



φτάσει μέχρι και περίπου 80% στην περίπτωση που η θερμότητα των αποβλήτων χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή.

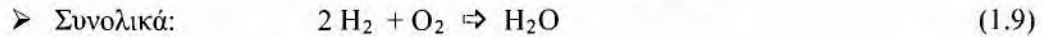
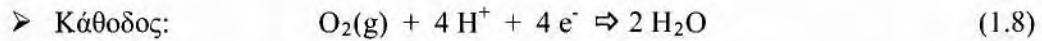
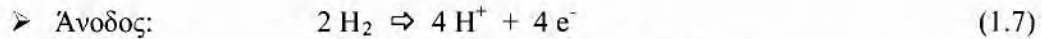
Μειονεκτήματα: Το πιο μεγάλο πρόβλημα σε μια κυψέλη καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι ο ιδιαίτερα αναλώσιμος ηλεκτρολύτης, ο οποίος απαιτεί χρήση νικελίου και υψηλού βαθμού ανοξειδωτού ατσαλιού για υλικά της κυψέλης. Επιπλέον, οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες δημιουργούν προβλήματα στα υλικά, επηρεάζοντας έτσι την μηχανική σταθερότητα και την διάρκεια ζωής της κυψέλης. Τέλος, οι υψηλές αντιστάσεις, κυρίως στην κάθοδο, περιορίζουν τις πυκνότητες ισχύος της κυψέλης γύρω στα  $100 \sim 200 \text{ mW/cm}^2$  σε συνήθεις τάσεις λειτουργίας [3].



**Σχήμα 1-6:** Μονάδα ισχύος Κυψελών Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων σε κέντρο δεδομένων της εταιρείας T-Mobile, στο Μόναχο [29].

### 1.5.3. Κυψέλες Καυσίμου Φωσφορικού Οξέως (*Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFCs*)

Μια κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέως λειτουργεί σε θερμοκρασίες μεταξύ  $150^\circ$  μέχρι  $200^\circ$  και ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται φωσφορικό οξύ με συγκέντρωση 100%. Οι PAFCs μπορούν να λειτουργήσουν μόνο σ' αυτό το εύρος θερμοκρασιών, καθώς σε αυτές τις θερμοκρασίες το φωσφορικό οξύ μπορεί να λειτουργεί ως καλός ιοντικός αγωγός και επίσης να αποφεύγεται ο δηλητηριασμός του ηλεκτρο-καταλύτη Pt από το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Επιπλέον η χρήση φωσφορικού οξέως σε συγκέντρωση 100% γίνεται γιατί έτσι ελαχιστοποιείται η τάση ατμών του νερού, συμβάλλοντας κατ' αυτόν τον τρόπο στην καλύτερη διαχείριση του νερού στην κυψέλη καυσίμου. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν σ' αυτού του τύπου την κυψέλη καυσίμου είναι οι εξής:

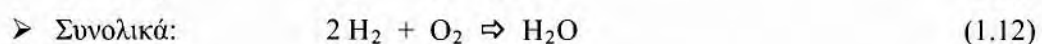
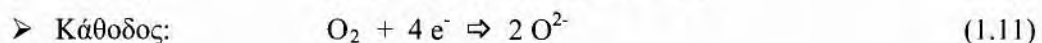


Πλεονεκτήματα: Στα σημαντικά πλεονεκτήματα των PAFCs συγκαταλέγεται το γεγονός ότι είναι λιγότερο ευαίσθητες στο CO σε σχέση με άλλου τύπου κυψέλες καυσίμου, όπως οι PEMFs ή οι AFCs. Συγκεκριμένα, στους 200° C μπορούν να αντέξουν συγκέντρωση CO έως και 1.5% . Οι PAFCs επιδεικνύουν αποδόσεις της τάξεως 37 με 42%, η οποία όμως δύναται να φτάσει και μέχρι το 80% αν η θερμοότητα των αποβλήτων χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή.

Μειονεκτήματα: Ένα από τα μειονεκτήματα των PAFCs είναι ότι απαιτούν εκτενή επεξεργασία του καυσίμου πριν αυτό εισέλθει στην κυψέλη. Επιπλέον, η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο είναι αργή και για αυτό απαιτείται επιπλέον χρήση Pt στον καταλύτη, πράγμα που συνηγορεί σε αύξηση του κόστους. Τέλος η υψηλή διαβρωτική φύση του φωσφορικού οξέως απαιτεί την χρήση ιδιαίτερα ακριβών υλικών στην κατασκευή της κυψέλης [3].

#### 1.5.4. Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)

Όσον αφορά τις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα μη πορώδες οξείδιο μετάλλου, συνήθως το κεραμικό υλικό ‘Yttria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)- stabilized Zirconia (ZrO<sub>2</sub>)’ (Ζιρκόνια σταθεροποιημένη με Ύττρια). Αυτές οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν σε θερμοκρασίες της τάξεως 600° C με 1000° C, όπου σε αυτές τις θερμοκρασίες γίνεται δυνατή η αγωγιμότητα των ιόντων οξυγόνου μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Προσφάτως έχουν αναπτυχθεί κελιά με λεπτούς-ηλεκτρολύτες με τους οποίους οι θερμοκρασία λειτουργία του κελιού πέφτει στους 650~850° C. Οι SOFCs παρουσιάζουν αποδόσεις της τάξεως του 40 με 50%. Οι αντιδράσεις που γίνονται σε μια κυψέλη καυσίμου αυτού του είδους είναι οι εξής:





Πλεονεκτήματα: Στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου, εξαιτίας του γεγονότος ότι ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός, το κελί μπορεί να έχει διάφορα σχήματα όπως κυλινδρικό ή και επίπεδο. Επιπλέον ο στερεός ηλεκτρολύτης επιτρέπει τον ακριβή μηχανικό σχεδιασμό των ορίων των 3 φάσεων και με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η κίνηση του ηλεκτρολύτη και το φαινόμενο της ‘πλημμύρας’ στα ηλεκτρόδια. Στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες λειτουργίας επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί αντιδράσεων χωρίς την χρήση ακριβών ευγενών μετάλλων ως καταλύτες, αλλά χρησιμοποιώντας φθηνά ακατέργαστα υλικά, και επίσης διάφορα αέρια, όπως το φυσικό αέριο π.χ., μπορούν να τροφοδοτήσουν απευθείας την κυψέλη ως καύσιμα. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε μια SOFC είναι σχετικά φθηνά και επίσης δεν απαιτούνται αναμορφωτές για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου από το καύσιμο, στοιχεία που ρίχνουν το κόστος του συστήματος. Τέλος, μονάδες κελιών SOFC με λεπτό επίπεδο ηλεκτρολύτη παρουσίασαν πυκνότητες ισχύος πολύ κοντά σε αυτές που επιδεικνύει μια PEMFC.

Μειονεκτήματα: Οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας επιφέρουν έμμεσα αρκετά μειονεκτήματα όσον αφορά τις SOFC. Αρχικά οι αναντιστοιχίες που υπάρχουν με τις θερμικές συστολές των διαφόρων υλικών δημιουργεί πρόβλημα στο σφράγισμα των κελιών σε διαμορφώσεις επίπεδης πλάκας. Επίσης, οι υψηλές θερμοκρασίες επιβάλουν αυστηρούς περιορισμούς στην επιλογή των υλικών και αυτό έχει ως αποτέλεσμα δυσκολίες στις διαδικασίες κατασκευής. Τέλος, ένα σύστημα SOFC για να καταφέρει να λειτουργήσει χρειάζεται έναν μεγάλο αριθμό επιπλέον εξοπλισμού, όπως προθερμαντήρες αέρα – καυσίμου, σύστημα ψύξης, εξοπλισμός ο οποίος δεν είναι εύκολο και θέλει ώρα για να εκκινήσει [3].

Τέλος υπάρχουν και οι Κυψέλες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (PEMFCs), οι οποίες έχουν για ηλεκτρολύτη μια πολυμερική μεμβράνη. Η ανάλυση αυτού του τύπου κυψέλης θα γίνει εκτενέστερα στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου.

Έχοντας αναφέρει σ’ αυτό το σημείο όλους τους βασικούς τύπους κυψελίδων καυσίμου, στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά, και για ευκολία σύγκρισης, κάποιες ιδιότητές τους:

Πίνακας 1- 1: Συγκενρωτική παρουσίαση των χαρακτηριστικών των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου [3].

Τύπος Κυψελών	PEMFCs	AFCs	PAFCs	MCFCs	SOFCs
Ηλεκτρολύτης	Ενυδατωμένη πολυμερική μεμβράνη	Συμπυκνωμένο διάλυμα υδροξειδίου του καλίου μέσα σε μήτρα αμιάντου	Ακίνητοποιημένο ο φωσφορικό οξύ σε συγκέντρωση 100%	Συνδυασμός λιωμένων αλκαλικών ανθρακικών αλάτων	Περοβοσκίτες (κεραμικά υλικά)
Ηλεκτρόδια	Άνθρακα	Μετάλλων μετάπτωσης	Άνθρακα	Νικελίου και οξειδίου του νικελίου	Περοβοσκίτες και περοβοσκίτες / κράματα μετάλλων-κεραμικών
Καταλύτης	Pt (πλατίνα)	Pt	Pt	Υλικό ηλεκτροδίων	Υλικό ηλεκτροδίων
Θερμοκρασία Λειτουργίας	40° C – 90° C	65° C – 200° C	150° C – 200° C	600° C – 700° C	600° C – 1000° C
Μεταφερόμενο Ιόν	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Εξωτερικός Αναμορφωτής για Καύσιμα Υδρογονανθράκων	ΝΑΙ	ΝΑΙ	ΝΑΙ	Όχι, για κάποια καύσιμα	Όχι, για κάποια καύσιμα και για συγκεκριμένο σχεδιασμό της κυψελίδας
Υλικό του Κύριου Μέρους της Κυψέλης	Με βάση τον άνθρακα	Με βάση τον άνθρακα	Με βάση τον γραφίτη	Με βάση κάποια ανοξειδωτα υλικά	Κεραμικά υλικά

## 1.6. Κυψέλες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFCs)

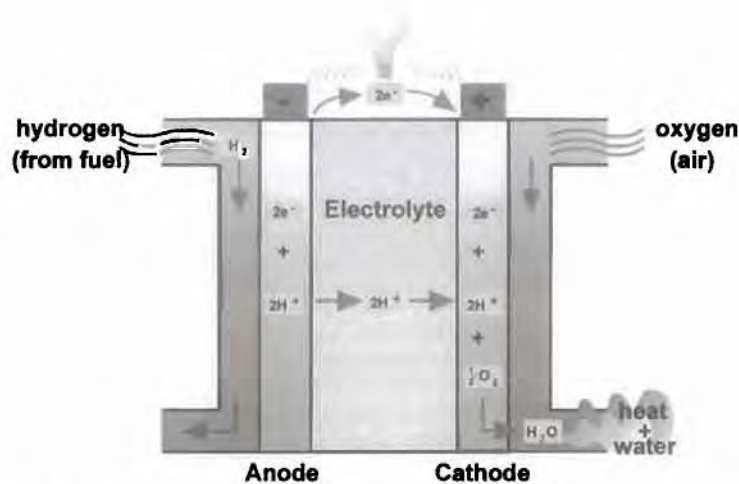
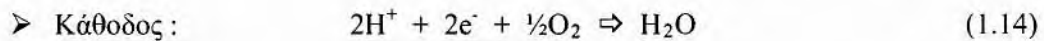
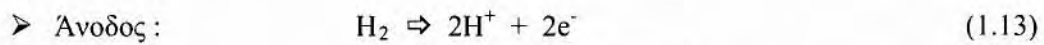
### 1.6.1. Αρχή Λειτουργίας και Γενικές Πληροφορίες.

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (ή αλλιώς πρωτονιακού αγωγού) χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη μια λεπτή μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων η οποία αποτελείται από θειικά πολυμερή και παρουσιάζει υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα. Η πολυμερική μεμβράνη όπως περιγράφηκε παραπάνω αποτελεί την καρδιά μια κυψέλης καυσίμου και βρίσκεται ανάμεσα από το ηλεκτρόδιο της ανόδου και το ηλεκτρόδιο της καθόδου, δημιουργώντας μια διάταξη ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης/ηλεκτρόδιο (Membrane Electrode Assembly – MEA).

Όπως περιγράφεται στο Σχήμα 1-7, σε μια τυπική κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης η οποία χρησιμοποιεί ως καύσιμο το υδρογόνο (H<sub>2</sub>) και ως οξειδωτικό το οξυγόνο (O<sub>2</sub>), η διαδικασία λειτουργίας της έχει ως εξής : το υδρογόνο (H<sub>2</sub>) οξειδώνεται



στην άνοδο προς σχηματισμό ηλεκτρονίων και πρωτονίων (αντίδραση 1.13). Τα ηλεκτρόνια, μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, και τα πρωτόνια, μέσω του ηλεκτρολύτη, οδηγούνται στην κάθοδο όπου συναντούνται και επανασυνδέονται μαζί με το οξυγόνο ( $O_2$ ) στην καθοδική αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (αντίδραση 1.14). Τα προϊόντα αυτής της διεργασίας είναι νερό (αντίδραση 1.15) στην έξοδο της καθόδου και έκλυση θερμότητας. Αναλυτικά οι χημικές αντιδράσεις που περιγράφουν την παραπάνω διεργασία είναι οι εξής:



Σχήμα 1-7: Σχηματική αναπαράσταση της ανατομίας και της λειτουργίας μιας τυπικής κυψέλης καυσίμου [30].

Η θερμοκρασία λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου μέχρι το 2010 περιοριζόταν στο θερμοκρασιακό εύρος  $40-90^\circ C$  λόγω της περιορισμένης αντοχής της μεμβράνης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, ενώ σήμερα χάρη στις νέες αναπτυσσόμενες μεμβράνες μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργήσει και σε θερμοκρασιακό εύρος  $90-200^\circ C$  [23].

Στα βασικά καύσιμα που τροφοδοτούν σήμερα τις κυψέλες καυσίμου συγκαταλέγονται το υδρογόνο, οι υδρογονάνθρακες και αλκοόλες. Έτσι, εκτός από το αέριο υδρογόνο, PEMFCs μπορούν επίσης να τροφοδοτηθούν με υγρή μεθανόλη ή

αιθανόλη, δυο καύσιμα που είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα. Ακολούθως παρουσιάζονται κάποια βασικά χαρακτηριστικά των καυσίμων αυτών.

- Υδρογόνο: Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το υδρογόνο αποτελεί την βέλτιστη επιλογή ως καύσιμο τροφοδοσίας στις κυψέλες καυσίμου. Οι ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν ως βέλτιστο καύσιμο είναι η υψηλή ηλεκτροχημική του δραστηριότητα, παράγοντας ο οποίος μεταφράζεται σε υψηλά επίπεδα πυκνότητας ισχύος κατά την λειτουργία μιας κυψέλης, και το γεγονός ότι το μόνο προϊόν σχηματισμού του με το οξυγόνο είναι το νερό. Ποσότητες υδρογόνου υπάρχουν άφθονες στη φύση όχι όμως σε ελεύθερη μορφή, αλλά με τη μορφή ενώσεων, όπως στο  $H_2O$  ή στο  $CH_4$  π.χ. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η ύπαρξη μιας διαδικασίας παραγωγής του από αυτές τις ενώσεις. Η πιο χρησιμοποιούμενη, με ποσοστό 95%, είναι η διεργασία αναμόρφωσης με υδρατμό (steam reforming) του φυσικού αερίου [41]. Όμως η δυσκολία αποθήκευσης και μεταφοράς του και η υψηλή επικινδυνότητά του, καθότι είναι εύφλεκτο, είναι ορισμένοι λόγοι που αποτελούν κίνητρο για στροφή και σε άλλα καύσιμα.
- Μεθανόλη: Η μεθανόλη είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο ζέσεως στους  $64,7^\circ C$  (σε πίεση ίση με 1 atm) και πυκνότητα  $0,7918 \text{ g cm}^{-3}$  (στους  $20^\circ C$ ). Η παρασκευή της προέρχεται από την σύνθεση κατάλληλου μίγματος μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου παρουσία καταλύτη σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία [39]. Βασικό πλεονέκτημά της είναι η εύκολη αποθήκευση και μεταφορά της. Στα μειονεκτήματά της συγκαταλέγεται το ακριβό κόστος της και η τοξικότητά της, καθώς δύναται να προσβάλλει χημικά πολλά υλικά όπως μέταλλα και κράματα. Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης που χρησιμοποιούν απευθείας ως καύσιμο υγρή μεθανόλη ονομάζονται 'Direct Methanol Fuel Cells, DM-PEMFCs' ('Κυψέλες Καυσίμου Απευθείας Τροφοδοσίας Μεθανόλης').
- Αιθανόλη: Η καθαρή αιθανόλη, με χημικό τύπο  $C_2H_5OH$ , είναι ένα εύφλεκτο, άχρωμο υγρό, με χαρακτηριστική οσμή, διαλυτή στο νερό, σημείο ζέσης στους  $78^\circ C$  (πίεση = 1 atm) και πυκνότητα  $0,789 \text{ g cm}^{-3}$  (στους  $20^\circ C$ ) [40]. Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί χημικά (συνθετική αιθανόλη) μέσω αντίδρασης προσθήκης του αιθυλενίου (ενυδάτωση σε υψηλή θερμοκρασία παρουσία καταλύτη) ή βιοχημικά (βιοαιθανόλη) από την αλκοολική ζύμωση σακχαρούχων, αμυλούχων και



κντταρινούχων πρώτων υλών. Όταν προέρχεται από γεωργικά προϊόντα θεωρείται ότι υποβάλλεται σε ένα κλειστό κύκλο άνθρακα. Γενικά χαρακτηρίζεται ως εναλλακτικό καύσιμο και είναι ανανεώσιμη. Κάποια από τα πλεονεκτήματα της είναι η ευκολία μεταφοράς της, η μη τοξικότητά της και η χαμηλή επιβάρυνση που έχει στο περιβάλλον ο κύκλος ζωής της. Κυψέλες καυσίμου που τροφοδοτούνται απευθείας με υγρή αιθανόλη ονομάζονται 'Direct Ethanol Fuel Cells, DE-PEMFCs.

Γενικότερα, σύμφωνα με δοκιμές που έχουν γίνει μέχρι σήμερα, η απόδοση μιας PEMFC κυμαίνεται γύρω στο 40 με 50% και με πυκνότητες ισχύος που φθάνουν μέχρι και  $1.5 \text{ W/cm}^2$  (όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο υδρογόνο και θερμοκρασία λειτουργίας στους  $90^\circ \text{C}$ ), ενώ όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τις συμβατικές μηχανές η απόδοσή τους μπορεί να φτάσει μέχρι και 60-70%.

Στις παρακάτω παραγράφους αναφέρονται εν συντομία τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης:

Πλεονεκτήματα: Ο στερεός ηλεκτρολύτης παρέχει εξαιρετική αντίσταση όσον αφορά στη διαπερατότητα του καυσίμου στην περίπτωση του υδρογόνου. Επίσης οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας επιτρέπουν την γρήγορη εκκίνηση της κυψέλης, ενώ η απουσία διαβρωτικών συνιστωσών δεν εγείρει προβλήματα σε σχέση με τα υλικά κατασκευής του κελιού. Τέλος, στα πλεονεκτήματα πρέπει να συμπεριληφθούν και οι υψηλές αποδόσεις και πυκνότητες ισχύος που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Μειονεκτήματα: Ένα από τα μειονεκτήματα των PEMFCs είναι η σημαντική απώλεια καυσίμου από την άνοδο στην κάθοδο όταν πρόκειται για υγρή μεθανόλη και αιθανόλη, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει με το υδρογόνο. Επίσης ένα σημαντικό πρόβλημα αποτελεί η δυσκολία στη θερμική διαχείριση της κυψέλης, πρόβλημα που δημιουργείται λόγω του μικρού εύρους των θερμοκρασιών λειτουργίας. Η διαχείριση του νερού στην κυψέλη, επιπρόσθετα απασχολεί τους μηχανικούς καθώς θα πρέπει να ικανοποιούν την επαρκή ενυδάτωση της μεμβράνης, χωρίς αυτή να πλημμυρίσει και να χάσει τις λειτουργικές τις ιδιότητες. Το πιο σημαντικό όμως μειονέκτημα έχει να κάνει με τον καταλύτη. Το πρόβλημα της αργής κινητικής των αντιδράσεων κυρίως στην κάθοδο, επιβάλλουν την αύξηση του φορτίου του καταλύτη, και στη συγκεκριμένη περίπτωση της πλατίνας (Pt) που θεωρείται σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία [32] ο πιο αποδοτικός καταλύτης, κάτι το οποίο συνεπάγεται αύξηση του κόστους του συστήματος. Κάτι τέτοιο όμως

έρχεται σε πλήρη σύγκρουση με την σύγχρονη τάση επιστημόνων για υιοθέτηση καταλυτών με χαμηλό φορτίο Pt ή καταλύτες χωρίς Pt, με σκοπό τη μείωση του κόστους των κυψελών καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη και κατ' επέκταση την εμπορευματοποίησή τους [3, 7].

#### 1.6.2. *Ανατομία Κυψελών Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης.*

Μια κυψέλη καυσίμου, όπως προαναφέρθηκε αποτελείται από την άνοδο, τον ηλεκτρολύτη και τη κάθοδο. Στις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ο ηλεκτρολύτης είναι μια μεμβράνη που άγει μόνο πρωτόνια. Σε αυτού του είδους την κυψέλη καυσίμου, η τροφοδοσία του καυσίμου και του οξειδωτικού γίνεται στα κανάλια ροής κάποιων ειδικών πλακών (διπολικές πλάκες) και στη συνέχεια, με τη βοήθεια στρωμάτων διάχυσης, τα οποία αποτελούνται από ένα πορώδες στρώμα άνθρακα, επιτυγχάνεται η καλή διασπορά τους πάνω στα ενεργά κέντρα του καταλύτη της ανόδου και της καθόδου ,αντίστοιχα. Ο καταλύτης είναι συνήθως εναποθεθειμένος πάνω σε υπόστρωμα άνθρακα και μαζί αποτελούν το ηλεκτρόδιο.

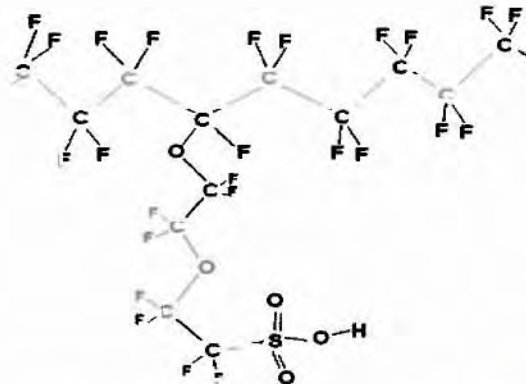
#### Ηλεκτρολύτης – Πολυμερική Μembrάνη:

Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρολύτη των PEMFCs βασίζεται στο γεγονός ότι πρέπει να εξασφαλίζεται η απρόσκοπτη μεταφορά πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο. Ο ηλεκτρολύτης, που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι μια μεμβράνη , πρέπει να είναι ηλεκτρικά μη αγώγιμος (μονωτής) και κατά συνέπεια, η ιοντική μεταφορά πραγματοποιείται μόνο μέσα από συγκεκριμένες περιοχές της δομής της μεμβράνης. Η μεταφορά αυτή εξαρτάται άμεσα από τη δεσμευμένη και ελεύθερη ποσότητα νερού που υπάρχει στις περιοχές αυτές. Δηλαδή, η ιοντική αγωγιμότητα της μεμβράνης εξαρτάται από το ποσοστό υγρασίας που περιέχει, γεγονός που καθιστά τη διαχείριση της υγρασίας στην κυψέλη ως μία από τις πιο κρίσιμες παραμέτρους για τη συνολική της λειτουργία [5]. Συγκεκριμένα, το νερό που φθάνει στην μεμβράνη δεν πρέπει να εξατμίζεται πιο γρήγορα απ' ότι παράγεται έτσι ώστε αυτή να παραμένει ενυδατωμένη.

Η μεμβράνη που χρησιμοποιείται συνήθως στις διατάξεις αυτές είναι η μεμβράνη Nafion η οποία είναι το πλέον διαδεδομένο πολυμερές και η ανάπτυξη του οποίου ξεκίνησε τη δεκαετία του '60. Οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος



κατασκευής σε σύγκριση με τους ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στους άλλους τύπους των κυψελών καυσίμου. Επίσης, υπάρχει ευκολία στη χρήση τους, μεγάλη σταθερότητα και κυρίως υψηλή απόδοση. Το πάχος μιας τέτοιας μεμβράνης ποικίλλει από 10  $\mu\text{m}$  ως 175  $\mu\text{m}$ . Η δομή τους βασίζεται στο απλό πολυμερές του αιθυλενίου. Το πολυμερές αυτό μετασχηματίζεται, αντικαθιστώντας το υδρογόνο (H) του αιθυλενίου ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) με φθόριο (F), με μία διαδικασία που καλείται φθοριοποίηση, λαμβάνοντας το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), που αποτελεί το στήριγμα της μεμβράνης. Το υλικό αυτό είναι γνωστό ως Teflon και αποτελεί σημαντική ανακάλυψη στον τομέα των κυψελών καυσίμου. Ο λόγος είναι ότι ο ισχυρός δεσμός μεταξύ φθορίου και άνθρακα το καθιστά ιδιαίτερα ανθεκτικό και σταθερό σε πιθανή χημική προσβολή. Για την παρασκευή του ηλεκτρολύτη στην τελική του μορφή απαιτείται ένα ακόμα στάδιο, η σουλφούρωση. Κατά το στάδιο αυτό, προστίθεται ένα τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας ανάμεσα στο PTFE και στο τέλος αυτής προσαρμόζεται το οξύ  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Η προσθήκη του οξέος  $\text{HSO}_3$  πραγματοποιείται με ιοντικό δεσμό, οπότε το τελικό τμήμα της αλυσίδας είναι το ιόν  $\text{SO}_3^-$ , το οποίο συνδέεται μόνιμα χωρίς όμως δυνατότητα κίνησης. Η τελική δομή αυτού του πολυμερούς καλείται ιονομερές. Μία από τις πιο βασικές ιδιότητες του  $\text{HSO}_3^-$  είναι οι έντονα υδρόφιλες τάσεις του, καθώς προσελκύει σημαντικές ποσότητες νερού. Έτσι, μέσα στο Nafion (Σχήμα 1-8), που είναι υδρόφοβο υλικό, δημιουργούνται υδρόφιλες περιοχές. Αυτές οι περιοχές προσροφούν μεγάλες ποσότητες νερού, καθιστώντας τα κατιόντα  $\text{H}^+$  ικανά να κινηθούν με ευκολία αφού δέχονται ασθενή μόνο έλξη από τη ρίζα  $\text{SO}_3^-$ . Είναι εύκολα αντιληπτό πως για να επιτυγχάνεται η κίνηση των πρωτονίων, οι ενυδατωμένες περιοχές πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο μεγάλες. Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη εξαρτάται άμεσα από την περιεκτικότητά του σε νερό. Με βάση τα παραπάνω, γίνεται εύκολα κατανοητό ότι η θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελών αυτού του είδους πρέπει να κυμαίνεται έως τους 90° C. Παρόλα αυτά, είναι δυνατή η λειτουργία τους και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 100° C, εφόσον η πίεση εκατέρωθεν της μεμβράνης είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει τη διατήρηση του νερού στην υγρή φάση.



Σχήμα 1- 8: Η χημική δομή του υλικού Nafion [24] .

Συνοψίζοντας, οι μεμβράνες πρέπει να έχουν υψηλή αντοχή σε χημική προσβολή, μηχανική αντοχή, ώστε να είναι δυνατή η παρασκευή πολύ λεπτών υμένων, να έχουν δυνατότητα απορρόφησης μεγάλης ποσότητας νερού ώστε να διατηρούν υψηλά ποσοστά υγρασίας και να έχουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα [9-10].

Το μειονέκτημα αυτών των μεμβρανών έγκειται στο περιορισμένο εύρος συνθηκών λειτουργίας τους γεγονός που καθιστούσε αναγκαία την εύρεση νέων εναλλακτικών υλικών που να παρουσιάζουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας [33] και να διατηρούν ικανοποιητικά ποσοστά υγρασίας σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας.

Επίσης κατά τη λειτουργία μιας κυψέλης παρουσιάζεται έντονο το πρόβλημα της διαπερατότητας του νερού και του καυσίμου (κυρίως στην περίπτωση της υγρής μεθανόλης και αιθανόλης) διαμέσου της μεμβράνης (fuel crossover). Το φαινόμενο αυτό, αποτελεί τροχοπέδη στην συνολική απόδοση της κυψέλης, καθώς το καύσιμο της ανόδου διαπερνάει τον ηλεκτρολύτη και οξειδώνεται πάνω στον καθοδικό καταλύτη οδηγώντας σε απώλειες ισχύος καθιστώντας ακόμα πιο αργή την κινητική της αντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο. Ένας τρόπος για να περιοριστεί η διαπερατότητα του καυσίμου είναι να αυξηθεί η ενεργότητα του ανοδικού καταλύτη, ώστε να επιτευχθεί οξείδωση μεγαλύτερης ποσότητας καυσίμου στην άνοδο. Επιπλέον, ένας άλλος αποδοτικός τρόπος για τη μείωση της διαπερατότητας είναι να αυξηθεί το πάχος της μεμβράνης, η οποία όμως προκαλεί με τη σειρά της αύξηση των ηλεκτρικών αντιστάσεων στην κυψέλη με αποτέλεσμα και πάλι μείωση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου. Κατά συνέπεια, η ηλεκτρική απόδοση των συστημάτων αυτών, εκτός από την



καταλυτική απόδοση της ανόδου και της καθόδου, εξαρτάται τόσο από την ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη όσο και από τη διαπερατότητα του καυσίμου [9-10].

#### Ηλεκτρόδια:

Ο ρόλος των καταλυτών, τόσο των ανοδικών όσο και των καθοδικών καταλυτών, είναι πολύ καθοριστικός στην λειτουργία των κυψελών καυσίμου. Είναι λογική απαίτηση να πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή καταλυτική ενεργότητα ως προς τις αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής, από υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα καθώς και να έχουν θερμική και μηχανική σταθερότητα στις επιβαλλόμενες συνθήκες λειτουργίας. Μια σωστή επιλογή καταλύτη θα διευκολύνει την πραγματοποίηση των αντιδράσεων στις ιδανικές συνθήκες και θα οδηγήσει σε αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος.

Σε μια κυψέλη καυσίμου λαμβάνουν χώρα 2 ξεχωριστές ηλεκτροχημικές ημι-αντιδράσεις, μια οξειδωσης στην άνοδο και μια αναγωγής στην κάθοδο. Λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται με ιδιαίτερα αργούς ρυθμούς και η αύξηση των ρυθμών αυτών επιτυγχάνεται με τη χρήση καταλυτών. Στην περίπτωση που το καύσιμο τροφοδοσίας είναι το υδρογόνο, η απόδοση της κυψέλης περιορίζεται από το γεγονός ότι ο ρυθμός της αναγωγικής αντίδρασης στην κάθοδο είναι πιο μικρός απ' ό τι ο αντίστοιχος της οξειδωσης του καυσίμου στην άνοδο. Όμως, στην περίπτωση που το καύσιμο τροφοδοσίας είναι μια αλκοόλη, όπως η μεθανόλη ή η αιθανόλη, η απόδοση της κυψέλης μειώνεται ακόμα περισσότερο για δυο λόγους: 1) λόγω της αργής κινητικής της αντίδρασης στην άνοδο [11], 2) λόγω της ακόμα πιο αργής κινητικής της αντίδρασης στην κάθοδο εξαιτίας της πιθανής διαπερατότητας του καυσίμου από την άνοδο στην κάθοδο και κατάληψη των ενεργών κέντρων του καταλύτη της καθόδου.

Μέχρι τη σήμερον ημέρα, τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί διευρυμένα σε ρόλο ηλεκτροδίων είναι τα ευγενή μέταλλα τα οποία διακρίνονται για την υψηλή αγωγιμότητα και καταλυτική ενεργότητα τους, με το λευκόχρυσο και τα κράματα αυτού να παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες καταλυτικές αποδόσεις [11]. Όμως, το υψηλό του κόστος και τα περιορισμένα αποθέματά του αποτελούν τους κύριους κατασταλτικούς παράγοντες εμπορευματοποίησης των κυψελών καυσίμου. Στις πρώτες κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, η συνολική (άνοδο και κάθοδο) ποσότητα του

λευκόχρυσου ανέρχονταν σε μεγάλα ποσοστά της τάξεως των  $28 \text{ mgcm}^{-2}$  ηλεκτροδίου [13]. Αργότερα το ποσοστό του μειώθηκε στα  $4 \text{ mgcm}^{-2}$  [13]. Σήμερα στις κυψέλες καυσίμου υδρογόνου η συνολική ποσότητα πλατίνας έχει φτάσει στην τάξη των  $\text{mgcm}^{-2}$  [34], στις κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης στα  $510 \text{ mgcm}^{-2}$  [35], με αρκετά καλή απόδοση και τέλος στις κυψελίδες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης στα  $1000 \text{ mgcm}^{-2}$  [36] με ταυτόχρονη αύξηση της ισχύος της κυψέλης. Σημειώνεται ότι με βάση τις τελευταίες εξελίξεις όταν το καύσιμο τροφοδοσίας είναι το υδρογόνο, μια κυψέλη PEM δύναται να παράγει  $1.2 \text{ W cm}^{-2}$  του ΜΕΑ, όταν το δυναμικό λειτουργίας είναι  $0.5 \text{ V}$ , χρησιμοποιώντας μόνο  $200 \text{ mgcm}^{-2}$  συνολική ποσότητα πλατίνας [34].

Ωστόσο η καταλυτική ενεργότητα της ανόδου και της καθόδου δεν εξαρτάται μόνο από το σωστό φορτίο καταλύτη, αλλά και από την αντίδραση του καταλύτη στα ενδιάμεσα στάδια της οξειδωσης ενός καυσίμου και την ανεκτικότητα του στα ενδιάμεσα σχηματιζόμενα προϊόντα.

Όταν το καύσιμο είναι υδρογόνο, λόγω της απλότητας του μορίου του υδρογόνου δεν παρατηρούνται ενδιάμεσα προϊόντα κατά την οξειδωσή του. Ωστόσο μερικές φορές το υδρογόνο δεν μπορεί να τροφοδοτηθεί καθαρό, αλλά με παρουσία μονοξειδίου του άνθρακα με αποτέλεσμα η επιστημονική κοινότητα να έχει στραφεί στην έρευνα καταλυτών που ταυτόχρονα εκτός από την οξειδωση του υδρογόνου να είναι ανεκτικοί ως προς την παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα [37] ή να προκαλούν τη μερική οξειδωσή του [38].

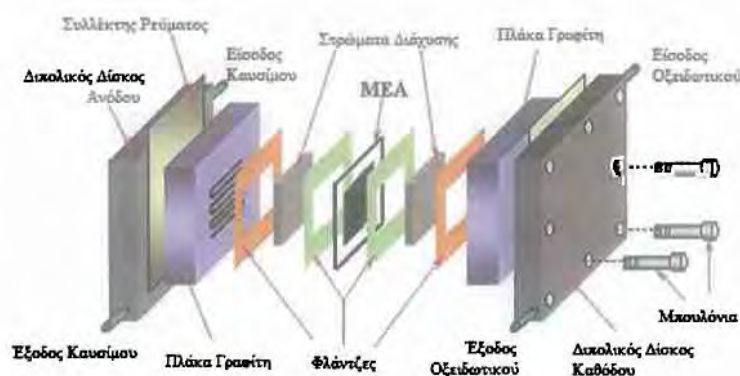
Σε περίπτωση που το καύσιμο είναι υδρογονάνθρακας ή αλκοόλη (π.χ. αιθανόλη), η οξειδωση του περιλαμβάνει και την έκλυση ενδιάμεσων προϊόντων, π.χ.  $\text{CO}_{ads}$ , εκτός των προϊόντων ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Αυτά τα ενδιάμεσα προϊόντα προκαλούν δηλητηρίαση του καταλύτη και δραματική μείωση της απόδοσης της κυψέλης. Για παράδειγμα το  $\text{CO}$ , ως ενδιάμεσο προϊόν, καταλαμβάνει τα ενεργά κέντρα του καταλύτη εμποδίζοντας την προσρόφηση του καυσίμου πάνω σε αυτό [13].

#### Διατάξεις Διασύνδεσης:

Η διάταξη ηλεκτροδίου/μεμβράνης/ηλεκτροδίου (Membrane Electrolyte Assembly, MEA) δεν αποτελεί το μοναδικό κομμάτι μιας κυψέλης καυσίμου. Τα στοιχεία που την περιβάλλουν, και ουσιαστικά καταλαμβάνουν τον κύριο όγκο μιας PEMFC, αποτελούν τις διατάξεις διασύνδεσης. Οι διατάξεις αυτές ονομάζονται διπολικές πλάκες



(bipolar plates) και εφαρμόζονται εκατέρωθεν του MEA (Σχήμα 1-9). Η σπουδαιότητα του σχεδιασμού τους έγκειται, όχι μόνο στην διαχείριση χώρου λόγω του όγκου τους, αλλά και στο γεγονός ότι πρέπει να μεγιστοποιούν την ηλεκτρική ισχύ που μπορεί να αποδώσει η κυψέλη. Στο εσωτερικό τους υπάρχουν κανάλια ροής, με διάφορους γεωμετρικούς σχεδιασμούς, μέσω των οποίων διοχετεύονται τα αντιδρώντα στα ηλεκτρόδια και εξέρχονται τα προϊόντα των αντιδράσεων. Επιπλέον διαμέσου των δίσκων άγονται τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται στην άνοδο προς το εξωτερικό κύκλωμα και στη συνέχεια προς την κάθοδο για την επιτέλεση των αντιδράσεων. Το πλάτος των καναλιών ροής ισούται συνήθως με 1 mm.



Σχήμα 1- 9: Από αριστερά προς τα δεξιά φαίνονται:  
α) ο διπολικός δίσκος ανόδου (δίσκος + συλλέκτης ρεύματος + πλάκα γραφίτη + κανάλια ροής), β) η φλάντζα - στρώμα διάχυσης - MEA - στρώμα διάχυσης - φλάντζα και γ) διπολικός δίσκος καθόδου [31].

## 1.7. Πλεονεκτήματα και Εφαρμογές Κυψελών Καυσίμου

### 1.7.1. Πλεονεκτήματα της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου

Πριν αναφέρθηκαν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που έχει κάθε τύπος κυψέλης καυσίμου ξεχωριστά, προσπαθώντας να γίνει πιο εύκολη η μεταξύ τους διακριτοποίηση και σύγκριση. Πριν, όμως, αναφερθούν οι εφαρμογές και η εμπορικότητα αυτής της τεχνολογίας, θα ήταν καλό να παρουσιαστούν πρώτα τα γενικά πλεονεκτήματα που έχουν οι κυψέλες καυσίμου σε σύγκριση με άλλες γνωστές τεχνολογίες.

Έτσι λοιπόν, τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας σε σχέση με τις συμβατικές πηγές ισχύος, όπως οι μηχανές εσωτερικής καύσης και οι μπαταρίες, είναι πολλά.

Πλεονεκτήματα που έχουν να κάνουν με την απόδοση τους, την λειτουργία τους και την επίδρασή τους στο περιβάλλον, και τα οποία αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω:

- Υψηλή απόδοση της τάξεως του 60 με 65%, όταν γίνεται χρήση καθαρού υδρογόνου ως καύσιμο. Ωστόσο ο συνδυασμός των κυψελών καυσίμου με τα συμβατικά συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος μπορεί να αποφέρει αποδόσεις της τάξης του ~70% [11].
- Οι περισσότερες κυψέλες καυσίμου έχουν αθόρυβη λειτουργία.
- Δεν συμβάλουν στην περιβαλλοντική ρύπανση καθότι οι εκπομπές ρύπων τους είναι χαμηλές έως αμελητέες. Ειδικότερα στην περίπτωση που ως καύσιμο χρησιμοποιείται καθαρό υδρογόνο, το μόνο προϊόν είναι το νερό.
- Έχουν πολύ μεγαλύτερο χρόνο ζωής σε σχέση με τις μπαταρίες.
- Η αξιοπιστία λειτουργίας τους είναι πολύ υψηλή καθώς υπολογίζεται ότι είναι της τάξεως του 99.9%.
- Έχουν μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας, το οποίο κυμαίνεται από 80° C έως και 1000° C.
- Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία καυσίμων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, εκτός του καθαρού υδρογόνου, όπως μεθανόλη, αιθανόλη, φυσικό αέριο, βιοαέριο κ.α..
- Η συντήρηση και γενικά η κατασκευή τους είναι εύκολη καθώς δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη.

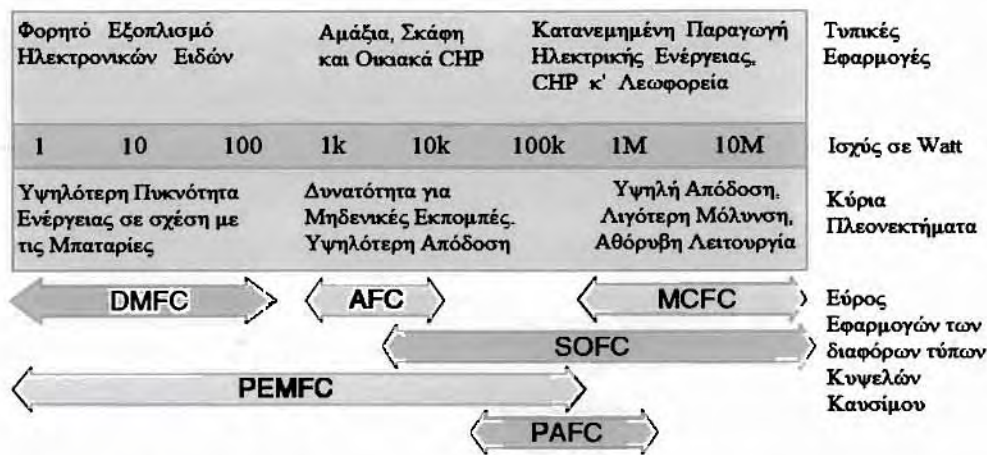
Παρά την πληθώρα των πλεονεκτημάτων που αναφέρθηκαν, σοβαρά μειονεκτήματα που σχετίζονται με το κόστος κατασκευής τους και την χρησιμοποίηση του υδρογόνου ως κύριο καύσιμο (προβλήματα παραγωγής, αποθήκευσης και μεταφοράς του H<sub>2</sub>), είναι οι λόγοι για τους οποίους αυτή η τεχνολογία βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο εμπορευματοποίησης.

### 1.7.2. Εφαρμογές των Κυψελών Καυσίμου

Αυτή τη στιγμή, παρά την παγκόσμια οικονομική ύφεση, η αγορά προϊόντων κυψελίδων καυσίμου έχει συνεχίσει την αυξανόμενη πορεία της. Τα στοιχεία για το έτος 2010 έδειξαν διπλασιασμό των παραγγελιών τέτοιων προϊόντων σε σχέση με το έτος 2008. Συγκεκριμένα οι πωλήσεις έφτασαν περίπου τις 20.000 μονάδες προϊόντων με μια αγοραία αξία υπολογισμένη γύρω στα 500 εκατομμύρια \$. Μια επιπλέον ένδειξη



έρχεται από τον τομέα της αυτοκίνησης από 'που είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι οι κυριότερες αυτοκινητοβιομηχανίες δουλεύουν πάρα πολύ ώστε να επιτευχθεί η εμπορευματοποίηση αυτοκινήτων που θα λειτουργούν αποκλειστικά και μόνον χάρην την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου. Οι κυψέλες καυσίμου δύναται να τροφοδοτήσουν με ενέργεια πάρα πολλών ειδών διαφορετικές μονάδες όπως αυτοκίνητα, λεωφορεία, τρένα, ηλεκτρικές συσκευές, κινητά τηλέφωνα, laptop, κ.α. πολλά.



Σχήμα 1- 10: Διάγραμμα που παρουσιάζει συνοπτικά τα κύρια πλεονεκτήματα και τις εφαρμογές των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου [7].

Παρακάτω παρουσιάζονται, όσο το δυνατόν πιο κατηγοριοποιημένα γίνεται, οι έως τώρα εφαρμογές τους στην αγορά [3, 4, 5, 7, 25, 26, 27] .

**Ακίνητες Εφαρμογές:** Αυτή τη στιγμή, σε όλο τον κόσμο, υπάρχουν πάνω από 2500 εγκατεστημένα ακίνητα συστήματα κυψελών καυσίμου. Αυτά τα συστήματα, είτε συνδεδεμένα απευθείας στο ηλεκτρικό δίκτυο (για λόγους υποστήριξης του δικτύου) είτε ως αυτόνομες μονάδες για τοπική χρήση, τροφοδοτούν με ενέργεια νοσοκομεία,



Σχήμα 1- 11: Ηλεκτρικός σταθμός παραγωγής ενέργειας με κυψέλες καυσίμου ισχύος 1.2 MW στη βιομηχανία ζυθοποιίας SIERRA NEVADA BREWING CO.[17]



σχολεία, κτήρια γραφείων ακόμα και σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Έχουν μια απόδοση της τάξεως του 40% και στην περίπτωση της συμπαραγωγής (χρησιμοποιώντας την απορριπτόμενη θερμότητα) μπορούν να μειώσουν τα ενεργειακά κόστη κτηριακών συστημάτων μεγάλης κλίμακας έως και 40%. Στον τομέα των τηλεπικοινωνιών, η αυξανόμενη χρήση του Internet και των δικτύων επικοινωνίας έχει υποδείξει την ανάγκη για εύρεση μιας αξιόπιστης λύσης στον τομέα της παροχής ενέργειας, κάτι που οι κυψέλες καυσίμου, όπως προαναφέρθηκε, επιτυγχάνουν με ποσοστό 99.999%. Έτσι οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να αντικαταστήσουν τις μπαταρίες που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό, παρέχοντας 1 έως και 5KW χωρίς θόρυβο και εκπομπές. Επίσης, τέτοια συστήματα δύναται να χρησιμοποιηθούν και σε απομακρυσμένα μέρη παρέχοντας επιτόπιο ηλεκτρικό ρεύμα DC για παράδειγμα σε πύργους τηλεπικοινωνιών. Ένα άλλο παράδειγμα εφαρμογής τους για υψηλή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, όπου χρησιμοποιούνται συνήθως MCFCs και SOFCs, είναι οι βιομηχανίες οινοποιείας και ζυθοποιείας (Σχήμα 1-11), των οποίων κιόλας τα προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα, όντας πλούσια σε μεθάνιο. Τέλος, ήδη χρησιμοποιούνται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας ΧΥΤΑ/λυμάτων, όπου χρησιμοποιώντας το αέριο μεθάνιο που παράγεται από αυτές τις διαδικασίες παράγουν ενέργεια και παράλληλα μειώνουν τις εκπομπές προς την ατμόσφαιρα.

**Φορητές Εφαρμογές:** Σε αυτό τον τομέα εφαρμογών οι κυψέλες καυσίμου, κυρίως οι PEMFCs, έχουν επιδείξει μεγάλη πρόοδο και είναι ικανές να παρέχουν ισχύ σε μέρη όπου το ηλεκτρικό δίκτυο δεν είναι διαθέσιμο, όντας αθόρυβες και χωρίς να μολύνουν το περιβάλλον. Έτσι τέτοιου είδους φορητές ηλεκτρικές γεννήτριες κυψελών καυσίμου βρίσκουν έντονη χρήση σε στρατιωτικές εφαρμογές. Εκεί, λόγω του μικρότερου βάρους τους σε σχέση με τις μπαταρίες και της μεγαλύτερης διάρκειας λειτουργίας τους, είναι πολύ χρήσιμες στους στρατιώτες που φέρουν βαρύ εξοπλισμό.



**Σχήμα 1- 12:** Η φορητή κυψέλη καυσίμου 'JENNY' της γερμανικής εταιρίας SFC (Smart Fuel Cell) παρέχει 25W για 20 ώρες και σχεδόν 80% πιο ελαφριά από τις κοινές μπαταρίες ιόντων λιθίου. [18]

Σημαντική είναι και η είσοδος τους στον τομέα των ηλεκτρονικών. Είδη πολλές εταιρίες έχουν επιδείξει κινητά τηλέφωνα που λειτουργούν 30 ημέρες χωρίς επαναφόρτιση, laptop 20 ωρών συνεχόμενης λειτουργίας, και άλλα gadgets που λειτουργούν με micro-κυψελίδες καυσίμου όπως βομβητές, βιντεοκάμερες, ακουστικά βαρηκοΐας κ.α.. [3, 4, 5, 25, 26, 27].

**Εφαρμογές στις Μεταφορές:** Ίσως οι πιο συναρπαστικές πιθανές εφαρμογές της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου είναι αυτές στον τομέα των μεταφορών. Η δυνατότητα για υψηλή απόδοση με χαμηλή ρύπανση είναι η κινητήρια δύναμη προς την ανάπτυξη τέτοιων οχημάτων. Σχεδόν κάθε αυτοκινητοβιομηχανία έχει αναπτύξει και επιδειξει τουλάχιστον ένα πρωτότυπο όχημα αυτού του τύπου και πάρα



**Σχήμα 1- 13:** Το νέο HyundaiBlue2 που τροφοδοτείται από κινητήρα κυψελών καυσίμου ισχύος 90kW. [19]

πολλές έχουν προχωρήσει και σε επόμενες γενιές αυτών των μοντέλων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της εξέλιξης αυτής της τεχνολογίας είναι τα δύο αμάξια που περιγράφουν τα Σχήματα 1-13 και 1-14 και τα οποία παρουσιάστηκαν εν έτος 2011. Πέραν όμως των αυτοκινήτων, οι κυψελίδες καυσίμου έχουν βρει εφαρμογή και σε άλλους τύπους μεταγωγικών οχημάτων.



**Σχήμα 1-14:** Το μοντέλο B-Class της Mercedes έχει αποκλειστικά κινητήρα κυψελών καυσίμου τύπου PEFCs, με μια ιπποδύναμη της τάξεως των 134hp [20].



Συγκεκριμένα σε:

- Λεωφορεία. Τα τελευταία 4 χρόνια πάνω από 50 μονάδες Fuel Cell λεωφορείων έχουν κάνει την εμφάνισή τους σε Νότια και Βόρεια Αμερική, Ευρώπη, Ασία και Αυστραλία, μειώνοντας τα επίπεδα εκπομπής ρύπων και μη συμβάλλοντας στην ηχορύπανση της πόλης, όντας αθόρυβα [25].
- Σκούτερ [25, 26].
- Περονοφόρα ανυψωτικά μηχανήματα (κοινώς ΚΛΑΡΚ). Αυτού του είδους τα μηχανήματα λειτουργούν με μπαταρίες, οι οποίες απαιτούν συχνή επαναφόρτιση ή και αντικατάσταση. Η αντικατάστασή τους με κυψελίδες καυσίμου θα μειώσει τα λειτουργικά τους κόστη καθώς και τα κόστη συντήρησης. Επιπλέον, το σύστημα αυτό θα τα τροφοδοτεί με αξιόπιστο συνεχές ρεύμα για πολλές ώρες λειτουργίας [25].
- Βοηθητικές μονάδες ισχύος (Auxiliary Power Units, APUs). Αυτές οι μονάδες μπορούν να τροφοδοτήσουν με ισχύ έναν μεγάλο αριθμό ηλεκτρικών συσκευών που χρησιμοποιούνται κυρίως από τα σύγχρονα βαρέα φορτηγά, όπως ψυγεία π.χ.. Το τμήμα ενέργειας της Αμερικής (*Department of Energy, DOE*) έχει υπολογίσει πως το ετήσιο κόστος καυσίμου για την λειτουργία αυτών των συσκευών σε συνθήκες ρελαντί είναι πάνω από 1.800 Μ\$. Επίσης υπολογίστηκε ότι η χρήση Fuel Cell APUs θα μπορούσε να εξοικονομήσει 670 γαλόνια καύσιμου πετρελαίου και 4.64 εκατομμύρια τόνους εκπεμπόμενου διοξειδίου του άνθρακα τον χρόνο [25].
- Τρένα [25, 26].
- Αεροπλάνα [25, 26].
- Σκάφη. Για την περίπτωση των σκαφών, άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι οι έως τώρα εξωλέμβιες μηχανές παράγουν 140 φορές τους υδρογονάνθρακες που παράγει ένα σύγχρονο αμάξι. Έτσι γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η μείωση του ποσοστού ρύπων που θα επέλθει με την χρησιμοποίηση κυψελών καυσίμου είναι πολύ αισθητή. Ήδη στα κανάλια της πόλης του Amsterdam κυκλοφορούν τέτοια σκάφη [22].





**Σχήμα 1- 15:** Το επωνομαζόμενο 'H<sub>2</sub> Nemo' είναι ένα επιβατικό σκάφος τουριστικών διαδρομών στα κανάλια της πόλης του Amsterdam. Κατασκευασμένο από την εταιρεία Lovers Shipping Company, δουλεύει με PEFCs ισχύος 60-70 kW και άλλη μια μπαταρία ισχύος 30-50 kW, παρέχοντάς του μια ταχύτητα που φτάνει και τους 9 κόμβους [21].

**1.8. Βιβλιογραφία**

- [1] T.S.Zhao, K.D.Kreuer, Trung Van Ngyuen, "Advances in fuel cells", first ed., Elsevier, 2007.
- [2] Mathew M.Mench, "Fuel Cells Engines", John Wiley & Sons, 2008.
- [3] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) By EG&G Services Parsons, Inc., Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2000.
- [4] Fuel Cell Handbook (Fifth Edition) By EG&G Technical Services, Inc., U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004.
- [5] F. Barbir, "PEM Fuel Cells Theory and Practice", Elsevier, 2005.
- [6] Gavin D.J.Harper, "Fuel Cell Projects For the Evil Genius", Mc Graw Hill, 2008.
- [7] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons, 2003.
- [8] P. Hoffmann, "Tomorrow's Energy, Hydrogen, Fuel Cells and the prospects of a cleaner planet", MIT Press, Cambridge, pages 289, 2001.
- [9] N.Sammes, "Fuel Cell Technology - Reaching Towards Commercialization", Springer-Verlag London Limited, 2006
- [10] J. Hirschenhofer, D. Stauffer, R. Engleman, M. Klett, "Fuel Cell Handbook", Business/Technology Books, pages 1997.
- [11] W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and applications", 1-4, John Wiley press Inc., England, pages 2003.
- [12] T. Benjamin, E. Camara and L. Marianowski, "Handbook of Fuel Cell Performance", Institute of Gas Technology, Chicago, Illinois, pages 1980.
- [13] J. Zhang, "PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications", Springer, Vancouver, pages 1137, 2008.
- [14] S. Srinivasan, "Fuel Cells: From Fundamentals to Applications", Springer, United State of America, pages 691, 2006.
- [15] G. Weaver, "World Fuel Cells: An Industry Profile with Market Prospects to 2010", Elsevier, Oxford, pages 226, 2002.
- [16] <http://www.alternative-energy-news.info/hydrogen-fuel-cell-bikes/>
- [17] <http://www.sierranevada.com/environment.html>



- [18] <http://www.gizmag.com/smart-fuel-cell-ienny/11506/>
- [19] <http://www.motorward.com/2011/03/hyundai-blue2-concept/>
- [20] <http://www.popularmechanics.com/cars/news/pictures/2011-mercedes-benz-b-class-f-cell-pictures>
- [21] <http://www.swzonline.nl/nieuws/artikel/653>
- [22] <http://fuelcellsworks.com/news/2010/12/31/design-award-for-dutch-fuel-cell-boat/>
- [23] [http://srnl.doe.gov/hse\\_workshop/Benicewicz%20PBI%20Membranes.pdf](http://srnl.doe.gov/hse_workshop/Benicewicz%20PBI%20Membranes.pdf)
- [24] [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/pem\\_membrane.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/pem_membrane.php)
- [25] <http://www.fuelcells.org/basics/apps.html>
- [26] <http://electric-power-plant.blogspot.com/2011/04/fuel-cell-applications.html>
- [27] <http://www.fuelcelltoday.com/about-fuel-cells/applications/stationary>
- [28] [http://www.hvdropole.ch/index.php?go=hydrogen\\_transport](http://www.hvdropole.ch/index.php?go=hydrogen_transport)
- [29] <http://climatetechwiki.org/technology/stationary-fuel-cells>
- [30] <http://biodiesel.environmentalactiongroup.org/hydrogen.html>
- [31] [http://www.scientific-computing.com/features/feature.php?feature\\_id=126](http://www.scientific-computing.com/features/feature.php?feature_id=126)
- [32] J.Zhang, PEM Fuel Cells Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications, Springer, 2008, London.
- [33] <http://www.certh.gr/dat/035A628A/file.pdf?633868839041472898>
- [34] High performance membrane electrode assemblies with ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3200-3204.
- [35] Structure of Pt/C and PtRu/C catalytic layers prepared by plasma sputtering and electric performance in direct methanol fuel cells (DMFC), *Journal of Power Sources* 162 (2006) 66-73.
- [36] Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 654 (2011) 108-115.
- [37] A novel CO-tolerant PtRu core-shell structured electrocatalyst with Ru rich in core and Pt rich in shell for hydrogen oxidation reaction and its implication in proton exchange membrane fuel cell, Original Research Article *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 22, 15 November 2011, Pages 9117-9123.



- [38] *Applied Catalysis B: Environmental, Volumes 108-109, 11 October 2011, Pages 72-80* Jing Li, Yuxi Han, Yihan Zhu, Renxian Zhou.
- [39] <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B5%CE%B8%CE%B1%CE%BD%CF%8C%CE%BB%CE%B7>
- [40] <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%91%CE%B9%CE%B8%CE%B1%CE%BD%CF%8C%CE%BB%CE%B7>
- [41] M. Hordeski, "Hydrogen & Fuel Cells: Advances in Transportation and Power", CRC press, United States of America, pages 288, 2009.

# Κεφάλαιο 2

## *Θεωρητικό Υπόβαθρο Κυψελών Κανσίμου*

Κεφάλαιο 2 .....	33
2.1. Εισαγωγή .....	35
2.2. Θερμοδυναμική Ανάλυση.....	35
2.2.1. Ιδανικό δυναμικό.....	36
2.2.2. Ιδανικός Βαθμός Απόδοσης μιας Κυψέλης Καυσίμου. ....	37
2.2.3. Πραγματική Απόδοση μιας Κυψέλης. ....	39
2.3. Ηλεκτροχημική Κινητική.....	40
2.3.1. Η εξίσωση του Nernst.....	40
2.3.2. Η εξίσωση Butler – Volmer.....	41
2.3.3. Το Φαινόμενο της Υπέρτασης και το Συνολικό Δυναμικό του Κελιού .....	42
2.3.4. Πυκνότητα ισχύος.....	46
2.4. Βιβλιογραφία .....	47



## 2.1. Εισαγωγή

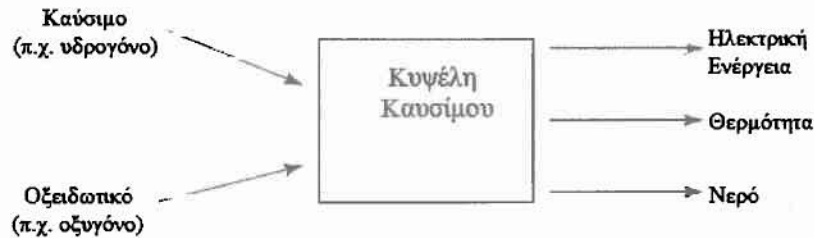
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως μια κυψέλη καυσίμου είναι μια ηλεκτροχημική μηχανή που μετατρέπει την χημική ενέργεια του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια. Από τον ορισμό και μόνο γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι αυτή η διαδικασία θα διέπεται από κάποιους φυσικούς νόμους. Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει περιγραφή των νόμων που διέπουν τις κυψέλες καυσίμου καθώς και των παραγόντων που ελέγχουν την επίδοση αυτών των συστημάτων. Έτσι έννοιες όπως η θερμοδυναμική ανάλυση, η ηλεκτροχημική κινητική, το φαινόμενο της υπέρτασης, το δυναμικό κυψέλης, η πυκνότητα ισχύος κ.α., θα αναλυθούν έως ένα ικανοποιητικό βαθμό. Σε γενικές γραμμές μια κυψελίδα καυσίμου χαρακτηρίζεται από τους εξής παράγοντες:

- Το διάγραμμα  $I$  vs  $V$ , δηλαδή την σχέση μεταξύ του δυναμικού της κυψέλης και της πυκνότητας του ρεύματος.
- Την συνολική απόδοση της κυψέλης.
- Την αξιοποίηση των αντιδρώντων.
- Την πυκνότητα ισχύος, δηλαδή το διάγραμμα  $P-I$  που απεικονίζει την σχέση μεταξύ της πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης και της πυκνότητας ισχύος που αποδώσει.

## 2.2. Θερμοδυναμική Ανάλυση

Ένα λογικό πρώτο βήμα για την κατανόηση της λειτουργίας μιας κυψέλης είναι ο ορισμός του ιδανικού βαθμού απόδοσης. Με τον όρο ιδανικό βαθμό απόδοσης εννοούμε την απόδοση που θα θέλαμε να είχε η κυψέλη καυσίμου χωρίς τις απώλειες. Ωστόσο η πραγματική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου βρίσκεται εάν από τον ιδανικό βαθμό απόδοσης αφαιρεθούν οι διάφορες απώλειες που οφείλονται σε διαφορετικούς παράγοντες. Ως βαθμός απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου ορίζεται το ποσοστό της ενέργειας που μπορεί αυτή να αποδώσει σε ηλεκτρική, δηλαδή το ποσοστό μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική. Στο Σχήμα 2-1 φαίνεται μια αναπαράσταση που θα βοηθήσει την ανάλυσή μας. Όπως φαίνεται η κυψέλη καυσίμου αποτελεί, στην ουσία, ένα σύστημα όγκο ελέγχου. Σε αυτό το σύστημα τα εισερχόμενα

ρεύματα είναι δύο, ένα αυτό του καυσίμου ( $H_2$ ) και ένα αυτό του οξειδωτικού ( $O_2$ ), ενώ το σύστημα αποδίδει θερμότητα, ηλεκτρική ενέργεια και ως εξερχόμενο προϊόν το νερό.



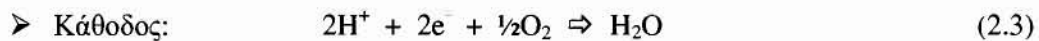
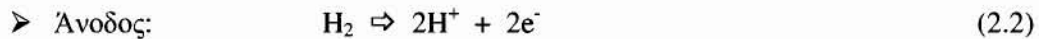
Σχήμα 2-1: Εισερχόμενα ρεύματα και προϊόντα και σε μια κυψέλη καυσίμου [5].

### 2.2.1. Ιδανικό δυναμικό.

Για την περίπτωση των κυψελών καυσίμου αυτό που είναι ιδιαίτερα σημαντικό είναι η *ελεύθερη ενέργεια Gibbs*. Γενικά, σε μια χημική αντίδραση, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G$ ) είναι ίση με το ολικό αντιστρεπτό έργο που αποδίδεται από αυτή. Το έργο αυτό, στην περίπτωση μας ισούται με το έργο που παράγεται από την αντίδραση:



Αυτή η αντίδραση όμως επιτελείται μέσω των ακόλουθων ημι-αντιδράσεων:



οι οποίες συνοδεύονται από μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων. Σε μια κυψέλη, όμως, αυτό είναι το μοναδικό έργο που παράγεται, καθώς όποιο έργο συντελείται λόγω των αλλαγών πίεσης ή όγκου δεν αξιοποιείται από την κυψέλη. Έτσι, αν υποθέσουμε ότι όλη η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια, τότε το μέγιστο ηλεκτρικό έργο ( $W_{el,max}$ ) που παρατηρείται, όταν αυτή λειτουργεί υπό σταθερή θερμοκρασία-πίεση και κάτω από συνθήκες αντιστρεπτότητας, είναι ίση με :

$$W_{el,max} = \Delta G^0 = - n F E^0 = W_{rev} \quad (2.4)$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων,  $F$  η σταθερά του Faraday (96.485,33 coulomb/mol) και  $E^0$  το ιδανικό δυναμικό του κελιού. Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει εύκολα ότι το ιδανικό δυναμικό του κελιού ισούται με:

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \quad (2.5)$$

Αυτή είναι και η εξίσωση από την οποία απορρέει και το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (Open Circuit Voltage, OCV) για μια κυψέλιδα καυσίμου. Για παράδειγμα, για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που έχουν αναφερθεί παραπάνω, ισχύει ότι: 1<sup>ο</sup>) τα μεταφερόμενα ηλεκτρόνια στην περίπτωση που το καύσιμο είναι το υδρογόνο είναι 2, άρα  $n=2$ , 2<sup>ο</sup>) για θερμοκρασία λειτουργίας ίση με 80° C η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι  $\Delta G = -228,2 \text{ KJ/mol}$  και έτσι βγάζουμε ότι το OCV είναι  $E^{\circ} = 1,18 \text{ V}$ . Όμως, αυτή η τιμή ισχύει όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί κάτω από συνθήκες αντιστρεπτότητας, κάτι που δεν συμβαίνει ποτέ στην πραγματικότητα. Έτσι, εξαιτίας κάποιων απωλειών τάσης που θα συζητηθούν παρακάτω, αυτή η τιμή στην πραγματικότητα θα είναι πιο χαμηλή από το 1,18 volts.

Φάση του παραγόμενου νερού	Θερμοκρασία α (° C)	ΔG (KJ/mol)
Υγρή	25	- 237,2
Υγρή	80	- 228,2
Αέρια	80	- 226,1
Αέρια	100	- 225,2
Αέρια	200	- 220,4
Αέρια	400	- 210,3
Αέρια	600	- 199,6
Αέρια	800	- 188,6
Αέρια	1000	- 177,4

**Πίνακας 2-1:** Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την αντίδραση  $[H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O]$  σε διάφορες θερμοκρασίες. [5]

### 2.2.2. Ιδανικός Βαθμός Απόδοσης μιας Κυψέλης Καυσίμου.

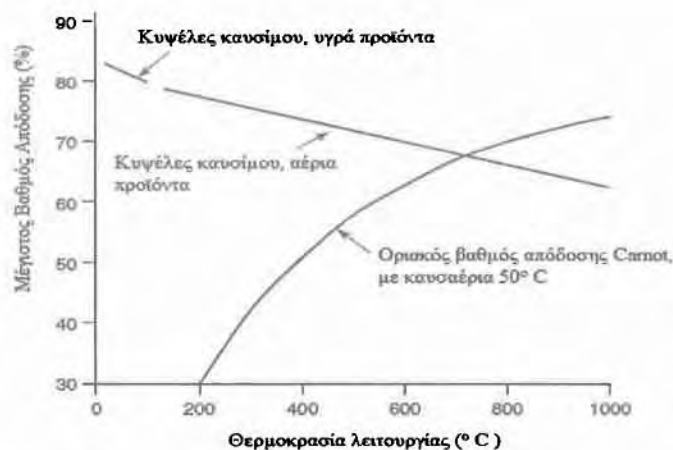
Προχωρώντας ένα βήμα παραπέρα για τον υπολογισμό του βαθμού απόδοσης και έχοντας ήδη βρει το μέγιστο ηλεκτρικό έργο, απομένει ο υπολογισμός της ενέργειας που εισάγει στο σύστημα το καύσιμο. Η ενέργεια αυτή ισούται με την ενθαλπία σχηματισμού του υδρογόνου, δηλαδή, την μέγιστη θερμογόνο δύναμή του (Higher Heating Value, HHV). Υποθέτοντας και πάλι ότι μετατρέπεται όλη η ενέργεια Gibbs σε ηλεκτρική ενέργεια, δηλαδή ισχύουν συνθήκες αντιστρεπτότητας, ο ιδανικός βαθμός απόδοσης (ή μέγιστος) μιας κυψέλης καυσίμου ισούται με:

$$\eta_{cell,max} = \frac{\Delta G^{\circ}}{\Delta H^{\circ}} = \frac{\Delta G^{\circ}}{HHV_{H_2}} \quad (2.6)$$



Ο μέγιστος βαθμός απόδοσης πολλές φορές είναι γνωστός και ως «θερμοδυναμικός βαθμός απόδοσης». Σε κανονικές συνθήκες, δηλαδή θερμοκρασία 25° C και πίεση 1 atm, ισχύει ότι  $HHV_{H_2} = 286 \text{ kJ/mol}$  και  $\Delta G = 237,2 \text{ kJ/mol}$ . Εύκολα υπολογίζεται ότι ο μέγιστος βαθμός απόδοσης για μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί σε κανονικές συνθήκες με καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο, ως καύσιμο και οξειδωτικό αντίστοιχα, είναι  $n_{\max} = 0,83$  ή 83%.

Αυτή η τιμή αποτελεί, στην ουσία, και έναν περιορισμό του βαθμού απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου. Πολλές φορές στον υπολογισμό του  $n_{\max}$  χρησιμοποιείται η κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Lower Heating Value, LHV) του υδρογόνου αντί για την ανώτερη (HHV). Αυτό γίνεται καθαρά για λόγους σύγκρισης των κυψελών καυσίμου με τις μηχανές εσωτερικής καύσης, των οποίων η απόδοση παραδοσιακά εκφράζεται συναρτήσει της LHV του καυσίμου. Σε αυτή την περίπτωση ο μέγιστος ιδανικός βαθμός απόδοσης μιας κυψέλης αγγίζει το 94,5%. Στα Σχήματα 2-2 και 2-3 παρουσιάζεται σε μορφή διαγράμματος αυτή η σύγκριση αποδόσεων των κελιών καυσίμου με τις θερμικές μηχανές του Carnot και γενικά με τις θερμικές μηχανές.



Σχήμα 2-2: Σύγκριση της απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου  $H_2/O_2$  και μιας θερμικής μηχανής του Carnot [5].

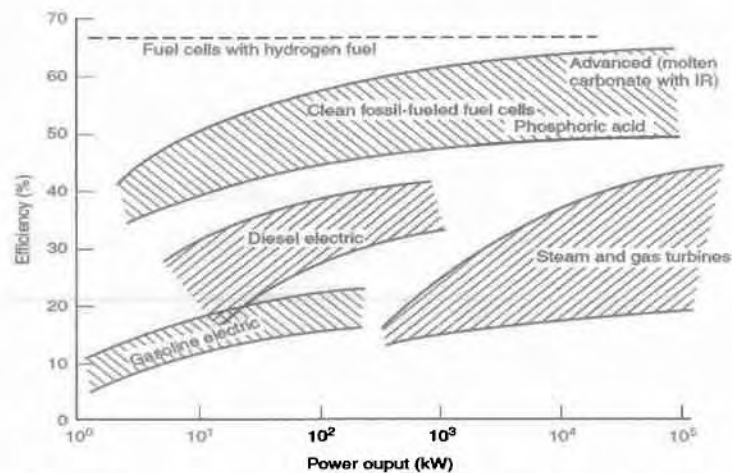
Αναφέρεται ότι ο βαθμός απόδοσης μιας θερμικής μηχανής Carnot είναι:

$$\text{Carnot Limit} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \text{ όπου } T_1 \text{ είναι η μέγιστη θερμοκρασία της μηχανής } T_2 \text{ είναι η}$$

θερμοκρασία στην οποία απελευθερώνεται το θερμαινόμενο ρευστό, και η οποία δεν είναι ποτέ πιθανόν να είναι μικρότερη από την θερμοκρασία δωματίου (περίπου 290 K).

Για παράδειγμα, σε μια τουρμπίνα ατμού που λειτουργεί στους  $400^{\circ}\text{C}$  ( $673\text{ K} = T_1$ ) και το νερό αποβάλλεται διαμέσου ενός συμπυκνωτή στους  $50^{\circ}\text{C}$  ( $323\text{ K} = T_2$ ), ο οριακός

βαθμός απόδοσης Carnot ισούται με  $\frac{673-323}{673} = 52\%$ . [5]



Σχήμα 2- 3: Σύγκριση των αποδόσεων ισχύος των διαφόρων τύπων κελιών καυσίμου με τις αποδόσεις των θερμικών μηχανών [2].

### 2.2.3. Πραγματική Απόδοση μιας Κυψέλης.

Η εξίσωση (2.6) δίνει τον ιδανικό βαθμό απόδοσης μιας κυψελίδας καυσίμου. Στην πραγματικότητα όμως, λόγω απωλειών, δεν μετατρέπεται όλη η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης σε ηλεκτρική ενέργεια. Έτσι ο πραγματικός βαθμός απόδοσης ορίζεται από το πραγματικό δυναμικό της κυψέλης διαιρεμένο με το δυναμικό που αντιστοιχεί στην μέγιστη θερμογόνο δύναμη του οξυγόνου. Δηλαδή, παίρνοντας την εξίσωση (2.6) έχουμε [4] :

$$\eta_{cell,max} = \frac{\Delta G}{HHV} = \frac{-\frac{\Delta G}{nF}}{\frac{HHV}{nF}} = \frac{V_{cell}}{1,48}$$

Άρα

$$\eta_{cell,actual} = \frac{V_{cell}}{1,48} \times 100\% \quad (\text{βασιζόμενοι στην HHV του υδρογόνου}) \quad (2.7)$$



Στην πράξη, μια κυψέλη καυσίμου συνήθως λειτουργεί κάτω από συνθήκες στις οποίες δεν καταναλώνεται όλο το καύσιμο που της τροφοδοτείται. Δηλαδή, κάποια ποσότητα καυσίμου που τροφοδοτείται στην είσοδο της ανόδου δεν αντιδράει και διαφεύγει από την έξοδο της ανόδου, μαζί με τα υπόλοιπα προϊόντα που παρήχθησαν από την ποσότητα καυσίμου που αντέδρασε. Επομένως υπάρχει και ένας επιπλέον παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη στον υπολογισμό της πραγματικής απόδοσης. Ο παράγοντας αυτός ονομάζεται συντελεστής αξιοποίησης και ορίζεται ως [4] :

$$\mu_f = \frac{\text{μάζα καυσίμου που αντέδρασε}}{\text{μάζα καυσίμου που εισήλθε στην κυψέλη}} \quad (2.8)$$

Έτσι, η πραγματική απόδοση της κυψέλης εκφράζεται τελικά από την εξίσωση (2.9) :

$$n_{cell,actual} = \mu_f \frac{V_{cell}}{1,48} \times 100\% \quad (\text{βασιζόμενοι στην HHV}) \quad (2.9)$$

Η παραπάνω ανάλυση έγινε σύμφωνα με τον 1<sup>ο</sup> νόμο της θερμοδυναμικής. Τέλος, αν χρησιμοποιηθεί ο 2<sup>ος</sup> νόμος σύμφωνα με τον οποίο ο βαθμός απόδοσης μιας θερμικής μηχανής εκφράζει το ποσοστό του έργου που χάνεται κατά την διαδικασία παραγωγής ενέργειας από αντιστρεπτότητες, ισχύει ότι:

$$n_{cell,2} = \frac{W_{actual}}{W_{rev}} = \frac{E}{E^o} \quad (2.10)$$

όπου E και E<sup>o</sup> το δυναμικό κλειστού και ανοιχτού κυκλώματος αντίστοιχα.

### 2.3. Ηλεκτροχημική Κινητική

#### 2.3.1. Η εξίσωση του Nernst.

Στο κεφάλαιο 2.1. έγινε αναφορά ότι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μιας κυψελίδας καυσίμου που τροφοδοτείται με καθαρό υδρογόνο και λειτουργεί στους 80<sup>ο</sup> C είναι E<sup>o</sup>=1,18 Volts. Αυτό είναι το θεωρητικό ιδανικό δυναμικό του κελιού. Γενικά η εξίσωση (2.5) χρησιμοποιείται για τον θεωρητικό υπολογισμό του δυναμικού κάτω από οποιαδήποτε θερμοκρασία, υπό σταθερή πίεση και υπό την προϋπόθεση ότι η τάξη της αντίδρασης (ή ενεργότητα της αντίδρασης, το 'γ') είναι ίσο με τη μονάδα. Κάτω από τις περισσότερες συνθήκες όμως η ενεργότητα των αντιδρώντων δεν είναι ίση με τη μονάδα και σ' αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται η εξίσωση του Nernst. Για την πραγματοποίηση της παρακάτω αντίδρασης:





το δυναμικό που παράγεται από ένα κελί καυσίμου, σύμφωνα με την εξίσωση Nernst, είναι:

$$E = E^o - \left( \frac{RT}{n_e F} \right) \ln \left( \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \right) \quad (2.12)$$

το οποίο για τις αντιδράσεις (2.1) έως (2.3) παίρνει τη μορφή:

$$E = E^o - \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln \left( \frac{(P_{H_2})(P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.13)$$

όπου:

$E^o$  = το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, που είναι το μέγιστο δυναμικό που παράγει η κυψέλη σε κατάσταση ισορροπίας.

$R$  = η σταθερά των αερίων (8,314 Joule/mol °K)

$T$  = η θερμοκρασία (°K)

$F$  = η σταθερά του Faraday

$n$  = ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων στην επιτελούμενη αντίδραση

$P_i^j$  = οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων.

**Η διαφορά  $E - E^o$**  ονομάζεται υπέρταση, συμβολίζεται με  $\eta$  και ανάλογα με το ηλεκτρόδιο που εμφανίζεται διακρίνεται σε ανοδική (θετική) υπέρταση και καθοδική (αρνητική) υπέρταση. Κατά την πραγματική λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου το  $E$  είναι μικρότερο από το  $E^o$  και αυτό οφείλεται σε διάφορες συνθήκες αναντιστρεπτότητας που εμφανίζονται. Αναλόγως των συνθηκών αυτών αναντιστρεπτότητας η υπέρταση χωρίζεται σε τέσσερις κατηγορίες: *i*) την υπέρταση ενεργοποίησης, *ii*) την ωμική υπέρταση, *iii*) την υπέρταση συγκέντρωσης και *iv*) την υπέρταση λόγω διαπερατότητας καυσίμου.

### 2.3.2. Η εξίσωση Butler – Volmer.

Μια θεμελιώδης σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής είναι η εξίσωση Butler – Volmer. Η εξίσωση αυτή περιγράφει την πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη, κατά την διάρκεια λειτουργίας της, συναρτήσει της υπέρτασης  $\eta$ . Σύμφωνα με τους Butler – Volmer ισχύει:

$$I = I_o \left[ \exp \left( -\frac{a_A F \eta}{RT} \right) - \exp \left( \frac{a_C F \eta}{RT} \right) \right] \quad (2.14)$$

όπου:

$I_0$  : η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής

$a_A$  : ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου

$a_C$  : ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου

$\eta$ : η υπέρταση.

Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής  $I_0$  εξαρτάται το υλικό του ηλεκτροδίου, το φορτίο του καταλύτη και τη μεθοδολογία που ακολουθείται κατά την προετοιμασία του. Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου καθώς και η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής υπολογίζονται μέσα από πειραματικές μετρήσεις. Παρομοίως, οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου εξαρτώνται και αυτοί από το υλικό του ηλεκτροδίου και, όπως υποδηλώνουν και οι όροι 'ανοδικός' και 'καθοδικός', από την αντίδραση που επιτελείται στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο. Οι τιμές που μπορούν να λάβουν κυμαίνονται από το 0 έως το 1. Για το ηλεκτρόδιο του υδρογόνου ο  $a_A$  ισούται συνήθως με 0,5 για μια μεγάλη γκάμα υλικών ηλεκτροδίου, Για το ηλεκτρόδιο του οξυγόνου η τιμή του  $a_C$  είναι πιο διακυμαινόμενη αλλά παρ' όλα αυτά στις περισσότερες περιπτώσεις περιορίζεται στο εύρος τιμών  $\{0,1 - 0,5\}$ .

### 2.3.3. Το Φαινόμενο της Υπέρτασης και το Συνολικό Δυναμικό του Κελιού

Ως υπέρταση ορίζεται η απόκλιση από το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας (OCV). Όπως προαναφέρθηκε η απόκλιση αυτή οφείλεται σε διάφορες αναντιστρεπτότητες που παρουσιάζονται κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Παρακάτω ακολουθεί η ανάλυση των τεσσάρων κατηγοριών της υπέρτασης.

i. **Υπέρταση Ενεργοποίησης,  $\eta_{act}$**  : Ονομάζεται και πόλωση του ηλεκτροδίου και οφείλεται στην αργή κινητική των αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ένα ποσοστό του δυναμικού που παράγεται χάνεται για την προώθηση αυτών των αντιδράσεων και την μεταφορά ηλεκτρονίων από ή προς το ηλεκτρόδιο. Συνεπώς η υπέρταση ενεργοποίησης συνδέεται άμεσα με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο και άρα και με την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών και μέσων θερμοκρασιών η υπέρταση ενεργοποίησης είναι η πιο σημαντική αναντιστρεπτότητα που προκαλεί πτώση του



δυναμικού και συμβαίνει κυρίως στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες δεν είναι τόσο σημαντική. Η σχέση υπολογισμού της είναι η εξής:

$$\eta_{act} = (RT / anF) \ln(I_o / I) \quad (2.15)$$

όπου  $a$  είναι ο συντελεστής μεταφοράς ηλεκτρονίων της αντίδρασης στο συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο και  $I_o$  η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής.

ii. **Ωμική Υπέρταση,  $\eta_{ohm}$** : Αυτή η πτώση τάσης οφείλεται στην αντίσταση της ροής των ηλεκτρονίων διαμέσου του υλικού των ηλεκτροδίων και των διαφόρων διασυνδέσεων στη διάταξη της κυψέλης, καθώς και στην αντίσταση στην κίνηση των ιόντων μέσα από τον ηλεκτρολύτη. Είναι ανάλογη της πυκνότητας του ρεύματος, η εξάρτησή της από αυτό είναι γραμμική και γι' αυτό καλείται και ως «ωμικές απώλειες». Υπολογίζεται από την σχέση:

$$\eta_{ohm} = I R_{ohm} \quad (2.16)$$

όπου  $R_{ohm}$  είναι η ωμική αντίσταση της επιφάνειας, περιλαμβάνοντας όλους τους όρους που σχετίζονται με τα ηλεκτρόδια, τον ηλεκτρολύτη, τους συλλέκτες ρεύματος και τα καλώδια που υπάρχουν στο σύστημα. Η ωμική υπέρταση είναι σημαντική για όλους τους τύπους κυψελών καυσίμου, ιδιαίτερα όμως όταν η κυψέλη λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Η χρήση ηλεκτροδίων με την υψηλότερη δυνατή αγωγιμότητα, ο καλός σχεδιασμός της κυψέλης, η επιλογή των κατάλληλων υλικών καθώς και η ελάττωση του πάχους του ηλεκτρολύτη είναι τεχνικές με τις οποίες μπορεί να περιοριστεί η ωμική υπέρταση.

iii. **Υπέρταση Συγκέντρωσης,  $\eta_{conc}$** : Αποτέλεσμα της αλλαγής της συγκέντρωσης των αντιδρώντων πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων καθώς το καύσιμο καταναλώνεται, είναι η υπέρταση συγκέντρωσης. Καθώς το αντιδρών καταναλώνεται στο ηλεκτρόδιο λόγω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση της κύριας μάζας του ρευστού μειώνεται. Η αποτυχία να μεταφερθεί επαρκής ποσότητα αντιδρώντος στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων οφείλεται για αυτή την αλλαγή συγκέντρωσης και κατ' επέκταση για την πτώση της τάσης. Η αργή διάχυση του καυσίμου στους πόρους του ηλεκτροδίου, η διάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη προς και από την περιοχή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, η αφαίρεση του παραγόμενου νερού (ιδιαίτέρως στην περίπτωση των PEMFCs) είναι κάποιες από τις διεργασίες που μπορούν να συνεισφέρουν



στην ανάπτυξη υπέρτασης συγκέντρωσης. Οι εξισώσεις (2.17) και (2.18) περιγράφουν τον ακριβή υπολογισμό της υπέρτασης συγκέντρωσης για την άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα:

$$\eta_{conc,an} = \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \left( \frac{I_{lim,an}}{I_{lim,an} - (I + I_p)} \right) \quad (2.17)$$

$$\eta_{conc,cath} = \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \left( \frac{\bar{I}_{lim,cath}}{I_{lim,cath} - (I + I_p)} \right) \quad (2.18)$$

και άρα η συνολική υπέρταση συγκέντρωσης είναι το άθροισμά τους:

$$\eta_{conc} = \eta_{conc,an} + \eta_{conc,cath} \quad (2.19)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις, με  $I_{lim,an}$  και  $I_{lim,cath}$  συμβολίζονται οι οριακές τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Με την σειρά της, η οριακή πυκνότητα ρεύματος προσδιορίζεται θεωρητικά από την σχέση:

$$I_{lim,i} = zFD_i \frac{C_{i,οξεία}}{l_d} \quad (2.20)$$

Στην παραπάνω εξίσωση ο δείκτης  $i$  συμβολίζει το κάθε είδος (άνοδος ή κάθοδος),  $z$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκλύονται,  $D_i$  ο συντελεστής διάχυσης του κάθε είδους και  $l_d$  το πάχος της ανόδου και της καθόδου της κυψέλης καυσίμου.

iv. **Υπέρταση Λόγω Διαπερατότητας Καυσίμου (Crossover),  $\eta_{cross}$ :** Αυτού του είδους η απώλεια τάσης οφείλεται στη σπατάλη μιας ποσότητας καυσίμου που διέρχεται μέσα από τον ηλεκτρολύτη, και σε μικρότερο βαθμό, στην ύπαρξη μιας μικρής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Όπως προαναφέρθηκε, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι μόνο αγωγός ιόντων και όχι άλλων συστατικών. Παρ' όλα αυτά μια μικρή διάχυση καυσίμου και μια ακόμα μικρότερη ηλεκτρονιακή ροή πάντα είναι πιθανή. Αυτή η μικρή ποσότητα αχρησιμοποίητου καυσίμου που μεταναστεύει από την άνοδο προς την κάθοδο ονομάζεται διαπερατότητα καυσίμου (fuel crossover). Από την άποψη ενεργειακών απωλειών αυτή η αναντιστρεπτότητα δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική. Όμως, στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, το φαινόμενο αυτό έχει μια αισθητά σημαντική επίδραση στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Ένα πολύ σύνηθες φαινόμενο που έχει παρατηρηθεί ότι προκαλεί αυτού του είδους την πτώση τάσης, είναι οι διάφορες αλλαγές στην υγρασία του ηλεκτρολύτη.

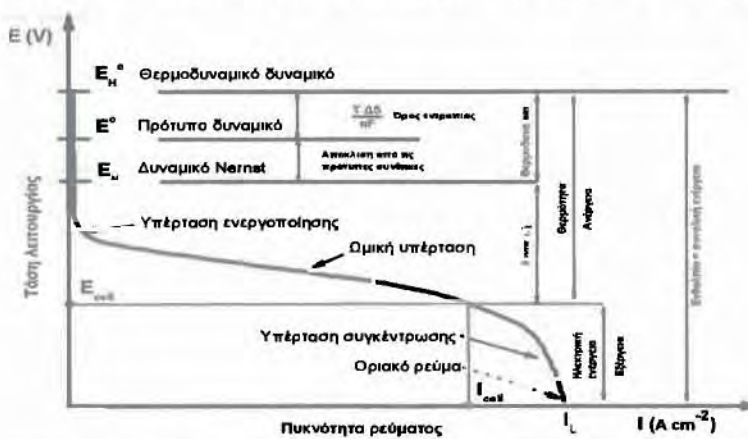
Συνοψίζοντας τα παραπάνω, η συνολική υπέρταση για μια κυψέλη καυσίμου ισούται με το άθροισμα των τεσσάρων υπερτάσεων:

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} + \eta_{cross} \quad (2.21)$$

Η απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου σχετίζεται άμεσα με το δυναμικό που μετράται στην έξοδο αυτής. Το μετρούμενο δυναμικό, ή πραγματικό δυναμικό, δίνεται από το αλγεβρικό άθροισμα του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος και της συνολικής υπέρτασης:

$$E_{cell} = E^o - \eta = E^o - (\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} + \eta_{cross}) = V_{cell} \quad (2.22)$$

Το μετρούμενο δυναμικό είναι συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος ή της καμπύλης υπέρτασης. Η απεικόνιση της εξίσωσης (2.22) φαίνεται στο Σχήμα 2-4.



Σχήμα 2-4: Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου με τις αντίστοιχες περιοχές και υπερτάσεις.

Κάποιες παρατηρήσεις που εξάγονται από την καμπύλη του Σχήματος 2-4 είναι οι εξής:

- Με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, αυξάνονται οι υπερτάσεις.
- Σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος κυριαρχούν οι απώλειες λόγω υπερτάσεων ενεργοποίησης.
- Οι ωμικές υπερτάσεις αυξάνονται γραμμικά με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος.
- Οι απώλειες λόγω μεταφοράς μάζας (υπέρταση συγκέντρωσης) κυριαρχούν στις υψηλότερες τιμές ρεύματος, όπου ο ρυθμός μεταφοράς των αντιδρώντων προς τα ηλεκτρόδια τείνει να εξισωθεί με τον ηλεκτροχημικό ρυθμό της αντίδρασης των αντιδρώντων πάνω στα ηλεκτρόδια.

#### 2.3.4. Πυκνότητα ισχύος

Η πυκνότητα ισχύος που αποδίδει μια κυψέλη καυσίμου είναι παράγωγο της πυκνότητας του ρεύματος και του δυναμικού της κυψέλης στη συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος. Ισχύει:

$$\text{Πυκνότητα Ισχύος (Power Density, [W/cm}^2\text{])} = i \cdot V \quad (2.23)$$

Η πυκνότητα ισχύος είναι μια μη-γραμμική συνάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος και συνήθως μεγιστοποιείται στα 2/3, περίπου, της οριακής πυκνότητας ρεύματος. Η ίδια η πυκνότητα ισχύος αλλά και άλλες ιδιότητες που εξάγονται από αυτή, όπως η ειδική ισχύς, η ογκομετρική πυκνότητα ισχύος, κ.α. είναι εξίσου σημαντικές καθότι μπορούν να χαρακτηρίσουν την απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου [1].



#### 2.4. Βιβλιογραφία

- [1] K. R. Cooper, Vijay Ramani, James M. Fenton, H. Russell Kunz, "Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrolyte Fuel Cells", Scribner Associates, 2005.
- [2] T.S.Zhao, K.D.Kreuer, Trung Van Ngyuen, "Advances in fuel cells", first ed., Elsevier, 2007.
- [3] F. Barbir, "PEM Fuel Cells Theory and Practice", Elsevier, 2005.
- [4] J. Zhang, "PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications", Springer, Vancouver, pages 1137, 2008.
- [5] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons, 2003.
- [6] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) By EG&G Services Parsons, Inc., Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2000.
- [7] Matthew M.Mench, "Fuel Cells Engines", John Wiley & Sons, 2008.
- [8] J. Hirschenhofer, D. Stauffer, R. Engleman, M. Klett, "Fuel Cell Handbook", Business/Technology Books, pages 1997.
- [9] N.Sammes, "Fuel Cell Technology - Reaching Towards Commercialization", Springer-Verlag London Limited, 2006
- [10] Gavin D.J.Harper, "Fuel Cell Projects For the Evil Genius", Mc Graw Hill, 2008.
- [11] W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and applications", 1-4, John Wiley press Inc., England, pages 2003.
- [12] J. Smith, H. Van Ness, M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", Mc-Graw Hill, Inc., pages 1996.
- [13] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical methods, Fundamentals and Applications, John Willey and sons: New York, 2001, pp. 29-34.
- [14] E. Cussler, "Diffusion: Mass Transport in Fluid Systems", Cambridge University Press, Cambridge, pages 1984.
- [15] Fuel Cell Handbook (Fifth Edition) By EG&G Technical Services, Inc., U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004.

# Κεφάλαιο 3

## *Πειραματική Διάταξη*

Κεφάλαιο 3 .....	48
3.1. Εισαγωγή .....	50
3.2. Περιγραφή της Πειραματικής Διάταξης και της Πειραματικής Διαδικασίας..	50
3.2.1. Αντλία Υγρού. ....	53
3.2.2. Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας ( <i>Digital Mass Flow Controllers</i> ). ....	53
3.2.3. Κορεστής. ....	54
3.2.4. Ροόμετρο Φυσαλίδας .....	55
3.2.5. Κυψέλη Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης. ....	56
3.2.6. Αέριος Χρωματογράφος ( <i>Gas Chromatograph</i> ). ....	57
3.2.7. Αναλυτές Αερίων. ....	61
3.2.8. Φασματογράφος Μάζας. ....	62
3.2.9. Σύστημα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων. ....	63
3.2.10. Σύστημα Ελέγχου της Θερμοκρασίας. ....	64
3.2.11. Φούρνος. ....	66
3.2.12. Συμπυκνωτής. ....	67
3.3. Μέθοδοι Φυσικού Χαρακτηρισμού των Υλικών. ....	67
3.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία. ....	67
3.3.2. Περίθλαση Ακτίνων Χ. ....	69
3.4. Τεχνικές Ελεγχόμενου Δυναμικού – Κυκλική Βολταμμετρία. ....	72
3.5. Βιβλιογραφία .....	73



### 3.1. Εισαγωγή

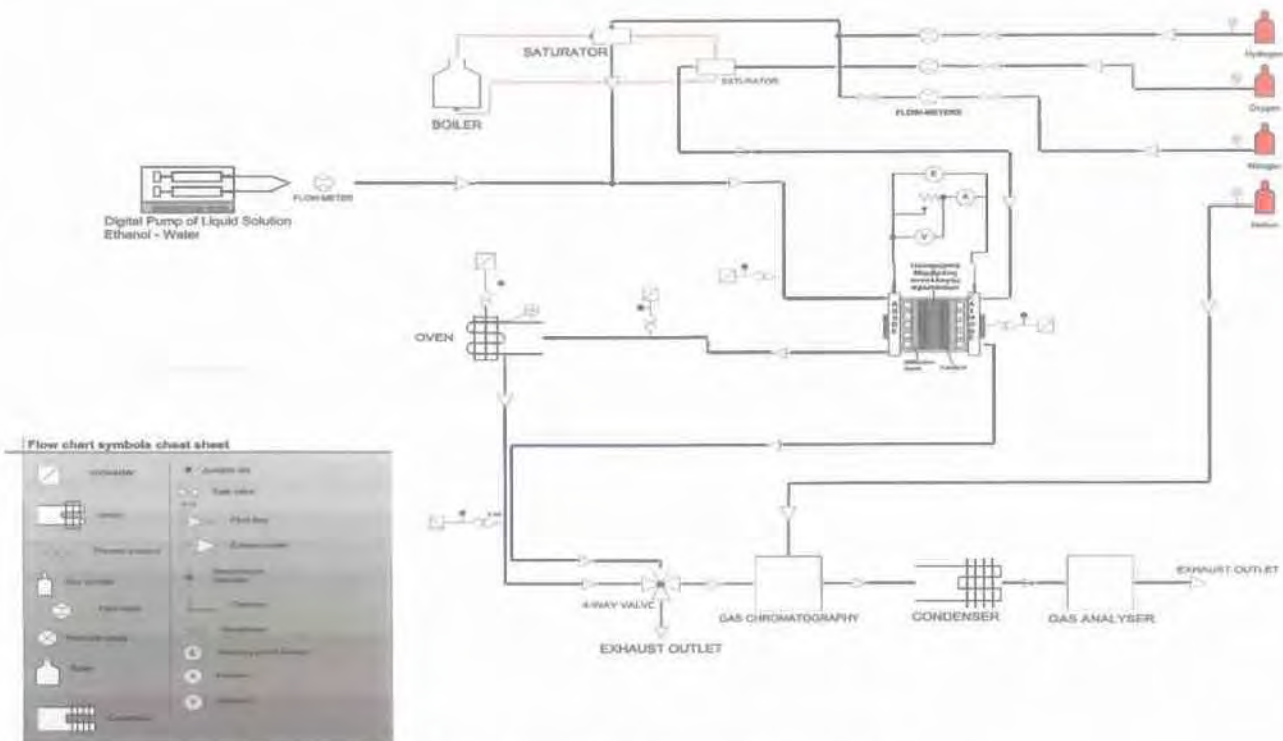
Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναλυτική περιγραφή της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση πειραματικών μετρήσεων ενώ αναλύεται ξεχωριστά το κάθε τμήμα της. Συγκεκριμένα θα γίνει διεξοδική περιγραφή του συστήματος ροής των αερίων, της ηλεκτρικής εγκατάστασης της διάταξης, του συστήματος ανάλυσης των αντιδρώντων - προϊόντων, καθώς και της κυψέλης καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Επιπλέον, περιγράφονται οι φυσικοχημικές μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών και οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις μετρήσεις.

### 3.2. Περιγραφή της Πειραματικής Διάταξης και της Πειραματικής Διαδικασίας

Στο Σχήμα 3-1 απεικονίζεται γραφικά, υπό την μορφή διαγράμματος ροής, η διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις. Μέσω του σχήματος φαίνονται ξεκάθαρα τα επιμέρους τμήματα της διάταξης:

- Σύστημα τροφοδοσίας αντιδρώντων. Στο σύστημα αυτό συμπεριλαμβάνονται οι φιάλες αερίων, τα ψηφιακά ροόμετρα, οι αντλίες υγρού καυσίμου και οι κορεστές.
- Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.
- Σύστημα ανάλυσης προϊόντων και αντιδρώντων, το οποίο με τη σειρά του συμπεριλαμβάνει τον αέριο χρωματογράφο, τον συμπυκνωτή αερίων, τον φασματογράφο μάζας και τους αναλυτές αερίων.
- Σύστημα πραγματοποίησης των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

Εκτός από τα τέσσερα αυτά βασικά τμήματα, στο σύστημα υπάρχουν και άλλες επιμέρους διατάξεις που η κάθε μια έχει την δικιά της σημαντική συνεισφορά στην διαδικασία των πειραματικών μετρήσεων.



Σχήμα 3- 1: Απεικόνιση του διαγράμματος ροής της πειραματικής διάταξης.

Η επιθυμητή παροχή του υδατικού διαλύματος τροφοδοσίας της αιθανόλης ρυθμίζεται μέσω μιας ψηφιακής αντλίας (dual-syringe pump: model KDS). Το υδατικό διάλυμα της αιθανόλης, πρώτου εισέλθει στην άνοδο, διέρχεται μέσα από σωλήνα ανοξειδωτού χάλυβα σε μορφή τυλίγματος (σπυράλ) και προθερμαίνεται στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης. Η προθέρμανση επιτυγχάνεται με τη χρήση θερμαντικών μανδυνών οι οποίοι περιτυλίγουν τον σωλήνα σε όλο το μήκος του. Η σπυράλ μορφή του σωλήνα παρέχει στην διάταξη το απαραίτητο μήκος διαδρομής, καταλαμβάνοντας παράλληλα ελάχιστο όγκο, έτσι ώστε το μίγμα να καταφέρει να αναδευτεί καλά και να πιάσει την επιθυμητή θερμοκρασία πριν εισέλθει στην κυψέλη. Με την σειρά της, η κάθοδος της κυψέλης καυσίμου τροφοδοτείται με οξυγόνο υψηλής καθαρότητας, η παροχή του οποίου ρυθμίζεται από ψηφιακό ροόμετρο μάζας.

Η κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιείται είναι τύπου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC). Η πίεση στην κυψελίδα είναι μία ατμόσφαιρα, ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας κυμαίνεται από 30<sup>ο</sup> έως 90<sup>ο</sup> C. Η θερμοκρασία της κυψελίδας ρυθμίζεται



με θερμαντικές ράβδους (heating rods), οι οποίες βρίσκονται τοποθετημένες στο εσωτερικό των διπολικών δίσκων, και ελέγχεται με τη χρήση ενός θερμοστοιχείου. Η θερμοκρασία της κυψέλης πρέπει να είναι πάντα στην ίδια θερμοκρασία με αυτή που έχει το μίγμα που εισέρχεται από το τύλιγμα της τροφοδοσίας. Συγκεκριμένα, είναι επιθυμητό η θερμοκρασία της κυψέλης να είναι ίση ή μέχρι και 5° υψηλότερη από αυτή του εισερχόμενου μίγματος, έτσι ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία υγρασίας, λόγω πιθανής πτώσης της θερμοκρασίας, στο εσωτερικό της κυψέλης.

Κατά την διαδικασία οξειδωσης της αιθανόλης στην άνοδο δημιουργούνται προϊόντα (ακεταλδεϋδη και οξικό οξύ). Με σκοπό την αλλαγή φάσης του μίγματος των προϊόντων (από υγρά σε αέρια), τα προϊόντα αυτά, κατά την έξοδό τους από την διάταξη της κυψέλης, οδηγούνται σε δοχείο συλλογής που λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία. Το δοχείο είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, έχει χωρητικότητα 1000 ml και εσωκλείεται μέσα σε φούρνο που λειτουργεί στους 200° C. Η συγκεκριμένη θερμοκρασία λειτουργίας επιλέχθηκε έπειτα από σειρά μετρήσεων, έτσι ώστε να αποφεύγεται μετατροπή της αιθανόλης σε κάποιο προϊόν, εξαιτίας της θερμοκρασίας. Αυτή η αλλαγή φάσης του υγρού μίγματος των προϊόντων σε αέρια επιβάλλεται καθώς το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από όργανα (αέριος χρωματογράφος, φασματογράφος μάζας, αναλυτές αερίων) τα οποία είναι πολύ ευαίσθητα στην παρουσία συμπυκνωμάτων. Εκτός από την άνοδο, η πειραματική διάταξη δίνει την δυνατότητα ανάλυσης και της γραμμής που εξέρχεται από την κάθοδο της κυψέλης. Τα δύο αυτά ρεύματα οδηγούνται μέσω δύο ομόκεντρων τυλιγμάτων από χαλυβδοσωλήνα σε μια τετράοδη ανοξείδωτη βαλβίδα. Τα τυλίγματα αυτά των δύο ρευμάτων, των εξόδων της ανόδου και καθόδου, θερμαίνονται με τη βοήθεια θερμαντικού μανδύα σε θερμοκρασία 150° C, ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία συμπυκνωμάτων μέσα στις σωληνώσεις. Στην συνέχεια, μέσω της βαλβίδας γίνεται χειροκίνητη επιλογή της επιθυμητής για ανάλυση διαδρομής. Έτσι μπορεί να επιλεγεί κάθε φορά ποια γραμμή οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης και ποια γραμμή παρακάμπτει το σύστημα (by pass). Επίσης η βαλβίδα θερμαίνεται περίπου στους 140° C. Η θερμοκρασία λειτουργίας της βαλβίδας επιλέχθηκε με βάση τους περιορισμούς που έθετε ο κατασκευαστής, δηλαδή μικρότερη των 150° C.

Τέλος, μετά την διαδικασία της ανάλυσης, η επιλεγμένη κάθε φορά διαδρομή περνά στο ροόμετρο φουσαλίδας, όπου προσδιορίζεται η ογκομετρική παροχή και από εκεί κατευθύνεται στον απαγωγό και κατά συνέπεια στο περιβάλλον.



Αναφέρεται και πάλι ότι όλες οι γραμμές που απαρτίζουν την πειραματική διάταξη είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα και η εξωτερική τους διάμετρος είναι 1/8 της ίντσας. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι περίπου 135° C με 140° C και επιτυγχάνεται με τη χρήση θερμαντικών ταινιών. Όσον αφορά το ηλεκτρικό κύκλωμα, αποτελείται από ένα ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL-5000, μέσω του οποίου πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Παρακάτω ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή της κάθε επιμέρους συσκευής της διάταξης.

### 3.2.1. Αντλία Υγρού.

Το υδατικό διάλυμα της αιθανόλης τροφοδοτείται στην άνοδο της κυψέλης μέσω της ψηφιακής αντλίας *dual-syringe pump, model KDS*, η οποία λειτουργεί με σύστημα δύο συριγγών (Σχήμα 3-2). Το εύρος της παροχής που μπορεί να ρυθμιστεί από την αντλία είναι από 0.01 ml/min έως 50 ml/min.



Σχήμα 3-2: Ψηφιακή αντλία (dual-syringe pump, model KDS).

### 3.2.2. Ψηφιακά Ροόμετρα Μάζας (Digital Mass Flow Controllers).

Στην περίπτωση που η κυψέλη καυσίμου τροφοδοτείται με αέρια, φιάλες που εμπεριέχουν υψηλής καθαρότητας αέρια τροφοδοτούν κάθε φορά την κυψέλη με το επιθυμητό αέριο. Ο έλεγχος της παροχής των αερίων επιτελείται από τέσσερα ψηφιακά ροόμετρα μάζας της εταιρίας Brooks, μοντέλου 5850S Smart Mass Flow Controllers, και τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 3-3.



Σχήμα 3-3: Ψηφιακά ροόμετρα μάζας. Οι ετικέτες επάνω τους αναγράφουν το αέριο που φέρει η γραμμή και ελέγχεται από το συγκεκριμένο ροόμετρο.

Η χρήση ψηφιακών ροόμετρων αντί των κοινών αναλογικών εξασφαλίζει αφενός μεγαλύτερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων και αφετέρου ευκολία στον χειρισμό τους. Η δυνατότητα που παρέχουν για άμεση σύνδεση με ηλεκτρονικό υπολογιστή βοηθάει στην αυτοματοποίηση της λειτουργίας τους καθώς και αποθήκευση των αποτελεσμάτων τους. Ένα ψηφιακό ροόμετρο, αποτελείται από δύο κύρια μέρη :

- Τον μετρητή ροής μάζας, όπου διαχωρίζει τη ροή του αερίου μεταξύ ενός θερμικού αισθητήρα και ενός παρακαμπτήριου αγωγού, στον οποίο ρέει η κύρια μάζα του αερίου. Το σήμα του αισθητήρα ενισχύεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα που βρίσκεται στο πάνω μέρος του ροόμετρου.
- Τον αναλογικό ρυθμιστή, ο οποίος αποτελείται από μια ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα και το ηλεκτρονικό σύστημα ρύθμισης της. Ο ρυθμιστής μετατοπίζει τη βαλβίδα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή ροή.

### 3.2.3. Κορεστής.

Ο κορεστής είναι μια διάταξη που χρησιμοποιείται για τον κορεσμό των αερίων. Για συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ένα αέριο μπορεί να συγκρατήσει μια μέγιστη ποσότητα ατμών ενός υγρού, η οποία είναι συνάρτηση της τάσης ατμών του υγρού. Στην κατάσταση αυτή το αέριο θεωρείται κορεσμένο. Τα αέρια περνούν μέσα από τον κορεστή και κορένονται, δηλαδή συμπαρασύρουν υγρασία μαζί τους πριν εισέλθουν στην κυψέλη. Η υγρασία αυτή είναι απαραίτητη για την σωστή λειτουργία της μεμβράνης.

Έτσι ο κορεστής, κατά ένα τρόπο, μπορεί να συμπεριληφθεί στο σύστημα τροφοδοσίας. Ο λόγος της χρήσης του κορεστή ήταν να

επιτυγχάνεται ο κορεσμός του  $O_2$ , ή του  $N_2$ , πριν εισέλθει στην κυψέλη για να αποφεύγεται η ξήρανση της μεμβράνης του MEA, το οποίο λειτουργούσε σε θερμοκρασίες από  $60^\circ C$  έως  $90^\circ C$ .



**Σχήμα 3-4:** Τα δύο γυάλινα δοχεία που φαίνονται στην φωτογραφία αποτελούν τους δύο κορεστές που διαθέτει η πειραματική διάταξη. Ένας για την περίπτωση που η ροή του αερίου οδηγείται προς την άνοδο και ένας για την κάθοδο.



Ο κορεστής αποτελείται από τέσσερα τμήματα:

- Την είσοδο του αέριου ρεύματος.
- Το πορώδες φίλτρο.
- Το δοχείο που περιέχει απιονισμένο νερό.
- Την έξοδο του αέριου ρεύματος.

#### 3.2.4. Ροόμετρο Φυσαλίδας.

Το ροόμετρο φυσαλίδας είναι ένα χειροκίνητο όργανο και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ογκομετρικής παροχής σε  $\text{cm}^3/\text{min}$  του αντιδρώντος μίγματος, και γενικά οποιασδήποτε αέριας ροής, και τοποθετείται τελευταίο στη σειρά των σωληνώσεων ροής των αερίων, ακριβώς πριν οδηγηθούν στον απαγωγό και εξέλθουν στην ατμόσφαιρα. Η διάταξη αυτή είναι ουσιαστικά ένα γυάλινο κυλινδρικό δοχείο με μία διαβάθμιση στην διάμετρο του, το πάνω άκρο του οποίου είναι ανοιχτό, ενώ στο κάτω μέρος του βρίσκεται μία ελαστική «φούσκα» μέσα στην οποία τοποθετείται σαπουνόνερο για την δημιουργία φυσαλίδων. Καθώς το αέριο μίγμα εισέρχεται στο ροόμετρο, ο πειραματιστής πιέζοντας την «φούσκα» αναγκάζει το αέριο να συμπαρασύρει μαζί του, σε όλη την διαδρομή προς την έξοδο, μια φυσαλίδα σαπουνόνεου. Στη συνέχεια και καθώς η φυσαλίδα διατρέχει το δοχείο, στα τοιχώματα του οποίου υπάρχει διαγράμμιση που αντιστοιχεί σε κατειλημμένο όγκο  $9 \text{ cm}^3$  (ή  $9\text{ml}$ ), ο πειραματιστής δύναται να χρονομετρήσει την διαδρομή της φυσαλίδας για την κάλυψη του συγκεκριμένου όγκου. Κατά συνέπεια μπορεί με μια απλή μέθοδο να προσδιορίσει την ογκομετρική παροχή του αερίου :

- η φυσαλίδα καλύπτει τα  $9\text{ml}$  σε χρόνο ίσο με  $x$  [sec].

Άρα εύκολα βρίσκεται ότι η ογκομετρική παροχή είναι :

$$\dot{Q} = \frac{9}{x} \left[ \frac{\text{ml}}{\text{sec}} \right] = \frac{9 \times 60}{x} \left[ \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right] = \frac{540}{x} \left[ \frac{\text{ml}}{\text{min}} \right] \quad (3.1)$$

Το ροόμετρο φυσαλίδας χρησιμοποιείται απλά για επιβεβαίωση-επαλήθευση της ορθής λειτουργίας των ψηφιακών ροόμετρων.





**Σχήμα 3-5:** Το ροόμετρο φυσαλίδας στο οποίο γίνεται ο εμπειρικός υπολογισμός της ογκομετρικής παροχής.

### 3.2.5. Κυψέλη Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης.

Η σύνθεσή της αποτελείται (α) από τους διπολικούς δίσκους, πάνω στους οποίους βρίσκονται τα κανάλια ροής τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου και (β) τη διάταξη ηλεκτροδίου/μεμβράνης/ηλεκτροδίου (MEA) (Σχήμα 3-7). Το MEA αποτελείται από την πολυμερική μεμβράνη τύπου Nafion®, σε ρόλο ηλεκτρολύτη, η οποία παρεμβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ο καταλύτης της ανόδου είναι της μορφής  $Pt_xM_y/C$  (όπου M το δεύτερο μέταλλο), ενώ η κάθοδος είναι Pt/C. Η ενεργός επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψέλης είναι  $2.2 \times 2.2 \text{ cm}^2$ . Η διάταξη ηλεκτρόδιο/μεμβράνη/ηλεκτρόδιο (MEA) παρεμβάλλεται μεταξύ δύο διπολικών δίσκων που είναι κατασκευασμένοι από ανοξείδωτο χάλυβα, στο εσωτερικό των οποίων υπάρχουν τα κανάλια ροής, με διάταξη σε μορφή πλέγματος, μέσα από τα οποία διοχετεύονται τα αντιδρώντα στα ηλεκτρόδια. Για τη διασφάλιση της στεγανότητας της κυψέλης και την αποφυγή διαρροών, η MEA περιβάλλεται από ειδικές φλάντζες πολυεστέρα. Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης κυμαίνεται από  $30^\circ \text{C}$  έως  $90^\circ \text{C}$  και ρυθμίζεται με τη βοήθεια θερμαντικών ράβδων, που είναι τοποθετημένοι στο κέντρο της εξωτερικής επιφάνειας των διπολικών δίσκων.



Σχήμα 3-6: Κυψέλη καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC).



Σχήμα 3-7: Οι διπολικοί δίσκοι, τα κανάλια ροής και η διάταξη ηλεκτροδίου/μεμβράνης/ηλεκτροδίου (MEA).

### 3.2.6. Αέριος Χρωματογράφος (Gas Chromatograph).

Ένα από τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης που επιτελείται τόσο στην άνοδο όσο και την κάθοδο της κυψέλης, είναι ο αέριος χρωματογράφος, και ο οποίος στηρίζει την λειτουργία του στην βασική αρχή της χρωματογραφίας. Η αρχή αυτή στηρίζεται σε μια φυσικοχημική μέθοδο διαχωρισμού ουσιών, σύμφωνα με την οποία οι ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δυο φάσεων. Η μια από τις φάσεις αυτές είναι ακίνητη (πληρωτικό υλικό στήλης) και έχει αυξημένες προσροφητικές ικανότητες ενώ η άλλη είναι κινητή και πάντα αέρια (φέρων αέριο και προς ανάλυση δείγμα). Η τεχνική της χρωματογραφίας στηρίζεται στη σχετική κίνηση των παραπάνω φάσεων και ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος στηρίζεται κυρίως στις

διαφορετικές προσροφητικές ικανότητες τους πάνω στη στερεή και ακίνητη φάση. Η ανάλυση του χρωματογράφου γίνεται χάριν της λειτουργίας ανιχνευτών και τα αποτελέσματα που δίνει σχετίζονται τόσο με ποιοτικές αναλύσεις ουσιών που έχουν παραπλήσιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, αλλά και με ποσοτικούς προσδιορισμούς ουσιών. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται διακρίνονται σε ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ανιχνευτές ιονίζουσας φλόγας (FID).

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας, TCD, μετρά την ποσότητα των διαφόρων συστατικών που περιέχονται στον φορέα του κατά την έξοδο τους από την χρωματογραφική στήλη. Αποτελείται από ένα κομμάτι μετάλλου με κυλινδρική κοιλότητα μέσα στην οποία υπάρχει ένα νήμα που θερμαίνεται ηλεκτρικά. Όταν το ρεύμα στο θερμαινόμενο νήμα είναι σταθερό, ο ρυθμός παραγωγής της θερμότητας είναι σταθερός. Όταν κάποια ποσότητα αερίου περνάει μέσα από την κυλινδρική κοιλότητα τότε, λόγω της θερμικής αγωγιμότητας του στρώματος αερίου μεταξύ του νήματος και των τοιχωμάτων, υπάρχει μεταφορά θερμότητας προς τα μεταλλικά τοιχώματα του ανιχνευτή. Η λειτουργία του ανιχνευτή βασίζεται στην αρχή ότι το θερμό νήμα χάνει θερμότητα με ρυθμό που εξαρτάται από τη σύσταση του αερίου που το περιβάλλει, δηλαδή από το αέριο που είναι προς ανάλυση. Η θερμοκρασία του νήματος καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ της ηλεκτρικής ισχύος που καταναλώνεται στο νήμα και της θερμικής ισχύος που χάνεται λόγω αγωγής. Όταν το φέρον αέριο (το He στην συγκεκριμένη περίπτωση) περνά από τον ανιχνευτή, η θερμική απώλεια είναι σταθερή, με αποτέλεσμα και η θερμοκρασία του νήματος να είναι σταθερή. Όταν η σύσταση του αερίου μίγματος μεταβληθεί, αυτόματα εμφανίζεται μεταφορά θερμότητας από το νήμα προς τα τοιχώματα, άρα μεταβολή της θερμοκρασίας του νήματος με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται και η ωμική του αντίσταση, καθώς το σύστημα προσπαθεί να έρθει και πάλι σε ισορροπία. Αυτή η μεταβολή μπορεί να μετρηθεί εύκολα με ένα κύκλωμα γέφυρας Wheatstone. Η γέφυρα Wheatstone είναι μια διάταξη η οποία υπολογίζει την τιμή μιας αντίστασης με πολύ μεγάλη ακρίβεια. Η «μετάφραση» του σήματος που διαβάζει η γέφυρα Wheatstone είναι αυτό που εμφανίζεται στην οθόνη του υπολογιστή, με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού, και μέσω του οποίου μπορούν να εξαχθούν τα διάφορα συμπεράσματα.

Όσον αφορά τον ποιοτικό διαχωρισμό των συστατικών του κάθε μίγματος, αυτός γίνεται με τη χρήση χρωματογραφικών στηλών. Η επιλογή, μίας ή και περισσότερων, χρωματογραφικών στηλών εξαρτάται από το είδος των συστατικών των μιγμάτων που πρόκειται να αναλυθούν (πχ. διάφορα είδη υδρογονανθράκων, αλκοολών κτλ.).



Πρόκειται για σωληνοειδείς αγωγούς που περιέχουν υγρό, αέριο ή πορώδες στερεό πολυμερές πληρωτικό υλικό. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν τους διαφορετικούς τύπους μορίων. Η αρχή λειτουργίας τους είναι η εξής :

- Το φέρον αέριο, που συνήθως είναι κάποιο αδρανές αέριο, όπως το Ar, το He ή το N<sub>2</sub> ωθεί το αέριο μίγμα να περάσει μέσα από τις στήλες με πίεση. Ο λόγος που το φέρον αέριο είναι κάποιο αδρανές αέριο είναι για να αποφεύγεται οποιαδήποτε πιθανή αντίδραση με το προς ανάλυση αέριο μίγμα.
- Εκεί το αέριο μίγμα συναντά το πληρωτικό υλικό, το οποίο επιτρέπει στα μικρότερα μόρια να φτάσουν γρηγορότερα στον αναλυτή απ' ό,τι τα μεγαλύτερα, γιατί συναντούν μικρότερη αντίσταση.
- Έτσι, με βάση το χρόνο που τα μόρια του κάθε συστατικού φθάνουν στον αναλυτή (χρόνος παραμονής) επιτυγχάνεται ποιοτικός διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος.

Ο τύπος της στήλης που χρησιμοποιείται κάθε φορά εξαρτάται από το μέσο μοριακό μέγεθος των ειδών που πρόκειται να αναλυθούν. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η χρήση δύο ή περισσότερων στηλών σε σειρά. Οι χρωματογραφικές στήλες χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, σε αυτές με πληρωτικό υλικό και τις τριχοειδείς. Οι πακεταρισμένες στήλες είναι σωλήνες μεγάλης διαμέτρου (3.2 – 6.3 mm), κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα ή γυαλί και περιέχουν ένα υλικό μόνιμα σε στερεά κατάσταση. Το μήκος μιας τέτοιας στήλης κυμαίνεται από 1 έως και 5 μέτρα. Οι τριχοειδείς στήλες είναι σωλήνες μικρής διαμέτρου (3.2 – 6.3 mm), που συνήθως το πληρωτικό υλικό τους βρίσκεται μόνιμα στην υγρή φάση. Το μήκος των στηλών αυτών είναι από 15 έως 100 μέτρα. Οι τριχοειδείς στήλες είναι πιο δύσχρηστες, έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία στο οξυγόνο και μικρή ακρίβεια, άλλα είναι πιο αποτελεσματικές ως προς την ανάλυση μεγαλύτερου εύρους χημικών στοιχείων σε σύγκριση με τις κοινές στήλες.



**Σχήμα 3-8:** α) ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις και β) η χρωματογραφική στήλη Porapak Q στο εσωτερικό του.

Για τις ανάγκες των πειραματικών μετρήσεων της παρούσας διπλωματικής διατριβής χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο ανιχνευτές, TCD και FID του αέριου χρωματογράφου Shimadzu (GC – 14B) TCD/ FID, ενώ η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Porapak Q, κατάλληλη για ανάλυση αλκοολών και υδρογονανθράκων.

Το φέρον αέριο εισέρχεται στον χρωματογράφο μέσω δικτύου σωληνώσεων από ανοξείδωτο χάλυβα, διαμέτρου 1/8 της ίντσας. Αρχικά εισέρχεται στη στήλη, έπειτα στον ανιχνευτή και στη συνέχεια απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα. Υπάρχει η απαίτηση το φέρον αέριο να ρέει ακατάληπτα μέσα από τις σωληνώσεις του χρωματογράφου και ειδικά του ανιχνευτή TCD, καθότι το νήμα της γέφυρας Wheatstone είναι φτιαγμένο από χρυσό και η οποιαδήποτε επαφή του με τον αέρα (οξυγόνο) μπορεί να προκαλέσει οξείδωση του νήματος με άμεση συνέπεια η διάταξη να πάψει πια να είναι λειτουργική. Στη συνέχεια, ακολουθεί η εισαγωγή του προς ανάλυση αέριου μίγματος, αφότου όμως οι θερμοκρασίες της στήλης, του ανιχνευτή και του εγχυτήρα έχουν φτάσει στις επιθυμητές τιμές, έτσι ώστε όλα τα συστατικά του μίγματος μετά την είσοδό τους στο χρωματογράφο να βρίσκονται στην αέρια φάση. Οι θερμοκρασίες αυτές για την πραγματοποίηση των μετρήσεων στην παρούσα διατριβή ήταν 125-140° C για τη στήλη, 140° C για τον εγχυτήρα και 200° C για τον ανιχνευτή. Η εισαγωγή της δειγματικής ποσότητας του αέριου μίγματος που θα οδηγηθεί στον αναλυτή γίνεται κατόπιν χειροκίνητης εντολής με το πάτημα ενός κουμπιού. Καθώς οι διάφορες ουσίες του δείγματος του αέριου μίγματος περάσουν και από τον αναλυτή τότε εμφανίζονται on-line στην οθόνη του υπολογιστή τα

επιθυμητά αποτελέσματα στη μορφή κορυφών. σχήματος  $\Lambda$ , για το κάθε συστατικό ξεχωριστά. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό βάρος τους και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει με αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής, σχήματος  $\Lambda$ , για το κάθε συστατικό. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με χρήση πρότυπων μιγμάτων γνωστής σύστασης πριν από την έναρξη των πειραμάτων.

### 3.2.7. Αναλυτές Αερίων.

Οι αναλυτές αερίων είναι ειδικές συσκευές οι οποίες αναγνωρίζουν και μετρούν το ποσοστό ενός συγκεκριμένου στοιχείου σε ένα μίγμα αερίων άγνωστης σύστασης. Η βαθμονόμησή τους πραγματοποιείται με πρότυπο μίγμα αερίων γνωστής σύστασης. Με τους αναλυτές είναι δυνατή η μέτρηση του αερίου με μεγάλη ακρίβεια σε κάθε χρονική στιγμή. Οι αναλυτές αερίων που χρησιμοποιήθηκαν υποστηρικτικά για την διεξαγωγή μέρους των πειραματικών αποτελεσμάτων είναι οι ακόλουθοι :

1. Hartman & Braun, Advance Optima – Type Caldos 17, για ανάλυση  $H_2$ .
2. Hartman & Braun, Advance Optima – Type Uras 14, για ανάλυση  $CO$ ,  $CO_2$  &  $CH_4$ .
3. Hartman & Braun, Advance Optima – Type Magnos 16, για ανάλυση  $O_2$ .

#### Ανάλυση $H_2$

Ο αναλυτής θερμικής αγωγιμότητας Caldos 17 χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και τη μέτρηση του ποσοστού του υδρογόνου ( $H_2$ ). Η λειτουργία του βασίζεται στη διαφορετική θερμική αγωγιμότητα των αερίων. Αποτελείται από δυο θερμαινόμενες κυψέλες, την κυψέλη δείγματος και την κυψέλη αναφοράς, στις οποίες θερμαίνονται τα ρεύματα δυο αερίων και ανιχνεύεται η θερμοκρασιακή τους διαφορά. Τα θερμαντικά στοιχεία είναι συνδεδεμένα σε γέφυρα Wheatstone με τα αισθητήρια αντίστασης (PTC). Η συγκέντρωση ενός δείγματος υπολογίζεται με ακρίβεια σε ένα δυαδικό μίγμα αερίου.

#### Ανάλυση $CO_2$ , $CO$ , $CH_4$

Ο αναλυτής Uras 14 χρησιμοποιεί τη μέθοδο NDIR (non – dispersive infrared absorption). Εξαιτίας της διπολικής τους ροπής τα μόρια των αερίων αλληλεπιδρούν με την υπέρυθη ακτινοβολία σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Εάν η απορροφούμενη ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος τα αέρια χρωματίζονται. Για τα περισσότερα αέρια το ποσό της απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή



υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου ακόμα και παρουσία άλλων αερίων. Όμως τα μονατομικά αέρια, όπως το ήλιο, καθώς και τα αέρια των οποίων τα άτομα περιέχουν ένα τύπο ατόμων, όπως το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο είναι σχεδόν πάντα διαφανή στην υπέρυθρη περιοχή. Επομένως ο αναλυτής δεν έχει τη δυνατότητα ανάλυσης μονατομικών αερίων.



Σχήμα 3-9: Αναλυτές αερίων.

#### Ανάλυση O<sub>2</sub>

Ο αναλυτή Magnos 16 χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του οξυγόνου. Στο εσωτερικό του αναλυτή υπάρχει ένας θάλαμος μέσα από τον οποίο ρέει το αέριο. Μια κοιλότητα, σχήματος αλτήρα και φτιαγμένη από χαλαζία, αναρτάται σε περιστροφικές ζώνες μέσα στο θάλαμο. Τα δύο μισά των κυλινδρικών αλτήρων εισέρχονται σε μη ομογενές μαγνητικό πεδίο ενός μόνιμου μαγνήτη. Τα μόρια του οξυγόνου τραβιούνται μέσα στο μαγνητικό πεδίο και η μερική πτώση πίεσης που προκαλούν, δημιουργεί μια άσκηση δύναμης στον αλτήρα. Άμεση συνέπεια είναι η εμφάνιση ροπής στον αλτήρα που τείνει να τον περιστρέψει από την αρχική του θέση. Το μέτρο αυτής της ροπής είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του O<sub>2</sub> και μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρικό σήμα. Το ηλεκτρικό αυτό σήμα μεταφράζεται στην οθόνη του αναλυτή σε ένδειξη συγκέντρωσης του αερίου.

#### 3.2.8. Φασματογράφος Μάζας.

Μια ακόμη τεχνική, ιδιαίτερα ευαίσθητη, για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων είναι η φασματομετρία μάζας. Βασίζεται στο διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων, κυρίως των κατιόντων με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης. Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με διάφορες τεχνικές, με συνηθέστερες τις ακόλουθες: α) ηλεκτρονιακή πρόσκρουση με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε ηλεκτρικό πεδίο, β) φωτοϊονισμός, με τη βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και γ) χημικός ιονισμός, μέσω κρούσεως με άλλα ιόντα. Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας διευκολύνεται από τη λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης (μητρικό ιόν), που προϋποθέτει τη βιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις ανάλυσης χημικών ενώσεων με

ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, η διάσπαση του αρχικού μητρικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας, δίνει πληροφορίες για τη δομή των χημικών ενώσεων.

Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα: α) την περιοχή ιονισμού β) το φίλτρο μαζών και γ) τον ανιχνευτή ιόντων. Η περιοχή ιονισμού είναι ο χώρος στον οποίο ένα μέρος του δείγματος (στις περισσότερες τεχνικές ιονισμού απαιτείται να βρίσκεται στην αέρια φάση) ιονίζεται και τα παραγόμενα ιόντα οδηγούνται στο φίλτρο μαζών. Ο σκοπός του φίλτρου μαζών είναι ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με την μοριακή τους μάζα και την επιλογή των ιόντων με μάζα σε συγκεκριμένη περιοχή (με εύρος συνήθως  $1 \text{ amu} \sim 1,26 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ) τα οποία συνεχίζουν την πορεία τους στον ανιχνευτή ιόντων. Ο ανιχνευτής συλλαμβάνει τα προσπίπτοντα ιόντα, ενισχύει το λαμβανόμενο ασθενές σήμα και το οδηγεί στην κεντρική συσκευή ελέγχου και μέτρησης.

### 3.2.9. Σύστημα Ηλεκτροχημικών Μετρήσεων.

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



**Σχήμα 3-10:** Ο ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL 5000 και ο υπολογιστής εργασίας στον οποίον παρουσιάζονται τα αποτελεσμά του.

### 3.2.10. Σύστημα Ελέγχου της Θερμοκρασίας.

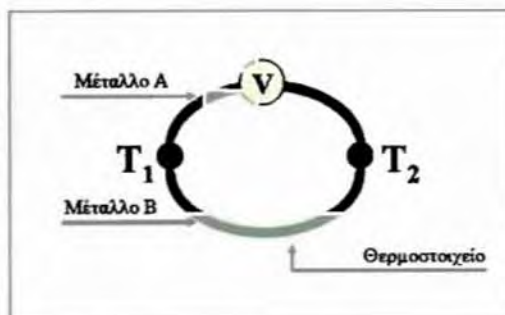
Το υδατικό διάλυμα της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης διέρχονται μέσω των ανοξειδωτων σωληνώσεων διαμέτρου 1/8 της ίντσας που απαρτίζουν την πειραματική διάταξη έως ότου οδηγηθούν στο σύστημα ανάλυσης. Όπως προαναφέρθηκε το σύστημα ανάλυσης θέτει τον περιορισμό να τροφοδοτείται με αέρια μίγματα. Αυτό σημαίνει ότι τα αέρια μίγματα πρέπει να διατηρούνται αεριοποιημένα μέσα στις σωληνώσεις. Ετίσης είναι καλό τα αντιδρώντα να προθερμαίνονται στην θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης προτού εισέλθουν σε αυτή. Αυτές ακριβώς οι θερμοκρασιακές απαιτήσεις των σωληνώσεων καλύπτονται με την χρήση θερμαντικών ταινιών. Η μέση θερμοκρασία λειτουργίας των σωληνώσεων είναι 140° C, ώστε να αποφεύγεται πιθανή συμπύκνωση των προς ανάλυση συστατικών. Όσον αφορά τις θερμαντικές ταινίες η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται με κατάλληλο τροφοδοτικό, ενώ το ρόλο μέτρησης της επιβαλλόμενης θερμοκρασίας αναλαμβάνει ένα θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο είναι συνδεδεμένο με θερμορυθμιστή (JUMO Dtron 04.1). Το θερμοστοιχείο μετρά συνεχώς τη θερμοκρασία του θερμαντικού μανδύα, και ρυθμίζει αντίστοιχα τη λειτουργία του θερμορυθμιστή. Όταν το θερμοστοιχείο αντιληφθεί ότι η θερμοκρασία έχει γίνει υψηλότερη από την επιθυμητή (έστω και 1° C), τότε το ηλεκτρικό κύκλωμα ανοίγει, δεν υπάρχει παροχή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ η θερμοκρασία ακολουθεί πτωτική πορεία. Στη συνέχεια, και ενώ η θερμοκρασία μειώνεται, το θερμοστοιχείο κάποια στιγμή θα μετρήσει ότι η θερμοκρασία έχει γίνει μικρότερη από την επιθυμητή και τότε κύκλωμα κλείνει, υπάρχει παροχή ηλεκτρικού ρεύματος και η θερμοκρασία αυξάνεται ξανά. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται συνεχώς διατηρώντας τη θερμοκρασία του εκάστοτε συστήματος σχεδόν σταθερή.

Παρόμοια συστήματα ελέγχου της θερμοκρασίας, τύπου θερμοστοιχείο – θερμορυθμιστές (JUMO και variacs) χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας λειτουργίας και σε άλλα σημεία της πειραματικής διάταξης. Συγκεκριμένα υπάρχουν 5 σημεία συνολικά στη διάταξη που η θερμοκρασία τους ελέγχεται με αυτόν τον τρόπο: 1°/ πριν την είσοδο στην κυψέλη καυσίμου, 2°/ στην ίδια την κυψέλη καυσίμου, 3°/ μετά την έξοδο από την κυψέλη, 4°/ στο φούρνο και 5°/ στην διαδρομή προς το σύστημα ανάλυσης.



Καλό θα ήταν σε αυτό το σημείο να γίνει αναφορά στον ακριβή τρόπο λειτουργίας ενός θερμοστοιχείου.

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



**Σχήμα 3-11:** Απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός θερμοστοιχείου.

άγνωστης θερμοκρασίας. Η λειτουργία του θερμοστοιχείου βασίζεται στο φαινόμενο Seebeck (Seebeck effect), κατά το οποίο η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δύο σημείων σύνδεσης δύο διαφορετικών μετάλλων ή ημιαγωγών οδηγεί στην ανάπτυξη ηλεκτρικού δυναμικού. Το θερμοστοιχείο ουσιαστικά είναι ένας μετατροπέας διαφοράς θερμοκρασίας σε διάφορα δυναμικού. Τυπικά μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των αγωγών θερμοζευγών, είναι το ρόδιο, κράματα νικελίου και χρωμίου, αλουμινίου και νικελίου και κράματα νικελίου χαλκού. Τα ανόμοια μέταλλα που συνδυάζονται με αυτά περιλαμβάνουν το λευκόχρυσο, το χαλκό και το σίδηρο. Η προστατευτική επικάλυψη που τίθεται στο μετρητή μπορεί να κατασκευαστεί από διάφορα υλικά για να παρέχει αντοχή σε διαβρωτικά μέσα.



**Σχήμα 3-12:** Ρυθμιστές θερμοκρασίας.

### 3.2.11. Φούρνος.

Ο φούρνος δουλεύει στους 200° C, έτσι ώστε το ανοξειδωτο δοχείο που περιέχεται σε αυτόν να βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία και να επιτυγχάνεται η αεριοποίηση των συστατικών που εισέρχονται σε αυτό. Η θερμοκρασία αυτή επιλέχθηκε έπειτα από σειρά μετρήσεων κατά τις οποίες τροφοδοτούνταν υδατικά διαλύματα αιθανόλης απευθείας στο ανοξειδωτο δοχείο το οποίο βρισκόταν σε θερμοκρασία 200° C και στη συνέχεια η έξοδος του οδηγούνταν στο σύστημα ανάλυσης. Μέχρι τη συγκεκριμένη θερμοκρασία (200° C) δεν παρατηρήθηκε μετατροπή της αιθανόλης σε κάποιο συστατικό. Όμως από του 250° C και πάνω υπήρχαν ίχνη ακεταλδεύδης, το οποίο σήμαινε ότι ένα ποσοστό της αιθανόλης μετατρέποταν λόγω της θερμοκρασίας λειτουργίας του δοχείου. Με αυτό τον τρόπο βρέθηκε η μέγιστη δυνατή θερμοκρασία λειτουργίας του φούρνου, και άρα και του δοχείου, ώστε να αποφεύγεται η μετατροπή της αιθανόλης. Πιο αναλυτικά, η θερμοκρασία λειτουργίας του φούρνου επιλέχθηκε με βάση τα εξής κριτήρια :

- Απαιτήση για υψηλή θερμοκρασία ώστε να επιτυγχάνεται η αεριοποίηση των προϊόντων της αντίδρασης, τα οποία οδηγούνταν για ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο.
- Επιπλέον, η θερμοκρασία έπρεπε να είναι πάνω από 120° C, έτσι ώστε να αποφεύγεται η συμπύκνωση ποσοτήτων οξικού οξέως, τα οποία αναμένονταν να προκύψουν κατά την αντίδραση της αιθανόλης.
- Αποφυγή της περαιτέρω μετατροπής της αιθανόλης λόγω της θερμοκρασίας λειτουργίας του δοχείου.

Στο Σχήμα 3-13 φαίνεται εκτός από τον φούρνο και η διάταξη ενός θερμοστοιχείου που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας μέσα στο ανοξειδωτο δοχείο.



**Σχήμα 3-13:** Ο φούρνος όπου εξατμίζονται τα προϊόντα που εξέρχονται από την κυψέλη.



### 3.2.12. Συμπυκνωτής.

Ο συμπυκνωτής είναι ένα πλαστικό δοχείο με όγκο 200 ml και βρίσκεται ανάμεσα στην έξοδο του αέριου χρωματογράφου και την είσοδο των αναλυτών αερίων. Ο ρόλος του είναι να συγκρατεί τους υδρατμούς, τους ατμούς της αιθανόλης και τα προϊόντα της αντίδρασης που δύναται να συμπυκνωθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ώστε να αποφθεχθεί η είσοδος τους στους αναλυτές αερίων οι οποίοι λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε περίπτωση εισόδου οποιουδήποτε υγρού στους αναλυτές, υπάρχει πιθανότητα καταστροφής των συσκευών ανάλυσης αλλά και πιθανότητα λάθους στη μέτρηση. Η θερμοκρασία λειτουργίας του συμπυκνωτή στις μετρήσεις μας ήταν ίση με  $-2^{\circ}\text{C}$ , κάτι που επιτυγχανόταν με την τοποθέτηση του συμπυκνωτή μέσα σε έναν καταψύκτη που ρυθμίστηκε να λειτουργεί στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.

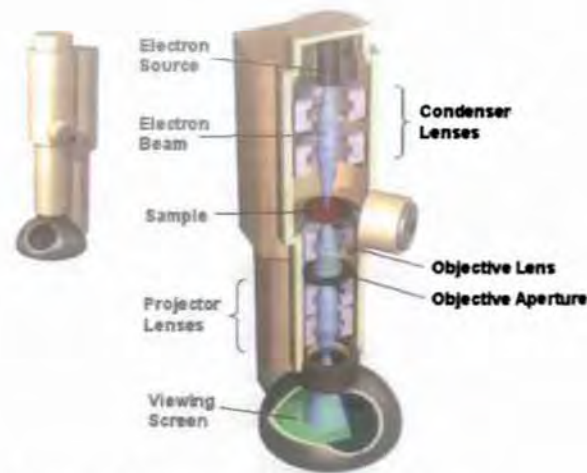
## 3.3. Μέθοδοι Φυσικού Χαρακτηρισμού των Υλικών

### 3.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία.

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

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





Σχήμα 3-14: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης.

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ανιχνεύονται και μεταμορφώνονται σε εικόνα. Πιο αναλυτικά, όταν σε κάποιο υλικό προσπέσει δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, τότε από το υλικό αυτό εκπέμπονται ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η εκπομπή αυτή μπορεί να γίνει, είτε από την κάτω επιφάνεια του δείγματος, διαπερνώντας το υλικό, είτε από την πάνω, οπότε τα ηλεκτρόνια δεν το διασχίζουν. Στην πρώτη περίπτωση γίνεται χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (Transmission Electron Microscope, TEM), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-14, ενώ στη δεύτερη γίνεται χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM), (Σχήμα 3-15).

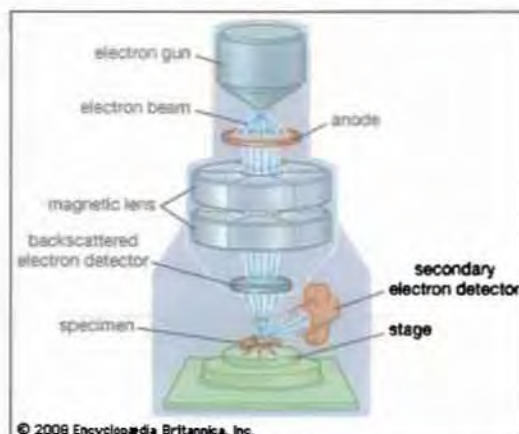
Η τελική μεγέθυνση, διαμέσου του συστήματος μεγέθυνσης, μπορεί να φτάσει και το 1,5 εκατομμύριο φορές (Zoom:  $1,5 \times 10^6$ ). Η εστιακή απόσταση των φακών ρυθμίζεται κάθε φορά, τοποθετώντας ή αφαιρώντας τα διαφράγματα. Η περίθλαση του ηλεκτρονίου είναι δυνατή λόγω της κυματικής του συμπεριφοράς και ακολουθεί το νόμο του Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

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

Στη δεύτερη περίπτωση, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μορφολογίας των υλικών με αρκετά υψηλή ανάλυση ( $\sim 6\text{nm}$ ). Η αρχή λειτουργίας της στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας

(10–20 KeV). Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Αναλυτικότερα, όταν σε ένα υλικό προσπέσει δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας, ένα μέρος τους, αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υλικού και υφίστανται ανελαστική σκέδαση.



Σχήμα 3-15: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

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

Η διακριτική ικανότητα της ανάλυσης SEM είναι μικρότερη από της TEM, αλλά το βάθος πεδίου είναι πολύ μεγαλύτερο. Έτσι, η SEM τεχνική είναι κατάλληλη για μικρές μεγεθύνσεις.

### 3.3.2. Περίθλαση Ακτίνων Χ.

Οι ακτίνες-Χ έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος και για το λόγο αυτό μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης τους στο χώρο (κρυσταλλογραφικό σύστημα),



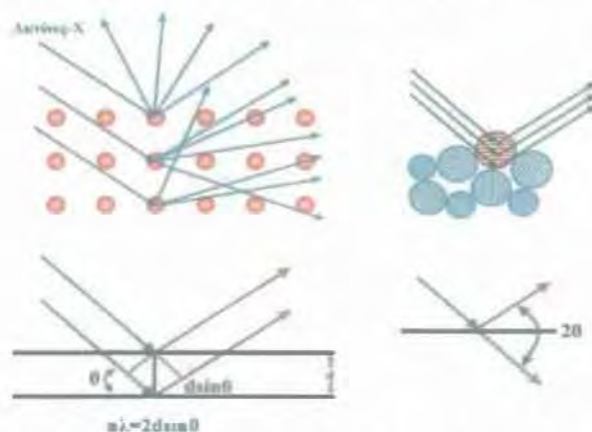
τις ενδοατομικές τους αποστάσεις και τη χημική σύσταση της στερεής φάσης. Η φασματοσκοπία XRD χρησιμοποιείται επίσης για την παρακολούθηση της κινητικής κρυσταλλικών μετατροπών και τον υπολογισμό του μεγέθους στερεών κρυστάλλων.

Ως περίθλαση ακτίνων-X ορίζεται η ανελαστική σκέδαση φωτονίων (ακτίνες-X) από τα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται από τη διάταξη στην οποία υλοποιείται και τις ρυθμίσεις του μετρητικού συστήματος. Αναλυτικότερα, είναι γνωστό ότι ο κρύσταλλος, ο οποίος ενεργεί ως φυσικό φράγμα, είναι μια τρισδιάστατη πλεγματική διάταξη ομοίων ατόμων και αποτελείται από άπειρες ομάδες παραλλήλων και ισαπέχοντων δικτυωτών επιπέδων. Το Σχήμα 3-16 εξηγεί τον τρόπο με τον οποίο η περίθλαση ακτίνων-X από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω της εξίσωσης Bragg, (εξίσωση 3.2) [2]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, n = 1, 2, \dots \quad (3.3)$$

όπου,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων-X (nm),  $d$  η απόσταση μεταξύ δύο ατομικών επιπέδων στο στερεό (nm),  $\theta$  η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση ( $^\circ$ ), και  $n$  η τάξη ανάκλασης (ακέραιος αριθμός).

Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου, σκεδάζεται κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, σχηματίζοντας γωνία  $\theta$  με το επίπεδο και της ανακλώμενης δέσμης, η οποία σχηματίζει την ίδια γωνία  $\theta$ . Εφόσον σε έναν κρύσταλλο υπάρχουν άπειρα παράλληλα ισαπέχοντα επίπεδα, η ύπαρξη της εξερχόμενης δέσμης από την πλεγματική διάταξη προϋποθέτει την ενισχυτική συμβολή όλων των ανακλώμενων δεσμών.



**Σχήμα 3-16:** Σκεδαζόμενες ακτίνες-X από κρυσταλλικό πλέγμα στερεού, σύμφωνα με την αρχή του Bragg.



Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των ουσιών σε μορφή σκόνης, λεπτών και υπέρλεπτων υμενίων είναι το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ. Τα κύρια στοιχεία ενός τυπικού περιθλασίμετρου είναι το γωνιόμετρο, η λυχνία ακτίνων-Χ, το κάτοπτρο, ο χώρος ανάρτησης των δειγμάτων, τα διαφράγματα και ο ανιχνευτής. Το δείγμα τοποθετείται στο χώρο ανάρτησης των δειγμάτων, ώστε ο άξονας του περιθλασίμετρου να εφάπτεται συνεχώς στην επιφάνειά του. Το φάσμα XRD ενός στερεού σε μορφή σκόνης λαμβάνεται με τη χρήση μιας σταθερής πηγής ακτίνων-Χ (συνήθως CuKα) και ενός κινητού ανιχνευτή ο οποίος σαρώνει την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε σχέση με τη γωνία  $2\theta$  μεταξύ εισερχόμενων και περιθλώμενων ακτίνων. Στην περίπτωση δείγματος σκόνης, η λήψη φάσματος XRD είναι δυνατή γιατί έστω και ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων σκόνης θα προσανατολιστεί με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε τα ατομικά επίπεδα του στερεού να βρίσκονται στην κατάλληλη γωνία  $\theta$ , σε σχέση με την εισερχόμενη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να δώσουν φάσμα προσθετικής αλληλεπίδρασης.

Σε ότι αφορά το χαρακτηρισμό καταλυτών, τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-Χ χρησιμοποιούνται συνήθως για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων που αποτελούν ένα καταλύτη. Παρόλα αυτά, η περίθλαση ακτίνων-Χ παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Φάσματα με σαφή διαχωρισμό κορυφών λαμβάνονται μόνο στην περίπτωση όπου το δείγμα παρουσιάζει ικανοποιητική κρυσταλλικότητα. Φυσικά το γεγονός αυτό μπορεί να θεωρηθεί και πλεονέκτημα, αφού το εύρος ή το σχήμα των κορυφών XRD μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις διαστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων που δίνουν το φάσμα, όπως επίσης για το μέγεθος των κρυσταλλιτών της στερεής φάσης.

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται η ανάλυση της δομής (προσδιορισμός του μεγέθους των σωματιδίων) και της σύνθεσης των καταλυτικών δειγμάτων με τη βοήθεια της τεχνικής XRD. Πιο συγκεκριμένα με τη χρήση της εξίσωσης του Scherrer (3.4) συσχετίζεται το μέγεθος των κρυστάλλων του καταλύτη και του εύρους των κορυφών στο φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ [2]:

$$\langle L \rangle = K \lambda \beta \cos \theta \quad (3.4)$$

όπου  $\langle L \rangle$  είναι το μέγεθος του σωματιδίου,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ (nm),  $\beta$  το εύρος της παρατηρούμενης κορυφής ( $2\theta$ ),  $\theta$  η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων-Χ και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση και  $K$  σταθερά ( $\sim K=1$ ).

### 3.4. Τεχνικές Ελεγχόμενου Δυναμικού – Κυκλική Βολταμμετρία

Η κυκλική βολταμμετρία ή βολταμμετρία είναι η τεχνική η οποία επιλέγεται σχεδόν πάντα όταν μελετάται ένα ηλεκτροχημικό σύστημα για πρώτη φορά. Στη συνέχεια χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές για τον προσδιορισμό με μεγάλη ακρίβεια των τιμών των κινητικών παραμέτρων, όπως ο αριθμός των ανταλασσομένων ηλεκτρονίων και ο συντελεστής διάχυσης σε υγρή ή στερεή κατάσταση [10].

Η τεχνική της κυκλικής βολταμμετρίας λειτουργεί ως ακολούθως. Στο ακίνητο ηλεκτρόδιο εργασίας που βρίσκεται σε κελί χωρίς οποιαδήποτε ανάδευση του ηλεκτρολύτη επιβάλλεται μια γραμμικά μεταβαλλόμενη τάση με το χρόνο. Αρχικά η μέτρηση ξεκινάει από μια αρχική τιμή  $E_i$ , που συνήθως είναι η τάση ισορροπίας, μέχρι κάποια τελική τάση  $E_f$  με μια ταχύτητα  $v$ . Στη συνέχεια αντιστρέφεται η φορά της σάρωσης και συνήθως με την ίδια ταχύτητα επαναφέρεται η τιμή του επιβαλλόμενου δυναμικού στην αρχική τιμή  $E_i$ . Οι ταχύτητες σάρωσης της τάσης κυμαίνονται από λίγα mV/s μέχρι αρκετές εκατοντάδες V/s. Όμως πολύ μεγάλες ταχύτητες συνήθως αποφεύγονται διότι δημιουργούν αρκετά προβλήματα (π.χ. η επίδραση της φόρτισης της διπλοστοιβάδας και της πτώσης τάσης γίνεται μεγαλύτερη). Κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού καταγράφεται η ένταση του ρεύματος σαν συνάρτηση του επιβαλλόμενου δυναμικού, επομένως και του χρόνου. Είναι προφανές ότι κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, το ηλεκτρόδιο εργασίας λειτουργεί άλλοτε σαν ανοδικό και άλλοτε σαν καθοδικό ηλεκτρόδιο, οπότε και το μετρούμενο ρεύμα αλλάζει αντίστοιχα πρόσημο.



### 3.5. Βιβλιογραφία

- [1] "Amel Instruments, Electrochemical Computerized System. Technical and Programming Manual of SYSTEM 5000", Milano.
- [2] B. Fultz and J. Howe, "TEM and Diffractometry of Materials", Springer, New York, pages 771, 2008.
- [3] N. Yao and Z. Wang, "Handbook of microscopy for nanotechnology", Springer, United State of America, pages 745, 2005.
- [4] P. Hawkes and J. Spence, "Science of Microscopy", Volume 1, Springer, pages 1332, 2007.
- [5] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt and G.V. Tendeloo, "Electron microscopy principles and fundamentals", Wiley, pages 530, 1997.
- [6] W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and applications", John Wiley press Inc., Volumes 1-4, 2003.
- [7] A. Bard, L. Faulkner, "Electrochemical methods, Fundamentals and Applications", John Willey and sons, second ed. New York.
- [8] J. Bockris and A. Reddy, "Modern Electrochemistry", second ed., Volume 1, Kluwer Academic Publishers, New York, pages 767, 1998.
- [9] J. Bockris, A. K. Reddy and M. Aldeco, "Fundamentals of Electroics", second ed., Volume 2a, Kluwer Academic Publishers, New York, pages 763, 1998.
- [10] <http://iondetech.com/documents/thermopiles.html>
- [11] [http://www.hk-phv.org/atomic\\_world/tem/tem02\\_e.html](http://www.hk-phv.org/atomic_world/tem/tem02_e.html)
- [12] <http://barrett-group.mcgill.ca/teaching/nanotechnology/nano02.htm>



## Κεφάλαιο 4

*Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης:  
Μελέτη της ενεργότητας ανόδων διμεταλλικού καταλύτη λευκόχρυσου-κασσίτερου (PtSn/C)*

Κεφάλαιο 4.....	74
4.1. Περίληψη.....	76
4.2. Εισαγωγή.....	76
4.3. Πειραματικό Μέρος.....	78
4.3.1. Προετοιμασία των Καταλυτών.....	78
4.3.2. Χαρακτηρισμός των Καταλυτών.....	78
4.4. Αποτελέσματα και Σχολιασμός.....	79
4.4.1. Φυσικο-χημικός Χαρακτηρισμός.....	79
4.4.2. Θερμοδυναμικοί Υπολογισμοί.....	81
4.4.3. Ηλεκτροξείδωση της Αιθανόλης.....	83
4.4.4. Ηλεκτροξείδωση της Ακεταλδεϋδης.....	86
4.4.5. Ηλεκτροξείδωση του Οξικού Οξέως.....	88
4.4.6. Μελέτη του ρόλου του Sn στην Ενεργότητα των Καταλυτών.....	89
4.5. Συμπεράσματα.....	92
4.6. Βιβλιογραφία.....	94

#### 4.1. Περίληψη

Στο Κεφάλαιο 4 εξετάζεται η ενεργότητα μιας σειράς διμεταλλικών καταλυτών λευκόχρυσου (Pt) - κασσίτερου (Sn) ως προς την οξειδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος, σε ένα εύρος θερμοκρασιών (30° C – 90° C) με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε μια σειρά διμεταλλικών καταλυτών  $Pt_xSn_y/C$  με ατομική αναλογία (x,y = 2:1, 3:2, 1:1) με τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν είχαν μικρό μέγεθος σωματιδίων (~ 3 nm) και επιτεύχθηκε πολύ καλή διασπορά των σωματιδίων πάνω στο φορέα. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε με χρήση τεχνικών XRD και TEM. Στην περίπτωση της ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης, βρέθηκε πως η προσθήκη του Sn βελτιώνει την οξειδωτική ικανότητα του Pt. Παρόλα αυτά η βελτίωση της οξειδωτικής ικανότητας εξαρτάται από τη θερμοκρασία αλλά και το ποσοστό του Sn. Οι διμεταλλικοί καταλύτες που περιέχουν μικρό ποσοστό Sn παρουσιάζουν υψηλότερη ενεργότητα στην υψηλή θερμοκρασία (80°C) σε σύγκριση με τους καταλύτες που περιέχουν υψηλότερο ποσοστό Sn. Οι τελευταίοι βρέθηκε όμως ότι υπερτερούν σε απόδοση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Όσον αφορά στην ηλεκτροοξειδωση της ακεταλδεΐδης, βρέθηκε ότι σε όλο το εύρος των εξεταζόμενων θερμοκρασιών ο καταλύτης  $Pt_1Sn_1/C$  παρουσιάζει την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα. Τέλος, κατά την ηλεκτροοξειδωση του οξικού οξέος καταγράφηκαν πολύ μικρές τιμές ρεύματος. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι ο Sn δεν συνεισφέρει ουσιαστικά στη διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα και δεν μπορεί να βοηθήσει στην περαιτέρω οξειδωση του οξικού οξέος σε προϊόντα με ένα άτομο άνθρακα (C1 species).

#### 4.2. Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DEPEMFCs) έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει η αιθανόλη [1, 2]. Την τελευταία δεκαετία έχουν παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία τόσο πειραματικές εργασίες [3-10] όσο και θεωρητικές [11-15] σχετικά με την απευθείας τροφοδοσία της αιθανόλης σε κυψέλες καυσίμου αυτού του τύπου. Το κυριότερο θέμα με το οποίο πραγματεύονται οι εργασίες είναι η εύρεση ενός καταλύτη ο οποίος μπορεί να οξειδώνει την αιθανόλη και ταυτόχρονα να μην δηλητηριάζεται από τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης. Είναι γνωστό ότι ο Pt



αποτελεί το πιο ενεργό υλικό ως προς την προσρόφηση και την ενεργοποίηση της αιθανόλης. Όταν όμως χρησιμοποιείται μόνος του ως ανοδικός καταλύτης δηλητηριάζεται από τα ενδιάμεσα προϊόντα της οξειδωσης. Για το λόγο αυτό, η έρευνα έχει στραφεί στην ενίσχυση του Pt με δεύτερο ή και τρίτο μέταλλο, όπως ο κασσίτερος Sn [7, 16-28], το ρουθίνιο Ru [4, 29, 30], το αντιμόνιο Sb [31], το ρόδιο Rh [32], ο μόλυβδος Pb [33], η δημήτρια Ce [34], το τιτάνιο Ti [35, 36], το νικέλιο Ni [37-39], ο φώσφορος P [40], το μολυβδαίνιο Mo [41], και το βολφράμιο W [9, 10, 42]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι καταλύτες *PtSn/C* παρουσιάζουν την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα ως προς την αιθανόλη. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που έχει καταγραφεί στις DEPEMFCs όταν χρησιμοποιούνται οι καταλύτες κυμαίνεται μεταξύ 70-100 mW cm<sup>-2</sup> [10, 43]. Παρόλα αυτά, η τιμή της μέγιστης πυκνότητας ισχύος εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους όπως: i) η μέθοδος παρασκευής των καταλυτών και των διατάξεων ηλεκτροδίων-ηλεκτρολύτη (MEA), ii) το φορτίο του Pt στους καταλύτες, iii) η συγκέντρωση τροφοδοσίας της αιθανόλης, iv) η μερική πίεση του οξυγόνου στην κάθοδο, v) το υλικό του συλλέκτη ρεύματος κτλ.

Τα κύρια προϊόντα της οξειδωσης της αιθανόλης σε μια DEPEMFC είναι η ακεταλδεϋδη, το οξικό οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα, το προϊόν της πλήρους οξειδωσης που συναντάται σε πολύ μικρές ποσότητες [6, 7, 43, 44]. Η μη επίτευξη της πλήρους οξειδωσης της αιθανόλης υποδηλώνει ότι ο συντελεστής αξιοποίησης του καυσίμου (utilization factor) είναι μικρός και συνεπάγεται μείωση της απόδοσης των διατάξεων. Η ενδεδειγμένη λύση για την αντιμετώπιση του προβλήματος είναι η ανάπτυξη νέων ηλεκτροκαταλυτών με υψηλή καταλυτική ενεργότητα ως προς την οξείδωση της αιθανόλης παρουσιάζοντας ταυτόχρονα υψηλή εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή του CO<sub>2</sub>.

Παρόλο που οι καταλύτες *PtSn/C* είναι η βέλτιστη επιλογή για την οξείδωση της αιθανόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες, η διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο μόριο της αιθανόλης δεν ευνοείται πάνω σε αυτούς. Συνεπώς τα κύρια προϊόντα της οξειδωσης είναι το οξικό οξύ και η ακεταλδεϋδη [12, 19-23, 26, 27, 45]. Προκειμένου να ερευνηθεί η επίδραση του Sn στην αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας του Pt και να σχεδιαστούν νέοι αποδοτικότεροι καταλύτες, πρέπει να μελετηθεί η ενεργότητά τους τόσο ως προς την οξείδωση της αιθανόλης όσο και προς την ακεταλδεϋδη και το οξικό οξύ. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκε μια σειρά διμεταλλικών καταλυτών *Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>/C* με τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα (pulse microwave assisted polyol synthesis method). Οι φυσικοχημικοί χαρακτηρισμοί των παρασκευασθέντων καταλυτών έγιναν με χρήση των τεχνικών της περίθλασης ακτίνων X (XRD) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Η ενεργότητα των καταλυτών ως προς

την οξείδωση της αιθανόλης ( $C_2H_5OH$ ), της ακεταλδεϋδης ( $CH_3CHO$ ), και του οξικού οξέος ( $CH_3COOH$ ) αξιολογήθηκε μέσα από μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας (cyclic voltammetry) σε όξινο περιβάλλον. Τέλος, γνωρίζοντας ότι η ενεργότητα ενός καταλύτη ως προς οποιαδήποτε αντίδραση επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος  $30^\circ C$  έως  $80^\circ C$ , που αποτελεί και το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας μιας DEPEMFC.

### 4.3. Πειραματικό Μέρος

#### 4.3.1. Προετοιμασία των Καταλυτών.

Η παρασκευή των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα. Για τις ανάγκες των πειραματικών μετρήσεων παρασκευάστηκαν καταλύτες με μόνο συστατικό το λευκόχρυσο σε φορέα άνθρακα (Pt/C) αλλά και διμεταλλικοί καταλύτες λευκόχρυσου-κασσίτερου σε φορέα άνθρακα (Pt/Sn/C). Τα σύμβολα x,y υποδηλώνουν την ατομική αναλογία ανάμεσα στα συστατικά (Pt και Sn) των διμεταλλικών καταλυτών. Το φορτίο του Pt σε όλους τους καταλύτες ήταν 40 wt %. Πιο αναλυτικά, η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των καταλυτών ήταν η ακόλουθη [46, 47]. Κατάλληλα ποσά από τις πρόδρομες ουσίες  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  και  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  αναμίχθηκαν με αιθυλική γλυκόλη σε ένα γυάλινο δοχείο σε λουτρό υπερήχων και στη συνέχεια άνθρακας XC-72 R (της εταιρείας Cabot) προστέθηκε στο μίγμα. Η τιμή του pH του διαλύματος που δημιουργήθηκε ρυθμίστηκε ίση με 10 με τη σταδιακή προσθήκη διαλύματος  $1.0 \text{ mol L}^{-1} NaOH/EG$ . Με αυτόν τον τρόπο σχηματίστηκε μια καλά διεσπαρμένη πάστα η οποία ανακατεύτηκε με υπερήχους για 30 λεπτά. Έπειτα, η πάστα θερμάνθηκε με παλμικά μικροκύματα, τα οποία στέλλονταν με ρυθμό 5sec, ενώ η διακοπή ανάμεσά τους ήταν επίσης 5sec. Στη συνέχεια το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε ίσο με 5. Τέλος, το τελικό στερεό δείγμα φιλτραρίστηκε, ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό και υπέστη ξήρανση στους  $80^\circ C$  σε φούρνο κενού για 10 ώρες.

#### 4.3.2. Χαρακτηρισμός των Καταλυτών.

Τα φάσματα περίθλασης ακτινών X ελήφθησαν με χρήση περιθλασίμετρου D/Max IIIA (Rigaku Co., Japan) εξοπλισμένου με λάμπα Cu και φίλτρο Ni (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία  $K_\alpha$  του Cu,  $\lambda=1.54056 \text{ nm}$ ). Η λάμπα λειτουργούσε στα 40 KV και 40 mA. Οι μικρογραφίες των δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (Transmission Electron Microscopy - TEM) ελήφθησαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου JEOL JEM-2010 (HR). Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν με



τον ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL 5000. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (*saturated calomel electrode - SCE*), ενώ ως βοηθητικό, ηλεκτρόδιο Pt. Ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα διαμέτρου 0.5cm χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα του καταλύτη. Το λεπτό στρώμα του καταλύτη, το οποίο αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας, παρασκευάστηκε ως εξής. Μίγμα αποτελούμενο από 5.0 mg καταλύτη, 1.8 mL αιθανόλης και 0.2 mL διαλύματος Nafion (5 wt.% της εταιρείας DuPont), αναδεύτηκε με υπερήχους για 15 min προκειμένου να σχηματιστεί μια καλά διεσπαρμένη πάστα. Η καταλυτική πάστα στη συνέχεια τοποθετήθηκε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και υπέστη ξήρανση, σχηματίζοντας το λεπτό φιλμ του καταλύτη.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν αρχικά σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος ( $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) και τα αποτελέσματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως αποτελέσματα αναφοράς (*blank experiment*). Στη συνέχεια για τον προσδιορισμό της ενεργότητας του εκάστοτε καταλύτη ως προς την αντίδραση οξειδωσης της αιθανόλης, στο υδατικό διάλυμα θεικού οξέος ( $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) προστέθηκε αιθανόλη  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ . Ομοίως, για τον προσδιορισμό της ενεργότητας των καταλυτών ως προς την οξειδωση της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα θεικού οξέος που περιείχαν  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  ακεταλδεΐδης και  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  οξικού οξέος αντίστοιχα. Πριν από την επιτέλεση κάθε πειράματος, το διάλυμα που χρησιμοποιούταν ως ηλεκτρολύτης κάθε φορά καθαριζόταν με άζωτο υψηλής καθαρότητας για περίπου 30 λεπτά ώστε να απομακρυνθούν πιθανές ποσότητες οξυγόνου που είχαν διαλυθεί σε αυτό.

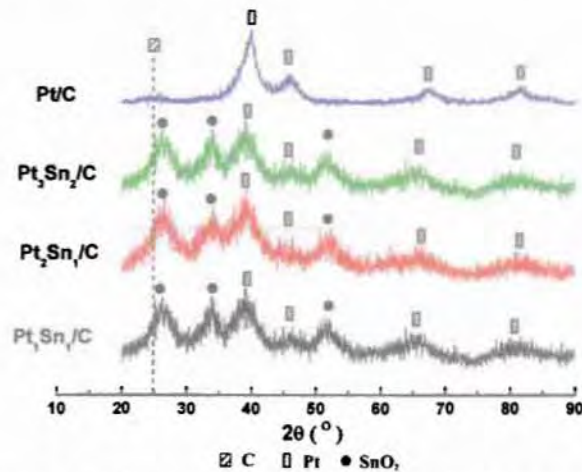
#### 4.4. Αποτελέσματα και Σχολιασμός

##### 4.4.1. Φυσικο-χημικός Χαρακτηρισμός.

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών λευκοχρύσου και των διμεταλλικών καταλυτών λευκοχρύσου - κασσίτερου απεικονίζονται στο Σχήμα 4-1. Η κορυφή περίθλασης που παρατηρείται σε όλα τα XRD φάσματα των καταλυτών στις  $20-25^\circ$ , αποδίδεται στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002) της εξαγωνικής δομής του Vulcan XC-72 άνθρακα. Οι κορυφές περίθλασης που φαίνονται στις  $39^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $68^\circ$  και  $81^\circ$  αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (111), (200), (220) και (311) του λευκόχρυσου, τα οποία είναι χαρακτηριστικά της FCC δομής του. Δεν παρατηρείται καμία άλλη κορυφή περίθλασης στα δείγματα των καταλυτών, υποδηλώνοντας το γεγονός πως όλοι οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες των μετρήσεων έχουν την δομή κρυστάλλου (FCC). Οι μέσες τιμές του μεγέθους των σωματιδίων όλων



των καταλυτών υπολογίστηκαν από τη σχέση του Scherrer (εξίσωση 3.4) βάσει του κρυσταλλογραφικού επιπέδου (220) [48] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-1. Επιπλέον, από τη σύγκριση των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X, είναι ευδιάκριτο ότι η προσθήκη του κασσίτερου στο λευκόχρυσο μεταθέτει το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (200) σε χαμηλότερη θέση. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με άλλα πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [27].

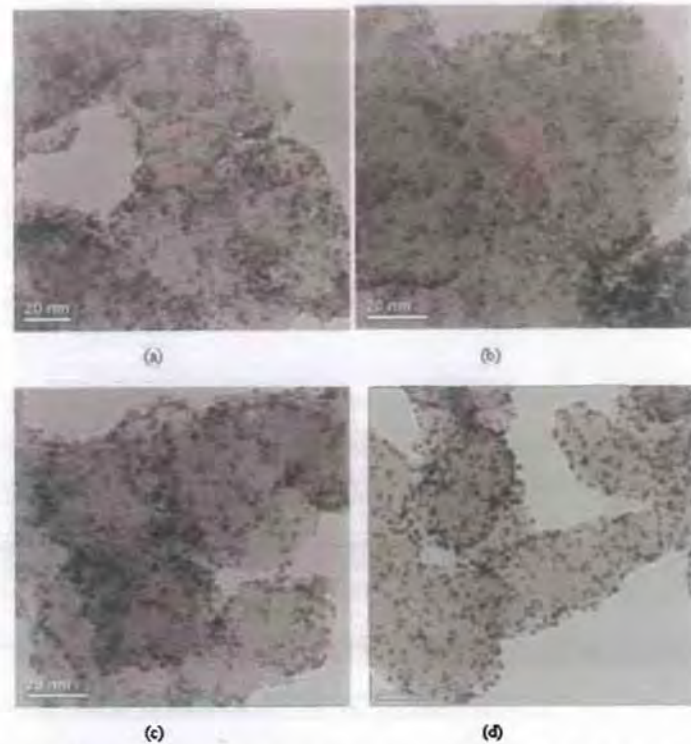


Σχήμα 4-1: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών που παρασκευάστηκαν.

Καταλύτης	Μέση τιμή μεγέθους σωματιδίων (nm)
$Pt/C$	3.1
$Pt_1Sn_1/C$	3.1
$Pt_2Sn_1/C$	3.1
$Pt_3Sn_2/C$	3.3

Πίνακας 4-1: Μέση τιμή μεγέθους σωματιδίων των καταλυτών.

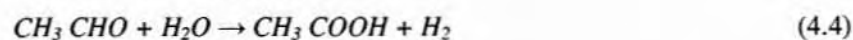
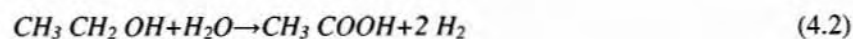
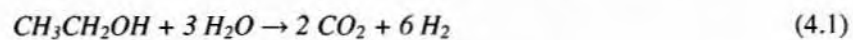
Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-2. Από τις τέσσερις αναλύσεις TEM μπορεί να διακρίνει κανείς ότι τα σωματίδια των μετάλλων είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα πάνω στον φορέα άνθρακα.



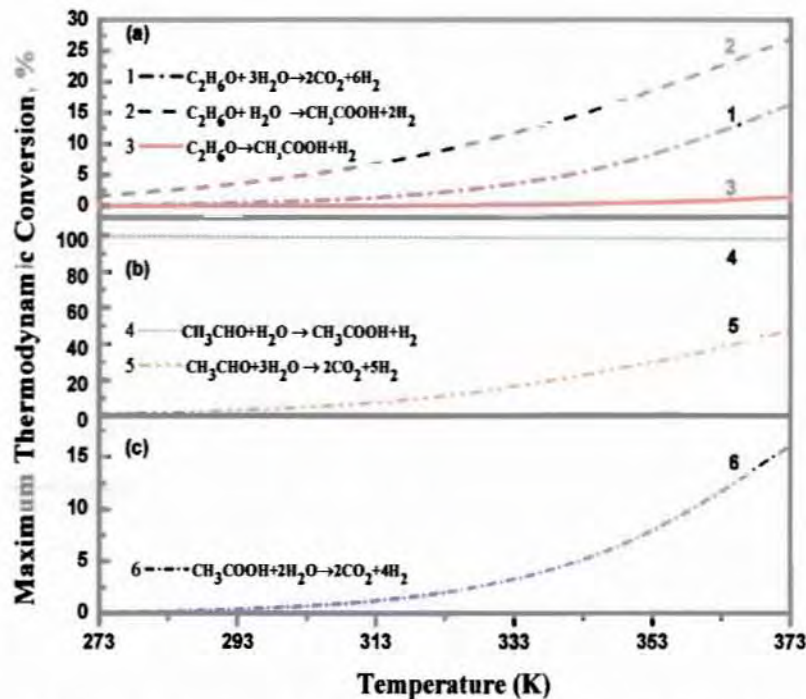
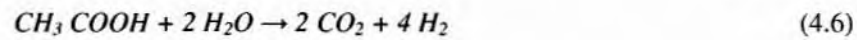
**Σχήμα 4-2:** Αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης των καταλυτών (TEM images). (a) Pt1Sn1/C, (b) Pt2Sn1/C, (c) Pt3Sn2/C, and (d) Pt/C.

#### 4.4.2. Θερμοδυναμικοί Υπολογισμοί.

Είναι γνωστό ότι η απόδοση μιας DEPEMFC εξαρτάται από το πόσο αποδοτική είναι η οξείδωση της αιθανόλης στον ανοδικό καταλύτη, αλλά και ποια είναι τα προϊόντα που παράγονται από την αντίδραση. Με βάση τη βιβλιογραφία τα προϊόντα της οξείδωσης σε καταλύτες με βάση το λευκόχρυσο είναι η ακεταλδεΐδη, το οξικό οξύ και το CO<sub>2</sub> [6, 43-45]. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, είναι σημαντικό να προσδιοριστεί η θερμοδυναμική μετατροπή της αιθανόλης προς τα τρία προϊόντα, αλλά και η θερμοδυναμική μετατροπή της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των DEPEMFC (30° C - 100° C). Οι πιθανές έξι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC παρουσιάζονται παρακάτω, ενώ η θερμοδυναμική μετατροπή κάθε αντίδρασης απεικονίζεται στο Σχήμα 4-3.







Σχήμα 4-3: Υπολογισμός της θερμοδυναμικής μετατροπής (a) της αιθανόλης, (b) της ακεταλδεΐδης και (c) του οξικού οξέος στο θερμοκρασιακό εύρος 273-373K.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-3 (a) η θερμοδυναμική μετατροπή της αιθανόλης προς  $\text{CO}_2$  και νερό (πλήρης οξείδωση), είναι 13% στους 373 K. Αντίστοιχα η θερμοδυναμική μετατροπή της αιθανόλης σε οξικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) είναι περίπου 25% στους 373K, ενώ στην ίδια θερμοκρασία η θερμοδυναμική μετατροπή της αιθανόλης σε ακεταλδεΐδη ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) είναι μικρότερη του 4%. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός του οξικού οξέος ευνοείται έναντι της ακεταλδεΐδης.

Στο Σχήμα 4-3 (b) και 4-3 (c) παρουσιάζεται η θερμοδυναμική μετατροπή της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.4, 4.5 και 4.6). Με βάση τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς συμπεραίνεται ότι η μετατροπή της ακεταλδεΐδης προς οξικό οξύ ευνοείται θερμοδυναμικά σε σύγκριση με αυτή προς  $\text{CO}_2$ . Τέλος, η θερμοδυναμική μετατροπή του οξικού οξέος προς  $\text{CO}_2$  υπολογίστηκε ίση με 16% στους 373 K.

Με βάση όμως τα πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχουν αρκετοί κινητικοί περιορισμοί που πρέπει να ξεπεραστούν, ώστε να προσεγγιστούν οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές προβλέψεις. Για το λόγο αυτό στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού

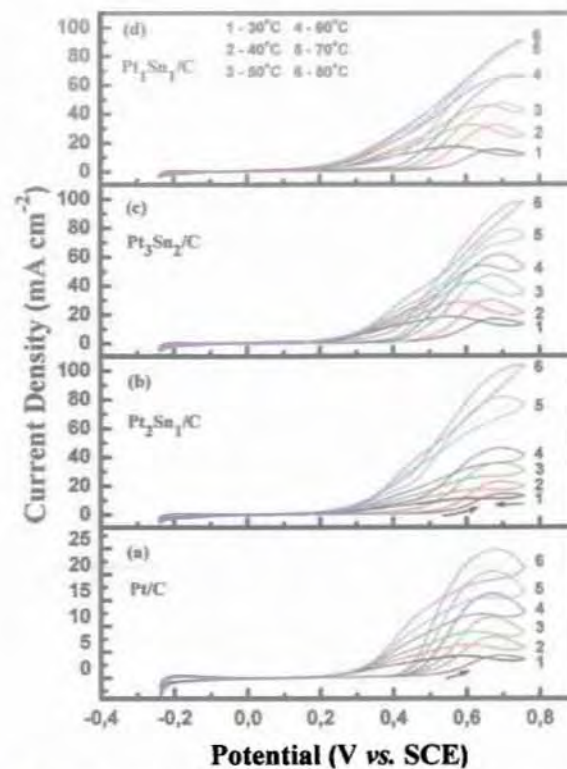


οξέος πάνω σε καταλύτες  $Pt/C$  και  $Pt_1Sn_x/C$  και τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται παρακάτω.

#### 4.4.3. Ηλεκτροξείδωση της Αιθανόλης.

Στο Σχήμα 4-4 απεικονίζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης στους καταλύτες  $Pt/C$ ,  $Pt_2Sn_1/C$ ,  $Pt_3Sn_2/C$ ,  $Pt_1Sn_1/C$ . Για την αποφυγή της οξείδωσης του Sn σε υψηλά δυναμικά, το μέγιστο δυναμικό ήταν 0.78 V, ενώ το δυναμικό σάρωσης ήταν  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Στο εξεταζόμενο εύρος δυναμικών παρατηρούνται 2 διαφορετικές τιμές της μέγιστης πυκνότητας ρεύματος. Η μία καταγράφεται κατά τη θετική σάρωση (ή σάρωση προς τα μπροστά – forward scan), ενώ η άλλη κατά την αντίστροφη σάρωση (reverse scan). Συγκρίνοντας τις μέγιστες πυκνότητες ρεύματος ανάμεσα στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται ότι κατά την αντίστροφη σάρωση επιτυγχάνονται υψηλότερες τιμές σε όλους τους καταλύτες, κυρίως στις χαμηλές θερμοκρασίες. Στον καταλύτη  $Pt/C$  όμως παρατηρείται πως σε υψηλά δυναμικά οι πυκνότητες ρεύματος κατά την αντίστροφη σάρωση είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες κατά τη θετική σάρωση. Με αύξηση του ποσοστού του Sn, η διαφορά ανάμεσα στις τιμές του ρεύματος ελαττώνεται ή ακόμα και εξαφανίζεται όπως στην περίπτωση του καταλύτη  $Pt_1Sn_1/C$  ( $80^\circ \text{C}$ ).

Είναι γνωστό πως κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων η οξείδωση της αιθανόλης στον καταλύτη γίνεται δύο φορές, μια κατά τη θετική σάρωση και μία κατά την αντίστροφη [49]. Συνεπώς, από τη σύγκριση των ρευμάτων κατά τη θετική και κατά την αντίστροφη σάρωση, γίνεται φανερό ότι σε υψηλά δυναμικά και υψηλές θερμοκρασίες, η παρουσία του Sn ενισχύει την ενεργότητα του καταλύτη. Ο ρόλος του Sn είναι να βοηθάει την απομάκρυνση των προσροφημένων ειδών άνθρακα ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) από τα ενεργά κέντρα του Pt. Με τον τρόπο αυτό τα ενεργά κέντρα απελευθερώνονται και μπορούν να προωθήσουν περαιτέρω την οξείδωση της αιθανόλης.



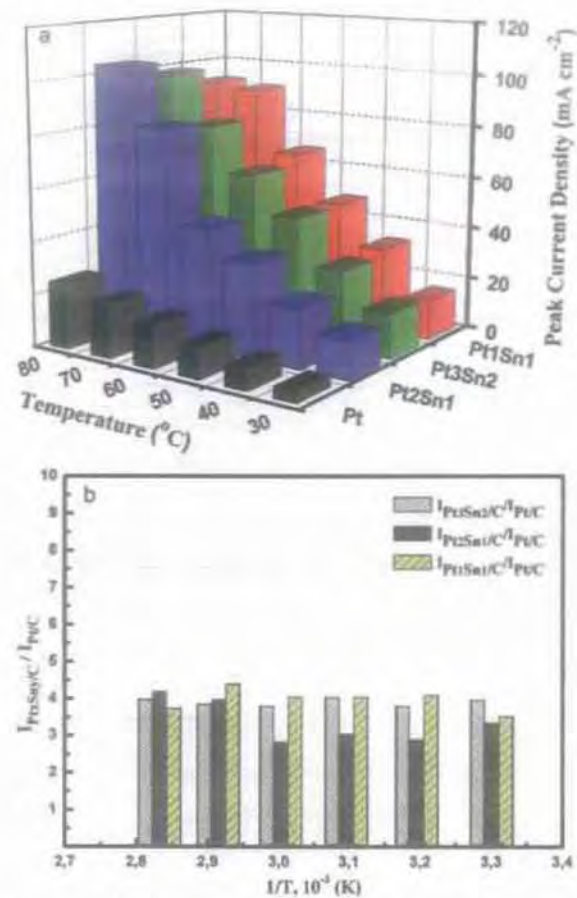
**Σχήμα 4- 4:** Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για την οξείδωση της αιθανόλης σε καταλύτες α) Pt/C, β) Pt<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>/C, γ) Pt<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>/C και δ) Pt<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub>/C σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, παρουσία 1.0 mol L<sup>-1</sup> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Ο ρυθμός σάρωσης είναι 50 mV s<sup>-1</sup>.

Στο Σχήμα 4-5 συνοψίζονται οι μέγιστες τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος που καταγράφηκαν σε όλους τους καταλύτες κατά τη διάρκεια της θετικής σάρωσης. Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4-5 (α), η προσθήκη του Sn στο Pt ενισχύει δραστικά την ενεργότητα του καταλύτη ως προς την οξείδωση της αιθανόλης. Η θετική επίδραση του Sn είναι πιο εμφανής με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει την ικανότητα του Sn να απομακρύνει τα προσροφημένα είδη άνθρακα από τα ενεργά κέντρα του Pt, βελτιώνοντας έτσι την ενεργότητα του καταλύτη [50].

Για την καλύτερη κατανόηση του βοηθητικού ρόλου του Sn στη βελτίωση της ενεργότητας των καταλυτών ως προς την οξείδωση της αιθανόλης, στο Σχήμα 4-5 (β) παρουσιάζεται η προσαύξηση του λόγου των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος,  $\rho$ , που υπολογίζονται από την εξ. (4.7):

$$\rho = \frac{I_{Pt,Sn,C}}{I_{Pt,C}} \quad (4.7)$$





**Σχήμα 4-5:** Σύγκριση (α) της επίδρασης της θερμοκρασίας και του ποσοστού του κασσίτερου στη μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος οξείδωσης της αιθανόλης σε διαφορετικούς καταλύτες και (β) ο λόγος του μέγιστου ρεύματος οξείδωσης ( $I_{PtSn/C} / I_{Pt/C}$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

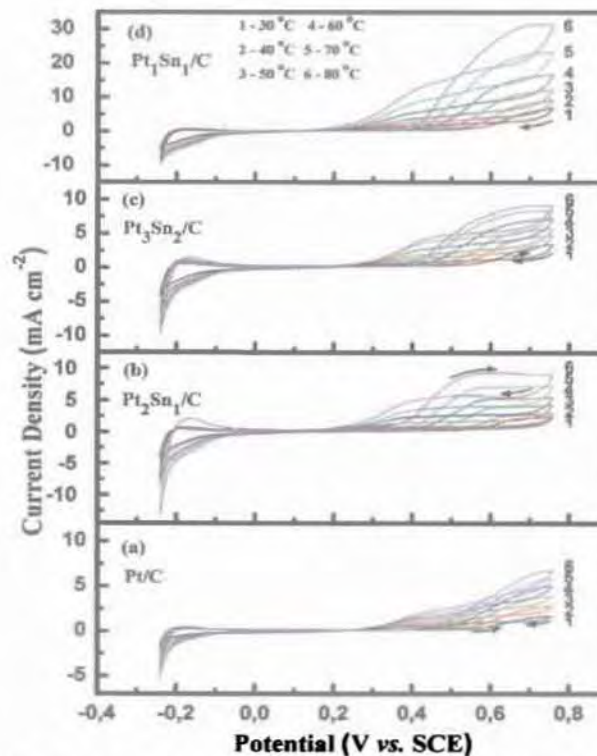
Είναι φανερό πως η προσθήκη του Sn ενισχύει σε όλες τις περιπτώσεις την οξειδωτική ενεργότητα των διμεταλλικών καταλυτών περίπου κατά 300%- 400%. Με μια προσεκτική ματιά μπορεί να εξαχθεί ότι οι καταλύτες με υψηλό ποσοστό Sn ( $Pt_1Sn_1 / C$ ) παρουσιάζουν υψηλότερη ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ στη θερμοκρασία των 80° C οι καταλύτες με μικρό ποσοστό Sn ( $Pt_2Sn_1 / C$ ) υπερτερούν. Η διαφορά αυτή αιτιολογείται ως εξής. Σε υψηλές θερμοκρασίες το ρυθμορυθμιστικό βήμα για την πραγματοποίηση της οξείδωσης της αιθανόλης είναι η προσρόφησή της στα ενεργά κέντρα του Pt [50]. Στην περίπτωση που το ποσοστό του Sn στον καταλύτη είναι υψηλό, το ποσοστό του Pt είναι μειωμένο, άρα υπάρχουν λιγότερα ενεργά κέντρα πάνω στα οποία μπορεί να προσροφηθεί η αιθανόλη. Επιπλέον, το υψηλό ποσοστό Sn μπορεί να οδηγήσει μερικώς σε κάλυψη των ενεργών κέντρων του Pt, δυσχεραίνοντας περαιτέρω την προσρόφηση της αιθανόλης και μειώνοντας ταυτόχρονα την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του καταλύτη.



## 4.4.4. Ηλεκτροξείδωση της Ακεταλδεϋδης.

Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, είναι γνωστό ότι η ακεταλδεϋδη είναι ένα από τα κύρια προϊόντα που προκύπτουν κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC [45]. Κατά την οξείδωση ενός μορίου αιθανόλης προς ακεταλδεϋδη εκλύονται δύο ηλεκτρόνια. Λαμβάνοντας υπόψη την φαρανταϊκή απόδοση της κυψέλης, είναι κρίσιμο να εξαχθούν και τα δώδεκα ηλεκτρόνια από το μόριο της αιθανόλης, κάτι που συμβαίνει μόνο κατά την πλήρη οξείδωσή της. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να διερευνηθεί η ενεργότητα των διμεταλλικών καταλυτών  $Pt_xSn_y/C$  ως προς την οξείδωση της ακεταλδεϋδης και να εξαχθούν συμπεράσματα για το μηχανισμό της αντίδρασης.

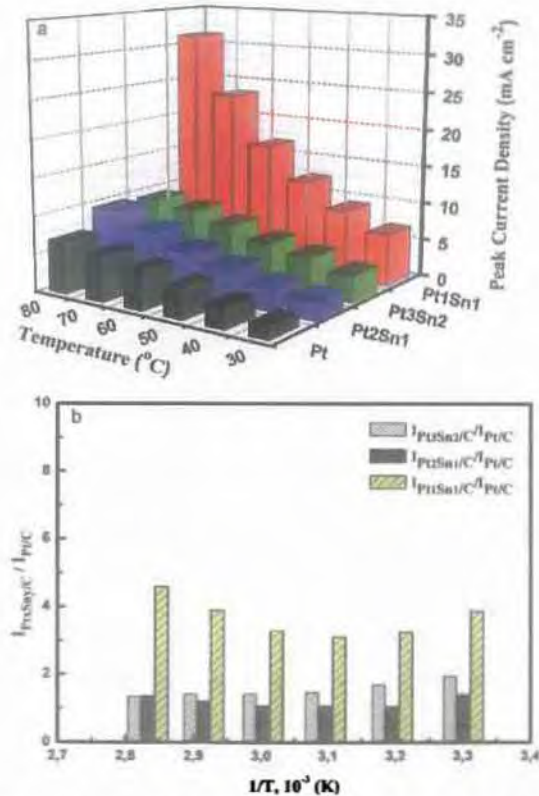
Έτσι, στο Σχήμα 4-6 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα για την οξείδωση της ακεταλδεϋδης σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  παρουσία  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CHO}$  πάνω στους καταλύτες  $Pt_xSn_y/C$  και  $Pt/C$ . Όπως παρατηρείται, σε υψηλά δυναμικά, οι πυκνότητες ρεύματος κατά την αντίστροφη σάρωση είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες κατά τη θετική σάρωση. Η διαφορά αποδίδεται στην ισχυρή προσρόφιση της ακεταλδεϋδης στα ενεργά κέντρα του Pt.



**Σχήμα 4- 6:** Διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας για την οξείδωση της ακεταλδεϋδης σε καταλύτες a) Pt/C, b)  $Pt_2Sn_1/C$ , c)  $Pt_3Sn_2/C$  και d)  $Pt_1Sn_1/C$  σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , παρουσία  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CHO}$ . Ο ρυθμός σάρωσης είναι  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Εξαιτίας της ισχυρής προσρόφησης δηλητηριάζονται τα ενεργά κέντρα του Pt και δεν μπορεί να προωθήσουν περαιτέρω τη διάσπαση του δεσμού άνθρακα – άνθρακα. Επιπλέον, παρεμποδίζεται σχεδόν ολοκληρωτικά η προσρόφηση του υδρογόνου πάνω στα ενεργά κέντρα του Pt [51]. Για την καλύτερη κατανόηση του βοηθητικού ρόλου του Sn στη βελτίωση της ενεργότητας των καταλυτών ως προς την οξείδωση της ακεταλδεϋδης, στο Σχήμα 4-7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μέγιστες πυκνότητες ρεύματος που καταγράφηκαν στους καταλύτες.

Παρατηρείται πως η προσθήκη του Sn βελτιώνει την καταλυτική ενεργότητα του Pt ως προς την οξείδωση της ακεταλδεϋδης. Προφανώς όμως η επίδραση του Sn καθορίζεται από το ποσοστό το οποίο περιέχεται στο διμεταλλικό καταλύτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-7(b). Έτσι, στους καταλύτες  $Pt_3Sn_2/C$  και  $Pt_2Sn_1/C$  η προσαύξηση των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος,  $\rho$ , είναι περίπου 2, ενώ στον καταλύτη  $Pt_1Sn_1/C$ , η προσαύξηση είναι μεταξύ 3 και 5. Επίσης στην περίπτωση του  $Pt_1Sn_1/C$  η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που καταγράφηκε είναι σχεδόν διπλάσια από αυτές που καταγράφηκαν στους καταλύτες  $Pt_3Sn_2/C$  και  $Pt_2Sn_1/C$ .



Σχήμα 4- 7: Σύγκριση α) της επίδρασης της θερμοκρασίας και του ποσοστού του κασσίτερου στη μέγιστη τιμή της πυκνότητας του ρεύματος οξείδωσης της ακεταλδεϋδης σε διαφορετικούς καταλύτες και β) ο λόγος του μέγιστου ρεύματος οξείδωσης ( $I_{Pt_3Sn_2/C} / I_{Pt/C}$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας.



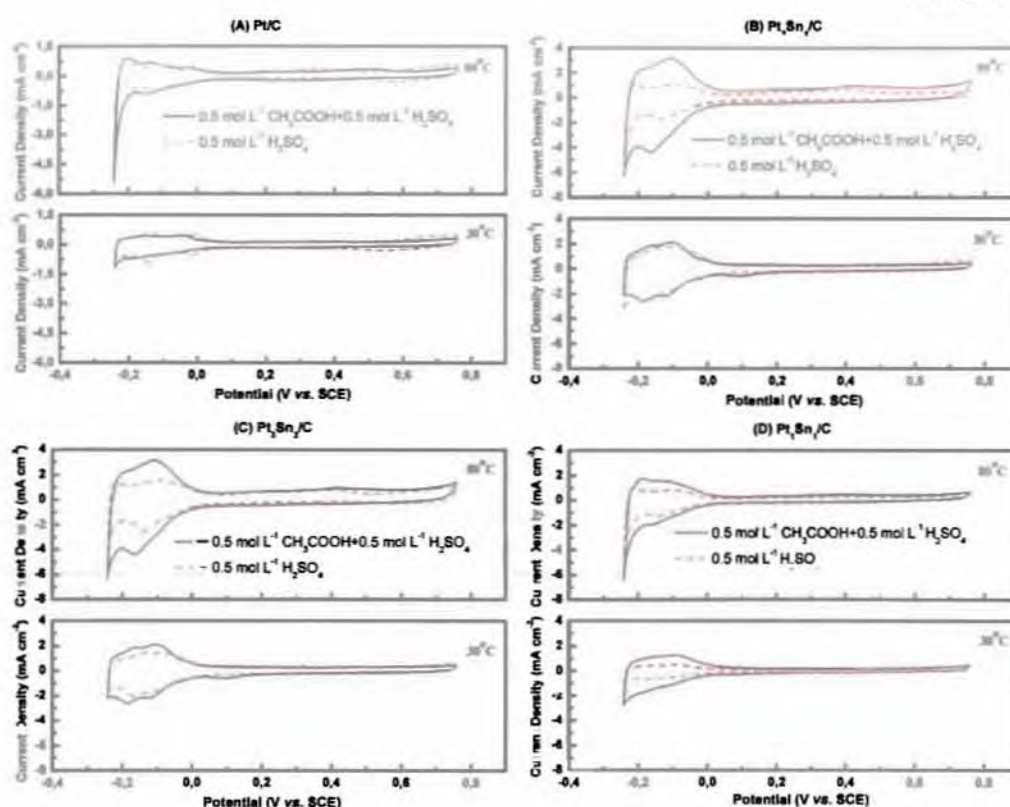
Με βάση πειραματικές εργασίες κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC εκλύεται ακεταλδεϋδη και αν η συγκέντρωση της είναι αυξημένη, η απόδοση της κυψέλης μειώνεται [52]. Στην περίπτωση αυτή η χρήση του καταλύτη  $Pt_1Sn_1/C$  ως ανοδικού, μπορεί να βοηθήσει στην αποφυγή συσσώρευσης ποσοτήτων της και να επιδράσει θετικά στην απόδοση της κυψέλης.

#### 4.4.5. Ηλεκτροξείδωση του Οξικού Οξέως.

Τα προϊόντα της οξείδωσης του οξικού οξέος είναι οργανικές ενώσεις με ένα άτομο άνθρακα ( $C_1$  species). Είναι προφανές πως για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο απαιτείται η διάσπαση του δεσμού άνθρακα (C-C). Η διάσπαση αυτή αποτελεί το κύριο στάδιο για την πραγματοποίηση της ολικής οξείδωσης της αιθανόλης και της αξιοποίησης των δώδεκα ηλεκτρονίων που περιέχονται στο μόριο της. Συνεπώς, προκειμένου να κατανοηθεί ο ρόλος του Sn στην οξείδωση του οξικού οξέος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος ( $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) παρουσία  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$  στους εξεταζόμενους καταλύτες σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Για λόγους σύγκρισης, έγιναν μετρήσεις στο υδατικό διάλυμα θειικού οξέος και χρησιμοποιήθηκαν ως μετρήσεις αναφοράς (blank experiment).

Στο Σχήμα 4-8 παρουσιάζονται τα συγκριτικά κυκλικά βολταμμογραφήματα που προκύπτουν κατά την οξείδωση του οξικού οξέος και οι αντίστοιχες μετρήσεις αναφοράς σε θερμοκρασίες από  $30^\circ \text{ C}$  έως  $80^\circ \text{ C}$ . Στους  $Pt_1Sn_1/C$  καταγράφονται μικρές τιμές ρεύματος, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στον  $Pt/C$ . Οι τιμές του ρεύματος είναι λίγο μεγαλύτερες σε υψηλότερες θερμοκρασίες και αυξάνονται με την αύξηση του ποσοστού του Sn. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι ο Sn βοηθάει ελάχιστα τη διάσπαση του δεσμού άνθρακα και δεν μπορεί ουσιαστικά να προωθήσει την περαιτέρω οξείδωση του οξικού οξέος σε προϊόντα με ένα άτομο άνθρακα. Η διαπίστωση αυτή επαληθεύεται από τη σύγκριση των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος που καταγράφονται κατά την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος και παρουσιάζονται σε παρακάτω σχήμα.





Σχήμα 4- 8: Διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας για την οξείδωση του οξικού οξέος σε καταλύτες a)  $Pt/C$ , b)  $Pt_1Sn_1/C$ , c)  $Pt_3Sn_1/C$  και d)  $Pt_1Sn_1/C$  σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , παρουσία  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ . Ο ρυθμός σάρωσης είναι  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με άλλες ερευνητικές εργασίες της βιβλιογραφίας [51-53]. Αξίζει να σημειωθεί πως σε χαμηλή θερμοκρασία ( $30^\circ \text{C}$ ) κατά την οξείδωση του οξικού οξέος στον  $Pt/C$ , Σχήμα 4-8(a), παρατηρείται πως η προσρόφηση και η εκρόφηση του υδρογόνου παρεμποδίζονται από την παρουσία του οξικού οξέος. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως το οξικό οξύ προσροφάται ισχυρά πάνω στα ενεργά κέντρα του  $Pt$ , παρεμποδίζοντας τις ταυτόχρονες διεργασίες της προσρόφησης και της εκρόφησης του υδρογόνου.

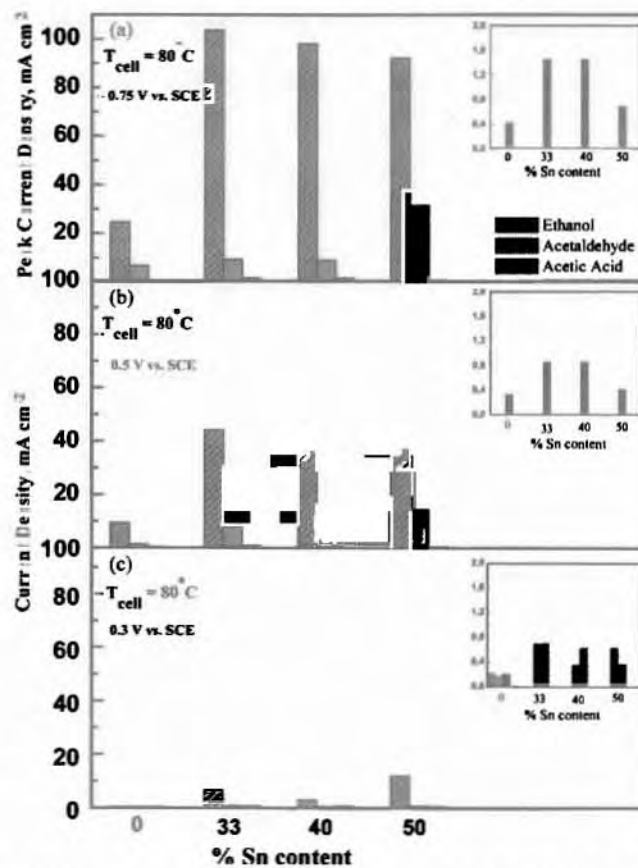
#### 4.4.6. Μελέτη του ρόλου του $Sn$ στην Ενεργότητα των Καταλυτών.

Η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που καταγράφεται κατά την οξείδωση μιας ένωσης πάνω σε ένα καταλύτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ποιοτικό μέτρο της ενεργότητας του καταλύτη για τη συγκεκριμένη αντίδραση. Για το λόγο αυτό στο Σχήμα 4-9(a) παρουσιάζεται η σύγκριση των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος που καταγράφηκαν κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος πάνω στους εξεταζόμενους καταλύτες. Παρατηρείται πως η προσθήκη του  $Sn$  αυξάνει σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα του  $Pt$  ως προς την αντίδραση της αιθανόλης. Η μέγιστη

πυκνότητα ρεύματος κατά την οξείδωση της αιθανόλης στους καταλύτες  $Pt_xSn_y/C$  βρέθηκε ίση με  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , ενώ η αντίστοιχη τιμή στον καταλύτη  $Pt/C$  ήταν  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Στην περίπτωση της ηλεκτροοξείδωσης της ακεταλδεΐδης, η προσθήκη του Sn σε μικρά ποσοστά βελτιώνει ελάχιστα την ενεργότητα του καταλύτη, σε αντίθεση με τον καταλύτη  $Pt_1Sn_1/C$  (50% ποσοστό Sn), του οποίου η ενεργότητα είναι περίπου 300% υψηλότερη από τους υπόλοιπους.

Όσον αφορά στο οξικό οξύ, οι μέγιστες πυκνότητες ρεύματος που καταγράφηκαν στους καταλύτες  $Pt_xSn_y/C$  ήταν μεταξύ  $0.7-1.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , δηλαδή 2-3 φορές υψηλότερες από αυτή του Pt ( $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Παρόλα αυτά, οι πολύ χαμηλές τιμές του ρεύματος σε σύγκριση με αυτές που προέκυψαν κατά την οξείδωση της αιθανόλης και της ακεταλδεΐδης καταδεικνύουν ότι ο Sn δεν μπορεί να συνεισφέρει ουσιαστικά στην διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα και την περαιτέρω οξείδωση του οξικού οξέος.



Σχήμα 4-9: Σύγκριση: α) των μέγιστων πυκνοτήτων ρεύματος, β) των πυκνοτήτων ρεύματος στα 0.5V και γ) των πυκνοτήτων ρευμάτων στα 0.3V, κατά την ηλεκτροοξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος στους εξεταζόμενους καταλύτες.



Για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης του δυναμικού στην ενεργότητα των καταλυτών, στο Σχήμα 4-9(b) και 4-9(c) απεικονίζονται οι πυκνότητες ρεύματος στα 0.5V και 0.3V. Όπως παρατηρείται, η θετική επίδραση του Sn στην ηλεκτροξείδωση της κάθε ένωσης είναι εμφανής και σε χαμηλότερα δυναμικά, παρόλο που οι τιμές των ρευμάτων είναι μικρότερες. Πιο αναλυτικά, η προσθήκη του Sn στον Pt επιφέρει αύξηση του ρυθμού της οξείδωσης της αιθανόλης. Το ίδιο συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί και στην περίπτωση της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος. Παρόλα αυτά οι τιμές του ρεύματος που προέκυψαν κατά την ηλεκτροξείδωση του τελευταίου ήταν πολύ μικρές, καταδεικνύοντας ότι η παρουσία του Sn δεν μπορεί να συνεισφέρει ουσιαστικά στη διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα.

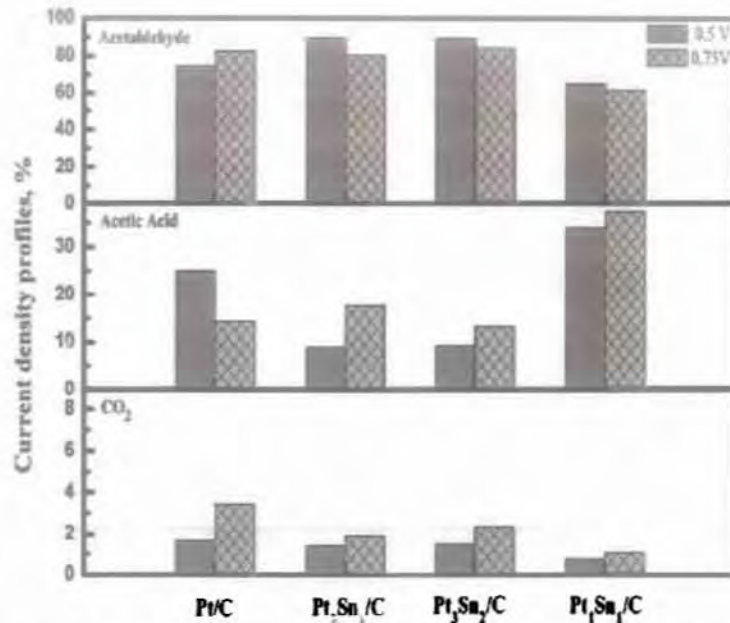
Με βάση τα όσα παρουσιάζονται, αλλά και την ανάλυση των προϊόντων κατά τη λειτουργία μιας DEPEMFC [1, 3, 6] μπορεί να εξαχθεί ότι: 1<sup>ov</sup>) Το ρεύμα που καταγράφεται κατά την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης προέρχεται από την οξείδωσή της προς ακεταλδεΐδη, οξικό οξύ και CO<sub>2</sub>. 2<sup>ov</sup>) Το ρεύμα που καταγράφεται κατά την ηλεκτροξείδωση της ακεταλδεΐδης προέρχεται από την οξείδωσή της προς οξικό οξύ και CO<sub>2</sub>. 3<sup>ov</sup>) ενώ το αντίστοιχο ρεύμα κατά την ηλεκτροξείδωση του οξικού οξέος, οφείλεται στην οξείδωσή του προς CO<sub>2</sub>. Λαμβάνοντας υπόψη επίσης την επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού κατά την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης, μπορεί να γίνει μια ποιοτική προσέγγιση της κατανομής των ρευμάτων οξείδωσής της προς τα τρία προϊόντα με βάση τις σχέσεις:

$$P_{I_{CH_3CHO}} = \frac{I_{CH_3CHO}}{(I_{CH_3CHO} + I_{CH_3COOH} + I_{CO_2})} \quad (4.8)$$

$$P_{I_{CH_3COOH}} = \frac{I_{CH_3COOH}}{(I_{CH_3CHO} + I_{CH_3COOH} + I_{CO_2})} \quad (4.9)$$

$$P_{I_{CO_2}} = \frac{I_{CO_2}}{(I_{CH_3CHO} + I_{CH_3COOH} + I_{CO_2})} \quad (4.10)$$





**Σχήμα 4-10:** Επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στην κατανομή των ρευμάτων που καταγράφονται κατά την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης προς  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_2$ .

Έτσι, στο Σχήμα 4-10 απεικονίζεται η επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στο προφίλ των ρευμάτων οξείδωσης της αιθανόλης ως προς τα τρία προϊόντα. Παρατηρείται ότι στους καταλύτες  $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{C}$  η αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού (0.5V-0.75V) οδηγεί σε μείωση του ρεύματος που αντιστοιχεί στην οξείδωση της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη. Ταυτόχρονα όμως, η αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού οδηγεί σε αύξηση του ρεύματος που αντιστοιχεί στην οξείδωση της αιθανόλης προς οξικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα. Η ποιοτική προσέγγιση που παρουσιάζεται είναι σε συμφωνία με όσα έχουν παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία κατά την ηλεκτροξείδωση της αιθανόλης σε ηλεκτρόδιο Pt σε όξινο περιβάλλον [54].

#### 4.5. Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η καταλυτική ενεργότητα των διμεταλλικών καταλυτών  $\text{Pt}_x\text{Sn}_y/\text{C}$ , ως προς την οξείδωση της αιθανόλης, της ακεταλδεΐδης και του οξικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν καταλύτες με διαφορετική ατομική αναλογία Pt, Sn χρησιμοποιώντας τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα. Οι καταλύτες είχαν μικρό μέγεθος σωματιδίων (~3nm) και επιτεύχθηκε καλή διασπορά τους στο φορέα άνθρακα. Με βάση τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

i) Στην περίπτωση της ηλεκτροξειδωσης της αιθανόλης, βρέθηκε πως η προσθήκη του Sn βελτιώνει την οξειδωτική ικανότητα του Pt ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας, αλλά και με το ποσοστό του Sn. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι καταλύτες με υψηλή περιεκτικότητα Sn έχουν υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με τους καταλύτες που περιέχουν χαμηλά ποσοστά Sn. Οι τελευταίοι όμως υπερτερούν σε απόδοση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. ii) Όσον αφορά στην ακεταλδεΐδη, ο καταλύτης  $Pt_1Sn_1/C$  παρουσιάζει την υψηλότερη οξειδωτική ικανότητα έναντι των υπολοίπων σε όλες τις θερμοκρασίες. iii) Τέλος, όσον αφορά στην περίπτωση της ηλεκτροξειδωσης του οξικού οξέος, καταγράφηκαν χαμηλές τιμές ρεύματος, καταδεικνύοντας ότι η ύπαρξη του Sn δεν μπορεί ουσιαστικά να προωθήσει την περαιτέρω οξείδωση του οξικού οξέος σε προϊόντα με ένα άτομο άνθρακα.

Τέλος, μπορούμε να συμπεράνουμε για τους εξετασθέντες διμεταλλικούς καταλύτες ότι, παρά την υψηλή οξειδωτική ικανότητα που επέδειξαν για τις περιπτώσεις της αιθανόλης και της ακεταλδεΐδης, το γεγονός της μη επαρκούς οξείδωσης του οξικού οξέος δεν τους καθιστά ιδανικούς για την πλήρη οξείδωση της αιθανόλης. Έτσι, στην κατεύθυνση για να επιτευχθεί η πλήρης οξείδωση της αιθανόλης και η αξιοποίηση όλων των ηλεκτρονίων του μορίου της, είναι αναγκαία η εύρεση νέων καταλυτών που θα ικανοποιήσουν αυτή την απαίτηση.

## 4.6. Βιβλιογραφία

- [1] S. Song and P. Tsiakaras, "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006), pp. 187-193.
- [2] S. Song, V. Maragou and P. Tsiakaras, "How far are direct alcohol fuel cells from our energy future?", *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 4 (2007), pp. 203-209.
- [3] E. Antolini, "Catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 1-12.
- [4] E. Antolini, F. Colmati and E. 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), pp. 398-404.
- [5] B. Beden, M. Morin, F. Hahn and C. Lamy, "'In situ' analysis by infrared reflectance spectroscopy of the adsorbed species resulting from the electrosorption of ethanol on platinum in acid medium", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 229 (1987), pp. 353-366.
- [6] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau and J.-M. Leger, "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)", *Journal of Power Sources*, 105 (2002), pp. 283-296.
- [7] C. Lamy, S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau and J. Leger, "Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, 49 (2004), pp. 3901-3908.
- [8] D. Liguras, D. Kondarides and X. Verykios, "Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 43 (2003), pp. 345-354.
- [9] P. Tsiakaras, "PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 107-112.
- [10] 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), pp. 273-285.



- [11] G. Andreadis and P. Tsiakaras, "Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation", *Chemical Engineering Science*, 61 (2006), pp. 7497-7508.
- [12] G. Andreadis, A. Podias and P. Tsiakaras, "The effect of the parasitic current on the Direct Ethanol PEM Fuel Cell Operation", *Journal of Power Sources*, 181 (2008), pp. 214-227.
- [13] G.M. Andreadis, A.K.M. Podias and P.E. Tsiakaras, "A model-based parametric analysis of a direct ethanol polymer electrolyte membrane fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, 194 (2009), pp. 397-407.
- [14] I. Sarris, P. Tsiakaras, S. Song and N. Vlachos, "A three-dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis", *Solid State Ionics*, 177 (2006), pp. 2133-2138.
- [15] S. Song, S. Douvartzides and P. Tsiakaras, "Exergy analysis of an ethanol fuelled proton exchange membrane (PEM) fuel cell system for automobile applications", *Journal of Power Sources*, 145 (2005), pp. 502-514.
- [16] E. Antolini, F. Colmati and E. Gonzalez, "Ethanol oxidation on carbon supported (PtSn)alloy/SnO<sub>2</sub> and (PtSnPd)alloy/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), pp. 555-561.
- [17] F. Colmati, E. Antolini and E. 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), pp. 106-115.
- [18] Y. Guo, Y. Zheng and M. Huang, "Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, 53 (2008), pp. 3102-3108.
- [19] 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), pp. 5384-5389.
- [20] L. Jiang, G. Sun, S. Wang, G. Wang, Q. Xin, Z. Zhou and B. Zhou, "Electrode catalysts behavior during direct ethanol fuel cell life-time test", *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), pp. 663-668.
- [21] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou and Q. Xin, "Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell", *Catalysis Today*, 93-95 (2004), pp. 665-670.

- [22] 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), pp. 15-19.
- [23] 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), pp. 6622-6629.
- [24] D. Lycke and E. Gyenge, "Electrochemically assisted organosol method for Pt-Sn nanoparticle synthesis and in situ deposition on graphite felt support: Extended reaction zone anodes for direct ethanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), pp. 4287-4298.
- [25] F. Simoes, D. Anjos, F. Vigier, J. Leger, F. Hahn, C. Coutanceau, E. Gonzalez, G. Filho, A. Andrade, P. Olivi, and K. Kokoh, "Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation", *Journal of Power Sources*, 167 (2007), pp. 1-10.
- [26] X. Zhao, W. Li, L. Jiang, W. Zhou, Q. Xin, B. Yi and G. Sun, "Multi-wall carbon nanotube supported Pt-Sn nanoparticles as an anode catalyst for the direct ethanol fuel cell", *Carbon*, 42 (2004), pp. 3263-3265.
- [27] W. Zhou, S. Song, W. Li, Z. Zhou, G. 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), pp. 50-58.
- [28] M. Zhu, G. Sun and Q. Xin, "Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation", *Electrochimica Acta*, 54 (2009), pp. 1511-1518.
- [29] Z. Liu, X. Ling, X. Su, J. Lee and L. Gan, "Preparation and characterization of Pt/C and PtRu/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 149 (2005), pp. 1-7.
- [30] W. Zhou, W. Li, Z. Zhou, S. Song, Z. Wei, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, "Preparation and characterization of anode catalysts PtRu/C for direct methanol fuel cells", *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 24 (2003), pp. 858-862.
- [31] K. Lee, I. Park, Y. Cho, D. Jung, N. Jung, H. Park and Y. Sung, "Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles for direct alcohol fuel cells", *Journal of Catalysis*, 258 (2008), pp. 143-152.
- [32] K. Bergamaski, E. Gonzalez and F. Nart, "Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts", *Electrochimica Acta*, 53 (2008), pp. 4396-4406.

- [33] H. Suffredini, G. Salazar-Banda and L. Avaca, "Enhanced ethanol oxidation on PbOx-containing electrode materials for fuel cell applications", *Journal of Power Sources*, 171 (2007), pp. 355-362.
- [34] A. Neto, L. Farias, R. Dias, M. Brandalise, M. Linardi and E. Spinace, "Enhanced electro-oxidation of ethanol using PtSn/CeO<sub>2</sub>-C electrocatalyst prepared by an alcohol-reduction process", *Electrochemistry Communications*, 10 (2008), pp. 1315-1317.
- [35] H. Song, X. Qiu, F. Li, W. Zhu and L. Chen, "Ethanol electro-oxidation on catalysts with TiO<sub>2</sub> coated carbon nanotubes as support", *Electrochemistry Communications*, 9 (2007), pp. 1416-1421.
- [36] H. Song, X. Qiu, X. Li, F. Li, W. Zhu and L. Chen, "TiO<sub>2</sub> nanotubes promoting Pt/C catalysts for ethanol electro-oxidation in acidic media", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 50-54.
- [37] E. Ribadeneira and B. Hoyos, "Evaluation of Pt-Ru-Ni and Pt-Sn-Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, 180 (2008), pp. 238-242.
- [38] E. Spinace, M. Linardi and A. Neto, "Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts", *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), pp. 365-369.
- [39] Z. Wang, G. Yin, J. Zhang, Y. Sun and P. Shi, "Investigation of ethanol electrooxidation on a Pt-Ru-Ni/C catalyst for a direct ethanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 160 (2006), pp. 37-43.
- [40] X. Xue, J. Ge, T. Tian, C. Liu, W. Xing and T. Lu, "Enhancement of the electrooxidation of ethanol on Pt-Sn-P/C catalysts prepared by chemical deposition process", *Journal of Power Sources*, 172 (2007), pp. 560-569.
- [41] Z. Wang, G. Yin and Y. Lin, "Synthesis and characterization of PtRuMo/C nanoparticle electrocatalyst for direct ethanol fuel cell", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 242-250.
- [42] J. Leger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn and 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), pp. 5118-5125.
- [43] Q. Wang, G. Sun, L. Cao, L. Jiang, G. Wang, S. Wang, S. Yang and Q. Xin, "High performance direct ethanol fuel cell with double-layered anode catalyst layer", *Journal of Power Sources*, 177 (2008), pp. 142-147.



- [44] D. James, D. Bennett, G. Li, A. Ghumman, R. Helleur and P. Pickup, "Online analysis of products from a direct ethanol fuel cell", *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), pp. 1877-1880.
- [45] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy and J. Leger, "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), pp. 18-24.
- [46] S. Song, Y. Wang and P. Shen, "Pulse-microwave assisted polyol synthesis of highly dispersed high loading Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction", *Journal of Power Sources*, 170 (2007), pp. 46-49.
- [47] S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras and P. Shen, "Direct alcohol fuel cells: A novel non-platinum and alcohol inert ORR electrocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008), pp. 381-387.
- [48] V. Radmilovic, H. Gasteiger and P. Ross, "Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation", *Journal of Catalysis*, 154 (1995), pp. 98-106.
- [49] Wang, J. Chen, Z. Fan, H. Tang, G. Deng, D. He and Y. Kuang, "Ethanol electro-oxidation with Pt and Pt-Ru catalysts supported on carbon nanotubes", *Carbon*, 42 (2004), pp. 3257-3260.
- [50] T. Shubina and M. Koper, "Quantum-chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces", *Electrochimica Acta*, 47 (2002), pp. 3621-3628.
- [51] G. Wu, R. Swaidan and G. Cui, "Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn/C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process", *Journal of Power Sources*, 172 (2007), pp. 180-188.
- [52] K. Taneda and Y. Yamazaki, "Study of direct type ethanol fuel cells: Analysis of anode products and effect of acetaldehyde", *Electrochimica Acta*, 52 (2006), pp. 1627-1631.
- [53] G. Sine, D. Smida, M. Limat, G. Foti and C. Comninellis, "Microemulsion synthesized Pt/Ru/Sn nanoparticles on BDD for alcohol electro-oxidation", *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007), pp. B170-B174.
- [54] H. Hitmi, E. Belgsir, J. Leger, C. Lamy and R. Lezna. "A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode.

ΚΟΝΤΟΓΕΩΡΓΑΚΗ Σ. Μ. ΧΡΙΣΤΑ  
- 00002 -

ΣΥΓΓΡΑΦΕΑΣ // ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΛΕΥΚΟ-  
ΡΥΖΟΥ ΓΙΑ ΚΥΦΕΛΑΞ

ΤΙΤΛΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ  
ΜΕΤΑΦΑΝΗΣ ΜΕ ΠΡΩΤΟΞΕΛΙΑ  
ΑΙΘΑΝΩΛΗΣ

ΛΗΞΗ ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΔΑΝΕΙΖΟΜΕΝΟΥ

21/12/16

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
Τηλ.: 24210 06300-01



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000108282