



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΑΝΟΔΩΝ PtM (M:Ru, Sn, Pd, W) ΣΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΡΕΜ ΜΕ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ

Γ. Ανδρεάδης, Μ. Φυτιλή, Μ. Μιχαλάκη και Π. Τσιακάρας

2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων, 26-27 Απρ 2007

ΔΟΜΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ

- Εισαγωγή (περιβαλλοντική ρύπανση, νέες τεχνολογίες, βιοκαύσιμα)
- Εφαρμογές βιοκαυσίμων
- Η αιθανόλη ως καύσιμο στις κυψέλες καυσίμου
- Αρχή λειτουργίας Κυψέλης Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης με τροφοδοσία αιθανόλης (DE-PEMFC).
- Αποτελέσματα
- Συμπεράσματα
- Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Περιβαλλοντική ρύπανση



Greenhouse effect – Ρύποι – κλιματολογικές μεταβολές (θερμοκρασιακή αύξηση) – διατάραξη ισορροπίας

Ορυκτά καύσιμα (γαιάνθρακες – πετρέλαιο κλπ.)

- Χρήση βιοκαυσίμων (π.χ. βιοαιθανόλη, βιοντήζελ, βιοαέριο)
- Ανάπτυξη & προώθηση εναλλακτικών τεχνολογιών παραγωγής ισχύος



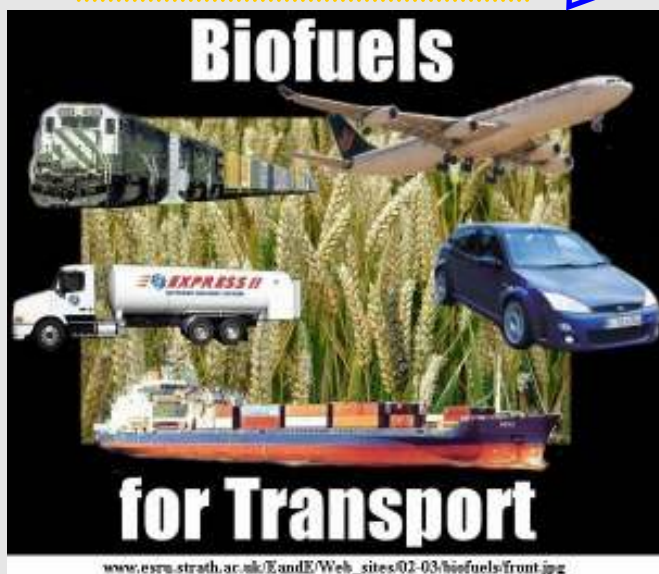
Νέες & υψηλά υποσχόμενες εναλλακτικές τεχνολογίες

- **Κυψέλες καυσίμου:** Ηλεκτροχημικές διατάξεις μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ

ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ

Απευθείας χρήση, ή
ως μίγμα με τα
συμβατικά καύσιμα
(βενζίνη - diesel)



Αναμόρφωση, για
την παραγωγή του
υδρογόνου, H_2

H_2

Κυψέλες Καυσίμου

κινητές
εφαρμογές

ακίνητες
εφαρμογές

φορητές
εφαρμογές



Κυψέλες καυσίμου – Καύσιμα τροφοδοσίας



- Βέλτιστη επιλογή στις κυψέλες καυσίμου από πλευρά απόδοσης.
- Παρόλα αυτά δεν βρίσκεται ελεύθερο στη φύση.
- Υπάρχουν ακόμα προβλήματα στην ασφαλή & αποδοτική αποθήκευση του. Ιδιαίτερα σε κινητές εφαρμογές όπου ο όγκος & το βάρος είναι κρίσιμοι σχεδιαστικοί παράγοντες, οι υπάρχουσες τεχνολογίες αποθήκευσης του υδρογόνου αδυνατούν ακόμη να καλύψουν τις προδιαγραφές που ζητούν οι καταναλωτές.

Αιθανόλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

- Η βιοαιθανόλη μπορεί να αναμορφωθεί σε H_2 , με τη χρήση κατάλληλου καταλύτη, απελευθερώνοντας ποσά CO_2 , που εν δυνάμει δεσμεύονται από τα φυτά κατά την φωτοσύνθεσή τους. Στη συνέχεια, τα τελευταία μετατρέπονται εκ νέου σε βιοαιθανόλη μέσω βιοχημικών διεργασιών (κύκλος του άνθρακα).

Γιατί η βιοαιθανόλη είναι υποσχόμενο καύσιμο;

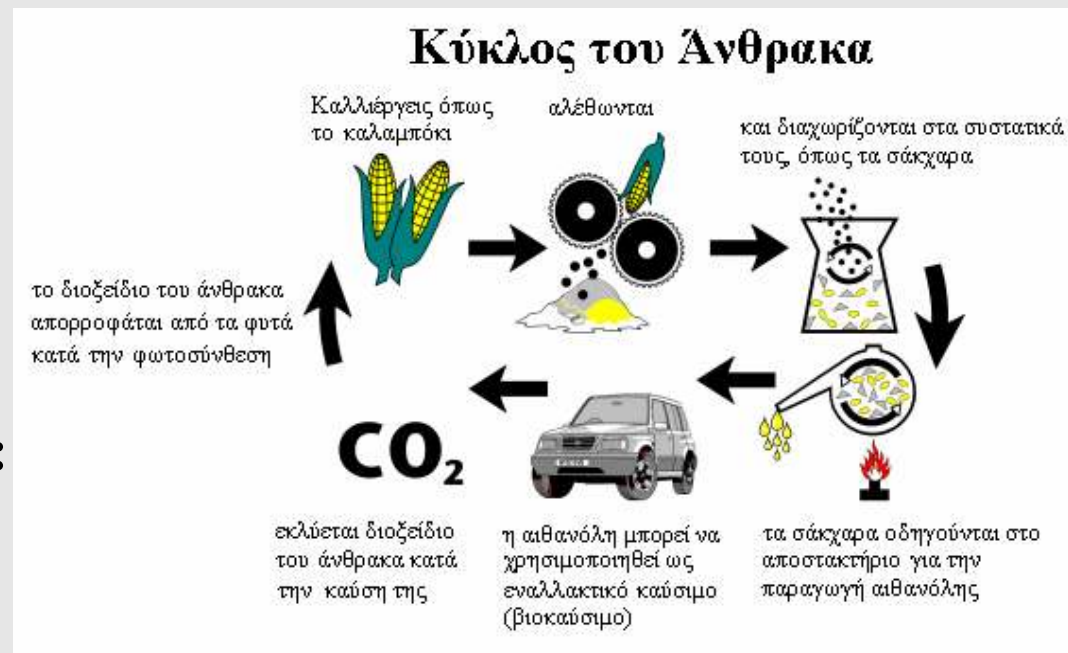


Βιοχημικές διεργασίες

π.χ. (ζύμωση βιομάζας, πυρόλυση)

Βιοαιθανόλη

- Σύγκριση με το H_2 :
 - i) Αιθανόλη είναι υγρό καύσιμο.
 - ii) Ευκολία στην αποθήκευση, στη διαχείριση και τη διανομή.
- Σύγκριση με τη μεθανόλη:
 - i) Η αιθανόλη είναι ανανεώσιμη & ii) λιγότερο τοξική.



Απευθείας χρήση της αιθανόλης στις κυψέλες καυσίμου [1]

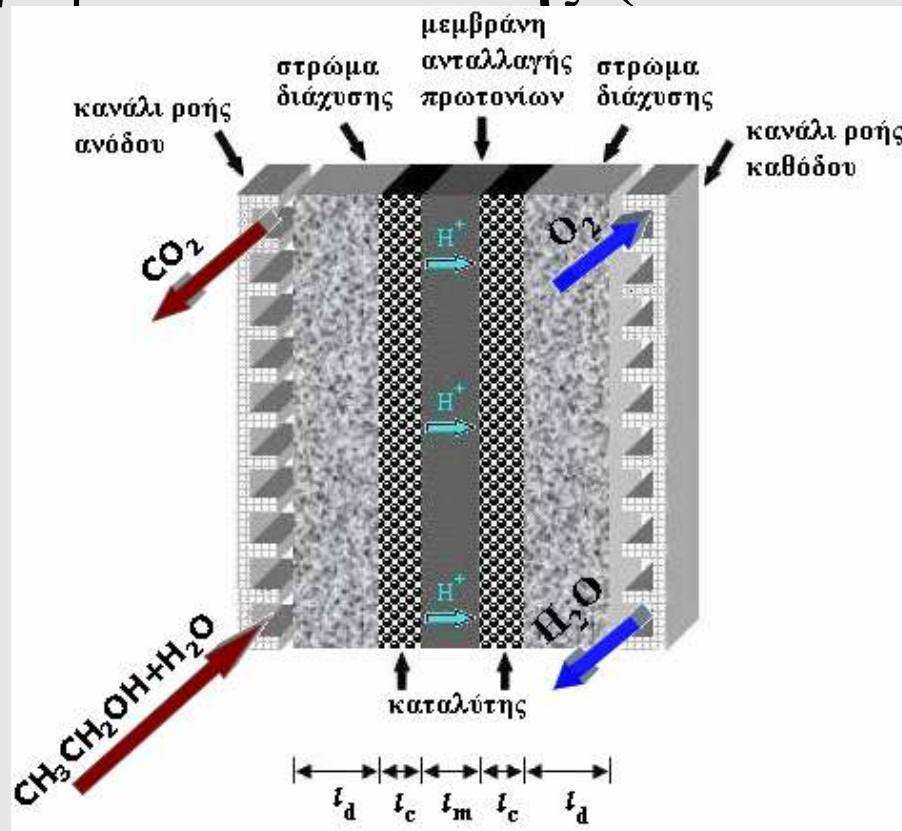
Πλεονεκτήματα

- Υψηλή ενεργειακή πυκνότητα (8.01 KWh/kg)
- Παράγεται εύκολα σε μεγάλες ποσότητες από τη ζύμωση φυτών υψηλής περιεκτικότητας σε σάκχαρα
- Οικολογικό καύσιμο, καθώς δεν υπάρχει «καταστροφή» των φυσικών πόρων για την παραγωγή του
- Είναι πιο ασφαλές καύσιμο σε σύγκριση με τη μεθανόλη

Μειονεκτήματα

- Δυσκολία στη διάσπαση του δεσμού άνθρακα - άνθρακα
- Είναι σχετικά ακριβή καθώς δεν υπάρχει ακόμη μαζική παραγωγή
- Κατά την ήλεκτρο-οξειδωσή της παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα που δηλητηριάζει τον ανοδικό καταλύτη, περιορίζοντας την απόδοση της κυψέλης καυσίμου

Κυψέλη Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DE-PEMFC) [2]



Ανοδική αντίδραση: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$

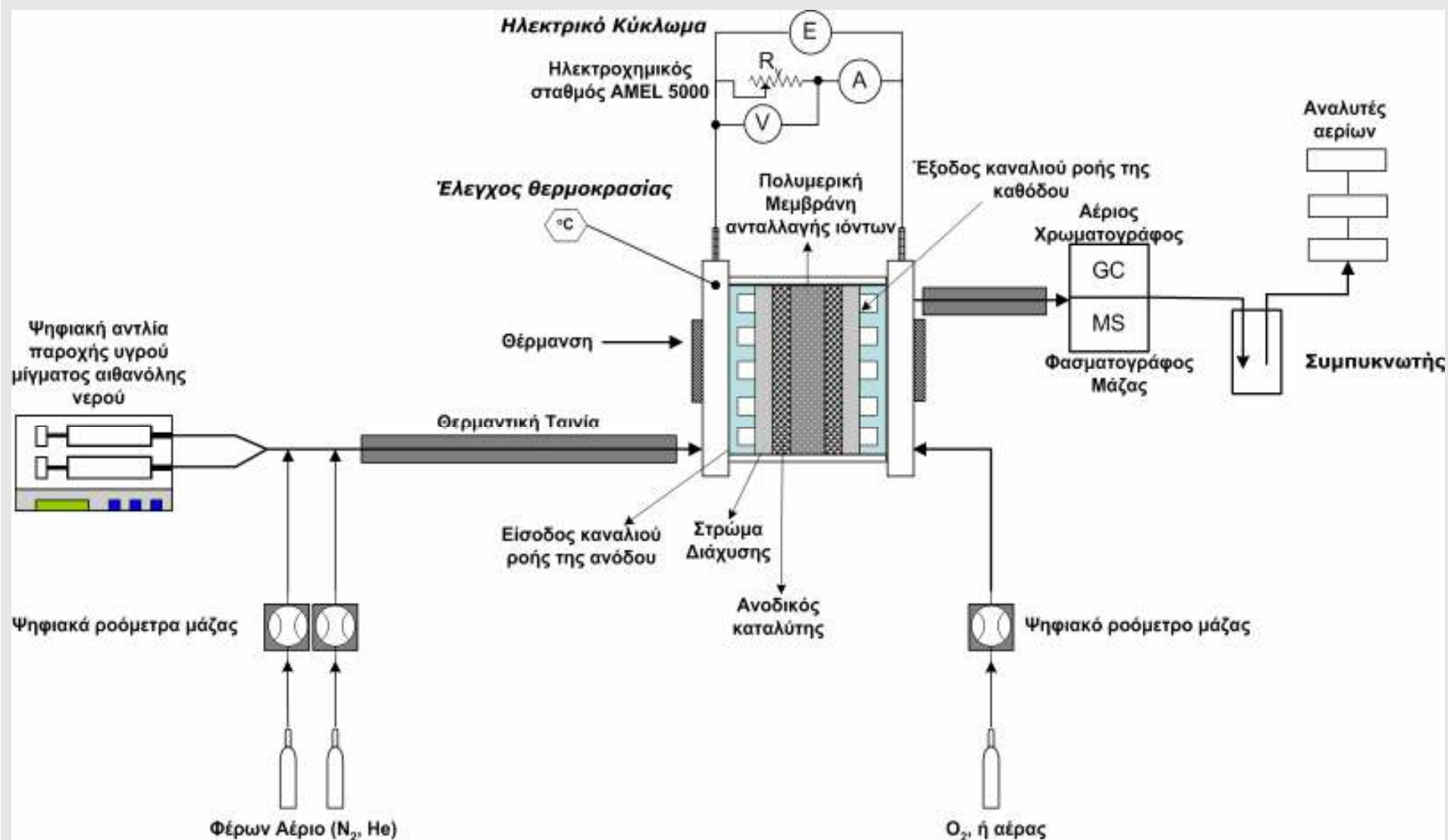
Καθοδική αντίδραση: $3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$

Ολική αντίδραση: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

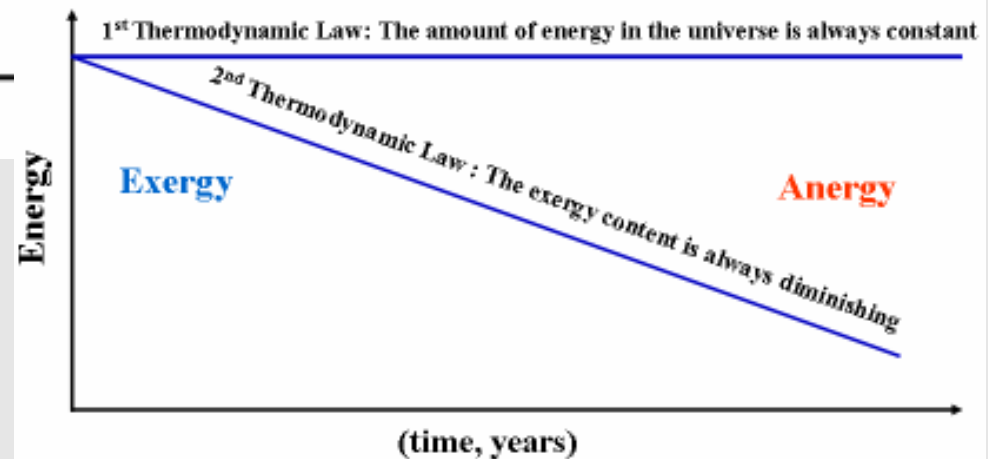
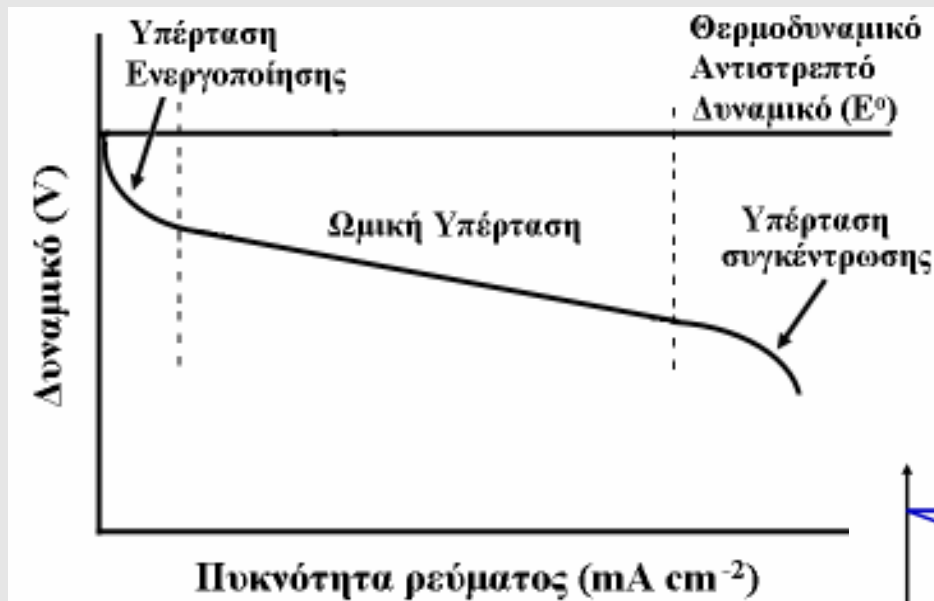
Στόχος της παρούσας εργασίας

- Μελέτη διάφορων ανοδικών διμεταλλικών καταλυτών σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης με απευθείας τροφοδοσία αιθανόλης (DE-PEMFC), ενώ η κάθοδος παρέμενε σε όλες τις περιπτώσεις ίδια (Pt/C).
- Εξετάστηκαν διάφοροι διμεταλλικοί καταλύτες με βάση τον λευκόχρυσο στην άνοδο, Pt_xM_y (M:Ru, Sn, Pd, W) με ατομική αναλογία $x : y = 1 : 1$. Ο καταλύτης που παρουσίασε καλύτερη οξειδωτική ικανότητα, παρασκευάστηκε σε διαφορετικές ατομικές αναλογίες, ώστε να εξεταστεί ο ρόλος του δεύτερου μετάλλου στην οξείδωση της αιθανόλης.

Πειραματική διάταξη

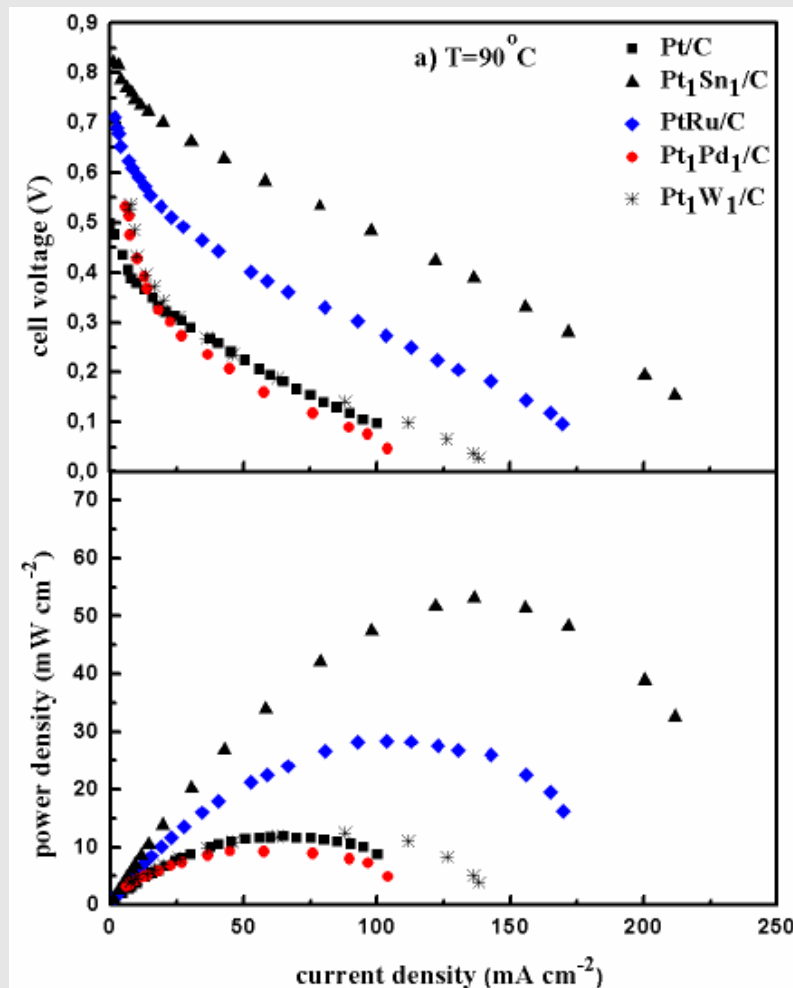


Πέραν των φυσικοχημικών χαρακτηρισμών των καταλυτών, πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις τύπου V-I. Πρόκειται έμμεσα για ενεργειακά διαγράμματα στα οποία μπορεί να διακρίνει κανείς την απόκλιση του δυναμικού από το θερμοδυναμικό αντιστρεπτό δυναμικό (ιδανική λειτουργία).



ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

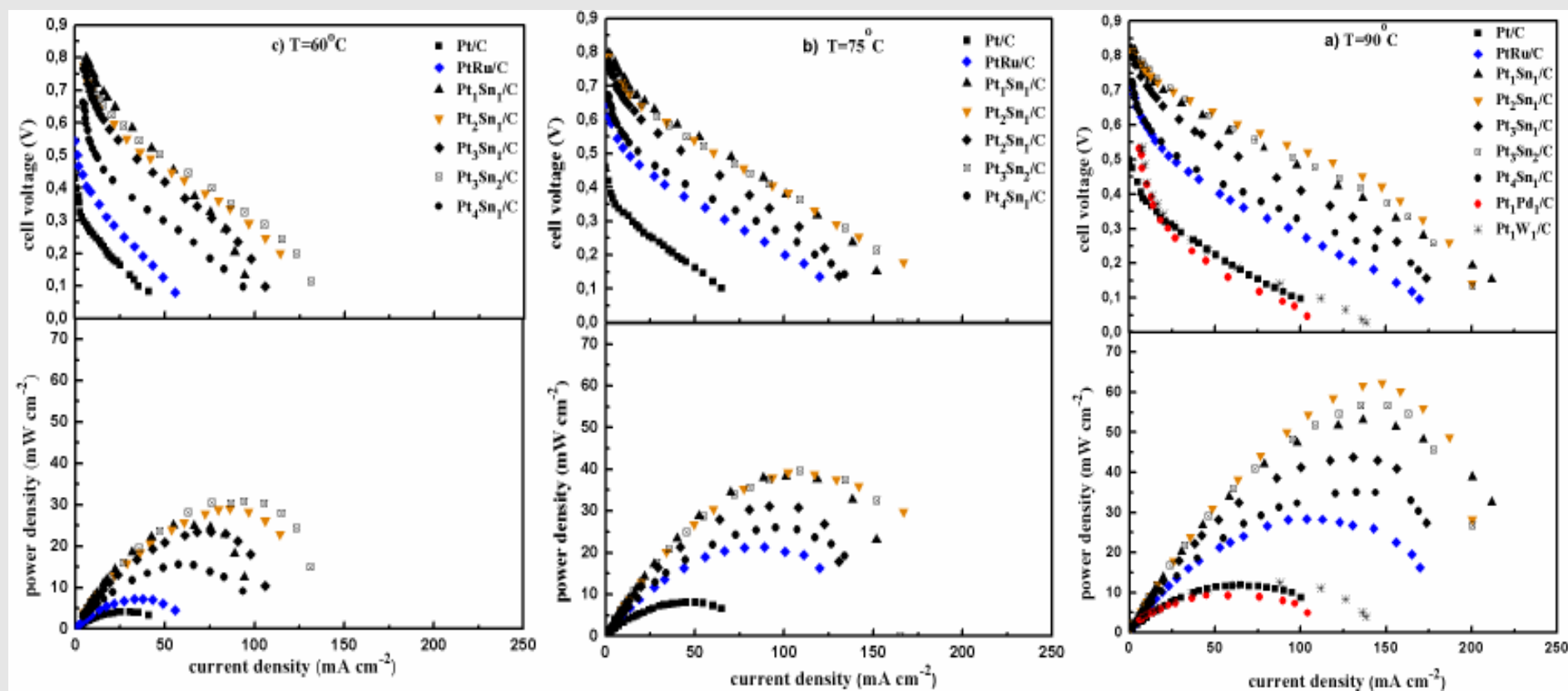
Σύγκριση της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου με χρήση διάφορων διμεταλλικών καταλυτών PtM (M: Ru, Sn, Pd, W) σε ατομική αναλογία 1:1, σε θερμοκρασία λειτουργίας 90°C



Βέλτιστη πυκνότητα ισχύος επιτεύχθηκε όταν ο ανοδικός καταλύτης ήταν ο Pt₁Sn₁/C.

Έτσι, παρασκευάστηκαν διάφοροι Pt_xSn_y διμεταλλικοί καταλύτες

Σύγκριση της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου με χρήση διάφορων διμεταλλικών καταλυτών σε θερμοκρασίες λειτουργίας 90°C, 75°C, 60°C.

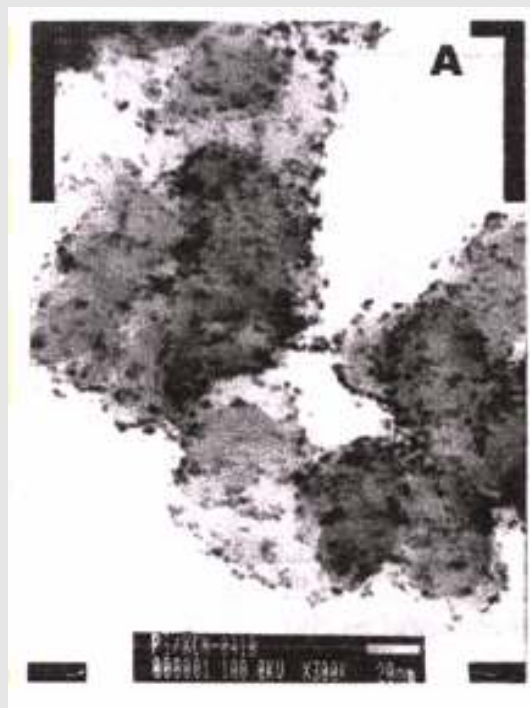


Συγκέντρωση τροφοδοσίας μίγματος αιθανόλης – νερού 1.0 M και παροχή τροφοδοσίας 1.0 ml min⁻¹.

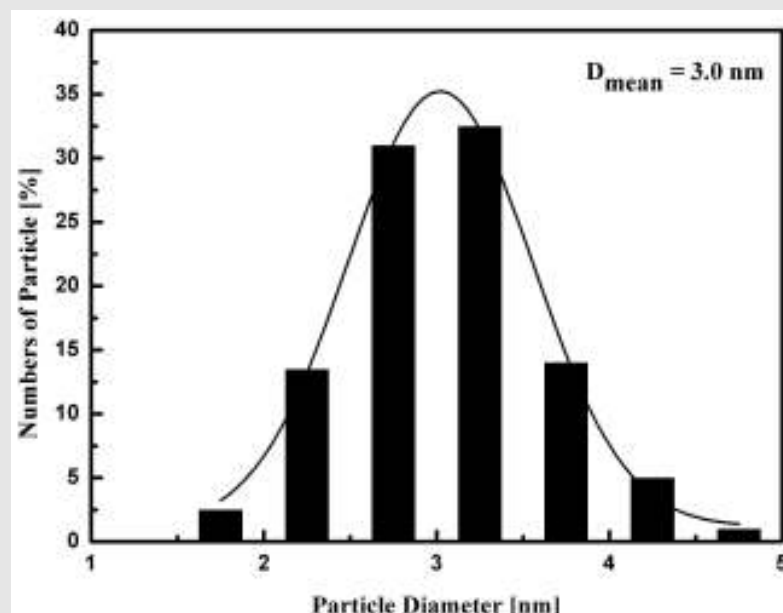
Το φορτίο του λευκόχρυσου, όλων των PtM καταλυτών ήταν 1.33 mg cm⁻²

Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

Ενδεικτικά παρουσιάζεται μια τυπική εικόνα TEM για τον καταλύτη $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$



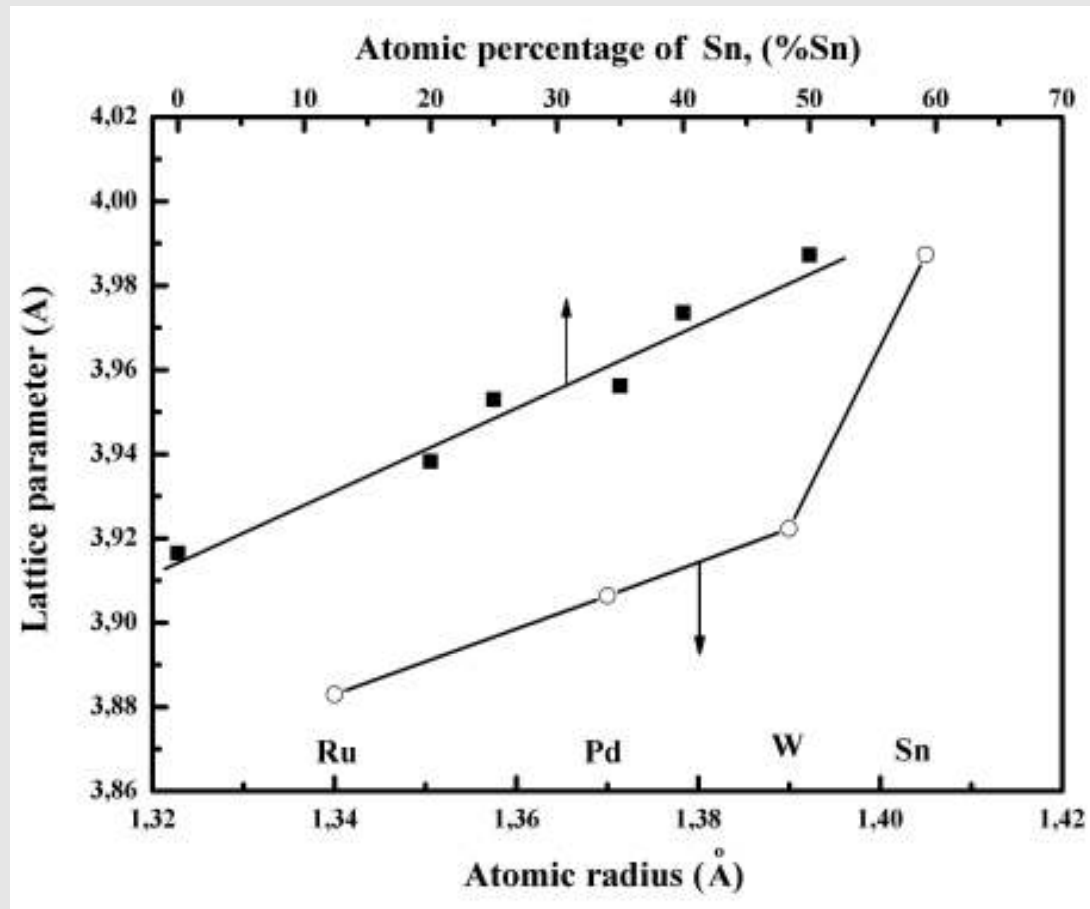
Τυπική εικόνα TEM του καταλύτη $\text{Pt}_2\text{Sn}_1/\text{C}$



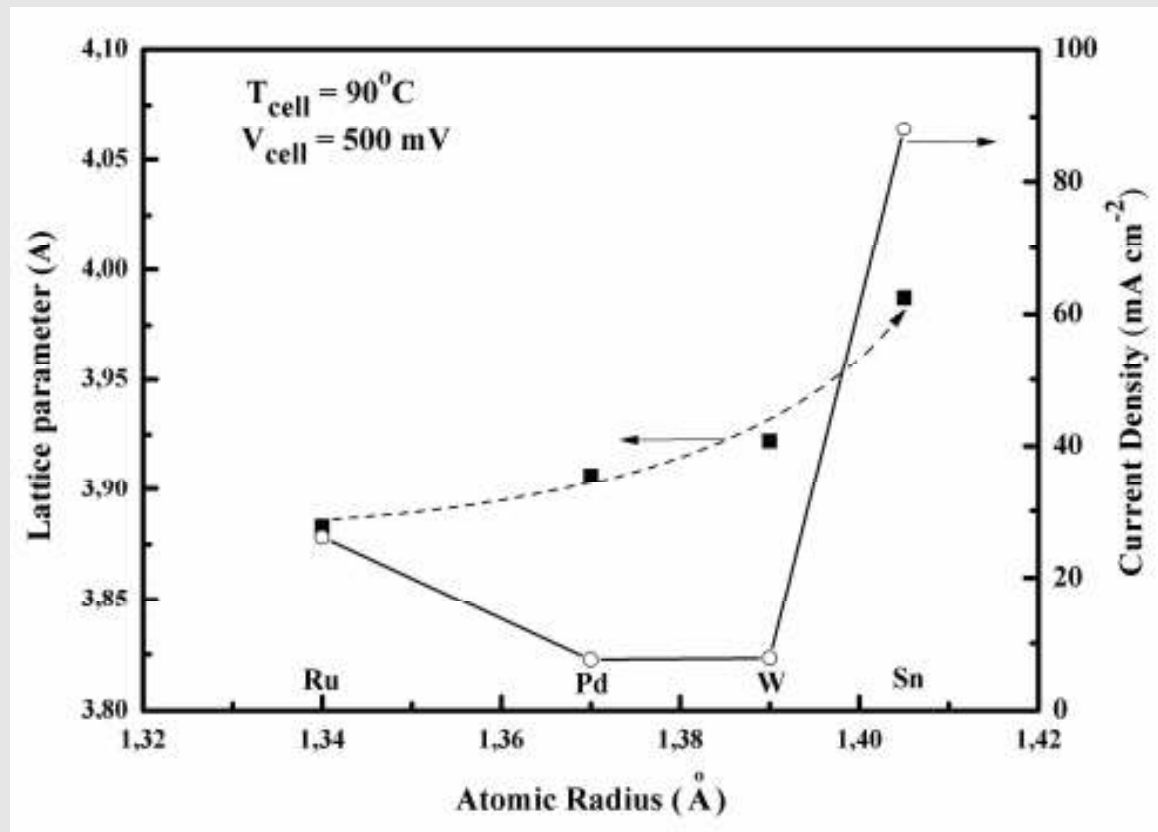
Ιστόγραμμα για την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων του καταλύτη Pt_2Sn_1

Ενδεικτικά, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων των ανοδικών καταλυτών Pt_xSn_y ήταν σε όλες τις περιπτώσεις περίπου 3.0 nm

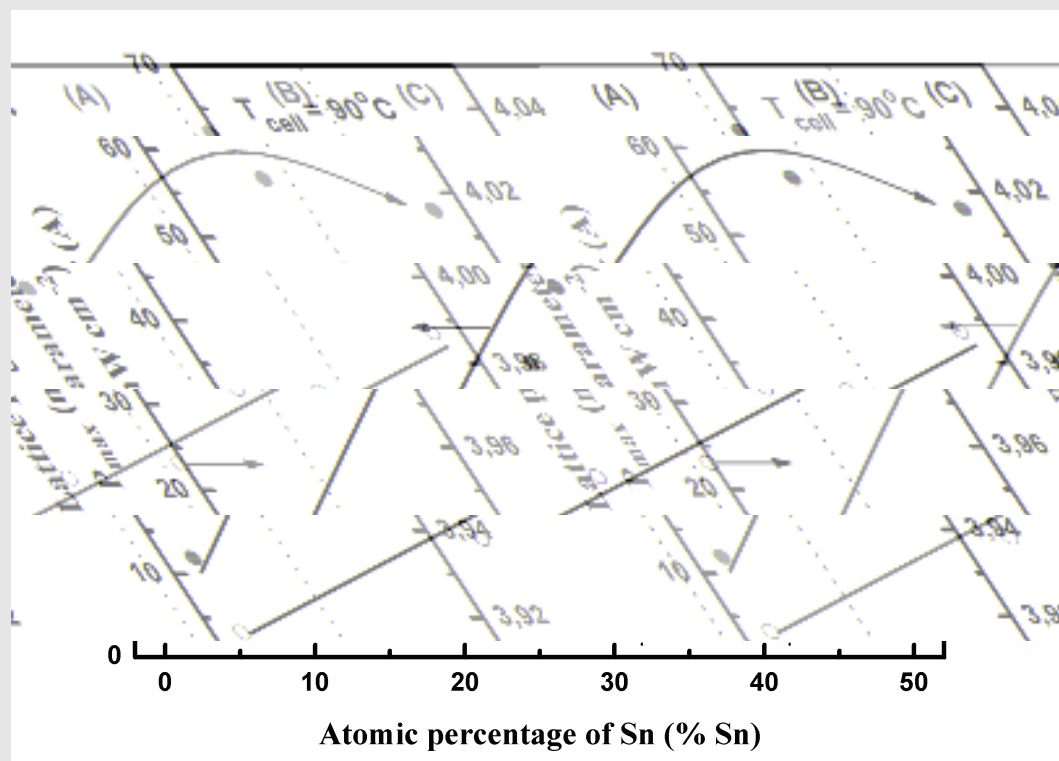
Η επίδραση της ατομικής ακτίνας του δεύτερου μετάλλου και του ποσοστού του κασσίτερου (Sn) στην πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου (Pt).



Η επίδραση της ατομικής ακτίνας του δεύτερου μετάλλου στην πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου και την πυκνότητα του ρεύματος.



Μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος και η πλεγματική σταθερά του λευκόχρυσου συναρτήσει του ατομικού ποσοστού του κασσίτερου



βέλτιστη περιοχή – (B)

Περιοχή A (Sn 0% - 33%)
πυκνότητα ισχύος της
κυψέλης αυξάνει.

Περιοχή B (Sn 33%-42%)
υψηλότερες τιμές
πυκνότητας ισχύος.

Περιοχή C (Sn > 42%)
πυκνότητα ισχύος μειώνεται.

Παρόλα αυτά στη βιβλιογραφία δεν υπάρχει απόλυτη ταύτιση απόψεων για τη βέλτιστη ατομική αναλογία ανάμεσα στους Pt και Sn [3-7]

3. W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, **Appl. Catal. B: Environ.** 46 (2003) 273–285.
4. S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J. Leger, **J. Power Sources** 158 (2006) 18–24.
5. F. Colmati, E. Antolini, E. Gonzalez, Ethanol oxidation on a carbon supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: effect of thermal treatment, **Appl. Catal. B: Environ.** (2007), in press.
6. F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, **J. Appl. Electrochem.** 34 (2004) 439–446.
7. P. Tsiakaras, **J. Power Sources**, (2007) in press.

Η παρατηρούμενη συμπεριφορά της πυκνότητας ισχύος της κυψέλης σε σχέση με την ατομική σύσταση των διμεταλλικών Pt_xSn_y μπορεί να εξηγηθεί ως εξής:

1. Η αύξηση της πλεγματικής σταθεράς του καταλύτη, βελτιώνει την προσρόφηση της αιθανόλης και ευνοεί το σπάσιμο του δεσμού C-C του μορίου της αιθανόλης, βελτιώνοντας την αξιοποίηση του καυσίμου και συνεπώς την απόδοση της κυψέλης [8].
2. Έπειτα από μια κρίσιμη τιμή του ατομικού ποσοστού του κασσίτερου, υπάρχει μείωση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας στην άνοδο, λόγω της κακής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας του οξειδίου του κασσιτέρου, επιφέροντας αύξηση της εσωτερικής αντίστασης του καταλύτη [9].

8. W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, **Appl. Catal. B: Environ.** 46 (2003) 273–285.

9. W.J. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, P. Tsiakaras, **J. Power Sources** 140 (2005) 50–58.

Η παρατηρούμενη συμπεριφορά της πυκνότητας ισχύος της κυψέλης σε σχέση με την ατομική σύσταση των διμεταλλικών Pt_xSn_y μπορεί να εξηγηθεί ως εξής:

3. Επιπρόσθετα, η ύπαρξη υψηλού ποσοστού Sn μπορεί να μπλοκάρει μερικώς τα ενεργά κέντρα του λευκόχρυσου (Pt) εμποδίζοντας την προσρόφηση της αιθανόλης, που αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά στάδια στην ηλεκτροξείδωση του καυσίμου, οδηγώντας σε υψηλές τιμές ανοδικής υπέρτασης.

Τέλος, παρόμοια συμπεριφορά έχει καταγραφεί στη βιβλιογραφία όσον αφορά τη χρήση της μεθανόλης σε κυψέλες καυσίμου PEM με ανοδικό διμεταλλικό καταλύτη Pt_xRu_y με διαφορετικές ατομικές αναλογίες [10].

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ❖ Από τις χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας (V-I) της κυψέλης καυσίμου που παρουσιάζονται, όταν χρησιμοποιούνται διάφοροι διμεταλλικοί καταλύτες, εξάγεται το συμπέρασμα πως ο διμεταλλικός καταλύτης PtSn/C έχει υψηλότερη απόδοση σε σύγκριση με τους PtW/C, PtPd/C και PtRu/C κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας.
- ❖ Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης Pt₂Sn₁/C φαίνεται να είναι η βέλτιστη επιλογή, καθώς επιτυγχάνεται η βέλτιστη απόδοση στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος (60°C – 90°C).
- ❖ Τέλος, παρατηρήθηκε πως υπάρχει ένα μέγιστο μεταξύ της πυκνότητας ισχύος της κυψέλης και της αντίστοιχης τιμής της πλεγματικής σταθεράς του διμεταλλικού καταλύτη τύπου Pt_xSn_y. Μπορεί να συμπεράνει κανείς, πως η βέλτιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος εξαρτάται κυρίως από : a) τη φύση του καταλύτη και b) από την ατομική αναλογία των συστατικών του καταλύτη.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Οι ήδη υπάρχοντες καταλύτες στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος δεν βοηθούν στο να επιτευχθούν ιδιαίτερα μεγάλες πυκνότητες ισχύος με τη χρήση της αιθανόλης.

- Προτείνεται λοιπόν η χρήση βιοκαυσίμων (π.χ. βιοαιθανόλης) σε κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης σε θερμοκρασίες λειτουργίας πάνω από τους 100°C (π.χ. 120°C-180°C). Με την αύξηση της θερμοκρασίας, θα βελτιωθεί σημαντικά ο ρυθμός της αντίδρασης, οδηγώντας σε υψηλότερες αποδόσεις της διάταξης.
- Ταυτόχρονα, πρέπει να λυθούν τα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι υπάρχουσες μεμβράνες Nafion (θερμοκρασίες λειτουργίας έως 100°C). Αυτός είναι ο λόγος που καθιστά την εύρεση νέων μεμβρανών ανθεκτικών σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας επιτακτική (Υπάρχουν ήδη έρευνες προς αυτήν την κατεύθυνση).

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Μείωση κόστους της διάταξης: Έρευνα για την εύρεση νέων καταλυτών (ανοδικών και καθοδικών) που δεν θα περιέχουν ευγενή μέταλλα (non noble catalysts), ή το φορτίο του λευκόχρυσου θα είναι περιορισμένο, ώστε να μειωθεί το κόστος παρασκευής των κυψελών καυσίμου αυτού του τύπου. Ήδη η έρευνα έχει στραφεί προς αυτήν την κατεύθυνση [\[11-13\]](#).

-
11. M. Wu, P. Shen, Z. Wei, S. Song and M. Nie, **J. Power Sources**, 166 (2), (2007), pp. 310-316.
 12. Z. Hu, M. Wu, Z. Wei, S. Song and P. Shen, **J. Power Sources**, 166 (2), (2007), pp. 458-461
 13. S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras, P. Shen, submitted to **Appl. Catal. B: Environ.** (2007).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ