



Θεματική Ενότητα: ΚΠΠ 82

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Περιβαλλοντική Κατάλυση για Αντιρύπανση και Παραγωγή Καθαρής Ενέργειας (ΚΠΠ)

ΣΤΟΓΙΑΝΝΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΣ

ΑΜ:153301

Σύγχρονες τάσεις στην τεχνολογία κελιών καυσίμου

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΟΡΔΟΥΛΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2024

Περίληψη

Η ιδέα των κυψελών καυσίμου χρονολογείται από τον 19ο αιώνα. Η NASA ενδιαφέρθηκε για τις κυψέλες καυσίμου και ανέπτυξε την κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων. Έκτοτε η εστίαση μετατοπίστηκε στην ανάπτυξη τεχνολογιών χαμηλών εκπομπών και φθηνής ενέργειας, οδηγώντας στον σημερινό στόχο της πράσινης ανάπτυξης και της απαλλαγής από τον άνθρακα. Στην συνέχεια έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι κυψελών καυσίμου: αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC), κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), κυψέλες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου (SOFC). Οι παραπάνω κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν ως καύσιμο καθαρό H_2 . Τα τελευταία όμως χρόνια η εξέλιξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου οδήγησε σε κυψέλες που χρησιμοποιούν και άλλα καύσιμα όπως η κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης DMFC, η οποία μετατρέπει τη μεθανόλη σε ηλεκτρική ενέργεια, με παραπροϊόντα το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα. Επίσης οι μικροβιακές κυψέλες καυσίμου (MFC) κερδίζουν την προσοχή για τις δυνατότητές τους να αξιοποιήσουν ανανεώσιμη ενέργεια από βιομάζα. Λειτουργούν μετατρέποντας τη βιοχημική ενέργεια σε ηλεκτρική, αλλά αντιμετωπίζουν περιορισμούς λόγω της χαμηλής απόδοσης και του υψηλού κόστους παραγωγής. Το υδρογόνο είναι ένα πολλά υποσχόμενο και βιώσιμο καύσιμο, αλλά η εμπορική του χρήση παρεμποδίζεται από ζητήματα μεταφοράς, αποθήκευσης και διανομής. Η αμμωνία είναι ένας πιθανός φορέας υδρογόνου λόγω της ευκολίας αποθήκευσης και μεταφοράς της, της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας και της χαμηλής τοξικότητάς της. Ένα βασικό κομμάτι της ανάπτυξης των κυψελών καυσίμου αποτελούν τα υλικά υποστήριξης του καταλύτη που επηρεάζουν σημαντικά το κόστος, την απόδοση και τη διάρκεια ζωής των κυψελών καυσίμου. Εκτός από αυτό το κομμάτι με τα κατάλληλα υλικά της επόμενης γενιάς θα σχεδιαστούν συσκευές όπως τα φωτοβολταϊκά στοιχεία και οι φωτοκαταλυτικές κυψέλες καυσίμου, αξιοποιώντας αποτελεσματικά την ενέργεια των φωτονίων. Οι φωτοκαταλυτικές κυψέλες καυσίμου (PFC) μιμούνται τη φωτοσύνθεση, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια από οργανικούς ρύπους. Τέλος η ταχεία αύξηση του πληθυσμού και η πρόοδος του πολιτισμού έχουν οδηγήσει σε αυξανόμενη ζήτηση για πηγές ενέργειας, που εξαρτώνται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα. Οι συσκευές μετατροπής ενέργειας, όπως οι κυψέλες καυσίμου, οι οποίες μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική, προσφέρουν υψηλή απόδοση, μικρό μέγεθος και χαμηλές εκπομπές.

Abstract

The idea of fuel cells dates back to the 19th century. NASA became interested in fuel cells and developed the proton exchange membrane fuel cell. Since then the focus has shifted to developing low emission and cheap energy technologies, leading to the current goal of green growth and decarbonization. Subsequently, very different types of fuel cells have been developed including alkaline fuel cells (AFC), phosphate fuel cells (PAFC), molten carbonate fuel cells (MCFC), solid oxide electrolyte fuel cells (SOFC). The above fuel cells use pure H_2 as fuel. However, in recent years, the evolution of fuel cell technology has led to cells that use other fuels such as the direct methanol fuel cell (DMFC), which converts methanol into electricity, with water and carbon dioxide as by-products. Microbial fuel cells (MFCs) are also gaining attention for their potential to harness renewable energy from biomass. They work by converting biochemical energy into electricity, but face limitations due to low efficiency and high production costs. Hydrogen is a promising and sustainable fuel, but its commercial use is hampered by transport, storage and distribution issues. Ammonia is a potential hydrogen carrier because of its ease of storage and transport, high energy density and low toxicity. A key part of fuel cell development is the catalyst support materials significantly affect the cost, performance and lifetime of fuel cells. In addition to this part with the appropriate next-generation materials will design devices such as photovoltaic cells and photocatalytic fuel cells, efficiently harnessing the energy of photons. Photocatalytic fuel cells (PFCs) mimic photosynthesis, generating electricity from organic pollutants. Finally, rapid population growth and advances in civilization have led to an increasing demand for energy sources that are mainly dependent on fossil fuels. Energy conversion devices such as fuel cells, which convert chemical energy into electricity, offer high efficiency, small size and low emissions.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	7
2. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα κελιών καυσίμου.....	9
2.2. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της συμβατικής ηλεκτροπαραγωγής συστήματα.....	10
2.3. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της συμβατικής ηλεκτροπαραγωγής.....	12
2.4. Κυψέλες καυσίμου	12
3. Βασικές πληροφορίες κυψελών καυσίμου	15
3.1. Ιστορική αναδρομή.....	15
3.2. Βασικές αρχές λειτουργίας κυψελών καυσίμου.....	17
3.3. Βασικά μέρη κυψελών καυσίμου	19
3.3.1. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC).....	19
3.3.2. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)	20
3.3.4. Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC).....	21
3.3.5. Κυψέλες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου (SOFC)	22
4. Θεωρητική προσέγγιση των αρχών λειτουργίας των κυψελών καυσίμου	27
5. Μικροβιακές κυψέλες καυσίμου	29
5.1. Γενικά στοιχεία	29
5.2. Αρχή λειτουργίας των MFCs	30
5.3. Δομική διαμόρφωση.....	32
5.4. Υλικά ηλεκτροδίων	34
5.5. Τοπογραφία ηλεκτροδίων	35
5.6. Βελτιστοποίηση της ισχύος εξόδου των MFC	36
5.7. Περιορισμοί.....	38
6. Κυψέλες καυσίμου μεθανόλης.....	41
6.1. Εισαγωγή.....	41
6.2. Καταλύτες	44
6.2.1. Άνοδος.....	44
6.2.2. Καταλύτες καθόδου.....	45
6.3. Συναρμολόγηση στοιχείων μεμβράνης-ηλεκτροδίων (MEA).....	47
7. Κυψέλη καυσίμου με απευθείας χρήση αμμωνίας.....	49
8. Υλικά κατασκευής καταλυτών και ηλεκτροδίων	52
8.1. Εισαγωγή.....	52
8.2. Νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα	54

8.3 Μεσοπορώδης άνθρακας.....	55
8.4 Αγωγή οξειδία.....	57
8.5 Οξείδιο κασσίτερου/οξείδιο κασσίτερου-ινδίου (SnOx/ITO).....	58
8.6 Οξείδια τιτανίου (Ti_xO_y).....	59
8.7 Οξείδια του βολφραμίου (WOx).....	60
8.8 Καρβίδια.....	62
8.9 Συμπερασματικές παρατηρήσεις.....	63
9. Φωτοκαταλυτικά υλικά.....	65
9.1 Εισαγωγή στα φωτοκαταλυτικά στοιχεία.....	65
9.2 Εξέλιξη της τεχνολογίας της PFC.....	67
9.3 Εκσυγχρονισμός των συμβατικών κυψελών καυσίμου με προώθηση της βιώσιμης φωτοκαταλυτικής κυψέλης καυσίμου.....	68
9.4 Δομή των PFCs.....	69
9.5 Τροποποίηση των καθοδικών υλικών.....	71
9.6 Σχεδιασμός μιας φωτοκαταλυτικής κυψέλης καυσίμου.....	72
9.7 Απόδοση φωτοβολταϊκής κυψέλης καυσίμου.....	73
10. Συμπεράσματα.....	76
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	77

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.3 : Ταξινόμηση κυψελών καυσίμου.....	27
--	----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3.1: Σκίτσο της κατασκευής μπαταρίας αερίων.....	16
Εικόνα 3.2: Αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου όξινου ηλεκτρολύτη.....	17
Εικόνα 3.3.4: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου τηγμέμων ανθρακικών αλάτων	21
Εικόνα 3.3.5: Διαγραμματική αναπαράσταση μιας κυψέλης καυσίμου τύπου SOFC.....	24
Εικόνα 3.3.6: Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων.....	25
Εικόνα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση μιας τυπικά χρησιμοποιούμενης μικροβιακής κυψέλης καυσίμου δύο θαλάμων.....	33
Εικόνα 5.7: Απεικόνιση των τρόπων με τους οποίους μπορεί να υποβαθμιστεί η απόδοση των MFC.....	40
Σχήμα 6.1. (α) Αρχές που εμπλέκονται στη λειτουργία των DMFC με βάση τα οξέα και (β) με βάση τα αλκάλια.....	44
Σχήμα 5.6 Σχηματική απεικόνιση των εξαρτημάτων και των αρχών λειτουργίας ενός AEMFC με καύσιμο H ₂	53
Εικόνα 7.1 Σχηματική αναπαράσταση των στοιχείων μιας φωτοκυψέλης καυσίμου.....	67

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Γράφημα 2.1 : Παγκόσμιες εκπομπές CO ₂ ανά τομέα και ανά καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.....	11
--	----

1 .Εισαγωγή

Η παρούσα έρευνα αφορά τις νέες τεχνολογίες στην παραγωγή ενέργειας από τις κυψέλες καυσίμου. Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη για καθαρότερες και αποδοτικότερες μηχανές παραγωγής ενέργειας είναι πολύ μεγάλη είτε για οικονομικούς λόγους όπως η ενεργειακή κρίση είτε για ένα καθαρότερο περιβάλλον. Οι κυψέλες καυσίμου είναι φιλικές προς το περιβάλλον, για αποτελεσματική και μη-ρυπογόνα παραγωγή ενέργειας. Αναμένεται λοιπόν στο μέλλον να πάρουν την θέση των μηχανών εσωτερικής καύσης καθώς αποτελούν διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια μιας αντίδρασης απευθείας σε ηλεκτρική, χωρίς την ενδιάμεση παραγωγή θερμότητας, ξεπερνώντας έτσι τους περιορισμούς που βάζει η θερμοδυναμική.

Με την εξέλιξη της τεχνολογίας και την έρευνα η χρήση κυψελών καυσίμου δεν περιορίζεται σε σταθερές πηγές παραγωγής ενέργειας και συνδυασμένους κύκλους με αεροστροβίλους αλλά και στην τοποθέτηση τους στην αυτοκίνηση. Με βάση την εφαρμογή διεθνών προτύπων με σκοπό την μείωση των εκπομπών καυσαερίων οι αυτοκινητοβιομηχανίες έχουν επικεντρωθεί σε νέες τεχνολογίες που συνδέονται με ηλεκτρικά/υβριδικά οχήματα και ηλεκτρικά οχήματα κυψελών καυσίμου. Τα κλασικού τύπου ηλεκτρικά οχήματα με μπαταρία είναι τυπικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα με μπαταρία και ηλεκτρικό κινητήρα που πρέπει να φορτιστούν. Η έρευνα τα τελευταία χρόνια έχει μεταφερθεί και στα ηλεκτρικά οχήματα κυψελών καυσίμου, τα οποία διαθέτουν κυψέλη καυσίμου που μετατρέπει το καθαρό υδρογόνο είτε και απευθείας έγχυση μεθανόλης σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω αντίστροφης ηλεκτρόλυσης για να φορτίσει μια μπαταρία συνδεδεμένη σε έναν ηλεκτροκινητήρα. Στην συγκεκριμένη εργασία θα υπάρξει αναφορά για την τεχνολογία της μεθανόλης η οποία φαίνεται ότι αποκτάει προβάδισμα για εφαρμογές μικρής έκτασης και μεγέθους.

Ένα ακόμα ζήτημα που αφορά την ανθρωπότητα είναι η ανήλεης μαζική απόρριψη τεράστιων ποσοτήτων ανόργανων αλλά και οργανικών αποβλήτων. Η κατάσταση αυτή επιβαρύνει όχι μόνο το περιβάλλον αλλά έχει σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Αρκετές δημοσιεύσεις τελευταία αναδεικνύουν την σημασία των οργανικών αποβλήτων ως σημαντικές πηγές άνθρακα προβάλλοντας μία εναλλακτική χρήση ώστε να χρησιμοποιηθούν αντί να απορριφθούν. Ο λόγος για την φωτοκαταλυτική κυψέλη καυσίμου (PFC) η οποία λειτουργεί όχι μόνο ως συσκευή παραγωγής ενέργειας αλλά βοηθάει και στην της ρύπανσης. Σε επόμενο

κεφάλαιο θα υπάρξει εκτενής αναφορά στην ανάπτυξη αυτού του τύπου κυψελών αλλά και μία επισκόπηση στους τρόπους κατασκευής, στους περιορισμούς αλλά και στα επόμενα βήματα.

Παραμένοντας στο θέμα της αξιοποίησης των ρύπων, διαπιστώνουμε ότι η επιστημονική κοινότητα έχει εστιάσει την προσοχή της στην ανάπτυξη φωτοσυνθετικών μικροβιακών κυψελών καυσίμου (PMFC). Οι κυψέλες αυτού του τύπου παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με ηλεκτροχημικές ημι-αντιδράσεις χρησιμοποιώντας ένζυμα ως καταλύτες στα ηλεκτρόδια. Θεωρείται μία πολύ καλή λύση για την διαχείριση λυμάτων και ιδιαίτερα του αστικού οργανικού υπολείμματος καθώς είναι ιδανικό ως υπόστρωμα για βιοδιάσπαση. Μάλιστα η ανάπτυξη τους έχει φτάσει σε τέτοιο επίπεδο και που έχουν φτάσει ένα βήμα πριν την εμπορευματοποίηση. Στη συνέχεια της εργασίας παρουσιάζεται η λειτουργία και οι χρήσεις των κυψελών αυτών ενώ αναφέρονται και παρουσιάζονται οι σχετικές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν.

Τέλος η τεχνολογία κυψελών καυσίμου ιδιαιτέρως εκείνων με το υδρογόνου ως καύσιμο έχει κάνει πολλά και σημαντικά βήματα και μπορεί να διαδραματίσει ζωτικό ρόλο στις ενεργειακές στρατηγικές για τη βελτίωση της απόδοσης των ενεργειακών συστημάτων αλλά και την απανθρακοποίηση του ανθρώπινου πολιτισμού. Οι κυψέλες καυσίμου όσο προχωράει η τεχνολογία αναπτύσσουν όλο και μεγαλύτερο δυναμικό ενώ φαίνεται ότι μελλοντικά μπορούν να επιτύχουν αποτελεσματικά τεχνολογικούς, οικονομικούς και περιβαλλοντικούς στόχους στο πλαίσιο της διεπιστημονικής έννοιας της αειφόρου ανάπτυξης. Τέλος αποτελούν αυτή την στιγμή τον αποδοτικότερο και οικονομικότερο τρόπο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καθιστώντας τις και μελλοντικά ένα πολύ σημαντικό εργαλείο στην αναζήτηση εναλλακτικών και καθαρών μορφών παραγωγής ενέργειας.

2. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα κελιών καυσίμου.

Όπως έχει αναφερθεί πολλές φορές η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού και η πρόοδος του πολιτισμού έχουν οδηγήσει σε μια ταχέως αυξανόμενη ζήτηση για πηγές ενέργειας που είναι κυρίως εξαρτώνται από ορυκτά καύσιμα. Τα μειονέκτημα τους δεν περιορίζονται μόνο στις ασταθείς τιμές τους αλλά και στις σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλεί η χρήση τους, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την υπερθέρμανση του πλανήτη και άλλα σοβαρότερα προβλήματα υγείας. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως όπως: η ηλιακή ενέργεια η αιολική ενέργεια γεωθερμική ενέργεια (παλιρροϊκή και κυματική ενέργεια και η ενέργεια από βιομάζα θεωρούνται οι καλύτεροι δυνητικοί υποψήφιοι για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων για την παροχή ενέργειας στο εγγύς μέλλον. Οι συμβατικές συσκευές μετατροπής ενέργειας, όπως οι μηχανές εσωτερικής καύσης και οι θερμοδυναμικοί κύκλοι, χρησιμοποιούνται συνήθως για την εξαγωγή και μετατροπή της χημικής ενέργειας που περιέχεται στα διάφορα καύσιμα. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, τεράστιες ποσότητες αερίων του θερμοκηπίου αερίων του θερμοκηπίου (GHGs) εξάγονται, με αποτέλεσμα να προκαλούνται δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον. Για τον περιορισμό των βλαβερών επιπτώσεων αυτών των συσκευών που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα, έχουν προταθεί κατά καιρούς καύσιμα που βασίζονται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως το βιοντίζελ και η βιοαιθανόλη, για τη μείωση αυτών των σημαντικών.. Αν και το δυναμικό της αυτών των στρατηγικών για την ελαχιστοποίηση των ΕΙ είναι αναμφισβήτητο, εξακολουθεί να παράγεται σημαντική ποσότητα αερίων του θερμοκηπίου. Πλήρης εξάρτηση από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας πηγών απαιτεί όμως την ανάπτυξη αποτελεσματικής μετατροπής ενέργειας και συσκευών αποθήκευσης, για την περαιτέρω μείωση ή εξάλειψη των ΕΙs. Οι κυψέλες καυσίμου λοιπόν είναι συσκευές μετατροπής ενέργειας που μετατρέπουν την χημική ενέργεια διαφόρων καυσίμων (συμπεριλαμβανομένων εκείνων από διάφορες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας) μετατρέπουν απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια με πολύ υψηλότερη απόδοση, τόσο θεωρητικά όσο και πρακτικά, σε σύγκριση με τις συμβατικές πηγές παραγωγής. Οι εν λόγω ΦΚ δεν είναι μόνο αποδοτικές συσκευές, αλλά είναι επίσης: μικρές σε μέγεθος, αθόρυβες και έχουν πολύ χαμηλότερες ΕΙs σε σύγκριση με άλλες συμβατικές συσκευές ή τεχνολογίες συγκεκριμένα κατά τη διάρκεια της φάσης λειτουργίας. Για παράδειγμα, μια FC με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) που τροφοδοτείται με υδρογόνο παράγει νερό ως παραπροϊόν, με μικρή έκλυση αποκρυπτόμενης θερμότητας. Αυτό είναι πολύ πολλά υποσχόμενο σε σύγκριση με τις τεράστιες αέριες εκπομπές, την απορριπτόμενη θερμότητα και τις ζήτηση ψύξης στα συμβατικά συστήματα παραγωγής ενέργειας. Οι FC έχουν πολλά άλλα πλεονεκτήματα. Για

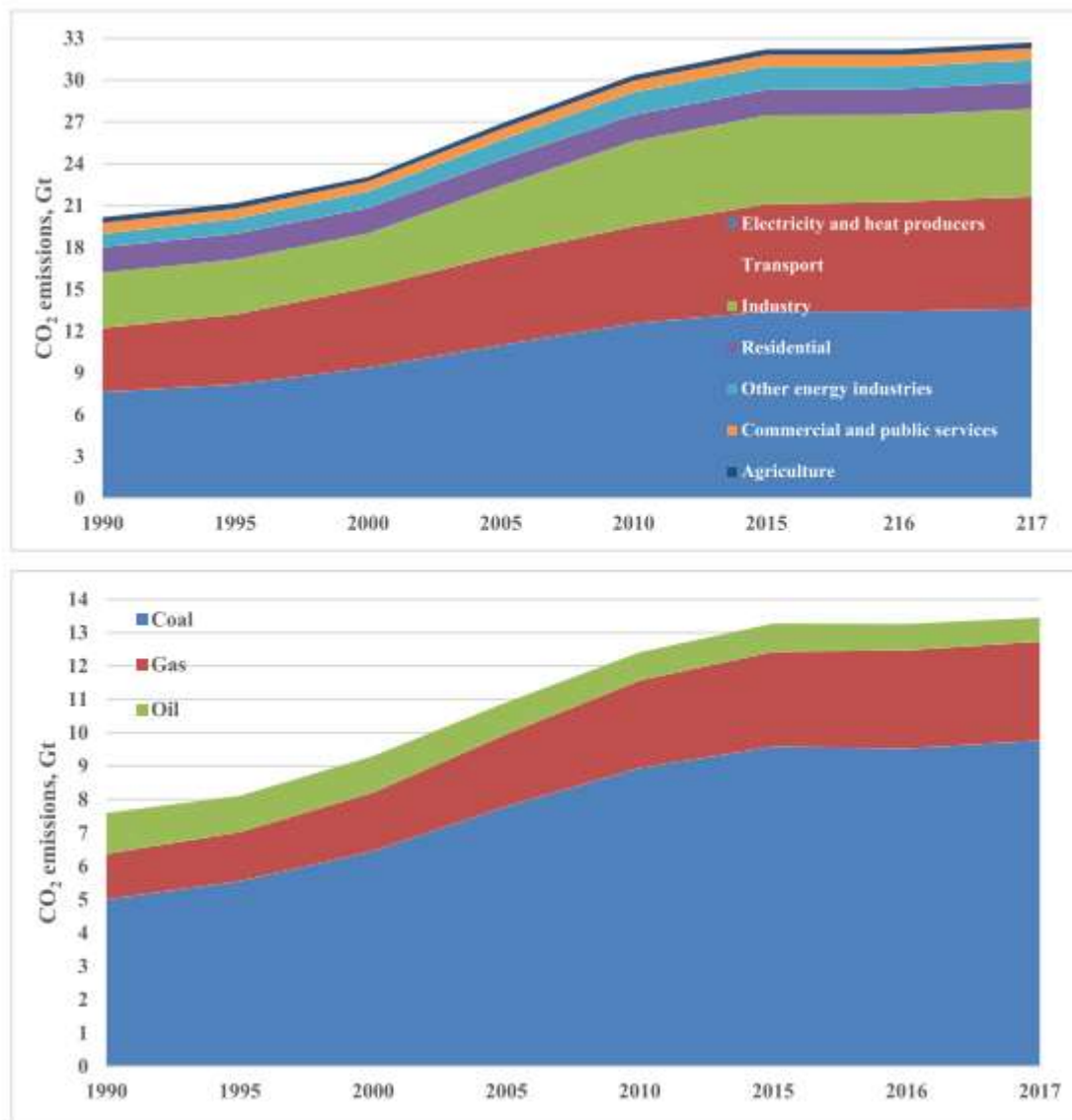
παράδειγμα, καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών που κυμαίνονται από λίγα βατ έως αρκετά γιγαβάτ (Wang et al., 2011). Οι μικροβιακές κυψέλες καυσίμου είναι μια άλλη κατηγορία FC που χρησιμοποιούν μικρόβια, άρα είναι πιο φιλικές προς το περιβάλλον και οικολογικές με ευρύ φάσμα εφαρμογών, που κυμαίνονται από την παραγωγή ενέργειας έως την αφαλάτωση. (Sayed et al., 2020).

2.2. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της συμβατικής ηλεκτροπαραγωγής συστήματα

Μια μεγάλη ποικιλία ενεργειακών πόρων είναι άμεσα διαθέσιμη στον πλανήτη και μπορούν να ταξινομηθούν σε ενέργεια αποθηκευμένη σε καύσιμα και ενέργεια που σχετίζεται με ανανεώσιμες με ανανεώσιμη μορφή. Η χημική ενέργεια που αποθηκεύεται στα καύσιμα αποτελεί την πρωταρχική πηγή ενέργειας από την πρώτη εποχή της βιομηχανικής επανάστασης.. Η τρέχουσα παραγωγή ενέργειας περίπου 25 PWh προέρχεται από διάφορα καύσιμα- σε αυτά περιλαμβάνονται 37,7% για τον άνθρακα, 22,5% για το φυσικό φυσικό αέριο (NG), 16,1% για υδροηλεκτρική ενέργεια, 10,1% για πυρηνική ενέργεια, 8,5% για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, 3,2% για το πετρέλαιο και 1,8% για τα βιοκαύσιμα (IEA International Energy Agency, 2020). Το καύσιμο υδρογόνο είναι ένας υποψήφιος τρόπος για να αντικατασταθούν τα ορυκτά καύσιμα λόγω των πολλών εγγενών πλεονεκτημάτων του, όπως το μηδενικό αποτυπώματα άνθρακα. Μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και αποβλήτων. Τα βιοκαύσιμα είναι μια άλλη κορυφαία εναλλακτική λύση, η οποία είναι ένα καύσιμο ουδέτερου άνθρακα που προέρχεται από βιομάζα.. Η σχετικά υψηλή ενεργειακή περιεκτικότητα της βιομάζας μπορεί να μετατραπεί σε άλλες μορφές από ένα ευρύ φάσμα διεργασιών, όπως: θερμικές, χημικές, ηλεκτροχημικές, φωτοχημικές και βιοχημικές. (Kamil et al., 2020).

Η χημική ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στα καύσιμα μπορεί να απελευθερωθεί ως θερμική ενέργεια με μια εξώθερμη αντίδραση καύσης και τελικά να μεταβληθεί σε χρήσιμο έργο από μια θερμική μηχανή (HE) ή έναν θερμοδυναμικό κύκλο Εξαρχής, είναι αναπόφευκτο ότι κάθε σύστημα μετατροπής καυσίμου έχει δυσμενείς παρενέργειες, ιδίως στο περιβάλλον. Οι κινητήρες εσωτερικής καύσης, οι οποίοι είναι ο κινητήριος μοχλός των μεταφορικών μέσων, είναι οι σημαντικότεροι συντελεστές, ακολουθούμενοι από τη βιομηχανία και τους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής. Ωστόσο, έχει επίσης διαπιστωθεί ότι τα οφέλη αυτών των κομβικών συστημάτων αντισταθμίζουν τις δυσμενείς επιπτώσεις τους. Ως εκ τούτου, η διατήρηση έχει προσδιοριστεί ως ο μόνος αξιόπαινος τρόπος αντιμετώπισης των των δυσμενών

περιβαλλοντικών επιπτώσεων των συστημάτων μετατροπής καυσίμων με μέσω της αποδοτικότερης αξιοποίησης των ενεργειακών πόρων (καυσίμων) και των τη χρήση συστημάτων μετατροπής καυσίμων υψηλής απόδοσης (Li et al., 2020).)



Γράφημα 2.1 : Παγκόσμιες εκπομπές CO₂ ανά τομέα (επάνω) και ανά καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (κάτω) (International Energy Agency IEA, 2020)(IEA International Energy Agency, 2020)

2.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις της συμβατικής ηλεκτροπαραγωγής

Οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μπορούν να προκαλέσουν ποικίλες επιζήμιες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Αυτές περιλαμβάνουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG), όπως όπως το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC), τα οξείδια του θείου SO_x , οξείδια του αζώτου NO_x και μονοξείδιο του άνθρακα CO . Επιπλέον, μπορούν να εκπέμψουν σωματίδια (PM) και άλλα αερολύματα, και έτσι να προκαλέσουν υποβάθμιση του οικοσυστήματος λόγω της μόλυνσης του αέρα και του νερού. Ο σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιεί μια τεράστια ποσότητα νερού για σκοπούς ψύξης, το οποίο επεξεργάζεται ειδικά για αυτόν τον σκοπό με την προσθήκη ενός ευρέος φάσματος χημικών ουσιών. Αυτές οι χημικές ουσίες μπορεί να είναι τοξικές τόσο για την υδρόβια ζωή όσο και για τα υδάτινα σώματα (Pan et al., 2018).

2.4. Κυψέλες καυσίμου

Μια κυψέλη καυσίμου (FC) είναι απλώς μια συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια των καυσίμων σε ενέργεια απευθείας, χωρίς ενδιάμεσες μορφές ενέργειας, μέσω ενός αντίδρασης μεταξύ καυσίμου και οξυγόνου O_2 . Στο FC, το καύσιμο και το οξυγόνο αντιδρούν μέσω μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια, CO_2 , H_2O και κάποια απορριπτόμενη θερμότητα, η οποία είναι πολύ μικρότερη από εκείνη της συμβατικής καύσης. Μια FC αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Το καύσιμο διέρχεται από τις διπολικές πλάκες της ανόδου στην FC, ενώ το οξυγόνο ρέει στην κάθοδο. Οι κυψέλες καυσίμου διαφοροποιούνται ανάλογα με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, τις συνθήκες λειτουργίας, το απαιτούμενο φορτίο, το διαθέσιμο καύσιμο, τον χρόνο εκκίνησης, και την εφαρμογή για την οποία χρησιμοποιείται. Υπάρχουν πολλοί τύποι ηλεκτρολυτών FC, τόσο σε στερεή όσο και σε υγρή κατάσταση. Αυτοί οι ηλεκτρολύτες λειτουργούν είτε σε υψηλές είτε σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι FC που λειτουργούν σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας απαιτούν έναν καταλύτη για την επιτάχυνση της χημικής αντίδρασης. Ο ιδανικός καταλύτης που χρησιμοποιείται για FC χαμηλών θερμοκρασιών είναι η πλατίνα Pt, ο οποίος συμβάλλει σημαντικά στο κόστος. Οι FC υψηλής θερμοκρασίας δεν απαιτούν Pt για την επιτάχυνση της αντίδρασης. Ένα ευρύ φάσμα καυσίμων μπορεί να χρησιμοποιείται για FCs, συμπεριλαμβανομένων αερίων όπως το υδρογόνο και υγρών όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη.

(Το ηλεκτροχημική αντιδραστικότητα του υδρογόνου είναι πάντα υψηλότερη σε σύγκριση με εκείνη άλλων καυσίμων) (Wilberforce et al., 2019b). (Abdelkareem et al., 2020)

Το καύσιμο ρέει προς την άνοδο, ενώ το O₂ ρέει προς την κάθοδο. Ηλεκτρόνια ρέουν μόνο όταν η άνοδος, η μεμβράνη και η κάθοδος είναι συνδεδεμένες. Το μετακίνηση των ηλεκτρονίων μέσω των ηλεκτροδίων οδηγεί μόνο σε θερμική ενέργεια που Αυτή η κίνηση των ηλεκτρονίων μπορεί να συμβεί όταν το εξωτερικό κύκλωμα είναι συνδεδεμένο, δηλαδή κλειστό κύκλωμα. Το κίνηση των ιόντων μέσω μιας μεμβράνης επιτρέπει τη ροή φορτίου και έχει διαφορετική σχέση με την αγωγιμότητα της μεμβράνης. Ο ηλεκτρολύτης είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει μόνο την ροή ιόντων, αλλά όχι ηλεκτρονίων, και έχει σχεδιαστεί για να χρησιμεύει ως φραγμός στην να εμποδίζει την ανάμιξη των αντιδρώντων, ενώ παράλληλα μηχανικά υποστηρίζουν τα ηλεκτρόδια. Η μεμβράνη ενός FC καθορίζει τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του της κυψέλης, κυρίως τη θερμοκρασία. Τα FC, των οποίων η θερμοκρασία λειτουργίας υπερβαίνει τους 600 °C θεωρούνται ως FC υψηλής θερμοκρασίας, οι οποίες επιτρέπουν στα ελαφρά καύσιμα υδρογονανθράκων να υποβληθούν σε αναμόρφωση Ο ρυθμός της αντίδρασης σε FC υψηλής θερμοκρασίας είναι εύκολα υψηλός- αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μικρότερη ανάγκη για καταλύτη. Κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) και οι κυψέλες καυσίμου λιωμένου ανθρακικού άλατος (MCFC) είναι κοινοί τύποι FC υψηλής θερμοκρασίας. Οι FC που λειτουργούν σε θερμοκρασίες κάτω των 250 °C είναι χαρακτηρίζονται ως FC χαμηλής θερμοκρασίας. Αυτές οι FC δεν μπορούν να υποβληθούν σε αναμόρφωση καυσίμου, πράγμα που σημαίνει ότι το καύσιμο πρέπει να λαμβάνεται εξωτερικά. Τα διάφορα οφέλη που συνδέονται με τη χρήση των FCs για την παραγωγή ενέργειας μπορούν να συνοψιστούν ως εξής (Stambouli, 2011):

- Ενεργειακή ασφάλεια: Οι FC συνήθως λειτουργούν με τη χρήση των τοπικά διαθέσιμων και άφθονα καύσιμα ως ένα από τα κριτήρια για την επιλογή των FC, μειώνοντας έτσι την εισαγωγή και την κατανάλωση πετρελαίου.
- Αξιοπιστία: Καθώς η FC χαρακτηρίζεται από υψηλή διαθεσιμότητα και λειτουργικότητα, μαζί με ελάχιστη υποβάθμιση <0,1%/1000 h, λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασία λειτουργίας και την απουσία κινούμενων μερών.
- Χαμηλό κόστος λειτουργίας: Παρά το σχετικά υψηλό κόστος κεφαλαίου των FC, αυτό αντισταθμίζεται από το χαμηλότερο λειτουργικό κόστος.

- Σταθερή παροχή ενέργειας: Σε αντίθεση με τις μηχανές ντίζελ, τις εφεδρικές γεννήτριες ή την αδιάλειπτη παροχή ρεύματος (UPS), η FC χαρακτηρίζεται από την σταθερή παραγωγή ρεύματος.
- Το ευρύ φάσμα καυσίμων: FC μπορεί να λειτουργήσει με πολλούς τύπους καυσίμων (οργανικά/ανόργανα, αέρια/υγρά, ...κ.λπ.) ανάλογα με τη διαθεσιμότητά τους και το τοπικό κόστος, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα, τα οποία συνήθως εισάγονται.
- Φιλικό προς το περιβάλλον: Η FC είναι τεχνολογία φιλική προς το περιβάλλον, η χρήση FC μειώνει ή εξαλείφει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, ιδίως στην περίπτωση χρήσης H₂ ως καυσίμου ή άλλων καυσίμων βιολογικής προέλευσης.
- Διακοπή εργασιών: Η λειτουργία FC είναι αθόρυβη, αρκετή για να εγκατασταθεί σε εσωτερικούς χώρους- χωρίς να απαιτείται ηχομόνωση ή προστασία της ακοής.
- Υψηλή απόδοση: Η απόδοση μετατροπής ενέργειας μπορεί να φτάσει έως και 90% (με ανάκτηση θερμότητας 30-40%), η οποία είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη της των κινητήρων ντίζελ και των αεριοστροβίλων.
- Επεκτασιμότητα και δυνατότητα εφαρμογής: Οι FC είναι διαθέσιμοι σε ένα ευρύ φάσμα ονομαστικής ισχύος από λίγα βατ, έως και 2 MW. Επίσης, ταιριάζει καλά για υπηρεσία τόσο σε σταθερές όσο και σε φορητές εφαρμογές

3. Βασικές πληροφορίες κυψελών καυσίμου

3.1 Ιστορική αναδρομή

Η ιστορία των κυψελών καυσίμου ξεκινάει από τον 19^ο αιώνα και τον Άγγλο χημικό Davy του οποίου το έργο παραμερίστηκε από την επιστημονική κοινότητα καθώς στερούνταν τεκμηρίωσης. Το έτος 1938 ο Γερμανός Christian Friedrich Schonbein κατάφερε να παράγει ηλεκτρικό ρεύμα από μία χημική αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο ή το χλώριο σε ηλεκτρόδια λευκόχρυσου. Έτσι λίγα χρόνια αργότερα ο Ουαλός επιστήμονας Sir William Robert Grove, ανέπτυξε ουσιαστικά την πρώτη κυψέλη καυσίμου. Ο ίδιος θεωρούσε ότι εφόσον με την βοήθεια της ηλεκτρικής ενέργειας μπορούσε να διαχωριστεί το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο πραγματοποιώντας την αντίστροφη διαδικασία θα ήταν εφικτό να παραχθεί ηλεκτρισμός. Βάζοντας σε εφαρμογή την θεωρία του κατασκεύασε μία κυψέλη H_2-O_2 , η οποία λειτουργούσε βυθίζοντας δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου από τη μία άκρη σε διάλυμα θεικού οξέος και τις άλλες άκρες χωριστά σε δοχεία οξυγόνου και υδρογόνου, ενώ περνούσε ένα σταθερό ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τα δοχεία που ήταν σφραγισμένα περιείχαν εκτός από τα αέρια, και νερό. Για να μεγαλώσει η ποσότητα της ηλεκτρικής τάσης που παράγονταν, ο Grove δημιούργησε την λεγόμενη μπαταρία αερίου (Εικόνα 1) συνδέοντας αρκετές τέτοιες συσκευές σε σειρά. (Barbir 2005))

Το έτος όμως 1889 ήταν πολύ σημαντικό στην ιστορία των κυψελών καυσίμου, καθώς τότε επινοήθηκε και ο όρος κυψέλη καυσίμου από τους χημικούς Ludwig Mond και Charles Langer, οποίοι προσπάθησαν να κατασκευάσουν την εν λόγω διάταξη χρησιμοποιώντας ατμοσφαιρικό αέρα και βιομηχανικά αέρια άνθρακα. Τις επόμενες δεκαετίες δεν υπήρξε ιδιαίτερη ανάπτυξη καθώς το ενδιαφέρον της επιστημονικής και της μηχανικής κοινότητας μονοπωλούσαν οι κινητήρες εσωτερικής καύσης και η εκμετάλλευση ορυκτών καυσίμων για την ανάπτυξη των βιομηχανικών μονάδων. Σχεδόν 50 χρόνια αργότερα, το 1932 ο μηχανικός Δρ Thomas Francis Bacon στο Cambridge της Αγγλίας προσπάθησε να τροποποιήσει την ιδέα των Mond και Langer. Η κύρια τροποποίηση αφορούσε τα υλικά κατασκευής με σκοπό την πιο ανθεκτική αλλά και οικονομικότερη λειτουργία. Η νέα συσκευή, που τέθηκε σε εφαρμογή πήρε την ονομασία κυψέλη Bacon και ήταν κατ' ουσία η πρώτη κυψέλη καυσίμου κατασκευασμένη από αλκαλικό υλικό. Αρκετά χρόνια αργότερα ο Bacon θα καταφέρει να κατασκευάσει μία

πλήρως λειτουργική κυψέλη και το έτος 1959 σε ένα συνέδριο θα εμφανίσει μια κυψέλη καυσίμου, η οποία είναι δυνατόν να παράγει 6kW ηλεκτρική ισχύ. Την ίδια κιόλας χρονιά κατασκευάζεται και το πρώτο όχημα με υποδύναμη μόλις 20 hp, το οποίο για να κινηθεί χρησιμοποιεί κυψέλη καυσίμου. Τα επόμενα χρόνια το ενδιαφέρον αυτής της καινοτόμου για την εποχή τεχνολογίας κεντρίζει το ενδιαφέρον της NASA, η οποία θέλει να βρει έναν αποτελεσματικό τρόπο να τροφοδοτήσει με ρεύμα τις αποστολές της στο διάστημα έχοντας απορρίψει τις μεγάλες σε όγκο μπαταρίες αλλά και την χρήση της επικίνδυνης πυρηνικής ενέργειας. Έπειτα από αρκετά χρόνια έρευνας, η διαστημική υπηρεσία κατασκεύασε την πρώτη κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell- PEMFC). Τέλος τα επόμενα χρόνια δόθηκε έμφαση ανά διαστήματα στην ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών για την παραγωγή είτε φθηνής είτε χαμηλών εκπομπών ενέργειας φτάνοντας στο σήμερα όπου στόχος είναι η πράσινη ανάπτυξη αλλά και η απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα. (Γεντεκάκης, 2010)

THE
LONDON, EDINBURGH AND DUBLIN
PHILOSOPHICAL MAGAZINE
AND
JOURNAL OF SCIENCE.

[THIRD SERIES.]

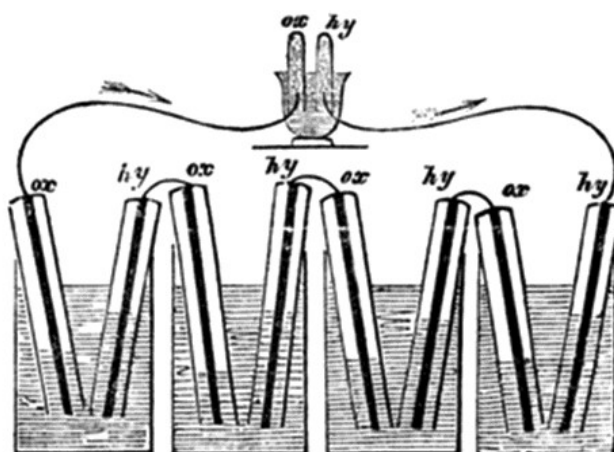
DECEMBER 1842.

LXXII. *On a Gaseous Voltaic Battery.* By W. R. GROVE, Esq., M.A., F.R.S., Professor of Experimental Philosophy in the London Institution.

To R. Phillips, Esq., F.R.S.

MY DEAR SIR,

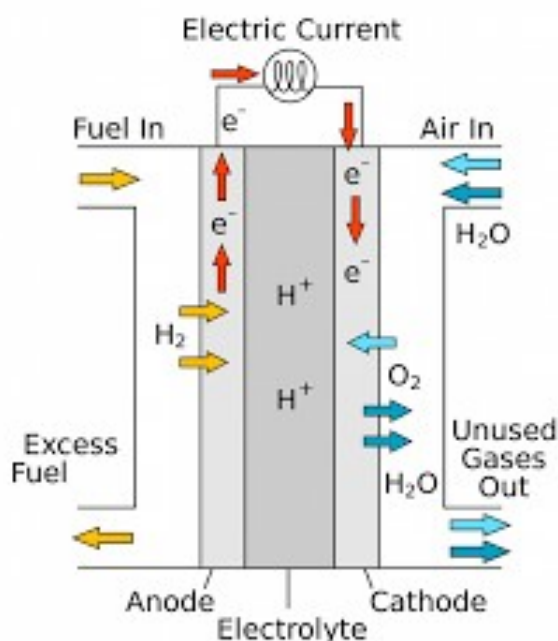
IN the Philosophical Magazine for February 1839 I have given an account of an experiment in which a galvanometer was permanently deflected when connected with two strips of platina covered by tubes containing oxygen and hydrogen. At the conclusion of my notice, I say, "I hope, by repeating this experiment in series, to effect decomposition of water by means of its composition." The next paper of mine published in the same year contains an account of a battery to which the public has since attached my name, and which led me into a different field of research.



Εικόνα 3.1: Σκίτσο της κατασκευής μπαταρίας αερίων (Ρουμελιώτης Σ, 2020)

3.2 Βασικές αρχές λειτουργίας κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου παρά τους διαφορετικούς τους τύπους κατά γενική ομολογία έχουν παρόμοια αρχή λειτουργίας. Η βασική λειτουργία είναι η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική μέσω της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται στο εσωτερικό τους. Είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις, οι οποίες αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια με τα οποία έρχονται σε επαφή το αναγωγικό και το οξειδωτικό μέσο, αντίστοιχα, καθώς και τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος αποτελεί την ιοντική γέφυρα. Ένα σκίτσο μιας τέτοιας κυψέλης καυσίμου φαίνεται στην Εικόνα 2.2.



Εικόνα 3.2: Αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου όξινου ηλεκτρολύτη (Βακουφτσή, Ε. Ι. 2011).

Τα δύο ηλεκτρόδια που αναφέρθηκαν αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο. Στην πρώτη τροφοδοτείται το καύσιμο ενώ στην δεύτερη το οξειδωτικό μέσο κατά κύριο λόγο το οξυγόνο του αέρα. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων διασπείρεται καταλύτης με σκοπό έχει να μετατρέψει το μοριακό H_2 σε πρωτόνια και ηλεκτρόνια στην άνοδο και να επιταχύνει την αντίδραση προς παραγωγή νερού στην κάθοδο.

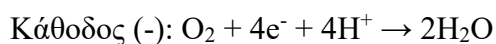
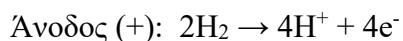
Πιο συγκεκριμένα, τα μόρια υδρογόνου, το οποίο τροφοδοτείται (αναγωγικό υλικό) στην άνοδο μετατρέπονται με τη βοήθεια του καταλύτη που είναι διεσπαρμένος στην επιφάνειά της σε ηλεκτρόνια (e^-) και θετικά ιόντα (H^+). Με την βοήθεια του ηλεκτρολύτη τα θετικά ιόντα του υδρογόνου οδεύουν προς την κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια, αδυνατώντας να διέλθουν μέσα από αυτόν, εκτρέπονται προς την κάθοδο διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος (φορτίου) με τη μορφή ηλεκτρικού ρεύματος. Στην πλευρά της καθόδου λοιπόν τα ιόντα συνδέονται με τα

ηλεκτρόνια και τα μόρια οξυγόνου που εισέρχονται με το ρεύμα του τροφοδοτούμενου αέρα, οπού και πάλι με τη βοήθεια του διεσπαρμένου καταλύτη επιταχύνεται η αντίδραση σχηματίζουν νερό παράγοντας ταυτόχρονα και μια ποσότητα θερμότητας.

Έτσι, ουσιαστικά η ολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μέσα σε ένα κελί καυσίμου περιγράφεται από δύο επιμέρους αντιδράσεις, μία αντίδραση οξείδωσης και μία αναγωγής.

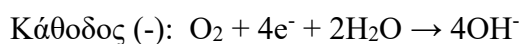
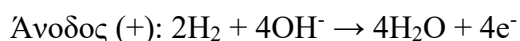
Ωστόσο, για να γίνει αντιληπτό πώς η αντίδραση μεταξύ του καυσίμου και του οξυγόνου παράγει ηλεκτρικό ρεύμα και πως παράγονται τα ιόντα, θα πρέπει να μελετηθούν οι επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε ηλεκτρόδιο χωριστά.

Παίρνοντας ως παράδειγμα μία κυψέλη με καύσιμο το υδρογόνο και όξινο ηλεκτρολύτη για να περιγράψουμε το τι συμβαίνει σε κάθε ηλεκτρόδιο μπορούμε να γράψουμε τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Παρατηρώντας τις παραπάνω αντιδράσεις διαπιστώνουμε ότι δυο μόρια υδρογόνου χρειάζονται για την αναγωγή ενός μορίου οξυγόνου, ώστε το σύστημα να κρατηθεί σε ισορροπία. Για να πραγματοποιούνται συνεχώς οι δυο παραπάνω αντιδράσεις θα πρέπει τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην άνοδο να περνούν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο. Επίσης, τα ιόντα H^+ πρέπει να διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη. Ο όξινος ηλεκτρολύτης της κυψέλης είναι ένα υγρό με ελεύθερα ιόντα H^+ , το οποίο βοηθάει στην διέλευση των H^+ . Μεταξύ των ηλεκτροδίων της κυψέλης υπάρχει ένα πολυμερές, το οποίο ονομάζεται μεμβράνη εναλλαγής πρωτονίων. Η μεμβράνη αυτή είτε φιλοξενεί τον υγρό όξινο ηλεκτρολύτη είτε τον υποκαθιστά φέροντας όξινες ομάδες στις αλυσίδες του πολυμερούς .

Σε κυψέλη με αλκαλικό ηλεκτρολύτη από την άλλη μεριά, η ολική αντίδραση είναι ίδια αλλά διαφέρουν οι επιμέρους αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε κάθε ηλεκτρόδιο ξεχωριστά. Στον αλκαλικό ηλεκτρολύτη, τα ανιόντα OH^- (ανιόντα) είναι ελεύθερα και στις αντίστοιχες κυψέλες συμβαίνουν οι ακόλουθες ημι-αντιδράσεις:



Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις στην άνοδο τα OH^- του ηλεκτρολύτη αντιδρούν με υδρογόνο και ελευθερώνουν ηλεκτρόνια, ενώ παράγεται και νερό. Στην κάθοδο, το οξυγόνο

αντιδρά με ηλεκτρόνια που προέρχονται από το ηλεκτρόδιο και με νερό στον ηλεκτρολύτη, σχηματίζοντας νέα ιόντα OH^- . Όπως και στην κυψέλη με τον όξινο ηλεκτρολύτη για να πραγματοποιούνται συνεχώς οι δυο παραπάνω αντιδράσεις θα πρέπει τα ιόντα OH^- να περνούν μέσω του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο και τα ηλεκτρόνια μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος, να περνούν από την άνοδο στην κάθοδο. Πρέπει να σημειωθεί ότι παρόλο που το νερό καταναλώνεται στην κάθοδο, παράλληλα παράγεται στην άνοδο σε διπλάσια ποσότητα. Τέλος υπάρχει μία ποικιλία από διαφορετικούς τύπους κυψελών καυσίμων, με διαφορετικούς ηλεκτρολύτες και συνεπώς διαφορετικές αντιδράσεις κάθε φορά στην άνοδο και κάθοδο των κελιών.

3.3 Βασικά μέρη κυψελών καυσίμου

3.3.1 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)

Αποτελούν την πρώτη τεχνολογία κυψελών η οποία αναπτύχθηκε κυρίως από την Nasa και μέχρι σήμερα έχει χρησιμοποιηθεί σε πάνω από 100 διαστημικές αποστολές. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών AFCs, περίπου 250°C αποτελείται από πυκνό, διάλυμα KOH 85% wt ή από αραιό 35-50 wt% στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν μη πολύτιμα μέταλλα στην άνοδο και στην κάθοδο. Αν και στις αλκαλικές κυψέλες συνήθως τα ηλεκτρόδια αποτελούνται κυρίως από ευγενή μέταλλα σε υψηλές περιεκτικότητες (80% Pt – 20% Pd) σε υποστρώματα άνθρακα, με βάση το παραπάνω πλεονέκτημα έχουν πραγματοποιηθεί εφαρμογές που χρησιμοποιούν μη ευγενή μέταλλα, δίνοντας έμφαση κυρίως στο Ni και στον Ag, αλλά και τα μεικτά οξείδια τύπου σπινελίου και περοβσκίτη. (Γεντεκάκης, 2010)

Όπως προαναφέραμε, ο ηλεκτρολύτης των αλκαλικών κυψελών καυσίμου αποτελείται από πυκνό (85 wt%), διάλυμα KOH στις κυψέλες υψηλών θερμοκρασιών και από αραιό διάλυμα στις κυψέλες χαμηλών θερμοκρασιών. Αυτός διατηρείται σε μήτρα από αμίαντο. Το πιο σημαντικό μειονέκτημα των κυψελών αυτού του τύπου είναι ότι το CO_2 που μπορεί να υπάρχει ως πρόσμιξη στο ρεύμα είτε του υδρογόνου είτε του οξυγόνου με τα οποία τροφοδοτείται η κυψέλη, αντιδρά με το KOH και παράγεται K_2CO_3 δημιουργώντας σημαντικό πρόβλημα απόδοσης. Μάλιστα η κυψέλη παρουσιάζει και μειωμένη διάρκεια ζωής με δράστη σ' αυτή την περίπτωση το CO_2 του ατμοσφαιρικού αέρα, ενώ το κόστος απομάκρυνσης του από την

τροφοδοσία του οξειδωτικού είναι πολύ μεγάλο. Τα προβλήματα διαχείρισης της παρουσίας του CO₂ έχουν λειτουργήσει αποτρεπτικά στην εμπορική ανάπτυξη της συγκεκριμένης τεχνολογίας. Τέλος ο βαθμός υποβάθμισης κυμαίνεται μεταξύ 160-200 mV/a ενώ η διάρκεια ζωής τους κυμαίνεται μεταξύ 4000-10000 ώρες λειτουργίας, περίπου μισό με ένα έτος. (Γεντεκάκης, 2010)

Ημι-αντιδράσεις κυψελών καυσίμου

Άνοδος: $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

Κάθοδος: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Ως προς την λειτουργία του συστήματος τα ανιόντα OH⁻ που παράγονται στην κάθοδο άγονται μέσω του ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να οξειδώσουν το H₂ στην άνοδο σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 120 °C-150 °C. Στην άνοδο τροφοδοτείται απευθείας καθαρό H₂ ή σε κάποιες εφαρμογές τα προϊόντα που προέρχονται από τη διάσπαση της αμμωνίας. Οι πυκνότητες ισχύος που επιτυγχάνονται σε αυτού του είδους τις κυψέλες καυσίμου, κυμαίνονται μεταξύ 60-180 mW/cm² για δυναμικό λειτουργίας 0,65-0,85 V και πυκνότητα ρεύματος 100-250 mA/cm².

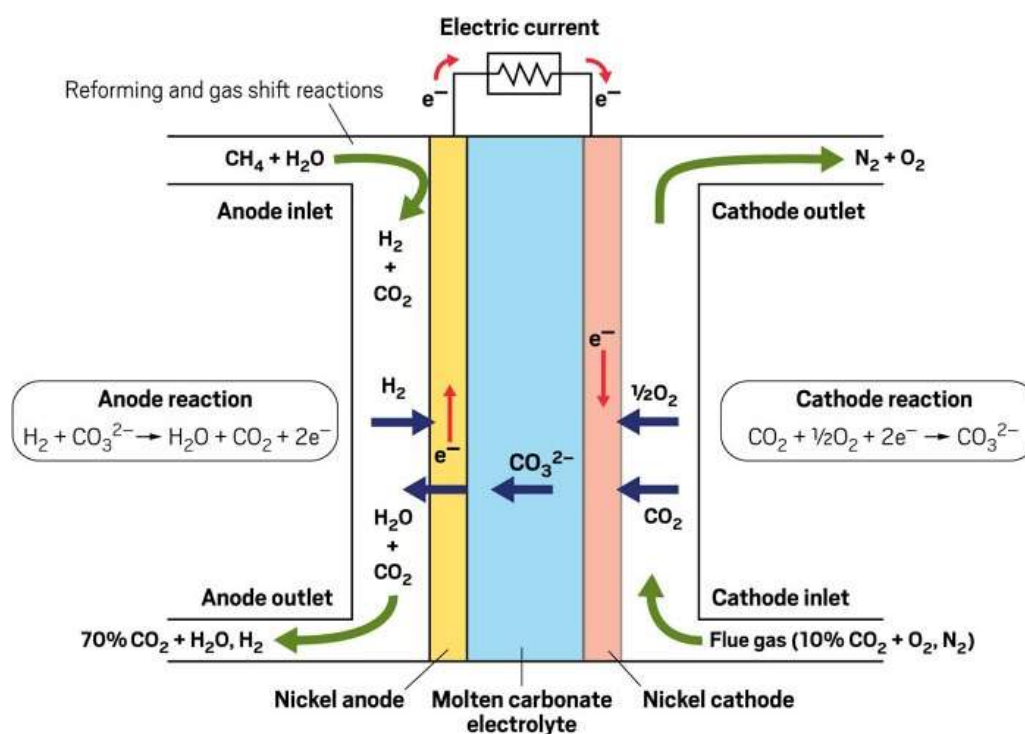
3.3.2 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)

Η εφεύρεση του Teflon στα μέσα του προηγούμενου αιώνα σηματοδότησε και την περίοδο σημαντικής ανάπτυξης της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου φωσφορικού οξέος. Η συγκεκριμένη τεχνολογία αποτελεί την πρώτη πραγματικά εμπορεύσιμη μορφή κυψελών καυσίμου ενώ στις αρχές του 2000 αντιπροσώπευε περίπου το 40% των συνολικών εγκατεστημένων μονάδων. Η πλειονότητα των συγκεκριμένων κυψελών είχε δυναμικότητα 50-200 kW. Υπήρξαν βέβαια και απόπειρες κατασκευής κυψελών είτε μικρότερης είτε μεγαλύτερης δυναμικότητας. Την σημερινή περίοδο η τεχνολογία αυτή είναι ακόμα σε στάδιο έρευνας και ανάπτυξης και παρόλο που η διάρκεια ζωής της προσεγγίζει τα πέντε έτη, με μία υποβάθμιση της απόδοσης που δεν ξεπερνά το 5% , δεν έχουν λυθεί βασικά προβλήματα όπως η αύξησή της πυκνότητα της ισχύος με ταυτόχρονη μείωση του κόστους παρασκευής. Ένα ακόμα στάδιο υπό εξέλιξη και συνεχή έρευνα στην συγκεκριμένης τεχνολογία αποτελεί η παρασκευής οικονομικότερων και ανθεκτικότερων ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτών. Στις σύγχρονες κυψέλες τα ηλεκτρόδια είναι από λευκόχρυσος καθώς και κράματα λευκόχρυσου υποστηριγμένα σε κατάλληλα επεξεργασμένο άνθρακα. Επιδιώκεται η όσον το δυνατόν

καλύτερη διασπορά του καταλύτη Pt πάνω στον άνθρακα, ώστε να επιτευχθεί υψηλό εμβαδό ενεργής καταλυτικής επιφάνειας με ελάχιστο φορτίο ευγενούς μετάλλου.

3.3.4 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC)

Οι κυψέλες αυτές λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες πάνω από 500 °C, γεγονός που επιτρέπει κατασκευαστικά την τοποθέτηση μη πολύτιμων μετάλλων στα ηλεκτρόδια τους. Τα πολύτιμα μέταλλα είναι πιο αποδοτικοί καταλύτες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται το λίθιο (Li), το νικέλιο (Ni), το κάλιο (K), το Νάτριο (Na). Ένα σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί ότι εξαιτίας της χρήσης μη πολύτιμων μετάλλων, αυξάνεται η αντοχή στο μονοξείδιο του άνθρακα που είναι σημαντικό δηλητήριο για ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων. Ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται κεραμικές μήτρες εμποτισμένες με μείγμα τηγμένων ανθρακικών αλάτων. Στην Εικόνα 2.3 φαίνεται μια διαγραμματική αναπαράσταση μιας τέτοιας κυψέλης.

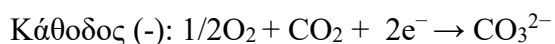
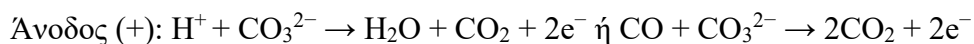


Εικόνα 3.3.4: Σχηματική αναπαράσταση κυψέλης καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων που μπορεί να αξιοποιήσει καυσάερια που συνήθως περιέχουν 10 % CO_2 (Bettenhausen C., 2021)

Προσεκτική παρατήρηση αυτής της εικόνας μας δείχνει ότι αν και το καύσιμο που χρησιμοποιείται κυρίως είναι το υδρογόνο, αυτό μπορεί να παραχθεί επιτόπου στην άνοδο με

ατμοαναμόρφωση του μεθανίου. Αυτός είναι άλλωστε ο λόγος για τον οποίο ο συγκεκριμένος τύπος κυψελών καυσίμου θεωρείται κατάλληλος για την αξιοποίηση βιομεθανίου.

Οι ημι-αντιδράσεις που συμβαίνουν σ' αυτού του τύπου τις κυψέλες καυσίμου είναι:



Στο πρώτο στάδιο λειτουργίας το υδρογόνο έχοντας έρθει σε επαφή με το ηλεκτρόδιο ανόδου αντιδρά με τα ανθρακικά ιόντα και παράγονται νερό, ηλεκτρόνια και διοξείδιο του άνθρακα. Πάντως, εκτός του υδρογόνου και το μονοξείδιο του άνθρακα, εφόσον υπάρχει στο ρεύμα του αερίου τροφοδοσίας της ανόδου αντιδρά με τα ανθρακικά ιόντα παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και ηλεκτρόνια. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει απαίτηση για υδρογόνο υψηλής καθαρότητας, όπως στα κελιά καυσίμου με άνοδο που περιέχει ως καταλύτη κάποιο ευγενές μέταλλο.

Στην συνέχεια, τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς το ηλεκτρόδιο της καθόδου με την βοήθεια εξωτερικού αγωγού παράγοντας με τον τρόπο αυτό ηλεκτρικό ρεύμα. Η κάθοδος τροφοδοτείται με αέρα που πρέπει να περιέχει και CO_2 . Το διοξείδιο του άνθρακα στην κάθοδο, αντιδρά με τα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο του αέρα παράγοντας ανθρακικά ιόντα. Τα ιόντα αυτά περνούν στον ηλεκτρολύτη και εν συνεχεία η διεργασία αυτή επαναλαμβάνεται. Σημαντικά πλεονεκτήματα της διεργασίας είναι ότι:

- το νερό που παράγεται στην άνοδο απομακρύνεται υπό μορφή ατμού αυξάνοντας την συνολική απόδοση της διεργασίας,
- το νερό μπορεί να αντιδράσει με το CO , εφόσον υπάρχει στο ρεύμα του αερίου τροφοδοσίας της ανόδου και να παράγει επιπλέον υδρογόνο μέσω της αντίδρασης WGS,
- ο αέρας με τον οποίο τροφοδοτείται η κάθοδος πρέπει να περιέχει και CO_2 . Επομένως, αντί για καθαρό ατμοσφαιρικό αέρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάποιο ρεύμα καυσαερίων.

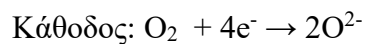
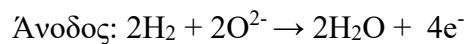
3.3.5 Κυψέλες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεού οξειδίου (SOFC)

Σ αυτή την τεχνολογία κυψέλης καυσίμου το καύσιμο εισέρχεται στην άνοδο, αν δεν είναι το H_2 , υφίσταται αναμόρφωση σε υδρογόνο ενώ στην συνέχεια αντιδρά με τα ανιόντα οξυγόνου του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα να παράγονται ηλεκτρόνια και νερό. Τα ηλεκτρόνια

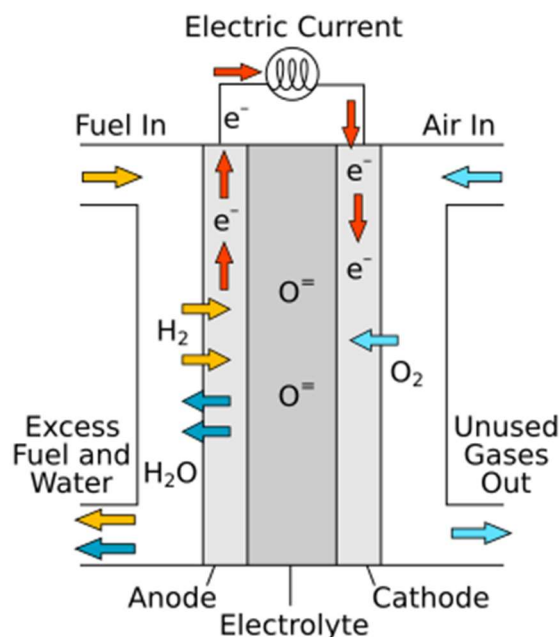
μεταφέρονται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, μέσω ενός εξωτερικού αγωγού παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Το οξυγόνο το οποίο τροφοδοτείται στην κάθοδο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια προς παραγωγή ανιόντων οξυγόνου. Τα ανιόντα αυτά οξυγόνου μέσω του ηλεκτρολύτη μεταφέρονται στην άνοδο όπου αντιδρούν με το υδρογόνο και έτσι πραγματοποιείται επανάληψη της διεργασίας. Όπως και στις κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων το νερό που παράγεται μπορεί να ατμοποιηθεί αυξάνοντας την απόδοση της διεργασίας. Οι κυψέλες στερεού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούν μη πορώδεις στερεούς κεραμικούς ηλεκτρολύτες, οι οποίοι κατασκευάζονται από κράματα οξειδίου του ζirkονίου και του υτρίου. Όσον αφορά τα ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου, αυτά κατασκευάζονται από πορώδη υλικά, προκειμένου να μπορεί να διευκολύνεται η κίνηση των αερίων που εισέρχονται στην κυψέλη καυσίμου και η σύσταση τους δεν διαφέρει από εκείνη των κυψελών άλλου τύπου.

Μία Ιδιαίτερη υποκατηγορία αποτελούν οι κυψέλες καυσίμου SOFCs επίπεδης γεωμετρίας (planar SOFCs), οι οποίες αποτελούνται από επίπεδα, πολύ λεπτά κεραμικά δισκία, έχοντας την δυνατότητα να πετύχουν εξαιρετικά υψηλές πυκνότητες ισχύος σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται στα επίπεδα των 800 °C ή ακόμη και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Οι ημι-αντιδράσεις που συμβαίνουν στα δυο ηλεκτρόδια των SOFCs είναι:



Στην Εικόνα 2.4 φαίνεται μια διαγραμματική αναπαράσταση μιας κυψέλης καυσίμου αυτού του τύπου.

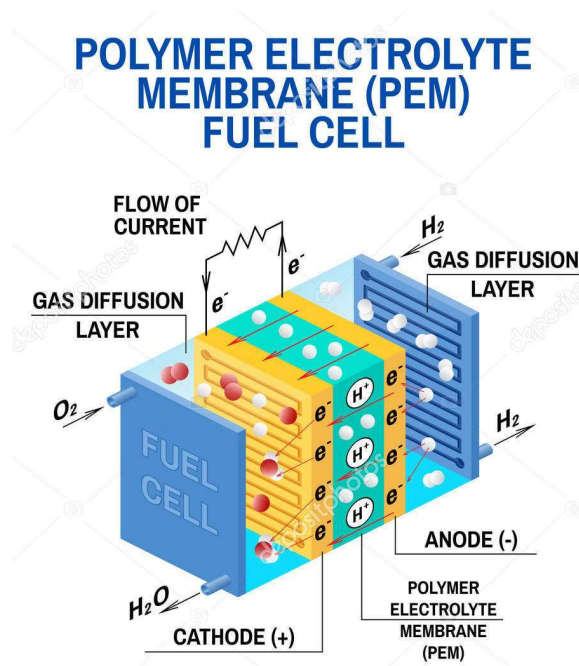


Εικόνα 3.3.5: Διαγραμματική αναπαράσταση μιας κυψέλης καυσίμου τύπου SOFC.

3.3.6 Κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ή μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC)

Η συγκεκριμένη διάταξη αποτελεί ίσως και την πιο διάσημη κατηγορία κυψελών καυσίμου, η οποία περιλαμβάνει ως ηλεκτρολύτη μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων. Ο κοινός στερεός ηλεκτρολύτης για τις κυψέλες αυτού του τύπου είναι η πολυμερική μεμβράνη Nafion. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι μια μεμβράνη Nafion επιτρέπει τη διέλευση πρωτονίων, καθώς αποτελείται από το πολυμερές πολυτετραφθοροαιθυλένιο στις αλυσίδες του οποίου συνδέονται ομάδες $SO_3^-H^+$. Τα υλικά αυτά είναι ηλεκτρικοί μονωτές, αλλά επιτρέπουν την μεταφορά H^+ , τα οποία μεταπηδούν από μια SO_3^- σε μια άλλη μέσα στη μεμβράνη. Η ιοντική μεταφορά εξαρτάται τόσο από το πλήθος των ομάδων $SO_3^-H^+$ της μεμβράνης όσο και από το βαθμό ενυδάτωσης της. Οι μεμβράνες από Nafion διαθέτουν πολύ υψηλή θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες που φθάνουν έως και τους $125\text{ }^\circ\text{C}$ και χημική αντοχή ως προς το Cl_2 , το H_2 και το O_2 . Εξαιτίας της ευκινήσιας των πρωτονίων στη μάζα του ηλεκτρολύτη και επομένως της μείωσης των αντιστάσεων μεταφοράς μάζας παρατηρείται σημαντική επίδραση της θερμοκρασία λειτουργίας στην απόδοση. Η διάρκεια λειτουργίας των συγκεκριμένων κυψελών καυσίμου μπορεί να φθάσει ακόμα και τις 50.000h. Στα ηλεκτρόδια της διάταξης τοποθετούνται δύο αγωγάι και πορώδεις συλλέκτες ρεύματος, όντας σε επαφή με τους δίσκους ηλεκτρικής διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου, οι οποίοι και

διαμορφώνουν τα κανάλια ροή των αντιδρώντων και των προϊόντων. Όταν το δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου ανέρχεται σε 0,7-0,75V, τότε η μέγιστη απόδοση που μπορεί να πετύχει ο συγκεκριμένος τύπος κυψέλης καυσίμου δύναται να φθάσει ακόμη και το 64%. Τέλος είναι σημαντικό να ειπωθεί ότι η διάρκεια αυτή ζωής της κυψέλης σχετίζεται άμεσα με τις συνθήκες λειτουργίας, όπως είναι η εξωτερική θερμοκρασία στο ξεκίνημα, η υπερβολική, είτε η ανεπαρκής ενυδάτωση, καθώς επίσης και η καθαρότητα του καυσίμου που χρησιμοποιείται. Στην Εικόνα 2.5 φαίνονται τα μέρη από τα οποία αποτελείται μια κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη πολυμερικού ηλεκτρολύτη.



Εικόνα 3.3.6: Κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

Τα τελευταία χρόνια έχει συντελεστεί σημαντική πρόοδος στην τεχνολογία των PEMFCs, καθώς η ανάπτυξη μιας μεμβράνης που βασίζεται στο πολυμερές πολυβενζιμιδαζόλιο που έχει τροποποιηθεί με φωσφορικό οξύ (PBI) επιτρέπει τη λειτουργία τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες στην περιοχή 120-200 °C. Το PBI συγκρατεί το φωσφορικό οξύ τόσο μηχανικά όσο και χημικά (Galbiati et al, 2012). Οι Araya, et al. (2016) έχουν δημοσιεύσει ένα πολύ κατατοπιστικό άρθρο ανασκόπησης, στο οποίο αναδεικνύουν τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη PBI καθώς και τις προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν.

Στον Πίνακα 3.3 ανακεφαλαιώνονται τα σημαντικότερα σημεία αυτού του κεφαλαίου.

Τύπος	PAFC	AFC	PEMFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	100% H_3PO_4	35- 45% KOH	Nafion	62%LiCO ₃ 38%K ₂ CO ₃	Ytria-stabilized ZrO ₂
Μεταφερόμενα Ιόντα	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Θερμοκρασία λειτουργίας	190-200°C	80-90 °C	25-80 °C	650 °C	600-1000 °C
Καύσιμο	H ₂ , αντέχει σε ποσότητα CO ₂	Καθαρό H ₂	Καθαρό H ₂ , αντέχει σε ποσότητα CO ₂	H ₂ , CO, CH ₄ , αντέχει ποσότητα CO ₂	H ₂ , CO, CH ₄ , αλκυόλες
Αντίδραση Ανόδου	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Αντίδραση Καθόδου	$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
Απόδοση	40%	35-55%	35-45%	>50%	>50%

Πίνακας 3.3 : Ταξινόμηση κυψελών καυσίμου (Z. Shao, et al., 2005)

4.Θεωρητική προσέγγιση των αρχών λειτουργίας των κυψελών καυσίμου

Στις συμβατικές μηχανές παραγωγής ενέργειας η κατανόηση της μετατροπής του αντίστοιχου καυσίμου ή γενικότερα των αντιδρώντων είναι πιο ξεκάθαρη. Στις θερμικές μηχανές έχουμε την παραγωγή ενέργειας μέσω της καύσης του καυσίμου με το οξυγόνο με σκοπό την απελευθέρωση της χημικής ενέργειας, την μετατροπή της σε θερμότητα και τελικά σε μηχανική ενέργεια. Όσον αφορά στην απόδοση των συμβατικών μηχανών παραγωγής ενέργειας υπάρχουν οι περιορισμοί του τύπου του Carnot. Ο τύπος του Carnot προσδιορίζει τη μέγιστη απόδοση οποιασδήποτε συμβατικής μηχανής παραγωγής ενέργειας ανεξάρτητα από τον τύπο της. Επιπλέον, οι συνεχείς μετατροπές ενέργειας δημιουργούν απώλειες ύψους 10 με 20%. Ένα παράδειγμα αποτελεί η μετατροπή της κινητικής ενέργειας του ανέμου, μέσω των ανεμογεννητριών σε ηλεκτρική ενέργεια.

Σε ένα κελί καυσίμου λείπει η παραπάνω σαφήνεια των εισερχόμενων και εξερχόμενων ενεργειών. Αυτές οφείλονται ξεκάθαρα στις εσωτερικές χημικές ενέργειες των καυσίμων και του παραγόμενου νερού. Ο μόνος δρόμος προσέγγισης για αυτές τις ενέργειες είναι μέσω της της θερμοδυναμικής και συγκεκριμένα μέσω της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, λόγω της χημικής αντίδρασης. Ο όρος αυτός μπορεί να οριστεί ως διαθέσιμη ενέργεια, ώστε να εκτελεστούν οι μετακινήσεις ηλεκτρονίων μέσω του εξωτερικού κυκλώματος χωρίς να λαμβάνονται υπόψιν το έργο των μεταβολών πίεσης και όγκου. Με άλλα λόγια, η ποσότητα της παραγόμενης ενέργειας (θερμικής και ηλεκτρικής) μιας κυψέλης καυσίμου ισούται με την διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων(Larminie et al 2005).

Σε μια κυψέλη καυσίμου το έργο, είναι η κίνηση των ηλεκτρονίων μέσω του εξωτερικού κυκλώματος της κατανάλωσης. Κατά την παραγωγή ισχύος από τις κυψέλες, ηλεκτρόνια οδεύουν μέσω εξωτερικού κυκλώματος προς την κατανάλωση, ιόντα ρέουν στον ηλεκτρολύτη και αντιδρώντες ύλες τροφοδοτούνται στα ηλεκτρόδια. Όπως σε κάθε διεργασία, έτσι και στις κυψέλες καυσίμου, αντιστάσεις που συνδέονται τόσο με φαινόμενα μεταφοράς μέσα στην κυψέλη όσο και με διάφορες μορφές ηλεκτρικών αντιστάσεων έχουν ως αποτέλεσμα το παραγόμενο δυναμικό να είναι χαμηλότερο από το θεωρητικά δυνατό. Επιπλέον ένα μέρος της

χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε θερμότητα λόγω του μη αντιστρεπτού των μεταβολών. Η ισχύς που παράγεται από κάθε κυψέλη είναι το γινόμενο της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων και του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος και δίνεται από την σχέση :

$$P = V * I,$$

όπου το δυναμικό (V) μετριέται σε Volts, η ένταση του ρεύματος (I) μετριέται σε Ampere και η παραγόμενη ισχύς (P) μετριέται σε Watt. Η ένταση (I) εκφράζεται και ανοιγμένη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δηλαδή mA/cm². Μια τυπική κυψέλη παράγει τάση της τάξεως του 0.7V, τιμή που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και κυρίως από το σημείο λειτουργίας και τον σχεδιασμό της κυψέλης.

5. Μικροβιακές κυψέλες καυσίμου

5.1 Γενικά στοιχεία

Το δεδομένο την σημερινή εποχή είναι η παγκόσμια τάση για απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα είτε για οικονομικούς λόγους είτε λόγω της ρύπανσης που προκαλούν τα καυσαέρια τους. Οι πιο περιβαλλοντικά αποδεκτές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας που επικρατούν σήμερα αξιοποιούν την ηλιακή ενέργεια, την αιολική ενέργεια και τη βιομάζα. Στο κομμάτι ανάπτυξης τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας που βασίζονται στη βιομάζα σημαντικό ρόλο αναμένεται να παίξουν οι μικροβιακές κυψέλες καυσίμου (MFC). Οι κυψέλες αυτές μπορούν να αποτελέσουν την ενδεχόμενη επιλογή στο μέλλον, καθώς μετατρέπουν βιοχημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Όμως, μερικοί περιορισμοί στη λειτουργία τους που σχετίζονται με τη χαμηλή τους απόδοση, τα ακριβά υλικά κατασκευής των ηλεκτροδίων τους και την αδυναμία της κλιμάκωσης και χρήσης των MFCs σε βιομηχανικά περιβάλλοντα, έχουν προς το παρόν επιβραδύνει την πρόοδο αυτής της τεχνολογίας. .

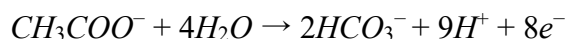
Με τη συνεχή έρευνα για νέα υλικά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή νέων προηγμένων ηλεκτροδίων δύο διαστάσεων (π.χ. 2D νανοϋλικά) υπάρχουν ενδείξεις εξέλιξης στον τομέα της ηλεκτρομικροβιολογίας. Τα νέα υλικά ηλεκτροδίων σε συνδυασμό με μία γενικότερη βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών λειτουργίας με τους οποίους τα ηλεκτρογενή βακτήρια συμμετέχουν στη μεταφορά ηλεκτρονίων θα μπορούσαν να αυξήσουν δραματικά τις αποδόσεις ισχύος.

Οι περισσότερες σύγχρονες τεχνολογίες MFC που έχουν αναπτυχθεί μέχρι σήμερα χρησιμοποιούν λύματα ως πηγή καυσίμου, λειτουργώντας με βάση την ανάκτηση ενέργειας μέσω την βιοαποικοδόμησης αποβλήτων πλούσιων σε οργανικά συστατικά. Σύμφωνα με σχετικές μελέτες η ικανότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από υγρά απόβλητα θα μπορούσε να διαδραματίσει καθοριστικό ρόλο στην παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας. Το 2012, αναφέρθηκε ότι το 5% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας των ΗΠΑ χρησιμοποιήθηκε για τη απορύπανση του νερού και την λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων . Ωστόσο, για την σωστή επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με βάση τους σχετικούς κανονισμούς και πρότυπα της κάθε χώρας, δημιουργούνται ζητήματα που αφορούν την ποιότητα των υγρών αποβλήτων που υποβάλλονται σε επεξεργασία με MFC καθώς δεν έχουν τις απαραίτητες προδιαγραφές εκροής. Με βάση το παραπάνω η επεξεργασία των λυμάτων με MFCs από μόνη της δεν αποτελεί βιώσιμη επιλογή και μπορεί να χρειαστεί και μεταγενέστερο στάδιο επεξεργασίας. (Du, Z., et al., 2007). (Davis, F. et al). 2007).

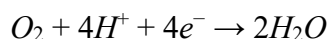
Τέλος οι MFC προσφέρουν ένα συγκριτικό πλεονέκτημα έναντι άλλων τεχνολογιών παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας, καθώς είναι λιγότερο εξαρτημένες από τη γεωγραφική θέση και την εποχιακή αλλαγή του καιρού σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (π.χ. ηλιακή και αιολική). (Rabaey, K., et al., 2005).

5.2 Αρχή λειτουργίας των MFCs

Η ανάπτυξη ενός βιοδυναμικού, μέσω του βακτηριακού μεταβολισμού πραγματοποιείται στην πλευρά της ανόδου (δηλ. αντιδράσεις οξείδωσης, παραγωγής ηλεκτρονίων και πρωτονίων), ακολουθεί εξωτερική μεταφορά ηλεκτρονίων στην πλευρά της καθόδου ενώ διαχωρίζονται οι δύο πλευρές από μία μεμβράνη. Ένα παράδειγμα αντίδρασης οξείδωσης που πραγματοποιείται από ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια χρησιμοποιώντας οξικό άλας ως πηγή καυσίμου μπορεί να συνοψιστεί ως εξής



Οι Ηλεκτροχημικά ενεργοί μικροοργανισμοί είναι ικανοί να δώσουν ηλεκτρόνια με την διαδικασία της βακτηριακής αναπνοής. Τα πρωτόνια που παράγονται μέσω των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων στην άνοδο μεταφέρονται μέσω μίας διαχωριστικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων στην κάθοδο. Στην κάθοδο χρησιμοποιείται πρωτίστως το οξυγόνο ως το οξειδωτικό, λόγω της αφθονίας του και του υψηλού δυναμικού αναγωγής του. Ωστόσο, η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (ORR), παραμένει ένας από τους παράγοντες που εμποδίζουν την περαιτέρω βελτιστοποίηση της κυψέλης εξαιτίας του υψηλού υπερ-δυναμικού και της χαμηλής κινητικής που παρατηρείται. Μόλις τα πρωτόνια οδηγηθούν μέσω της μεμβράνης στην κάθοδο μπορούν να συνδυαστούν με το οξυγόνο που υπάρχει, οδηγώντας στη δημιουργία νερού μέσω της ακόλουθης αντίδρασης αναγωγής οξυγόνου (ORR), η οποία μπορεί συνοψίζεται ως εξής (Rismani-Yazdi, H et al., 2008).

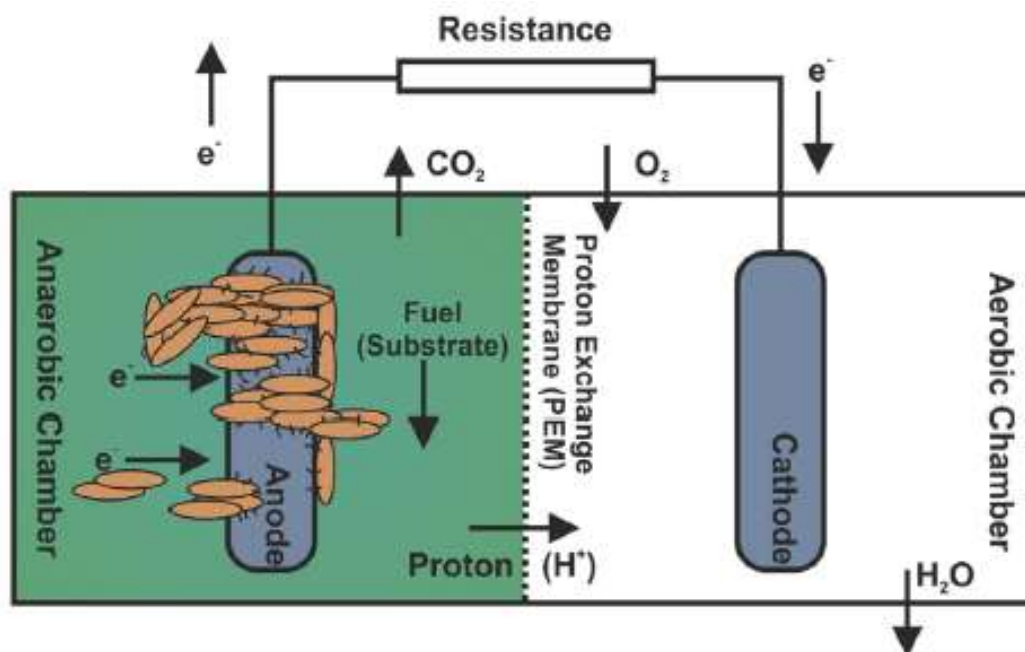


Για να χαρακτηριστεί όμως ως MFC μια συσκευή, πρέπει να μπορεί να χρησιμοποιεί ως πηγή καυσίμου της κάποιο οργανικό υπόστρωμα. Η πλειονότητα των MFC λειτουργούν κυρίως σε αναερόβιες συνθήκες και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αρκετά βακτηριακά είδη (ένα σύνθετος βακτήριο είναι το *Geobacter sulfurreducens*) μεγιστοποιούν τις ικανότητες μεταφοράς ηλεκτρονίων τους σε αυτές τις συνθήκες. Οι MFC λειτουργούν συνήθως ως συσκευές κλειστού συστήματος, όπου η πλευρά της ανόδου διατηρείται σε αναερόβιες συνθήκες προκειμένου να διευκολυνθεί η ανάπτυξη αναερόβιων βακτηρίων ικανών για μεταφορά

ηλεκτρονίων. Μέχρι σήμερα, οι πηγές καυσίμων με βακτήρια που έχουν χαρακτηριστεί ως ικανά να συμμετέχουν στη μεταφορά ηλεκτρονίων περιλαμβάνουν λύματα, θαλάσσια ιζήματα εδάφους, ιζήματα γλυκού νερού, έδαφος και ενεργοποιημένη ιλύ.

Τα βακτήρια σε τέτοια συστήματα είναι σε θέση να παράγουν ηλεκτρόνια οξειδώνοντας υποστρώματα που διοχετεύονται στο ηλεκτρόδιο ανόδου. Αυτά τα ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο προς την κάθοδο (θετικός ακροδέκτης) μέσω ενός εξωτερικού κύκλωμα, γεγονός που οδηγεί στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας εξαιτίας της διαφοράς δυναμικού. Από την άλλη τα πρωτόνια που παράγονται στην άνοδο είναι σε θέση να μεταναστεύσουν μέσω του διαλύματος και της PEM. Οι PEM είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι διαχωριστές του ηλεκτροδίου της ανόδου από εκείνο της καθόδου λόγω των επιθυμητών ιδιοτήτων τους, όπως η υψηλή αγωγιμότητα στα κατιόντα, επιλεκτική διαπερατότητα στα πρωτόνια, χαμηλή εσωτερική αντίσταση και η ικανότητα να υποβάλλονται σε μεγάλες περιόδους αδράνειας χωρίς να έχουν επιβλαβή επίδραση στη MFC. Μόλις τα ηλεκτρόνια φτάσουν στην κάθοδο, συνδυάζονται τόσο με πρωτόνια όσο και με το οξυγόνο για να σχηματίσουν νερό. (Logan, B. E. 2009) Στην Εικόνα 4.1 φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση μιας μικροβιακής κυψέλης καυσίμου δύο θαλάμων.

Οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος που υπολογίζεται σε θεωρητικό επίπεδο ότι μπορούν να έχουν οι μικροοργανισμοί που είναι ικανοί να παράγουν ηλεκτρόνια, δεν έχουν ακόμη επιτευχθεί. Με βάση γενικές μελέτες το κέρδος ενέργειας από τα βακτήρια και την απώλεια ενέργειας στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, υπολογίζεται ότι συνήθως ότι αντιστοιχεί σε μια τάση μεταξύ 0,3 V και 0,5 V όταν χρησιμοποιούνται ως πηγές ενέργειας/καύσιμα η γλυκόζη και το οξικό οξύ. Το ρεύμα που παράγεται από μια MFC εξαρτάται από τον ρυθμό της βιοαποικοδόμησης του υποστρώματος, ενώ η μέγιστη θεωρητική τάση της κυψέλης εξαρτάται από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, η οποία υπολογίζεται ως η διαφορά μεταξύ των τυπικών δυναμικών αναγωγής του συγκεκριμένου ανοδικού υποστρώματος και του καθοδικού οξειδωτικού. (Rabaey, K., & Verstraete, W. 2005) (Logan, B. E. 2009)



Εικόνα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση μιας τυπικά χρησιμοποιούμενης μικροβιακής κυψέλης καυσίμου δύο θαλάμων που αναδεικνύει τις διάφορες ηλεκτροχημικές και ηλεκτρομικροβιολογικές διεργασίες. (Du, Z., et al, 2007)

5.3 Δομική διαμόρφωση

Η δομική διαμόρφωση των MFC ποικίλλει σημαντικά και κυμαίνεται από διαμορφώσεις ενός και δύο θαλάμων, με ή χωρίς το χρήση PEM. Οι διαμορφώσεις MFC με δύο θαλάμους είναι δύσκολο να επεκταθούν λόγω του πολύπλοκου αρχιτεκτονικού τους σχεδιασμού. Διαμορφώσεις ενός θαλάμου προσφέρουν απλούστερους σχεδιασμούς και εξαλείφουν την ανάγκη για ειδικό καθοδικό θάλαμο, δηλαδή η κάθοδος εκτίθεται απευθείας στον καθαρό αέρα γεγονός που μειώνει το κόστος παραγωγής και λειτουργίας καθώς δεν χρειάζεται η ενεργοβόρα διαδικασία παροχής αέρα. Chae, K. et al., (2009)

Ο δομικός σχεδιασμός των θαλάμων μπορεί να διαφέρει δραματικά με απώτερο στόχο την ενίσχυση των αποδόσεων ισχύος των MFC. Οι MFC δύο θαλάμων χρησιμοποιούνται συνήθως με ένα συγκεκριμένο καύσιμο, π.χ. γλυκόζη ή οξικό άλας. Οι MFC μπορούν επίσης να λειτουργήσουν σε συνεχή λειτουργία και χρησιμοποιούνται σε εργαστήρια για τη βελτιστοποίηση της ισχύος τους

Οι μικροσκοπικές MFC λαμβάνουν σημαντική προσοχή τόσο σε θεμελιώδεις όσο και σε εφαρμοσμένες μελέτες, λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων τους. Οι μικροσκοπικές MFC είναι ικανές να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια σε πολύ μικρούς όγκους χιλιοστόλιτρο έως μικρολίτρων. Επιπλέον, έχουν επιδείξει δυνατότητες ως πηγές ενέργειας για αυτόνομους

αισθητήρες, καθώς μπορούν να συλλέγουν θρεπτικά συστατικά από το περιβάλλον, επιτρέποντας τη διατήρηση ενός βιοφίλμ στην πλευρά της ανόδου. Οι μικροσκοπικές διαμορφώσεις MFC θα ήταν ιδιαίτερα ευεργετικές σε απομονωμένες περιοχές, καθώς έρευνες έχουν δείξει ότι η παραγωγή ισχύος τους είναι πιο ευαίσθητη στην απόσταση διάχυσης μέσω PEM, παρά στο μέγεθος των ηλεκτροδίων, επιτρέποντας έτσι αποτελεσματικότερες εξόδους ισχύος σε μικροσκοπικές διαμορφώσεις. (Ringeisen et al., 2006)

Προκειμένου να επιχειρηθεί η κλιμάκωση των τεχνολογιών MFC σε βιομηχανικό επίπεδο, έχει αποδειχθεί προηγουμένως ότι η σμίκρυνση μεγέθους σε συνδυασμό με τον πολλαπλασιασμό των κυψελών είναι μια βιώσιμη οδός για την αναβάθμιση της κλίμακας ισχύος, σε αντίθεση με την απλή αύξηση του μεγέθους κάθε κυψέλης. Υπό το πρίσμα αυτό, έχουν αναπτυχθεί διατάξεις πολλαπλών MFC. Οι διατάξεις MFC περιλαμβάνουν πολλές μεμονωμένες MFC οι οποίες συνδέονται σε σειρά ή παράλληλα, επιτρέποντας την αύξηση της παραγόμενης ισχύος. Έχει αποδειχτεί όμως ότι αυτό μπορεί να επιφέρει και αντίθετα αποτελέσματα, καθώς όταν πολλαπλές MFC συνδέονται μαζί μπορεί να συμβεί αντιστροφή του φορτίου και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αντιστροφή της πολικότητας για μια ή περισσότερες από τις κυψέλες και μείωση της παραγόμενης ισχύος. Αντιστροφή τάσης γενικά συμβαίνει όταν μια ή περισσότερες κυψέλες σε μια διάταξη πολλαπλών MFC αντιμετωπίζει μια πιο ακραία κατάσταση (π.χ. έλλειψη καυσίμου) σε σύγκριση με τις άλλες κυψέλες. Πιο συγκεκριμένα, αυτό το φαινόμενο συμβαίνει όταν τραβιέται υπερβολικό ρεύμα από την κυψέλη καυσίμου, με υψηλότερο ρυθμό από αυτόν που μπορεί να υποστηρίξει η παροχή καυσίμου, και στη συνέχεια αυτό οδηγεί σε αύξηση του δυναμικού της ανόδου και συνεπώς στην αναστροφή τάσης. Άλλες συνθήκες που μπορεί να οδηγήσουν σε αναστροφή της τάσης και επομένως σε μείωση της απόδοσης ισχύος περιλαμβάνουν, την έλλειψη οξυγόνου στην κάθοδο, την έλλειψη καταλύτη και η ανεπάρκεια καυσίμου. (Oh, S. E., & Logan, B. E. 2007)

Οι μικροβιακές κυψέλες καυσίμου ιζημάτων (SMFC) έχουν διερευνηθεί εντατικά για την παραγωγή ενέργειας και ειδικότερα στην εφαρμογή τους για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Οι SMFC παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα από την περιεκτικότητα των ιζημάτων σε οργανική ύλη χρησιμοποιώντας βακτηριακό μεταβολισμό. Οι SMFCs διαφέρουν από τις τυπικές MFCs στις πλήρεις ανοξικές συνθήκες της ανόδου και τη διαχωριστική τους μεμβράνη. Οι περιορισμοί λειτουργίας όμως, όπως η μεγάλη εσωτερική αντίσταση και τα ζητήματα που προκύπτουν από την κλιμάκωση ισχύος, καθώς και η αύξηση του μεγέθους των ηλεκτροδίων, μπορεί να οδηγήσουν σε μείωση της πυκνότητας ισχύος. Τέλος η δυνατότητα της παράλληλης

επεξεργασίας λυμάτων με την παραγωγή ενέργειας τις έχουν καταστήσει σημαντικό αντικείμενο μελέτης. (Ewing, T., et al., 2014).

5.4 Υλικά ηλεκτροδίων

Ένας τομέας που θα μπορούσε ενδεχομένως να διερευνηθεί για τη βελτιστοποίηση παραγωγής ισχύος από MFC, είναι τα ίδια τα υλικά των ηλεκτροδίων. Για να είναι ένα υλικό αποτελεσματικό ως ηλεκτρόδιο, θα πρέπει να έχει ορισμένες ιδιότητες:

- Να είναι οικονομικά συμφέρουσα η παραγωγή του,
- να παρουσιάζει ευεργετικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες (π.χ. ευνοϊκή μεταφορά ηλεκτρονίων),
- να είναι μηχανικά σταθερό, σε συνδυασμό με μεγάλη επιφάνεια, ώστε να προκύπτουν μεγάλες πυκνότητες ρεύματος.

Το υλικό του ηλεκτροδίου είναι ένα σημαντικό συστατικό ενός MFC, καθορίζοντας τόσο την απόδοση όσο και το κόστος παραγωγής. Ένας από τους βασικούς τομείς της τρέχουσας έρευνας στην ηλεκτροχημεία είναι η ανάπτυξη νέων υλικών προκειμένου να αντικαταστήσουν την πλατίνα. Η επείγουσα ανάγκη αντικατάστασης της πλατίνας οφείλεται στην αύξηση της παγκόσμιας ζήτηση της, γεγονός που αυξάνει το κόστος αγοράς της πρώτης ύλης καθώς πρόκειται για έναν κρίσιμο πόρο στο πλαίσιο μιας πληθώρας βιομηχανιών, με σημαντικές εφαρμογές στους καταλύτες, τα ηλεκτρονικά και τα ηλεκτρόδια. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την ανεπαρκή προσφορά (περίπου ετήσια παγκόσμια προσφορά είναι περίπου 200 μετρικοί τόνοι), έχει οδηγήσει σε μια αύξηση της τιμής της πλατίνας καθιστώντας την εξαιρετικά ακριβή. Η πλατίνα μπορεί να μην είναι κατάλληλη ως υλικό ηλεκτροδίων για εφαρμογή σε MFC, καθώς το μέταλλο αυτό έχει δείξει αντιμικροβιακές ιδιότητες που οδηγούν στην αναστολή της διαίρεσης του *E. coli*, λόγω των προϊόντων που παράγονται (σισπλατίνη) από ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας κατά την ηλεκτρόλυση. Υπό αυτό το πρίσμα, τα υλικά άνθρακα και τα μη διαβρωτικά μέταλλα είναι επί του παρόντος τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά βασικών ηλεκτροδίων σε διαμορφώσεις MFC, καθώς τα υλικά αυτά πληρούν τις ανωτέρω απαιτήσεις. Η επιλογή και η βελτιστοποίηση των κατάλληλων υλικών ηλεκτροδίων είναι ουσιώδης προκειμένου να αυξηθούν οι αποδόσεις ισχύος από τις MFC, καθώς το επιλεγόμενο υλικό έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει σημαντικά την απελευθέρωση, την ανταλλαγή και τη μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ των ηλεκτροδίων και των βακτηρίων. (Yang, C. J. 2009), (Chen, P et al., 1995).

Μία ομάδα υλικών που μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί για την πλατίνα και να προωθήσει τον τομέα των MFC είναι τα κεραμικά. Οι μέχρι τώρα έρευνες καταδεικνύουν ότι, όταν ως διαχωριστικό μεταξύ των θαλάμων μιας MFC χρησιμοποιείται κάποιο κεραμικό, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται είναι συγκρίσιμα με τις μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων, με το πρόσθετο προσόν του μικρότερου κόστους. Προκειμένου να αυξηθεί και να βελτιστοποιηθεί η απόδοση των MFC που χρησιμοποιούν κεραμικά υλικά, μελετάται η διαφοροποίηση του τύπου του κεραμικού (ένα παράδειγμα είναι τα πήλινα υλικά), διαφοροποίηση στο πορώδες του πηλού και του πάχους του εν λόγω κεραμικού θα μπορούσε να οδηγήσει σε αύξηση της ισχύος εξόδου. Έχουν επίσης αναπτυχθεί κεραμικά ηλεκτρόδια, καθώς και κεραμικοί θάλαμοι. , Αυτό είναι ευεργετικό, καθώς οδηγεί σε απλούστευση της διαδικασίας παραγωγής, αφού ολόκληρη η μονάδα θα μπορούσε να κατασκευαστεί και να πυρωθεί ταυτόχρονα. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές μελέτες, οι οποίες περιγράφουν την επικάλυψη κεραμικών με αγωγίμα υλικά. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι πορώδη κεραμικά ηλεκτρόδια με την επικάλυψη μακρο-πορωδών κεραμικών από διοξείδιο του τιτανίου με ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του κασσίτερου τροποποιημένου με φθόριο, με χημική εναπόθεση ατμών.. Η πυκνότητα ισχύος που επιτυγχάνεται από τα τροποποιημένα κεραμικά ηλεκτρόδια είναι περίπου 16 φορές υψηλότερη από την καλύτερη απόδοση της ανόδου άνθρακα. (Winfield, et al., 2016)

5.5 Τοπογραφία ηλεκτροδίων

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στις MFC δεν λειτουργούν μόνο ως αγωγοί, όπως με τις παραδοσιακές κυψέλες καυσίμου, αλλά το υλικό της ανόδου λειτουργεί επίσης ως στήριγμα για βακτηριακών βιοϋμενίων και επομένως πρέπει να είναι βιοσυμβατό με τα βακτηριακά κύτταρα που υπάρχουν. Επιθυμητή είναι η μεγάλη επιφάνεια και η σχετικά τραχεία επιφάνεια θεωρείται ιδανική επιφανειακή ιδιότητα σε μια MFC, καθώς συμβάλλει στη συγκράτηση των βακτηρίων. Η επιφανειακή τραχύτητα των ηλεκτροδίων έχει επίσης αποδειχθεί ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η αύξηση της συνολικής ανοδικής επιφάνειας, μέσα σε θάλαμο σταθερού όγκου, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ογκομετρικής πυκνότητας ισχύος της MFC. Η τραχύτητα της επιφάνειας είναι μια ζωτικής σημασίας παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στην επιλογή υλικών των ηλεκτροδίων. Μία ενδεχόμενη επιλογή που πρέπει να εξεταστεί για την ενίσχυση της πυκνότητας ισχύος των MFC είναι η βελτίωση της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου (ORR). Αυτή λαμβάνει χώρα στην κάθοδο σε αντιδιαστολή με την αντίδραση απελευθέρωσης υδρογόνου (HER) που συμβαίνει στις κυψέλες μικροβιακής ηλεκτρόλυσης (MEC). Ένας

τρόπος βελτιστοποίησης της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είναι η χρήση ηλεκτροκαταλυτών ή υλικών ηλεκτροδίων που παρουσιάζουν βελτιωμένες ηλεκτροχημικές ιδιότητες, όπως το νιτρίδιο του βορίου και το δισουλφίδιο του μολυβδαινίου. Αυτά τα υλικά διαθέτουν την ικανότητα να μειώνουν το υπερδυναμικό των βασικών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, οδηγώντας σε σημαντική βελτίωση της απόδοσης. (Khan, A. F et al., (2017), (Min-Rui, G et al., 2012).

Πιο συγκεκριμένα ένας καταλύτης γραφενίου με πρόσμειξη αζώτου διευκόλυνε την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε χαμηλά δυναμικά, συγκρίσιμα με εκείνα ενός καταλύτη λευκόχρυσου, επομένως σε μια διάταξη MFC αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε ευεργετικά αποτελέσματα. Τα πλεονεκτήματα του γραφενίου με αζωτούχο πρόσμειξη περιλαμβάνουν το χαμηλότερο κόστος από την πλατίνα με βελτιωμένη μακροπρόθεσμη λειτουργική σταθερότητα σε σύγκριση με τα εμπορικά ηλεκτρόδια λευκόχρυσου. (Qu et al., 2010).

Ένα άλλο καλό παράδειγμα χρήσης καταλυτών που βασίζονται στο γραφένιο για τη βελτίωση της ORR σε MFCs είναι η χρήση σιδήρου και αζώτου σε φύλλα γραφενίου (Fe-N-G, περίπου $>2 \mu\text{m}$). Τα φύλλα συντέθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτης μη πολύτιμων μετάλλων για χρήση εντός ενός θαλάμου MFC με κάθοδο αέρα. Αυτό η MFC αποτελείται από έναν κυλινδρικό θάλαμο ανόδου (διαμέτρου 5 cm και πραγματικού όγκου 40 mL), με σύστημα ανταλλαγής κατιόντων μεμβράνη κατιόντων και ηλεκτρόδια από ύφασμα άνθρακα. Η καταλυτική κάθοδος τοποθετήθηκε σε απόσταση 1 cm από την άνοδο, με το αδιάβροχο στρώμα της προς τον αέρα. Ο καταλύτης Fe-N-G πέτυχε την υψηλότερη πυκνότητα ισχύος ($1149,8 \text{ mWm}^{-2}$) σε σύγκριση με έναν απλό καταλύτη μονοστρωματικού γραφενίου, ($561,1 \text{ mWm}^{-2}$) και έναν εμπορικό καταλύτη λευκόχρυσου Pt/C (109 mWm^{-2}). (Li, S., et al., 2012).

5.6 Βελτιστοποίηση της ισχύος εξόδου των MFC

Η ισχύς εξόδου που επιτυγχάνεται μέσω των τεχνολογιών MFC μπορεί να βελτιωθεί με διάφορους τρόπους:

- Η εισαγωγή ζωντανών μικροοργανισμών σε μαγνητικό πεδίο παράγει ένα φαινόμενο γνωστό ως μαγνητικό βιολογικό φαινόμενο. Το φαινόμενο αυτό έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί μια σειρά βιολογικών αντιδράσεων σε μικροοργανισμούς, για παράδειγμα, τα μαγνητικά πεδία επηρεάζουν το DNA, τα ένζυμα και την οργανωτική δομή των βιοϋμενίων, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές αλλαγές

στο μεταβολισμό του μικροοργανισμού. Η επιβολή ενός υψηλού στατικού μαγνητικού πεδίου αναστέλλει τις φυσιολογικές διαδικασίες στους μικροοργανισμούς, ενώ η χρήση χαμηλότερων στατικών μαγνητικών πεδίων προάγει τη μικροβιακή δραστηριότητα/ανάπτυξη. (Foletti, et al., . 2013).

- Η εισαγωγή μαγνητικού πεδίου έχει επίσης αποδειχθεί ότι επηρεάζει τους βιοηλεκτροκαταλυτικούς μετασχηματισμούς διαφόρων ενζύμων στο επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της μεταφοράς ηλεκτρονίων στο διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος. Η χρήση μαγνητικών πεδίων (στο εύρος των 0 mT, 100 mT, 200 mT και 300 mT) οδήγησε σε μείωση των περιόδων εκκίνησης των MFC. Με 100 mT απαιτήθηκε το μικρότερο χρονικό διάστημα (7 ημέρες) για να επιτευχθεί σταθερή τάση εξόδου. Επιπλέον, αναφέρθηκε ότι η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, που έχει παραχθεί από το MFC υπό μαγνητικό πεδίο 200 mT είναι $1,56 \text{ Wm}^{-2}$ σε σύγκριση με το MFC ελέγχου χωρίς μαγνητικό πεδίο που είναι χαμηλότερη $1,19 \text{ mWm}^{-2}$. Ωστόσο, το MFC που υποβλήθηκε σε μαγνητικό πεδίο 300 mT, παρήγαγε πυκνότητα ισχύος $0,99 \text{ Wm}^{-2}$. Ως εκ τούτου, προτάθηκε ότι υπάρχει ένα βέλτιστο εύρος έντασης μαγνητικού πεδίου και αυτό θα μπορούσε να εξαρτάται από τους ίδιους τους μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται στις MFC.

Πρέπει να σημειώσουμε ότι θα πρέπει επίσης να διερευνηθεί διεξοδικά η επίδραση του μαγνητικού πεδίου στην κάθοδο των διατάξεων MFC για να διαπιστωθεί η επίδραση του στην ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου (ORR). Μια θετική επίδραση θα οδηγούσε σε περαιτέρω βελτίωση των αποδόσεων των MFC. (Okada, T et al., 2003).

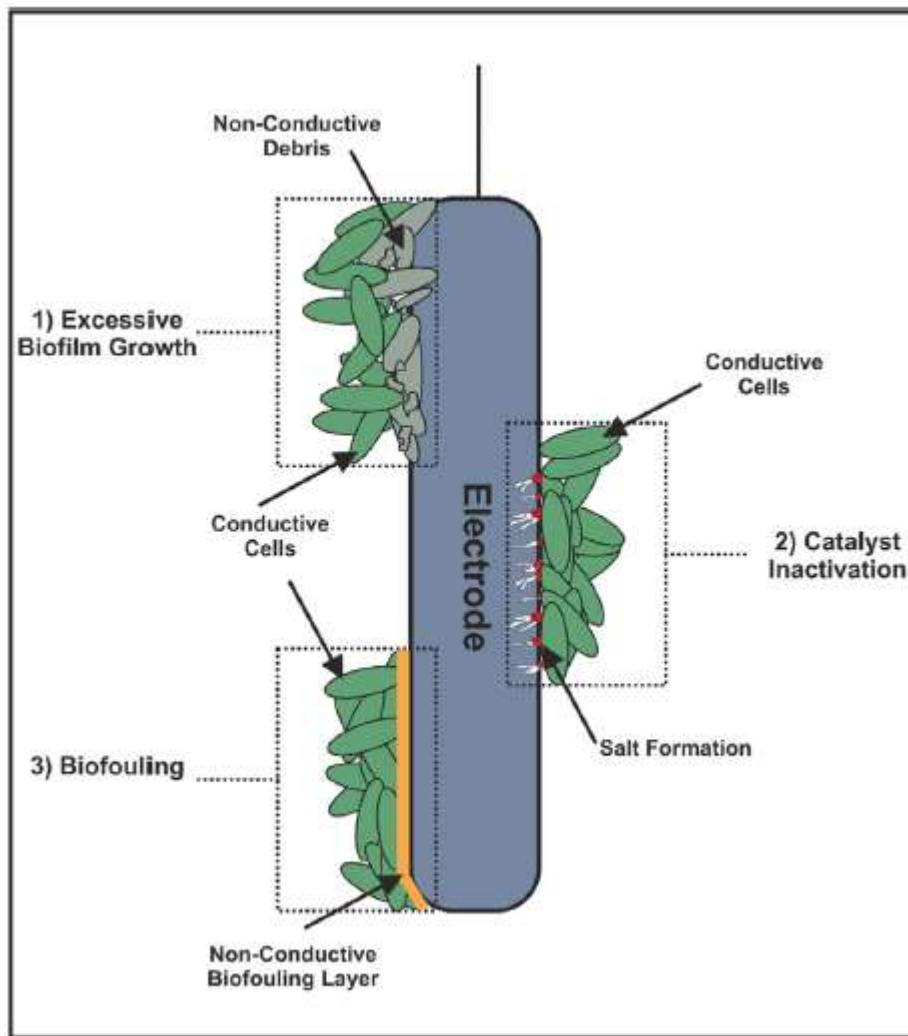
Άλλες μελέτες έχουν αναφέρει ότι η χρήση χαμηλών στατικών μαγνητικών πεδίων ($\leq 220 \text{ mT}$) βελτίωσε την απόδοση μιας MFC αποδεικνύοντας ότι μια MFC υπό μαγνητικό πεδίο 220 mT πέτυχε την καλύτερη τάση εξόδου (756 mV), σε σύγκριση με μια MFC ελέγχου που δεν είχε κανένα μαγνητικό πεδίο (360,1 mV). Η χρήση υψηλότερων μαγνητικών πεδίων με MFC, όπως τα 360 mT, όμως παρουσίασε αρνητικές επιδράσεις στην απόδοση τους. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της βιομάζας, μείωση της μέγιστης τάσης 171,8 mV και χαμηλότερη απομάκρυνση ρύπων στην περίπτωση του υπολειμματικού αζώτου αμμωνίας.. Είναι προφανές ότι πριν χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της εφαρμογής μαγνητικών πεδίων με στόχο τη βελτιστοποίηση των MFC, πρέπει να διεξαχθούν ολοκληρωμένες μελέτες προκειμένου να βελτιστοποιηθεί αυτό τη τεχνική. Η χρήση καταλυτών στις καθόδους των MFC είναι συχνά αρκετά δαπανηρή λόγω της συνεχούς ανάγκης αναπλήρωσης των υλικών τους που καταναλώνονται. Προκειμένου να μειωθεί αυτό το κόστος, το ερευνητικό ενδιαφέρον

στρέφεται επί του παρόντος στην αντικατάσταση αυτών των υλικών με μικροοργανισμούς, γνωστούς ως βιοκαθόδους, οι οποίοι μπορούν να βοηθήσουν και να βελτιώσουν τις καθοδικές αντιδράσεις. Τόσο οι αερόβιοι όσο και οι αναερόβιοι βιοκάθοδοι πρέπει να επιλεγούν κατάλληλα ανάλογα με από τον τελικό δέκτη ηλεκτρονίων που υιοθετείται στην κάθοδο. Ένα παράδειγμα αερόβιας βιοκαθόδου είναι αυτή που περιλαμβάνει το μικροοργανισμό *Thiobacillus ferrooxidans*. Ο συγκεκριμένος μικροοργανισμός έχει αποδειχθεί ότι αναγεννά ιόντα σιδήρου, τα οποία χρησιμοποιούνται ως διαμεσολαβητές ηλεκτρονίων στον θάλαμο της καθόδου. Ένα παράδειγμα αναερόβιας βιοκαθόδου είναι εκείνη που περιλαμβάνει τον μικροοργανισμό *Geobacter metallireducens*, ο οποίος έχει την ικανότητα να οξειδώνει την αμμωνία και να ανάγει τα νιτρικά (σε άζωτο), οδηγώντας σε απονιτροποίηση σε μια τέτοια μονάδα MFC. (Okada, T et al., 2003).

5.7 Περιορισμοί

Ως περιοριστικοί παράγοντες για την χρήση των MFC αναφέρονται το υψηλό κόστος (κυρίως λόγω των υλικών των ηλεκτροδίων και της χρήσης PEM), η χαμηλή παραγωγή ενέργειας και η περιορισμένη διάρκεια ζωής. Ο βασικός εγγενής παράγοντας επί του παρόντος που περιορίζει την παραγωγή ισχύος των τεχνολογιών MFC είναι ο ρυθμός μεταφοράς ηλεκτρονίων στην άνοδο και οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες του υλικού. Περαιτέρω, έχει αποδειχθεί ότι το PEM είναι η κύρια πηγή εσωτερικής αντίστασης (R_{in}) των MFC. Υπό το πρίσμα αυτών των περιοριστικών παραγόντων, οι MFC δεν είναι σήμερα σε θέση να επιτύχουν τη θεωρητική τους ισχύ και, επομένως, η εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας στη βιομηχανία δεν είναι ακόμη εφικτή. (Deng et al., (2010).

Η συνολική απόδοση μιας MFC μπορεί να επηρεαστεί από ένα ευρύ φάσμα παραγόντων, που φαίνονται στο Σχήμα 4.7



Εικόνα 5.7: Απεικόνιση των τρόπων με τους οποίους μπορεί να υποβαθμιστεί η απόδοση των MFC. Τα παραδείγματα εδώ περιλαμβάνουν τη βιολογική ρύπανση (ηλεκτρόδιο μπλοκάρισμα), αδρανοποίηση των καταλυτών και υπερβολική ανάπτυξη βακτηριακών βιοϋμενίων, που οδηγεί στην παραγωγή μη αγώγιμων στρωμάτων. (Slate, A. J., et al., C. E. (2019))

Άλλοι περιοριστικοί παράγοντες έχουν προκύψει κατά την προσπάθεια κλιμάκωσης των MFC για εφαρμογή τους στη βιομηχανία ή την κοινότητα. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί η χρήση τους για βιολογική αντιρύπανση, η οποία όμως οδηγεί σε μπλοκάρισμα της επιφάνειας των ηλεκτροδίων και τελικά σε μείωση της επιφάνειας και αδρανοποίηση του καταλύτη (εάν υπάρχει) λόγω υπερβολική ανάπτυξη βιοϋμενίου, που οδηγεί στην παραγωγή μη αγώγιμων υπολειμμάτων. Η παραγωγή μη αγώγιμων υπολειμμάτων, όπως πολυμερείς ουσίες ή/και ή νεκρά κύτταρα, μπορεί να απομονώσει το ηλεκτροχημικά ενεργό βιοφίλμ από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή με πιο πορώδη ηλεκτρόδια να παγιδευτούν στην τρισδιάστατη

αρχιτεκτονική, οδηγώντας σε πιθανή μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας και τελικά σε μείωση της παραγωγής ρεύματος. Μία από τις πρόσφατες μελέτες , χρησιμοποίησε μετρήσεις κυτταρικής βιωσιμότητας και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για να δείξει ότι η αύξηση της αντίστασης πόλωσης συσχετίζεται με το σχηματισμό ενός στρώματος νεκρών κυττάρων. Η μελέτη αυτή αποκάλυψε επίσης ότι η χρήση υπερήχων ήταν μια αποτελεσματική μέθοδος ελέγχου του πάχους του βιοφίλμ και της ενισχυμένης βιωσιμότητας των κυττάρων, διατηρώντας σταθερή παραγωγή ενέργειας (Islam, et al., 2017).

6. Κυψέλες καυσίμου μεθανόλης

6.1 Εισαγωγή

Η κυψέλη καυσίμου άμεσης μεθανόλης DMFC επιτρέπει την άμεση μετατροπή της χημικής ενέργειας που αποθηκεύεται στο υγρό καύσιμο, μεθανόλη, σε ηλεκτρική ενέργεια, με παραπροϊόντα το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα. Σε σύγκριση με τις γνωστές PEMFC με καύσιμο υδρογόνο, οι DMFC παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, καθώς και ορισμένες προκλήσεις. Οι παράγοντες που εμποδίζουν την εμπορική αξιοποίηση των DMFC περιλαμβάνουν την τυπικά χαμηλότερη απόδοση και πυκνότητα ισχύος που παράγουν καθώς και το υψηλότερο κόστος των DMFC σε αντίθεση με τις κυψέλες καυσίμου με βάση το H_2 . Εξαιτίας αυτών των ζητημάτων, είναι πιθανό η τεχνολογία DMFC να εμπορευματοποιηθεί πρώτα για χρήση σε μικρές φορητές εφαρμογές ενέργειας (π.χ., η αντικατάσταση των μπαταριών σε μικροσυσκευές), όπου οι μικρότεροι χρόνοι ζωής ($\sim 1-2$ έτη για μια μπαταρία έναντι 8-15 ετών για ένα αυτοκίνητο) και οι πολύ υψηλές τιμές των μπαταριών παρέχουν ένα πιο ελκυστικό σημείο εισόδου. Οι εφαρμογές αυτές δεν είναι πιθανό να επηρεάσουν σημαντικά την παγκόσμια ενεργειακή εικόνα, παρέχουν όμως μια σημαντική αρχική αγορά για την τεχνολογία κυψελών καυσίμου. Εκτός από αυτές τις περιβαλλοντικές ανησυχίες, τα ορυκτά καύσιμα θεωρούνται μακροπρόθεσμα μη βιώσιμα, καθώς αντιπροσωπεύουν έναν πεπερασμένο πόρο γεμάτο γεωπολιτικούς περιορισμούς και αυξανόμενο κόστος εξόρυξης. Εξαιτίας αυτών των παραγόντων διάφορες εναλλακτικές, βιώσιμες ενεργειακές λύσεις βρίσκονται υπό ενεργή έρευνα και ανάπτυξη.

Μεταξύ των πιθανών μακροπρόθεσμων λύσεων, οι κυψέλες καυσίμου βασίζονται σε δυνητικά ανανεώσιμα καύσιμα, όπως το υδρογόνο και η μεθανόλη. Στον τομέα της φορητής ενέργειας και των μεταφορών, οι κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEMFCs), παρέχουν υψηλότερες πυκνότητες ισχύος και πιο εύκολη απόδοση σε κύκλους από άλλες κυψέλες καυσίμου. Στον τομέα των μεταφορών, οι PEMFC μπορούν να εξάγουν σημαντικά περισσότερη ισχύ από την ίδια ποσότητα καυσίμου σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μηχανές εσωτερικής καύσης, 30-90% υψηλότερη απόδοση από τους κανονικούς βενζινοκίνητους κινητήρες εσωτερικής καύσης.

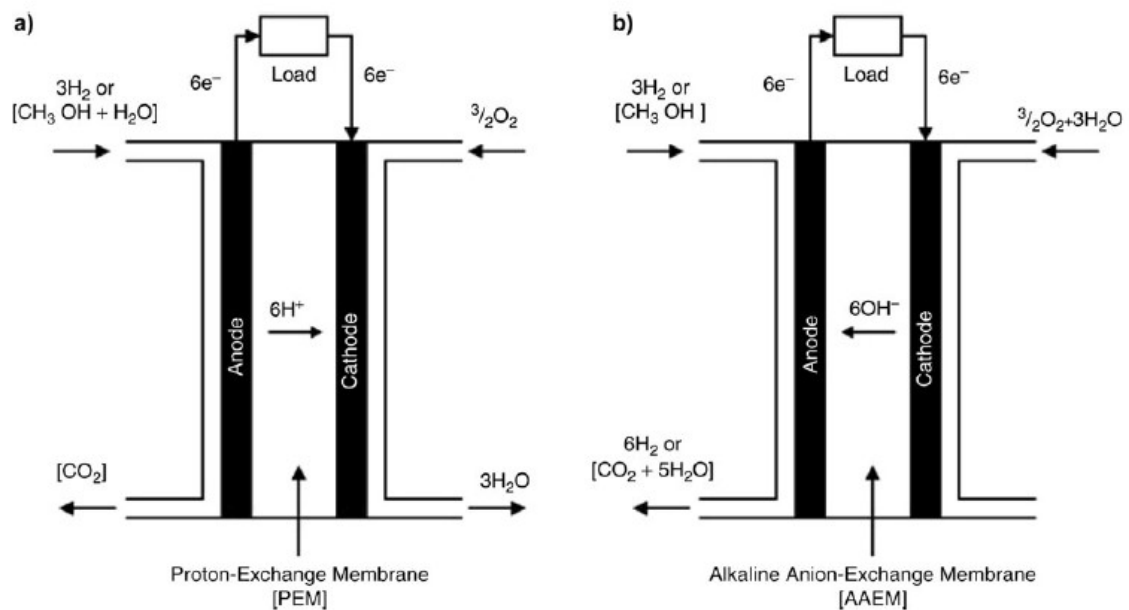
Οι περισσότερες κυψέλες καυσίμου οχημάτων βασίζονται στην τεχνολογία PEMFC που τροφοδοτείται με υδρογόνο. Ωστόσο, η εμπορευματοποίηση των υδρογονοκίνητων οχημάτων με PEMFC καθυστερεί λόγω των περιορισμών αποθήκευσης του H_2 επί του ίδιου του οχήματος, καθώς σε πίεση 1000 bar, το H_2 καταλαμβάνει περίπου 3000 φορές περισσότερο χώρο από μια ισοδύναμη ποσότητα βενζίνης αλλά και λόγω της έλλειψης υποδομών διανομής H_2 . (Armaroli, et al., 2011).

Η κορυφαία τεχνολογία άμεσου υγρού καυσίμου PEMFC, γνωστή ως μεθανόλης (DMFC), παράγει ηλεκτρικό ρεύμα απευθείας από το υγρό καύσιμο, τη μεθανόλη, που έχει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα. Η ανάπτυξη των DMFC στα οχήματα μπορεί να επιλύσει το πρόβλημα αποθήκευσης επί του οχήματος καθώς το υγρό καύσιμο μεθανόλης μπορεί να διανεμηθεί χρησιμοποιώντας την υπάρχουσα υποδομή διανομής βενζίνης με μόνο μικρές τροποποιήσεις. Παρά αυτό το συγκριτικό πλεονέκτημα, το υψηλότερο κόστος κατασκευής των υλικών και η τυπικά χαμηλότερη απόδοση και πυκνότητα ισχύος των DMFC θέτουν τρομακτικά εμπόδια για την ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής στον τομέα των μεταφορών. (Dillon, R et al., 2004)

Σε ένα σύστημα DMFC, το βασικό συστατικό είναι το συγκρότημα ηλεκτροδίων μεμβράνης (MEA), στο οποίο στρώματα καταλύτη ανόδου και καθόδου βρίσκονται σε στενή επαφή εκατέρωθεν της μεμβράνης του πολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEM) (μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεμβράνες με βάση οξέα ή αλκάλια). Στις συνήθεις συσκευές χρησιμοποιούνται στην άνοδο καταλύτες PtRu στηριγμένοι σε άνθρακα ή μη υποστηριγμένοι καταλύτες PtRu και στην κάθοδο χρησιμοποιούνται καταλύτες Pt ή Pt black με υπόστρωμα επίσης άνθρακα. Στρώματα διάχυσης αερίων (GDL) τοποθετούνται σε στενή επαφή με τα στρώματα των καταλυτών για να βοηθήσουν την διάχυση των αντιδρώντων, τη συλλογή του ρεύματος και για να προστατέψουν την καταλυτική στιβάδα. Τα GDL κατασκευάζονται συνήθως από μείγμα κόκκων άνθρακα και πολυτετραφθοροαιθυλενίου (τεφλόν) στην πλευρά του καταλύτη που βρίσκεται προς την πλευρά ενός χαρτιού/υφάσματος άνθρακα. Η παρουσία του τεφλόν στα GDL ασκεί υδρόφοβες ιδιότητες απαραίτητες για τη μεταφορά μορίων οξυγόνου στις καταλυτικές θέσεις στην κάθοδο ή τη διευκόλυνση της διαφυγής του CO_2 από την άνοδο. (Iwasita, T. 2003)

Στις DMFC, ένα μείγμα μεθανόλης/νερού τροφοδοτείται απευθείας στην άνοδο. Η μεθανόλη οξειδώνεται απευθείας σε διοξείδιο του άνθρακα με πιθανό σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών όπως μονοξείδιο του άνθρακα, φορμαλδεϋδη ή/και μυρμηκικό οξύ. Ο σχηματισμός αυτών των ενδιάμεσων ειδών θεωρείται υπεύθυνος για την υποτονική κινητική της αντίδρασης οξείδωσης

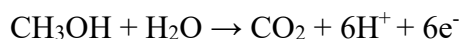
της μεθανόλης (MOR) στο άνοδο. Τα πρωτόνια που παράγονται κατά τη διάρκεια της MOR διοχετεύονται από την άνοδο προς την κάθοδο μέσω της μεμβράνης Nafion, ενώ τα παραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από την άνοδο στην κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού αγωγού. Τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια αντιδρούν με μόρια οξυγόνου στην κάθοδο και παράγουν νερό. Τέλος στην περίπτωση μιας αλκαλικής DMFC, η μεθανόλη οξειδώνεται από OH^- , τα οποία οδηγούνται από την κάθοδο στην άνοδο μέσω την αλκαλική μεμβράνη και επομένως παράγεται νερό στην άνοδο. (Iwasita, T. 2003))



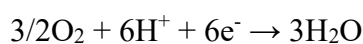
Σχήμα 6.1. (α) Αρχές που εμπλέκονται στη λειτουργία των DMFC με βάση τα οξέα και (β) με βάση τα αλκάλια.

Οι ημι-αντιδράσεις και η συνολική αντίδραση που λαμβάνουν χώρα σε μια DMFC με μεμβράνη αγωγό πρωτονίων φαίνονται παρακάτω:

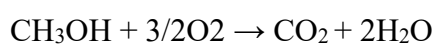
Αντίδραση ανόδου:



Αντίδραση καθόδου:

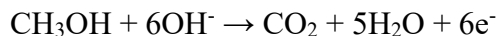


Συνολική αντίδραση:

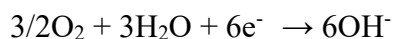


Στην περίπτωση μιας DMFC με αλκαλική μεμβράνη, η διαδικασία αντίδρασης παρουσιάζεται παρακάτω:

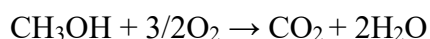
Αντίδραση ανόδου:



Αντίδραση καθόδου:



Συνολική αντίδραση:



6.2 Καταλύτες

6.2.1 Άνοδος

Μέχρι σήμερα, οι καταλύτες ευγενών μετάλλων με βάση τον Pt παραμένουν οι καλύτεροι επιλογή για την ενεργοποίηση της MOR στην άνοδο των DMFC. Κατά τη χρήση ενός καθαρού καταλύτη Pt, η MOR δεν υλοποιείται πλήρως λόγω του σχηματισμού και της επακόλουθης μη αναστρέψιμης απορρόφησης του CO και των ενδιάμεσων ειδών CHO που σχηματίζονται, τα οποία εμποδίζουν την κινητική της οξείδωσης της μεθανόλης στον Pt. Ο καταλύτης Pt είναι συνήθως είναι κράμα με διάφορα μέταλλα, όπως Ru, Sn, Mo, Co, Ni κ.λπ. Τα δεύτερα μέταλλα εξασθενούν την μη αναστρέψιμη απορρόφησης των δηλητηριωδών ενδιάμεσων ειδών μέσω του διλειτουργικού μηχανισμού και του φαινομένου της υποκατάστασης. Ο διλειτουργικός μηχανισμός περιλαμβάνει την οξείδωση των ενδιάμεσων προϊόντων, όπως CO/CHO, που προσροφώνται στον Pt από είδη OH που σχηματίζονται στο δεύτερο μέταλλο σε σχετικά χαμηλότερο ανοδικό δυναμικό. Η επίδραση του φαινομένου της υποκατάστασης συνεπάγεται μείωση της ενέργειας προσρόφησης του CO/CHO στον Pt λόγω κράματος με το δεύτερο μέταλλο διευκολύνοντας έτσι την οξείδωση αυτών των δηλητηριωδών ειδών σε σχετικά χαμηλότερο ανοδικό δυναμικό. (Prabhuram, J., et al., R. 1998).

Εκτεταμένες μελέτες της MOR τόσο σε όξινα όσο και σε αλκαλικά περιβάλλοντα παρουσία καταλυτών Pt με διάφορες προσμίξεις ώστε να δημιουργούνται διμεταλλικοί καταλύτες (PtRu, PtMo, PtW και PtSn) έδειξαν ότι οι καταλύτες PtRu παρουσιάζουν την υψηλότερη δραστηριότητα MOR οδηγώντας σε DMFC με υψηλότερη πυκνότητα ισχύος και μεγαλύτερη σταθερότητα σε σύγκριση με άλλους διμεταλλικούς καταλύτες. Η διάλυση του ρουθηνίου, ωστόσο, αποτελεί ένα μεγάλο ζήτημα στα συστήματα καταλυτών PtRu. Σε αναλογία με την

κοινή πρακτική στις PEMFC, οι DMFC συχνά χρησιμοποιούν καταλύτες PtRu, όπου τα νανοσωματίδια του καταλύτη στηρίζονται σε άνθρακα υψηλής επιφάνειας για να αυξηθεί η δραστηριότητα ανά μονάδα μάζας και, να μειωθεί το κόστος σε σύγκριση με τη χρήση μη στηριγμένου καταλύτη PtRu. (Joghee, P et al., (2014)).

Για τη βελτίωση της απόδοσης και της σταθερότητας του καταλύτη σε DMFC, έχουν διερευνηθεί ως υποστρώματα διάφοροι τύποι υλικών άνθρακα, όπως νανοσωματίδια άνθρακα, νανοσωλήνες άνθρακα και γραφένιο που έχουν παρουσιάσει ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες επιδόσεις και σταθερότητα στις DMFC. Τα τελευταία χρόνια, οι μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην χημική τροποποίηση του άνθρακα του ίδιου του φορέα ως μέσο για τη βελτίωση της απόδοσης της σταθερότητας του καταλύτη. Ιδιαίτερα αξιοσημείωτοι είναι οι καταλύτες PtRu που έχουν εναποτεθεί με εμποτισμό σε τροποποιημένους με άζωτο φορείς άνθρακα και παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη απόδοση και σταθερότητα σε σύγκριση με τους αντίστοιχους καταλύτες χωρίς αζωτούχο υλικό. (Olson, T. S., et al., 2013).

6.2.2 Καταλύτες καθόδου

Στην κάθοδο μιας DMFC, όπως και σε μια PEMFC, ο μεταλλικός Pt παραμένει το καλύτερο καταλυτικό υλικό, παρόλο που ο Pt συνδέεται με βραδεία ηλεκτροχημική κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου (ORR) και του μικτού δυναμικού που προκαλείται από τη διάχυση της μεθανόλης μέσω της μεμβράνης. Στα εμπορικά συστήματα DMFC, στην κάθοδο χρησιμοποιείται Pt με φορέα άνθρακα για την ελαχιστοποίηση του κόστους. Για τη βελτίωση της κινητικής της ORR και τη βελτίωση της ανοχής έναντι της διέλευσης της μεθανόλης, αναπτύχθηκαν διάφορα υποστρώματα από άνθρακα και κράματα με βάση τον Pt (Pt-M, όπου το M είναι Fe, Au, Pd, Cr και W₂C) για την κάθοδο. Τα κράματα αυτά παρουσιάζουν βελτιωμένη απόδοση σε DMFCs σε σχέση με τους καθαρούς καταλύτες Pt/C. Έχει προταθεί ότι ο σχηματισμός κραμάτων με βάση τον Pt μειώνει ελαφρώς τη διατομική απόσταση Pt-Pt, διευκολύνοντας τη διάσπαση του ισχυρού δεσμού O=O του μοριακού οξυγόνου για την επίτευξη της πλήρους αναγωγής του που ευνοεί τη μεταφορά 4 ηλεκτρονίων. Η σταθερότητα των κραμάτων PtCr και PtFe έχει μελετηθεί σε PEMFC και τα ευρήματα υποδηλώνουν ότι η σταθερότητα αυτών των κραμάτων εξαρτάται από τον βαθμό κραματοποίησης καθώς και από το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη. (Antolini, et al., (2006)).

Για τη μείωση του κόστους, είναι ιδιαίτερα επιθυμητό να αναπτυχθούν καταλύτες με βάση τον Pt που να περιέχουν μη ευγενή μέταλλα. Πιθανές εναλλακτικές λύσεις περιλαμβάνουν πυρολυμένες πορφυρίνες Fe και χαλκογονίδια με βάση το Ru. Τα αντίστοιχα υλικά

παρουσιάζουν αξιοπρεπείς επιδόσεις ORR (αν και δεν είναι ακόμη ανταγωνιστικά με τον Pt) και εξαιρετική ανοχή στη μεθανόλη.

Η μακροχρόνια σταθερότητα αποτελεί πιθανό πρόβλημα με πολλούς από αυτούς τους καταλύτες να χρειάζονται περαιτέρω έρευνα. Σε αλκαλικά μέσα, λόγω του ευρύτερου φάσματος σταθερών μεταλλικών κραμάτων και την εγγενώς ταχύτερη κινητική της ORR, τα λιγότερο ακριβά μέταλλα, όπως το Pd, ο Ag και τα κράματά τους έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ως στηριγμένοι σε άνθρακα καταλύτες καθόδου με λογικές επιδόσεις και συγκρίσιμη σταθερότητα με τους καταλύτες Pt/C. Η τρέχουσα εντατική έρευνα σε Pd και Ag και τα κράματά τους για την ORR σε αλκαλικά μέσα παρέχει περαιτέρω ελπίδα ότι αυτά τα μέταλλα θα μπορούσαν να παρέχουν χαμηλού κόστους εναλλακτική λύση για τον Pt και τα κράματα με βάση τον Pt για PEMFC με βάση τα αλκάλια. ((Xiong, L., et al., (2005))

Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά μια PEM σε μια εφαρμογή DMFC περιλαμβάνουν:

- σταθερή ικανότητα λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες (80-90 °C),
- χαμηλή διαπερατότητα μεθανόλης ($<10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ή
- χαμηλό συντελεστή διάχυσης της μεμβράνης ($<5,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ σε $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$),
- υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ($>80 \text{ mS cm}^{-1}$),
- υψηλή χημική και μηχανική ανθεκτικότητα, ιδίως σε $T > 80 \text{ }^\circ\text{C}$,
- χαμηλή διασταύρωση ρουθηνίου,
- χαμηλό κόστος.

Η μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων (CEM) σε DMFCs που χρησιμοποιείται περισσότερο είναι η μεμβράνη Nafion της Dupont, η οποία δεν ικανοποιεί όλες τις ανάγκες λόγω μειονεκτημάτων, όπως το υψηλό κόστος ανά μονάδα ισχύος, την υψηλή διέλευση μεθανόλης, την υψηλή συγκέντρωση διέλευσης Ru από την άνοδο στην κάθοδο. Παρά τα μειονεκτήματα αυτά, οι εναλλακτικές μεμβράνες της αγοράς γενικά δεν ανταποκρίνονται στις απόδοση και την αντοχή του Nafion, το οποίο συνεπώς παραμένει η μεμβράνη επιλογής για τις περισσότερες εμπορικές εφαρμογές DMFC. (Piela, P et al., (2004)).

Στην αναζήτηση καλύτερων μεμβρανών, οι ερευνητές έχουν επιδιώξει την τροποποίηση των μεμβρανών τύπου Nafion καθώς και την ανάπτυξη εντελώς νέων κατηγοριών μεμβρανών. Ενώ πολλές από αυτές τις νεότερες μεμβράνες έχουν χαμηλότερο κόστος από τις μεμβράνες Nafion, γενικά δεν έχουν ακόμη επιτύχει τον συνδυασμό υψηλής αγωγιμότητας και υψηλής σταθερότητας που κάνει το Nafion τόσο μοναδικό. . (Piela, P et al., (2004)). Σε αντίθεση με τις

CEM, οι μεμβράνες ανταλλαγής ανιόντων (AEM) είναι στερεές PEMs που περιέχουν θετικές ιοντικές ομάδες (συνήθως τεταρτοταγείς λειτουργικές ομάδες αμμωνίου, όπως poly-N + Me 3) και κινητά ιόντα OH⁻ και μπορούμε να τις αναφέρουμε επίσης ως αλκαλικές μεμβράνες. Ορισμένες από τις εμπορικά διαθέσιμες AEMs για DMFC περιλαμβάνουν την MORGANE-ADP και μια μεμβράνη AEM με βάση το αμμώνιο από την Tokuyama Co. Ιαπωνία. Αυτές οι AEM παρουσιάζουν χαμηλή διέλευση μεθανόλης λόγω της απουσίας ηλεκτροωσμωτικής αντίστασης από την πλευρά της ανόδου δηλαδή το OH⁻ μεταναστεύουν από την κάθοδο στην άνοδο στις DMFC με βάση τα αλκάλια, ενώ στα CEM, τα πρωτόνια μεταναστεύουν από την άνοδο στην κάθοδο και τείνουν να παρασύρουν τα μόρια μεθανόλης μαζί τους. Δυστυχώς, όμως, ο συντελεστής διάχυσης και η ιοντική κινητικότητα των OH⁻ είναι συνήθως μικρότερος από ό,τι των H⁺, οπότε οι AEM τείνουν να παρουσιάζουν χαμηλότερες αγωγιμότητες. Οι περισσότερες AEM δεν είναι επίσης τόσο σταθερές όσο οι αντίστοιχες CEM σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Η ανάπτυξη AEM με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, καλή χημική σταθερότητα και χαμηλή διαπερατότητα μεθανόλης είναι ένας τομέας συνεχούς έρευνας.

6.3 Συναρμολόγηση στοιχείων μεμβράνης-ηλεκτροδίων (MEA)

Οι επιδόσεις και η ανθεκτικότητα των DMFC εξαρτώνται κυρίως από τη δομή του MEA, το οποίο είναι το βασικό συστατικό του DMFC. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για τη βελτίωση της διαδικασίας κατασκευής και των δομικών παραμέτρων των MEAs με κύριο στόχο τη μεγιστοποίηση του αριθμού των διαθέσιμων περιοχών τριπλής φάσης για τη διευκόλυνση της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Οι συμβατικές μέθοδοι για την κατασκευή των MEA ταξινομούνται σε δύο ομάδες. Η μία είναι η μέθοδος υποστρώματος με επικάλυψη καταλύτη (CCS) και η άλλη είναι η μέθοδος μεμβράνης επικαλυμμένης με καταλύτη (CCM). Στη μέθοδο CCS κατά προσέγγιση, οι καταλύτες ανόδου και καθόδου επικαλύπτονται με GDL, το οποίο είναι κατασκευασμένο από χαρτί άνθρακα, τσόχα ή ύφασμα, και στη συνέχεια πιέζονται εν θερμώ σχηματίζοντας έναν τύπο σάντουιτς με τη μεμβράνη του ηλεκτρολύτη μεταξύ της ανόδου και της καθόδου για να σχηματιστεί το MEA. Σε αυτή τη μέθοδο, το στρώμα καταλύτη που είναι επικαλυμμένο με GDL δεν έρχεται πάντοτε σε καλή επαφή με τη μεμβράνη καθώς ορισμένα από τα καταλυτικά σωματίδια θάβονται στο GDL με αποτέλεσμα να μην χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά για την ηλεκτροχημική αντίδραση κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Επομένως, η μέθοδος αυτή μπορεί να μην είναι κατάλληλη για την επίτευξη υψηλών επιδόσεων MEA. Στη μέθοδο CCM, οι καταλύτες ανόδου και καθόδου επικαλύπτονται απευθείας στις δύο πλευρές της μεμβράνης και οι GDLs

στη συνέχεια τοποθετούνται σε σάντουιτς και στις δύο πλευρές. Σε αυτή την προσέγγιση, δεν απαιτείται συνήθως θερμή συμπίεση των GDL. Ο καταλύτης μπορεί να ελεγχθεί και η διεπιφανειακή επαφή μεταξύ της μεμβράνης και του καταλυτικού στρώματος διαπιστώνεται ότι είναι πολύ στενή λόγω της άμεσης επικάλυψης του καταλυτικού στρώματος στη μεμβράνη. Αυτό συμβάλλει στην επίτευξη υψηλότερων επιδόσεων. (Joghee, P., et al., 2015).

Τέλος μία εναλλακτική προσέγγιση που ονομάζεται μέθοδος μεταφοράς με αυτοκόλλητα (DTM) έχει επίσης υιοθετηθεί για την επίτευξη υψηλότερων επιδόσεων κυψελών και τη μαζική παραγωγή MEA. Στην προσέγγιση DTM, τα στρώματα καταλύτη εναποτίθενται σε Teflon και στη συνέχεια μεταφέρονται σε μεμβράνη ξηρού ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια της θερμής συμπίεσης του MAE. Οι MAE που κατασκευάζονται με την CCM και DTM έχουν βελτιωμένη διεπιφάνεια καταλύτη/μεμβράνης, καλύτερη αξιοποίηση του καταλύτη, και αυξημένο σχηματισμό του ιονομερούς δικτύου. Όλες αυτές οι πτυχές είναι γενικά ευεργετικές για τη βελτίωση της απόδοσης και της διάρκειας ζωής των DMFCs που βασίζονται είτε σε όξυνες είτε σε αλκαλικές μεμβράνες. (Joghee, Pet al., 2015).

7. Κυψέλη καυσίμου με απευθείας χρήση αμμωνίας

Το υδρογόνο (H_2) είναι ένα πολλά υποσχόμενο, βιώσιμο και καθαρό καύσιμο, καθώς παράγει μόνο νερό όταν καταναλώνεται σε μια κυψέλη καυσίμου. Ωστόσο, για να πραγματοποιηθεί η εμπορική αξιοποίησή του, θα πρέπει να αντιμετωπιστούν επειγόντως τεχνικά εμπόδια που αφορούν στη μεταφορά, την αποθήκευση και τη διανομή του. Για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων και την καθιέρωση μιας οικονομίας υδρογόνου έχει προταθεί η αξιοποίηση μορίων φορέων υδρογόνου. Μεταξύ των υποψηφίων ενεργειακών φορέων, η αμμωνία (NH_3) είναι πολλά υποσχόμενη, επειδή είναι ένα δημοφιλές χημικό προϊόν και αποθηκεύεται, μεταφέρεται και χρησιμοποιείται σε όλο τον κόσμο. Αντίθετα, το δίκτυο μεταφοράς και διάθεσης H_2 δεν έχει αναπτυχθεί επαρκώς. Επιπλέον, η οικονομία της NH_3 έχει επίσης προσελκύσει την προσοχή λόγω των ακόλουθων πλεονεκτημάτων:

- (1) εύκολη αποθήκευση και μεταφορά,
- (2) υψηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα,
- (3) φορέας H_2 χαμηλού κόστους και ένα καύσιμο μηδενικών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα,
- (4) μη αναφλεξιμότητα.

Ωστόσο, η κύρια ανησυχία που σχετίζεται με την NH_3 είναι η υψηλή της τοξικότητα σε σύγκριση με άλλους τύπους ενεργειακών πηγών. Ωστόσο, μπορεί να ανιχνευθεί εύκολα από την ανθρώπινη μύτη σε συγκεντρώσεις τόσο χαμηλές όσο 1 ppm, επιτρέποντας τη λήψη προληπτικών μέτρων σε περίπτωση διαρροής. Ως εκ τούτου, οι κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν με H_2/NH_3 θεωρούνται εξαιρετικά πολλά υποσχόμενες συσκευές μετατροπής ενέργειας για κινητές και σταθερές εφαρμογές λόγω της μεγάλης δυνατότητάς τους να είναι προσιτές, να έχουν μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα και να είναι ουδέτερες ως προς τον άνθρακα.

Γενικά, η NH_3 μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα σε κυψέλες καυσίμου (DAFC) ή με προηγούμενη θερμική διάσπαση της και παροχή του παραγόμενου H_2 σε κυψέλες καυσίμου H_2 . Η κύρια διάκριση μεταξύ των FCs που τροφοδοτούνται με H_2 και NH_3 είναι ότι το H_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμα ανόδου τόσο σε κυψέλες καυσίμου με αλκαλική μεμβράνη ηλεκτρολύτη (AEMFCs) όσο και σε εκείνες που βασίζονται όξινη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs). Αντίθετα, η NH_3 μπορεί να τροφοδοτήσει μόνο τις AEMFCs (DA-AEMFCs), επειδή η μοριακή NH_3 μπορεί να οξειδωθεί στο πλευρά της ανόδου

χωρίς να σχηματίζει ιόντα (NH_4^+). Ευτυχώς, μη πολύτιμοι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο στην άνοδο όσο και στην πλευρά της καθόδου καθώς οι αλκαλικές συνθήκες λειτουργίας του συστήματος είναι λιγότερο σκληρές. Αυτό είναι ένα πλεονέκτημα σε σχέση με τις PEMFCs, όπου σχεδόν μόνο τα μέταλλα της ομάδας της πλατίνας (PGMs) μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά και στα δύο ηλεκτρόδια λόγω των σκληρών όξινων συνθηκών. Επιπλέον, οι PEMFC απαιτούν υπερφθοριωμένες μεμβράνες και υλικά ηλεκτροδίων υψηλής ανοχής σε οξέα, με αποτέλεσμα εξαιρετικά υψηλό κόστος. Ως εκ τούτου, οι AEMFCs είναι δυνητικά εναλλακτικές λύσεις χαμηλού κόστους έναντι των PEMFCs λόγω της χρήσης λιγότερο δαπανηρών μη πολύτιμων καταλυτών, αλκαλικών μεμβρανών και υλικών ηλεκτροδίων. (Han, A., & Liu, G. (2024)) Ωστόσο, παρά τις μεγάλες υποσχέσεις τους, οι AEMFCs περιορίζονται σημαντικά από την έλλειψη αποτελεσματικών ηλεκτροκαταλυτών.

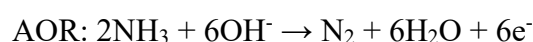
Σε μια τυπική AEMFC με καύσιμο H_2 και μια AEM-DAFC με καύσιμο NH_3 , συμβαίνει στην κάθοδο η ίδια αντίδραση αναγωγής οξυγόνου



Στην πρώτη περίπτωση (AEMFC με καύσιμο H_2), στην άνοδο λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξειδωσίας του υδρογόνου



Αντίθετα, στην άνοδο μιας AEM-DAFC με καύσιμο NH_3 λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξειδωσίας της αμμωνίας

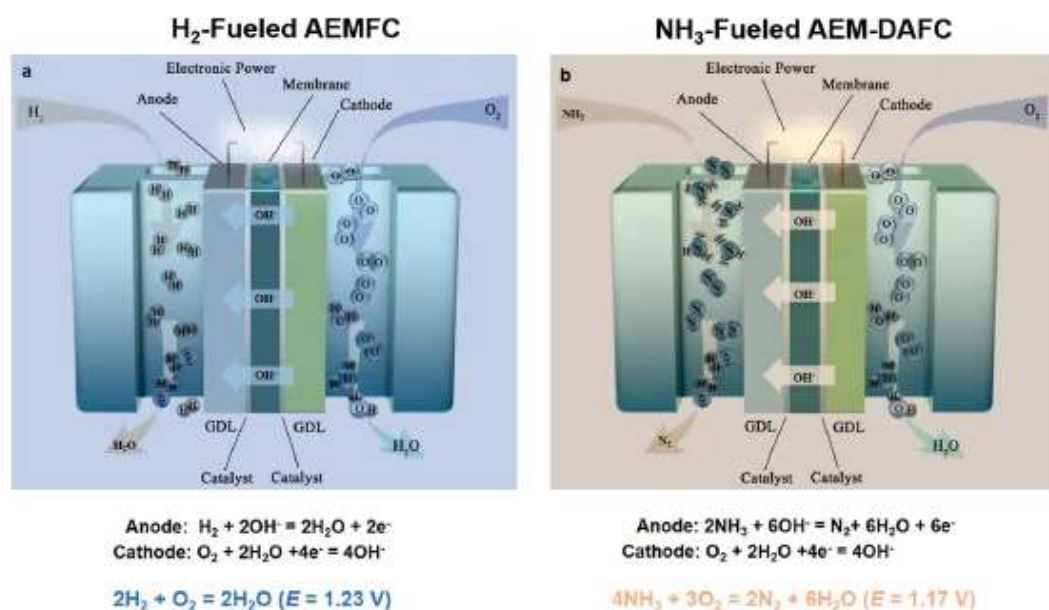


Σημαντική ερευνητική προσπάθεια καταβάλλεται για την ανάπτυξη καταλυτών για την ORR χωρίς PGM. Το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί κυρίως σε καταλύτες οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης στηριγμένων σε υποστρώματα άνθρακα ντοπαρισμένα με άζωτο (M-N-C). Επίσης, μελετώνται ακόμη και καταλύτες χωρίς μέταλλα, οι οποίοι αναμένεται να διευκολύνουν την ταχεία ανάπτυξη της τεχνολογίας των AEMFC. Ωστόσο, υπάρχει έλλειψη αποτελεσματικών καταλυτών που βασίζονται σε μη πολύτιμα μέταλλα για την HOR και την AOR. Ως εκ τούτου, η κυρίαρχη πρόκληση προέρχεται κυρίως από την πλευρά της ανόδου των αλκαλικών κυψελών, όπου τα PGM εξακολουθούν να παρέχουν την καλύτερη απόδοση για τις HOR/AOR. (Han, A., & Liu, G. (2024))

Προηγούμενες αναφορές έχουν δείξει ότι δραστηριότητα για την HOR σε αλκαλικές συνθήκες είναι συνήθως 2 τάξεις μεγέθους χαμηλότερη σε σύγκριση με εκείνη στα όξινα μέσα. Αυτό

σημαίνει ότι απαιτεί υψηλότερα φορτία PGMs για να επιτευχθεί η επιθυμητή υψηλή απόδοση για εμπορικές εφαρμογές και αυξάνει περαιτέρω το κόστος των AEMFCs. Έτσι, η HOR είναι η περιοριστική αντίδραση που απαιτεί πιο ενεργούς καταλύτες από τον Pt χωρίς να περιέχουν ευγενή μέταλλα. Πρόσφατα, προς αυτή την κατεύθυνση έχουν μελετηθεί διεξοδικά καταλύτες με βάση το Ni και φαίνεται ότι μπορούν να παρουσιάσουν μεγαλύτερη απόδοση για την HOR. Ωστόσο, το μέταλλο Ni οξειδώνεται εύκολα υπό τις συνθήκες λειτουργίας, οδηγώντας στη δημιουργία αναπόφευκτων ειδών οξειδίων, τα οποία μειώνουν τη δραστηριότητα. Από την άποψη αυτή, η έρευνα σχετικά με τους μηχανισμούς και τη δραστηριότητα των HOR σε αλκαλικά μέσα μπορούν να καθοδηγήσουν ορθολογικά το σχεδιασμό για την ανάπτυξη καταλυτών υψηλής απόδοσης για την HOR με βάση το Ni (Han, A., & Liu, G. (2024))

Η ανάπτυξη των DAFC βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο σε σύγκριση με την με τις κυψέλες καυσίμου H₂. Αυτό οφείλεται κυρίως στην πιο πολύπλοκη και πιο αργή διαδικασία της AOR που περιλαμβάνει την αποδέσμευση 6e⁻ σε σύγκριση με την HOR των 2e⁻. Μέχρι σήμερα, οι εμπορικοί ηλεκτροκαταλύτες AOR βασίζονται κυρίως σε PGMs. Επίσης, οι υπερτάσεις των ηλεκτροκαταλυτών που σχετίζονται με Pt είναι καθολικά μεγαλύτερες από 0,40 V, γεγονός που μειώνει σημαντικά την απόδοση μετατροπής ενέργειας των DAFCs. Η έρευνα εστιάζεται στην κατανόηση του καταλυτικού μηχανισμού της AOR, καθώς ο μηχανισμός AOR εξαρτάται από τους καταλύτες AOR καθορίζοντας την τεχνολογική εξέλιξη των DAFCs. (Han, A., & Liu, G. (2024))



Σχήμα 5.6 Σχηματική απεικόνιση των εξαρτημάτων και των αρχών λειτουργίας ενός AEMFC με καύσιμο H₂ (α) και ενός AEM-DAFC με καύσιμο NH₃ (β) (Han, A., & Liu, G. 2024)

8. Υλικά κατασκευής καταλυτών και ηλεκτροδίων

8.1 Εισαγωγή

Τα υλικά υποστήριξης καταλυτών (καταλυτικά υποστρώματα) έχουν μεγάλη επίδραση στο κόστος, την απόδοση και τη διάρκεια ζωής των κυψελών καυσίμου με πολυμερική μεμβράνη ηλεκτρολύτη (PEM) συμπεριλαμβανομένων των κυψελών καυσίμου άμεσης μεθανόλης. Οι περισσότεροι από τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα βασίζονται στο Pt που συνήθως στηρίζεται σε πορώδη αγώγιμα υλικά με υψηλή ειδική επιφάνεια. Τα υλικά υποστήριξης, υποστρώματα, είναι απαραίτητα για την επίτευξη υψηλής διασποράς και στενής κατανομής μεγέθους των νανοσωματιδίων του Pt ή των κραμάτων του. Τα παραπάνω αποτελούν προϋπόθεση για την επίτευξη υψηλής καταλυτικής απόδοσης των καταλυτών. Τα υλικά στήριξης μπορούν επίσης να αλληλοεπιδράσουν με τα καταλυτικά μέταλλα, γεγονός που επηρεάζει την καταλυτική δραστηριότητα. Η ανθεκτικότητα του καταλύτη εξαρτάται επίσης σε μεγάλο βαθμό από το υπόστρωμα του. Γενικά, οι απαιτήσεις για τα υποστρώματα των καταλυτών μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- 1) υψηλή ειδική επιφάνεια, η οποία είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της διασποράς των καταλυτικών μετάλλων,
- 2) χαμηλή δραστηριότητα για καύση τόσο σε ξηρό όσο και σε υγρό αέρα σε χαμηλές θερμοκρασίες (150 °C ή λιγότερο),
- 3) υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα υπό συνθήκες λειτουργίας των κυψελών καυσίμου ,
- 4) υψηλή αγωγιμότητα,
- 5) εύκολη ανάκτηση του Pt από τον χρησιμοποιημένο καταλύτη . (H. A. Gasteiger et al., 2005))

Επιπλέον, η αλληλεπίδραση μεταξύ καταλυτικών μετάλλων και των υλικών στήριξης⁵ θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για τη βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας και ανθεκτικότητας. Το πιο δημοφιλές υλικό στήριξης είναι το Vulcan XC-72 που ουσιαστικά είναι μέλας άνθρακας ή αιθάλη.

Παρακάτω αναφέρονται διάφορα είδη νέων υλικών που χρησιμοποιούνται ως καταλυτικά υποστρώματα για κυψέλες καυσίμου PEM συμπεριλαμβανομένων των κυψελών καυσίμου άμεσης μεθανόλης:

- Νανοδομημένος άνθρακας (νανοσωλήνες άνθρακα, νανοϊνες άνθρακα, μεσοπορώδης άνθρακας),
- αγωγίμα οξειδία (οξείδιο κασσίτερου/οξείδιο κασσίτερου ινδίου, οξείδιο τιτανίου, οξείδιο βολφραμίου) και
- καρβίδια (καρβίδια βολφραμίου).

Εκτός από την πρόσφατα αυξημένη έμφαση στα ηλεκτροκαταλυτικά μέταλλα, μεγάλη προσπάθεια έχει αφιερωθεί στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών υποστρωμάτων, συμπεριλαμβανομένων νέων νανοδομημένων ανθράκων (όπως νανοσωλήνες άνθρακα [CNTs], νανοϊνες άνθρακα και μεσοπορώδης άνθρακας), οξειδία, καρβίδια, νιτρίδια, κ.λπ. Τα υποστρώματα νανοδομημένου άνθρακα μπορεί επίσης να τροποποιηθούν με προσθήκη άλλων ατόμων ή ενώσεων για να ενισχυθεί τόσο η καταλυτική δραστηριότητα όσο και η ανθεκτικότητα των καταλυτών που προκύπτουν.

Ο μηχανισμός δράσης για την προώθηση της ηλεκτροκαταλυτικής απόδοσης, καθώς και οι στρατηγικές για τη βελτίωση των σημερινών υλικών υποστήριξης καταλυτών ερευνώνται συνεχώς.

Οι κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEM) χρησιμοποιούνται ως πηγές ηλεκτρικής ενέργειας για οχήματα, για σταθερές και φορητές εφαρμογές ως εναλλακτική λύση σε συμβατικές μηχανές εσωτερικής καύσης, δευτερεύουσες μπαταρίες, και άλλων συμβατικών πηγών ενέργειας. Διάφοροι φορείς όπως κυβερνητικοί βιομηχανικοί αλλά και ακαδημαϊκοί έχουν ενώσει τις δυνάμεις τους για την περαιτέρω ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου PEM τις τελευταίες δεκαετίες και έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος. Ωστόσο, οι κυψέλες καυσίμου PEM, συμπεριλαμβανομένων των άμεσων μεθανόλης (DMFC), απέχουν ακόμη πολύ από την εμπορική τους χρήση, η οποία παρεμποδίζεται από το απαγορευτικό κόστος παραγωγής και τη χαμηλή αντοχή και αξιοπιστία. Οι καταλύτες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τόσο το κόστος όσο και το την ανθεκτικότητα των κυψελών καυσίμου PEM.

Τα υλικά στήριξης των καταλυτών μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- 1) τα πρωτογενή υποστρώματα, όπως οι νέοι νανοδομημένοι άνθρακες και τα αγωγίμα διαμάντια και

- 2) τα δευτερεύοντα υποστρώματα, όπως τα οξείδια, τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για την τροποποίηση και την προώθηση των πρωτογενών φορέων, αν και μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ανεξάρτητα υποστρώματα.

8.2 Νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα Τα νέα υλικά νανοδομημένου άνθρακα (CNTs και CNFs) έχουν τραβήξει την προσοχή εδώ και πολύ καιρό ως υποστρώματα καταλυτών για κυψέλες καυσίμου PEM λόγω της μοναδικής δομής τους και των ιδιοτήτων τους. Τα CNTs παρέχουν συντριπτικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη συμβατική αιθάλη για τις κυψέλες καυσίμου PEM καθώς:

- Η μοναδική δομή και οι ηλεκτρικές ιδιότητες των CNTs παρέχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και ειδική αλληλεπίδραση μεταξύ των καταλυτικών μετάλλων και των CNT με αποτέλεσμα υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα.
- Τα CNTs έχουν λίγες προσμίξεις, ενώ η αιθάλη (π.χ. Vulcan carbon XC-72) περιέχει σημαντικές ποσότητες οργανικών προσμίξεων θείου, οι οποίες μπορούν να δηλητηριάσουν τον Pt.
- Δεν έχουν τις εσωτερικές βαθιές ρωγμές που υπάρχουν στην αιθάλη στις οποίες τα νανοσωματίδια του Pt που εναποτίθενται μπορούν να χάσουν την καταλυτική τους δράση επειδή δεν σχηματίζονται περιοχές αποτελούμενες από τα όρια των τριών φάσεων (TPB: καταλύτη-υποστρώματος-ιοντομερούς).
- Οι CNTs καθιστούν δυνατή την κατασκευή ενός διατεταγμένου στρώματος καταλύτη σε κυψέλες καυσίμου PEM, το οποίο μπορεί να παρέχει οφέλη για τη μεταφορά μάζας/ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα υψηλότερη απόδοση της κυψέλης. Αυτά ισχύουν και για τα CNFs.

Η μορφολογία του νανοδομημένου φορέα επηρεάζει την απόδοση του καταλύτη, και αυτό διαπιστώθηκε επίσης σε καταλύτες με υποστρώματα CNF. Βρέθηκε ότι το Pd που στηρίζεται σε πλακίδια CNF (Pd/p-CNF) είναι πιο ενεργό για την ORR από το Pd που στηρίζεται σε CNF με μορφή ψαροκόκαλου. (Pd/f-CNF). (Zheng, et al., (2007)).

Διαπιστώθηκε επίσης ότι τα συνεστραμμένα CNFs απέδωσαν καλύτερα από τα ευθύγραμμα CNFs για την υποστήριξη καταλυτών κυψελών καυσίμου PEM και η απόδοση των CNTs και των CNFs με μικρότερη διάμετρο ήταν καλύτερη από εκείνη των μεγαλύτερων. Yuan, F et al.,(2004)).

Οι ατέλειες της δομής στους CNTs ή στις CNFs παίζουν σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της καταλυτικής δραστηριότητας, η οποία οφείλεται κυρίως στην ενισχυμένη μεταφορά ηλεκτρονίων. Αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών κυψελών καυσίμου PEM. Ωστόσο, όπως είναι γνωστό, η διάβρωση των υλικών άνθρακα ξεκινάει πάντα σε θέσεις ατελειών. Η επίδραση των ατελειών της δομής στην ανθεκτικότητα των ηλεκτροκαταλυτών που στηρίζονται σε CNT και CNF εξακολουθεί να είναι ένα ανοικτό ερώτημα. Η ανθεκτικότητα των καταλυτικών υποστρωμάτων στην οξείδωση/καύση είναι ένα άλλο σημαντικό ζήτημα, το οποίο έχει λάβει μεγαλύτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια. Τα υλικά στήριξης ασκούν μεγάλη επιρροή στην ανθεκτικότητα του ηλεκτροκαταλύτη. Το υπόστρωμα άνθρακα μπορεί να οξειδωθούν σε CO₂/CO ή σε επιφανειακά είδη που περιέχουν οξυγόνο στις συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης PEM. Στην πρώτη περίπτωση, ο Pt ή άλλα καταλυτικά μεταλλικά νανοσωματίδια θα αποκολληθούν από το φορέα και ο καταλύτης θα χάσει τη δραστηριότητα του. Στην δεύτερη περίπτωση, οι αλληλεπιδράσεις Pt-άνθρακα θα εξασθενήσουν. (Wang, J et al., 2007)

Έχει αποδειχθεί ότι οι CNT βελτιώνουν την ανθεκτικότητα των καταλυτών για PEM σε σύγκριση με την αιθάλη Vulcan XC-72.2. Η αντίσταση στην ηλεκτροχημική διάβρωση των γυμνών MWNTs συγκρίθηκε πρόσφατα με εκείνη της ευρέως χρησιμοποιούμενης αιθάλης Vulcan XC72 σε συνθήκες προσομοίωσης κυψελών καυσίμου PEM. Η σύγκριση έγινε με τη χρήση της μεθόδου δοκιμής επιταχυνόμενης αποικοδόμησης (ADT) δηλ. υποβαθμίζεται το ηλεκτρόδιο CNT και το ηλεκτρόδιο αιθάλης σε αραιωμένο όξινο διάλυμα σε υψηλό δυναμικό (1,2V αντιστρεπτό ηλεκτρόδιο υδρογόνου [RHE]), το οποίο χρησιμοποιήθηκε για να μιμηθεί το ηλεκτρόδιο PEM. Τέλος διαπιστώθηκε ότι, μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα της δοκιμής υποβάθμισης, η αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο στην επιφάνεια ήταν πολύ υψηλότερη για τον άνθρακα Vulcan από ό,τι για τους MWNTs, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι CNTs είναι πιο ανθεκτικοί στην ηλεκτροχημική διάβρωση. (Li, et al., . 2006).

8.3 Μεσοπορώδης άνθρακας

Οι μεσο-πορώδεις άνθρακες (με μέγεθος πόρων από 2 nm έως 50 nm) μπορεί ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την δομή και την μορφολογία του:

1) διατεταγμένος μεσοπορώδης άνθρακας (ordered mesoporous carbon, OMC), ο οποίος συνήθως συντίθεται με νανοχύτευση και χρήση διατεταγμένου μεσοπορώδους πυριτίου (OMS) ως εκμαγείου ή με απευθείας ανάπτυξη με τη χρήση συμπολυμερούς τριβλοκ (triblock copolymer) που κατευθύνει τη δομή του. (Lee, J., Kim, J., & Hyeon, T. 2006).

2) μη τακτοποιημένος μεσοπορώδης άνθρακας (DOMC) με ακανόνιστες δομές πόρων. Αν και ο DOMC παρουσιάζει μεσο-πορώδες, οι μεσοπόροι του είναι, απομονωμένοι ή ακανόνιστα διασυνδεδεμένοι, με αποτέλεσμα χαμηλή αγωγιμότητα και η κατανομή των μεγεθών των πόρων είναι σχετικά ευρύτερη από εκείνη του OMC. Με βάση αυτό ο OMC προτιμάται ως φορέας καταλύτη από την άποψη της ειδικής επιφάνειας, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της μεταφοράς μάζας. (Lee, J., Kim, J., & Hyeon, T. 2006).

Τα μεσοπορώδη υλικά άνθρακα ως φορείς καταλυτών για κυψέλες καυσίμου PEM έχουν μελετηθεί εκτενώς. Σε αντίθεση με τους συμβατικούς φορείς άνθρακα, ο μεσοπορώδης άνθρακας παρουσιάζει ελκυστικές ιδιότητες ως καταλυτικό υπόστρωμα, δηλαδή μεγάλη επιφάνεια με μονοδιάστατους τρισδιάστατα διασυνδεδεμένους μεσοπόρους. Ο μεσοπορώδης άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα καταλυτών με δραστική φάση την πλατίνα ή καταλύτες με δραστική φάση κράματα πλατίνας. Ακόμη και καταλύτες από μη πολύτιμα μέταλλα στηριγμένα σε μεσοπορώδη άνθρακα έχουν επιδείξει εξαιρετική απόδοση στα ηλεκτρόδια κυψελών καυσίμου PEM. Αυτό αποδίδεται στην υψηλή και ομοιόμορφη διασπορά των καταλυτικών μετάλλων, την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και την ενισχυμένη μεταφορά μάζας λόγω της ειδικής δομής των πόρων του μεσοπορώδους άνθρακα. (Chang, H., et al., 2007).

Υποστρώματα άνθρακα με μέγεθος πόρων μεγαλύτερο από 50 nm έχουν μικρότερη επιφάνεια και υψηλότερη ηλεκτρική αντίσταση. Η απόδοση των στηριγμένων σε άνθρακα καταλυτών επηρεάζεται τόσο από τις δομές και τα μεγέθη των πόρων όσο και από την ηλεκτρική αγωγιμότητα του μεσοπορώδους άνθρακα. Σε μελέτη για την επίδραση του μεγέθους των πόρων του πορώδους άνθρακα (στο εύρος 10 έως 1000 nm) στην καταλυτική δραστηριότητα του ενισχυμένων καταλυτών PtRu σε συνθήκες DMFC διαπιστώθηκε ότι ο πορώδης άνθρακας με μέγεθος μεσοπόρων (25 nm) παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση, η οποία αντιστοιχεί σε αύξηση 43% στην δραστηριότητα σε σύγκριση με εκείνη ενός εμπορικά διαθέσιμου καταλύτη PtRu/C. Αυτή η υψηλότερη απόδοση αποδόθηκε όχι μόνο στις υψηλότερες επιφάνειες και στους μεγαλύτερους όγκους πόρων, που επιτρέπουν υψηλότερο βαθμό διασποράς του

καταλύτη, αλλά και στα ιδιαίτερα ολοκληρωμένα διασυνδεδεμένα συστήματα πόρων, που επιτρέπουν την αποτελεσματική μεταφορά αντιδρώντων και προϊόντων, (Chai, et al., (2004)).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση του καταλύτη είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μεσοπορώδους άνθρακα. Για παράδειγμα, ορισμένοι καταλύτες Pt που στηρίζονται σε μεσοπορώδη άνθρακα υψηλής αντίστασης αποδίδουν χειρότερα από εκείνους που χρησιμοποιούν μέλανα άνθρακα Vulcan XC-72 ως φορέα. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για τη μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης του μεσοπορώδους άνθρακα, όπως η χρήση πρόδρομων ουσιών αρωματικού άνθρακα κατά την παρασκευή του μεσοπορώδους άνθρακα, η ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία και η καταλυτική γραφίτιοποίηση. (Wikander, K et al., (2006))

Νανοδομημένοι άνθρακες (CNT, CNF και μεσοπορώδεις άνθρακες) χρησιμοποιούνται συνήθως ως πρωτογενή καταλυτικά υποστρώματα για κυψέλες καυσίμου PEM. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν ορισμένες προκλήσεις για την ευρεία διάδοσή τους και την εμπορική εφαρμογή τους ως υποστρώματα ηλεκτροκαταλυτών κυψελών καυσίμου PEM. Το κόστος παραγωγής αυτών των υλικών, εξακολουθεί να είναι πολύ υψηλότερο από εκείνο του Vulcan XC-72. Η ανθεκτικότητα των νανοδομημένων μορφών άνθρακα, αν και ορισμένοι από αυτούς είχαν καλύτερες επιδόσεις από ό,τι οι Vulcan XC-72, χρειάζεται ακόμη βελτίωση. Η στρατηγική ντοπαρίσματος με ένα δευτερεύον στοιχείο (όπως το άζωτο) και τα σύνθετα υλικά από νανοδομημένους άνθρακες και άλλες ενώσεις φαίνονται υποσχόμενες μελλοντικά προσεγγίσεις. (Su, F. et al., (2007)).

8.4 Αγωγή οξείδια

Πολλά αγωγή ή ημιαγωγή οξείδια έχουν μελετηθεί ως υλικά για την παρασκευή καταλυτικών υποστρωμάτων ή ως δευτερεύοντες φορείς για την τροποποίηση και την προώθηση των καταλυτικών υποστρωμάτων που χρησιμοποιούνται σε κυψέλες καυσίμου PEM. Σε αυτά περιλαμβάνονται το μεικτό οξείδιο κασσίτερου-ινδίου (ITO), το TiO_x , το WO_x , το IrO_2 , το SnO_2 , κ.ο.κ. Αυτά τα οξείδια μετάλλων έχουν δείξει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα στην καταλυτική δραστηριότητα και την ανθεκτικότητα των καταλυτών των κυψελών καυσίμου PEM. Έχει αποδειχθεί ότι καταλύτες Pt στηριγμένοι σε οξείδιο του κασσιτέρου ή σε μεικτό οξείδιο κασσιτέρου-ινδίου μπορούν να αλλάξουν την αντίδραση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης της αιθανόλης από τη μερική οξείδωση δύο και τεσσάρων ηλεκτρονίων σε μερική οξείδωση 12 ηλεκτρονίων, πλήρη οξείδωση. Η διάβρωση του καταλυτικού υποστρώματος θα μπορούσε να ελαχιστοποιηθεί με την τροποποίηση της

επιφάνειας του με ημιαγώγιμα οξείδια, όπως το WO_3 και το TiO_2 , ή με επικάλυψη άνθρακα πάνω σε οξείδια μετάλλων.

8.5 Οξείδιο κασσίτερου/οξείδιο κασσίτερου-ινδίου (SnO_x/ITO)

Ο μεταλλικός κασσίτερος και τα οξείδιά του χρησιμοποιούνται εδώ και πολύ καιρό υπό μορφή κραμάτων με Pt στηριγμένων σε αιθάλη ή CNTs ως καταλύτες ανόδου για κυψέλες καυσίμου άμεσης αλκοόλης (DAFC). Στη συνέχεια θα αντιμετωπίσουμε αυτά τα οξείδια ως καταλυτικά υποστρώματα.

Σε έρευνες σχετικά με την ηλεκτροχημική εναπόθεση του Pt και PtRu στην επιφάνεια οξειδίου του κασσίτερου (SnO_2) που ήταν διασπαρμένο σε χαρτί άνθρακα αποδείχτηκε ότι το ηλεκτρόδιο που κατασκευάστηκε παρουσίασε υψηλότερη ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα τόσο για την ORR όσο και την MOR, σε σύγκριση με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς Pt/C (30 wt% Etek). Επίσης έχει αποδειχθεί ότι όταν το οξείδιο του κασσίτερου χρησιμοποιείται ως φορέας σε καταλύτες λευκόχρυσου που υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία υπό οξειδωτική ή αναγωγική ατμόσφαιρα σε διάφορες θερμοκρασίες, η καταλυτική τους δραστηριότητα για την καύση του μεθανίου και η ηλεκτροχημική οξείδωση του CO ενισχύονται λόγω των ιδιόμορφων μικροδομών που δημιουργούνται και των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος που αναπτύσσονται. (Shanmugam, et al., (2007)).

Τα οξείδια κασσίτερου ως φορέας αναμένεται επίσης να βελτιώσουν την ανθεκτικότητα των καταλυτών που προκύπτουν. Είναι γνωστό ότι η υποβάθμιση των καταλυτικών νανοσωματιδίων του Pt μπορεί να ανασταλεί σημαντικά εάν κατασταλεί η ηλεκτροχημική οξείδωση τους σε υψηλά δυναμικά ($>0,8\text{V RHE}$). Το SnO_2 επηρεάζει την οξειδαναγωγική συμπεριφορά του Pt, καταστέλλοντας την οξείδωση του πάνω από $0,6\text{V (RHE)}$. Οι ερευνητές το απέδωσαν αυτό στην "ισχυρή αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα" μεταξύ SnO_2 και Pt, η οποία μπορεί να κάνει τον Pt πιο ανθεκτικό στην διάβρωση. Αυτή η ισχυρή αλληλεπίδραση «μετάλλου-φορέα» αναμενόταν να αυξήσει την καταλυτική δραστηριότητα προς την ORR. Πάντως, παρόλο που το SnO_2 αναμένεται να βελτιώσει την ανθεκτικότητα των νανοσωματιδίων του Pt που στηρίζονται σε αυτό, είναι ασταθές από μόνο του λόγω της οξειδαναγωγικών ιδιοτήτων υπό ηλεκτροχημικές συνθήκες. (Chang, G et al., 2006).

8.6 Οξείδια τιτανίου (Ti_xO_y)

Τα νανοϋλικά οξειδίου του τιτανίου έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη φωτοκατάλυση. Η εφαρμογή του ως καταλυτικό υπόστρωμα ηλεκτροκαταλυτών έχει επίσης επιδιωχθεί πρόσφατα. Αν και το καθαρό TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός με χάσμα ζώνης 4,85 eV και ηλεκτρική αγωγιμότητα μόνο $10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ στους 298K, μπορεί ωστόσο να χρησιμοποιηθεί ως υλικό ηλεκτροδίων, εάν εισαχθούν δομικές ατέλειες με μερική αναγωγή για να προκύψει TiO_{2-x} ή πιο πλήρως για να προκύψει το υπο-στοιχειομετρικό οξείδιο του γενικού τύπου Ti_xO_y . Για παράδειγμα το Ti_4O_7 παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα 1000 S/cm σε θερμοκρασία δωματίου σε σύγκριση με το γραφίτιοποιημένο άνθρακα με αγωγιμότητα 727 S/cm. Οπότε, τα εν λόγω οξείδια παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα σε οξύ και μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την αύξηση της σταθερότητας του ηλεκτροδίου. (Tian, J et al., 2007).

Τα οξείδια του τιτανίου είναι εγγενώς υποσχόμενα υποστρώματα καταλύτων κυψελών καυσίμου. Τα κράματα Pt και Pd που εναποτίθενται σε τέτοια οξείδια έχουν ελκυστικές επιδόσεις για ORR και MOR. Στην περίπτωση του PtRu που εναποτέθηκε σε υπόστρωμα νανοπορώδους TiO_2 για την οξείδωση της μεθανόλης, παρατηρήθηκε χαμηλότερη δηλητηρίαση από CO PtRu σε φορέα TiO_{2-x} από ό,τι για καταλύτες PtRu χωρίς υπόστρωμα ή καταλύτες με δραστική φάση μόνο Pt. Όταν ένα λεπτό υμένιο TiO_2 εναποτίθεται μεταξύ του Pt και της μεμβράνης Nafion, η απόδοση της κυψέλης καυσίμου μπορεί να αυξηθεί σε σύγκριση με την περίπτωση που ένα υμένιο Pt εναποτίθεται απευθείας στη μεμβράνη Nafion. Αυτές οι βελτιωμένες επιδόσεις αποδίδονται στην καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων των μετάλλων στα οξείδια του τιτανίου. Οι αλληλεπιδράσεις «καταλύτη-υποστρώματος», οδηγούν σε μια πιο εύκολη επιφανειακή διάχυση του προσροφημένου μονοξειδίου του άνθρακα (COad) από το Pt προς το Ru και το υπόστρωμα TiO_{2-x} . Στην περίπτωση της οξείδωσης της μεθανόλης με καταλύτη PtRu/ TiO_{2-x} , μειώνεται η ενέργεια σύνδεσης του COad και ορισμένων άλλων ενδιάμεσων προϊόντων στα καταλυτικά μέταλλα και μειώνεται επίσης η ενέργεια ενεργοποίησης για την επιφανειακή κινητικότητα του COad. (Hepel, M et al., 2007)).

Έχει αποδειχθεί ότι οι καταλύτες Pt που στηρίζονται σε ντοπαρισμένο οξείδιο του τιτανίου παρουσίασαν εξαιρετική απόδοση για ORR σε σύγκριση με εκείνους που στηρίζονται σε αιθάλη. Εκτός από την υψηλή διασπορά των καταλυτικών μεταλλικών νανοσωματιδίων, το ντοπάρισμα αυξάνει και την αλληλεπίδραση μεταξύ του οξειδικού φορέα και του μεταλλικού καταλύτη, συμβάλλοντας στην ενισχυμένη καταλυτική δραστηριότητα. Για παράδειγμα, η δραστηριότητα ανά μονάδα μάζας του καταλύτη PtRu/ $\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ για την MOR είναι υψηλότερη από εκείνη του καταλύτη PtRu/C, παρόλο που η ηλεκτροχημική επιφάνεια του

πρώτου είναι μόνο περίπου το 50% της δεύτερης. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι τα οξείδια τιτανίου ενισχύουν την καταλυτική δραστικότητα του PtRu με τρόπο που ο άνθρακας δεν μπορεί, πράγμα που σημαίνει ότι οι μηχανισμοί δράσης μπορεί να είναι διαφορετικοί για αυτά τα δύο είδη καταλυτικών φορέων. Περαιτέρω έρευνα είναι απαιτείται για τη διαλεύκανση του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων σε αυτού του είδους τους ηλεκτροκαταλύτες ώστε να αναπτυχθούν νέα υλικά υποστήριξης. (Park, et al., 2007).

8.7 Οξείδια του βολφραμίου (WO_x)

Το οξείδιο του βολφραμίου είναι ένας ημιαγωγός τύπου n με ενεργειακό χάσμα 2,6 έως 2,8 eV. Επειδή το βολφράμιο έχει πολλές καταστάσεις οξειδωσης από 2 έως 6, μπορεί να υπάρχει σε πολλές μορφές, καθιστώντας το κατάλληλο για ηλεκτροχρωμικά, φωτοχρωμικά, φωτοκαταλυτικά συστήματα. Η εγγενής ηλεκτρική αγωγιμότητα στο οξείδιο του βολφραμίου προκύπτει από τη μη στοιχειομετρική του σύνθεση, που οδηγεί σε ένα επίπεδο δότη που σχηματίζεται από ατέλειες κενών οξυγόνου. Τα οξείδια του βολφραμίου χρησιμοποιούνται εδώ και πολύ καιρό για την για την προώθηση ηλεκτροκαταλυτών Pt/κράματος με ενισχυμένη απόδοση στην ανοχή του CO, στην ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης και αιθανόλης, και την αναγωγή του οξυγόνου. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι τα οξείδια του βολφραμίου παρουσιάζουν σημαντική μεταφορά πρωτονίων λόγω σχηματισμό ενυδατωμένου τριοξειδίου του βολφραμίου. Αυτή είναι μια ελκυστική ιδιότητα για υποστρώματα καταλυτών κυψελών καυσίμου, διότι, όπως και στην περίπτωση των οξειδίων του τιτανίου, είναι ευεργετικά για το σχηματισμό ηλεκτροχημικών περιοχών TPB αυξάνοντας την αξιοποίηση του Pt. Αυτό έχει επιβεβαιωθεί σε νανοσύνθετα ηλεκτρόδια PtRu-WO₃ για ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης. Αν και τα οξείδια βολφραμίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς καταλυτών αυτά και μόνα τους και παρουσιάζουν επίσης αυξημένη καταλυτική δραστικότητα για την ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης. Εκτός από την προαναφερθείσα αγωγιμότητα πρωτονίων, το οξείδιο του βολφραμίου μπορεί να σχηματίσει H_xWO₃, που διευκολύνει αποτελεσματικά την αφυδρογόνωση της μεθανόλης. Οι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το βολφράμιο παρουσιάζουν επίσης υψηλή ανοχή σε ρύπους CO και H₂S όταν αυτοί υπάρχουν στο ρεύμα καυσίμου. Έχει επίσης αναπτυχθεί ένα νέο νανοδομημένο οξείδιο του βολφραμίου ως καταλυτικό υπόστρωμα κυψελών καυσίμου. Πλατίνα στηριγμένη σε νανοράβδους οξειδίου του βολφραμίου, που συντίθενται χρησιμοποιώντας μια ανοδική μεμβράνη αλουμίνας, παρουσίασε καλή ηλεκτροκαταλυτική δραστικότητα και καλή σταθερότητα για την οξείδωση της μεθανόλης.

Αυτό αποδόθηκε σε μια συνεργιστική επίδραση μεταξύ Pt και WO₃ που αποφεύγει τη δηλητηρίαση των ηλεκτροδίων. (Bavykin, et al., . (2006).

Τα οξείδια του βολφραμίου μπορούν επίσης να προωθήσουν την ORR. Διαπιστώθηκε ότι η τροποποίηση νανοσωματιδίων RuSe_x στηριγμένων σε άνθρακα με πολύ λεπτά υμένα WO₃ έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων τους για την ORR σε όξινο μέσο. Ο μικτός φορέας οξειδίου του βολφραμίου (VI,V) χαρακτηρίστηκε από καλή ηλεκτρονική και πρωτονιακή αγωγιμότητα. Ένας διλειτουργικός ηλεκτροκαταλυτικός μηχανισμός προτάθηκε σύμφωνα με τον οποίο ενώ το RuSe_x εκκινεί την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του οξυγόνου, το WO₃ διευκολύνει τη διάσπαση του ανεπιθύμητου ενδιάμεσου υπεροξειδίου του υδρογόνου και καθιστά τη συνολική αναγωγή ουσιαστικά μια διαδικασία 4e⁻. Αν και ένας καταλύτης Pt-οξειδίου του βολφραμίου παρουσιάζει συνήθως υψηλή σταθερότητα, παρατηρήθηκε ωστόσο διάλυση του βολφραμίου. Η χημική αστάθεια του WO₃ σε όξινο περιβάλλον εξακολουθεί να αποτελεί το σημαντικότερο ζήτημα που εμποδίζει την εφαρμογή του στις κυψέλες καυσίμου. Η βελτίωση έχει επιχειρηθεί με την κατάλληλη προσαρμογή των συνθηκών της παρασκευής, για παράδειγμα με την ενσωμάτωση ιόντων Ti⁴⁺ με χαμηλή συγκέντρωση στο WO₃, γεγονός που βελτιώνει την σταθερότητά του. Αυτή η ενσωμάτωση μειώνει επίσης την ωμική του αντίσταση καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των Ti⁴⁺ στο πλέγμα του WO₃. Ορισμένα άλλα οξείδια έχουν επίσης δοκιμαστεί ως πρωτογενή ή δευτερεύοντα καταλυτικά υποστρώματα για τη βελτίωση των υποστρωμάτων άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες οξειδίου του βαναδίου, το οξείδιο του δημητρίου, το οξείδιο του μολυβδαινίου, το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), και το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO₂). Ορισμένα από αυτά τα υλικά έχουν επίσης δείξει πολλά υποσχόμενες επιδόσεις για την ηλεκτροοξείδωση της μεθανόλης, της αιθανόλης, του CO, και του οξυγόνου. Όλα αυτά τα οξείδια έχουν ένα κοινό πλεονέκτημα έναντι των άνθρακα, την παράταση της διάρκειας ζωής του ηλεκτροκαταλύτη. (Liu, B et al., . (2007).

Παρόλο που τα οξείδια παρουσιάζουν πολλά υποσχόμενες επιδόσεις ως υποστρώματα για καταλύτες κυψελών καυσίμου, εξακολουθούν να υπάρχουν κάποια προβλήματα για τα υλικά που έχουν αναπτυχθεί επί του παρόντος. Γενικά, τα περισσότερα οξείδια έχουν χαμηλή επιφάνεια και χαμηλή αγωγιμότητα, και ορισμένα είναι ασταθή σε όξινο περιβάλλον. Προτιμώνται ως δευτερεύοντα υποστρώματα, που συνεργάζονται με το πρωτεύον καταλυτικό υπόστρωμα, συνήθως υλικό άνθρακα, για τη βελτίωση της απόδοσης του καταλύτη από την άποψη τόσο της καταλυτικής δραστηριότητας όσο και της ανθεκτικότητας. Τα οξείδια που ενδιαφέρουν είναι συχνά υποστοιχειομετρικά, των οποίων οι ιδιότητες και οι επιδόσεις

εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον τρόπο σύνθεσης και τις δομές τους. Αυτό παρέχει στους επιστήμονες περισσότερες ευκαιρίες και περισσότερες προκλήσεις για την αναζήτηση επιθυμητών υλικών. Έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος προς αυτή την κατεύθυνση. Για παράδειγμα, έχουν συντεθεί νέα σύνθετα νανοδομημένα υλικά οξειδίου-άνθρακα, που παρουσίαζαν υψηλή επιφάνεια κα αγωγιμότητα. (Li, J. Et al., (2007)).

8.8 Καρβίδια

Από τα τέλη του προηγούμενου αιώνα έχει αποδειχθεί ότι τα καρβίδια των μεταβατικών μετάλλων (TMC), ιδίως τα καρβίδια του βολφραμίου, παρουσιάζουν καταλυτικές ιδιότητες ανάλογες με εκείνες του Pt, επειδή κοντά στο επίπεδο Fermi, η ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων των καρβιδίων του βολφραμίου μοιάζει με εκείνη του ευγενούς μετάλλου λευκόχρυσου. Αυτό σημαίνει ότι τα καρβίδια αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτροκαταλύτες από μόνα τους ή ως φορείς καταλυτών, που θα μπορούσαν να προωθήσουν την καταλυτική δραστηριότητα μέσω συνεργιστικών επιδράσεων. Επιπλέον, τα καρβίδια έχουν περισσότερη χημική ευελιξία, γεγονός που τα καθιστά πιο ενδιαφέροντα σε ηλεκτροκατάλυση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην επιφάνειά τους η χημική σύσταση και οι καταλυτικές ιδιότητες μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν κατά τη διάρκεια της σύνθεσης ή των μεταγενέστερων επεξεργασιών. Μεταξύ όλων των καταλυτικών TMCs, τα καρβίδια του βολφραμίου είναι οι πιο υποσχόμενοι ηλεκτροκαταλύτες/υποστρώματα λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους. Σε αυτές ανήκουν η σταθερότητά τους σε όξινα διαλύματα και σε ανοδικά δυναμικά, η εκλεκτικότητα τους, η ιδιαίτερα ισχυρή αντοχή στα καταλυτικά δηλητήρια η υψηλότερη δραστηριότητα για τη διάσπαση της μεθανόλης και του νερού, και η καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (το καρβίδιο του βολφραμίου [WC] έχει τη χαμηλότερη ειδική ηλεκτρική αντίσταση [105 S/cm στους 20 °C] από οποιοδήποτε άλλο καρβίδιο). ((Shanmugam, et al.,) 2005).

Τα τελευταία χρόνια, έχει γίνει πολλή δουλειά για την ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτών με βάση το καρβίδιο του βολφραμίου, που έδειξε ότι τα καρβίδια του βολφραμίου λειτουργούν καλά όχι μόνο ως ηλεκτροκαταλύτης από μόνοι τους, αλλά και ως φορείς καταλυτών που παρουσιάζουν συνεργιστικό αποτέλεσμα με καταλύτες Pt και άλλα καταλυτικά μέταλλα αυξάνοντας την ειδική δραστηριότητα των καταλυτικών μετάλλων.

Τα καρβίδια του βολφραμίου παρατηρήθηκε ότι προάγουν τους καταλύτες Pt/C για την αναγωγή του οξυγόνου όταν αναμιγνύονται. Όταν ο Pt εναποτεθεί απευθείας σε καρβίδια βολφραμίου, ο προκύπτων καταλύτης Pt-WC/C παρουσιάζει μάλλον καλύτερη απόδοση για

την ORR από εκείνον που παρασκευάστηκε με ανάμιξη WC και Pt/C. Η τεράστια ενίσχυση της δραστηριότητας για την ORR στον Pt-WC/C που παρασκευάζεται με απευθείας εναπόθεση του Pt σε WC αποδόθηκε στην ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων του Pt, η οποία επιβεβαιώνεται από την υψηλότερη ηλεκτροχημική επιφάνεια του πρώτου. (Meng et al., (2005).

Εκτός από την προωθητική επίδραση στην καταλυτική δραστηριότητα, ο ηλεκτροκαταλύτης θα πρέπει επίσης να παρουσιάζει υψηλή αντοχή στις συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Είναι γνωστό ότι τα σημαντικότερα καρβίδια του βολφραμίου είναι το WC και το W_2C , μεταξύ των οποίων το W_2C είναι θερμοδυναμικά ασταθές σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ το WC είναι μια σταθερή ένωση. Αναμένεται ότι το WC είναι επίσης πιο σταθερό υπό ηλεκτροχημικές συνθήκες. Αυτό επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι σε 0,5 M H_2SO_4 , το φιλμ WC είναι σταθερό σε δυναμικά ανόδου κάτω από 0,6 V. Ωστόσο, το W_2C δεν έχει σταθερή περιοχή, υφιστάμενο άμεση οξείδωση προς σχηματισμό ειδών W_xO_y όταν εκτίθενται στον αέρα ή σε ηλεκτροχημικό περιβάλλον. (Zellner et al., 2005).

Υπάρχουν ακόμη ορισμένα ζητήματα που πρέπει να επισημανθούν για την ανθεκτικότητα των καρβιδίων του βολφραμίου. Η ανθεκτικότητα τους σε διάφορα πειράματα είναι πολύ διαφορετική. Αυτό μπορεί να οφείλεται στις διαφορές στη χημεία και τη δομή των δύο καρβιδίων του βολφραμίου. Έτσι, η ανθεκτικότητα των καρβιδίων του βολφραμίου, σύμφωνα με μελέτες εξαρτάται αρκετά από τη χημική δομή. Αυτό παρέχει έναν εύκολο τρόπο τροποποίησης των καρβιδίων του βολφραμίου. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι η προσθήκη ενός δεύτερου μετάλλου στα καρβίδια βελτιώνει τόσο τη σταθερότητα όσο και την ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα. (Zellner, M. B et al., 2005).

Υπάρχουν ακόμη ορισμένες προκλήσεις για την εφαρμογή των καρβιδίων ως υλικά καταλύτη. Για παράδειγμα, η ηλεκτροχημική επιφάνεια του Pt/WC εξακολουθεί να είναι αρκετά χαμηλή, γεγονός που υποδηλώνει ότι είναι απαραίτητη η περαιτέρω βελτιστοποίηση του μεγέθους των σωματιδίων Pt (30 nm για παρόντα Pt/WC έναντι 3 nm για το εμπορικό Pt/C). Έτσι, η σκοπιμότητα της χρήσης του WC ως φορέα καταλύτη εξαρτάται επίσης από την ικανότητά του να παράγει τη σκόνη με μικρότερα μεγέθη σωματιδίων και να την επίτευξη υψηλότερου βαθμού διασποράς του καταλύτη στα σωματίδια. (Chhina, H et al., 2007).

8.9 Συμπερασματικές παρατηρήσεις

Οι καταλύτες και τα καταλυτικά υποστρώματα παρουσιάζουν μεγάλη επιρροή στην το κόστος, την απόδοση και την αντοχή των κυψελών καυσίμου PEM. Το γεγονός αυτό έχει προκαλέσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία. Στις προηγούμενες ενότητες

εξετάσαμε τις πρόσφατες έρευνες και την ανάπτυξη των υλικών για καταλυτικά υποστρώματα κυψελών καυσίμου PEM, ιδίως διάφορα νέα νανοδομημένα υλικά που παρουσιάζουν πολλά υποσχόμενες επιδόσεις. Τα υλικά αυτά περιλαμβάνουν CNTs, CNFs, μεσοπορώδη άνθρακα, αγωγίμα οξείδια (μεικτό οξείδιο κασσίτερου-ινδίου, οξείδιο του τιτανίου, οξείδιο του βολφραμίου) και καρβίδια (καρβίδια του βολφραμίου), μεταξύ των οποίων τα ανθρακούχα υλικά χρησιμοποιούνται συνήθως ως πρωτογενής φορέας καταλύτη και τα υπόλοιπα υλικά ως δευτερεύοντα υποστρώματα. Τα τελευταία βελτιώνουν τα πρωτογενή υποστρώματα άνθρακα ώστε να αυξηθεί η καταλυτική δραστηριότητα και η ανθεκτικότητα ενώ τα ίδια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν από μόνα τους ως φορείς καταλύτη. Η εφαρμογή αυτών των υλικών σε κυψέλες καυσίμου χρειάζεται ακόμη περαιτέρω βελτίωση.

Η σύγχρονη επιστήμη της κβαντικής χημείας ήταν μια καλή ευκαιρία για την αναζήτηση νέων υλικών και τη μελέτη των ιδιοτήτων τους, και αποδείχτηκε ένα καλό εργαλείο κατά τη μελέτη των ηλεκτροκαταλυτών. Η ερευνητική στρατηγική στην επιστήμη των υλικών (νέες δομές/υλικά που προβλέπονται θεωρητικά από υπολογισμούς κβαντικής χημείας / πραγματικά υλικά που συντίθενται από πειράματα / τροποποιημένα για συγκεκριμένες εφαρμογές) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναζήτηση φορέων ηλεκτροκαταλυτών. Ένα χειροπιαστό παράδειγμα, είναι το C_3N_4 , το οποίο ήταν το πρώτο υλικό που προβλέφθηκε θεωρητικά από υπολογισμούς κβαντικής χημείας και στη συνέχεια συντέθηκε πειραματικά ως μη αγωγίμο υλικό. Πρόσφατα, ηλεκτρικά αγωγίμα υλικά που βασίζονται στο C_3N_4 έχουν συντεθεί και χρησιμοποιήθηκαν ως φορείς καταλυτών κυψελών καυσίμου που παρουσίασαν υψηλότερες επιδόσεις σε DMFC από τα συμβατικά υποστρώματα άνθρακα Vulcan XC-72. Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ των καταλυτικών μετάλλων και του φορέα, για παράδειγμα, Pt-TiO₂, Pt-CNT, και Pd-CNT. Οι υπολογισμοί αυτοί αναμένεται να ρίξουν φως στην κατανόηση του μηχανισμού δράσης των υποστρωμάτων για την προώθηση των καταλυτών. Όλα αυτά δείχνουν ότι οι παραπάνω υπολογισμοί είναι ένα ισχυρό εργαλείο στην την ανάπτυξη νέων υλικών κατάλληλων για υποστρώματα ηλεκτροκαταλυτών.

Συνοπτικά, υπάρχουν ακόμη πολλά περιθώρια για τη βελτίωση της απόδοσης των καταλυτών των κυψελών καυσίμου μέσω της ανάπτυξης βελτιωμένων καταλυτικών υποστρωμάτων που θα βασίζεται σε νέες στρατηγικές έρευνας.

9. Φωτοκαταλυτικά υλικά

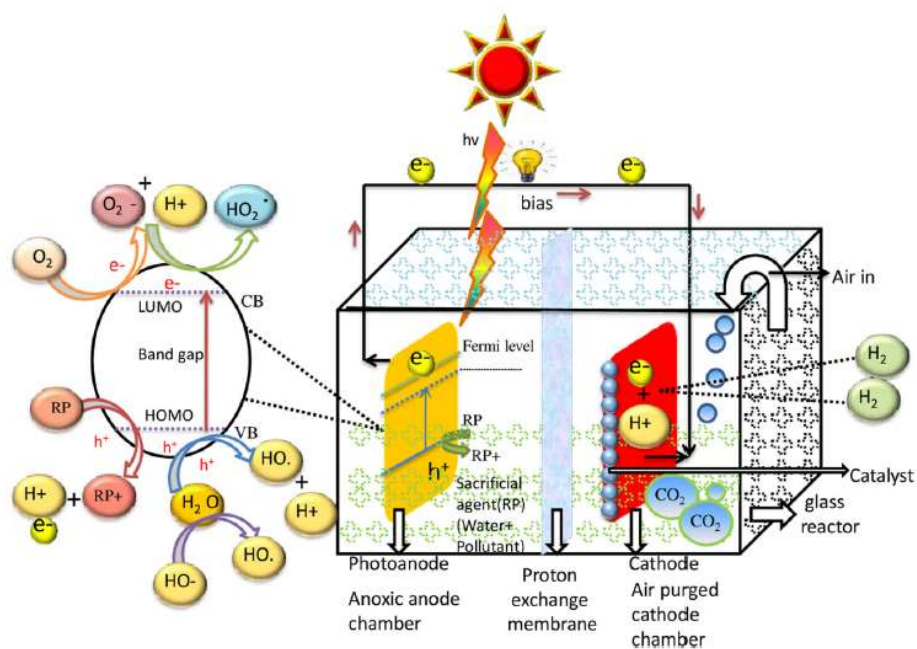
9.1 Εισαγωγή στα φωτοκαταλυτικά στοιχεία

Το τελευταίο τέταρτο του προηγούμενου αιώνα συντελέστηκε μια επανάσταση στον τομέα των λειτουργικών υλικών με την ανάπτυξη φωτοκαταλυτών που μπορούν να αξιοποιήσουν αποτελεσματικά την ενέργεια φωτονίων από ένα ευρύ φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Τα έξυπνα υλικά της επόμενης γενιάς θα αποτελέσουν μια θεαματική προσέγγιση στο σχεδιασμό συσκευών όπως φωτοβολταϊκά στοιχεία, φωτοηλεκτροχημικά στοιχεία και φωτοκαταλυτικές κυψέλες καυσίμου. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση του νερού ή των υγρών αποβλήτων για ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικού ρεύματος έχει αποδειχθεί ως μια σπουδαία ιδέα που ώθησε στην κατασκευή σύγχρονων φωτοκαταλυτικών κυψελών καυσίμου (PFC). Οι εν λόγω PFC μιμούνται την αντίστροφη διαδικασία φωτοσύνθεσης και παράγουν ηλεκτρική ενέργεια από οργανικούς ρύπους. Τα τελευταία χρόνια έχουν δημοσιευθεί πολλές ανασκοπήσεις με εστίαση στο σχεδιασμό, την κατασκευή και τη θεωρητική απόδοση των PFC. Ως εκ τούτου, στην παρούσα εργασία θα πραγματοποιηθεί μία ανασκόπηση ξεκινώντας από τις θεμελιώδεις αρχές που εκτείνονται στις αρχές λειτουργίας, τις δομικές διαμόρφωση, την ηλεκτροχημική αποικοδόμηση των ρύπων και τις φωτοηλεκτροχημικές ιδιότητες, τη μεταφορά ηλεκτρονίων, τη θερμοδυναμική συμπεριφορά και την τεράστια απόδοση των μελετώμενων PFC.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση του νερού έχει θεωρηθεί ως μια επαναστατική προσέγγιση. Παράλληλα, η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια έχει αναδειχθεί ως μια ισχυρή επαναστατική πράσινη τεχνολογία στο επίκεντρο της οποίας βρίσκονται οι κυψέλες καυσίμου. Διάφορα είδη κυψελών καυσίμου έχουν προταθεί με την πάροδο των ετών, ωστόσο, μεταξύ αυτών η φωτοκαταλυτική κυψέλη καυσίμου έχει βρεθεί ως μια αποδοτική λύση για την επεξεργασία λυμάτων και την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι PFC αποτελούν μια εξέλιξη των μικροβιακών κυψελών καυσίμου που ενσωματώνουν ένα φωτοενεργό ηλεκτρόδιο ημιαγωγού (Εικόνα 7.1). Αυτό το ηλεκτρόδιο είναι ικανό να παράγει μεγάλο αριθμό ελευθέρων ριζών που ευθύνονται για την εκτέλεση αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής. Ο γενικός σχεδιασμός των PFC διαφέρει από εκείνον των MFCs στο ότι αντί για καταλύτη μικροβίων ενσωματώνει φωτοκαταλύτες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης οξειδοαναγωγής. Οι φωτοκαταλύτες είναι ικανοί να εκτελούν φωτόλυση μορίων νερού που οδηγούν στη δημιουργία ενεργών ριζών οξυγόνου. Αυτές οι ρίζες οξυγόνου είναι το κύριο συστατικό για τη διεξαγωγή της οξείδωσης διαφόρων οργανικών ρύπων στη φωτοάνοδο. Εκτός

αυτού, οι παραγόμενοι φορείς ρεύματος κινούνται μέσω εξωτερικού κυκλώματος προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο και επιτυγχάνεται η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το πιο ελκυστικό χαρακτηριστικό των PFC είναι ότι δεν έχουν εκλεκτικότητα έναντι συγκεκριμένων πηγών καυσίμου, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα πηγών καυσίμου, όπως λύματα ή διαλύματα οργανικών ενώσεων που παράγονται από την αποικοδόμηση της βιομάζας. (Bhunia, et al., 2020)

Σε ένα σύστημα ενός φωτοηλεκτροδίου, είτε η άνοδος είτε η κάθοδος λειτουργεί ως φωτοηλεκτρόδιο όπου λαμβάνει χώρα η φωτοαντίδραση. Η ηλεκτροχημεία της συστήματος PFC χωρίζεται σε δύο μέρη: το ένα είναι η ημιαντίδραση της ανόδου, και το συμπληρωματικό μέρος είναι η ημιαντίδραση της καθόδου. Ο γενικός τύπος για την τεχνητή αντίστροφη φωτοσύνθεση του $C_xH_yO_z$ σε PFC υπό ανοξικές συνθήκες και είναι απεικονίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:



Εικόνα 7.1 Σχηματική αναπαράσταση των στοιχείων μιας φωτοκυψέλης καυσίμου στην οποία φαίνονται, ο μηχανισμός παραγωγής ηλεκτρονίων μέσω των αντιδράσεων φωτο-οξειδωσης στην άνοδο, η μεταφοράς ηλεκτρονίων στη κάθοδο με εξωτερικό αγωγό και η αναγωγή των πρωτονίων που μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή υδρογόνου σε συνθήκες πόλωσης. (Mishra, P. Et al., 2021).

9.2 Εξέλιξη της τεχνολογίας της PFC

Η θεμελιώδης διαδικασία της φωτόλυσης του νερού που επέτρεψε την εξέλιξη των PFCs πρωτοεφευρέθηκε από τους Fujishima και Honda το 1972. Οι πρώτες PFCs προέκυψαν από το συνδυασμό δύο επιμέρους διεργασιών, της φωτο βοηθούμενης παραγωγής υδρογόνου από υγρά απόβλητα μέσω διάσπασης νερού και της μετατροπής του υδρογόνου σε ηλεκτρική ενέργεια. Πιο πριν, το 1838 η ιδέα της κυψέλης καυσίμου επινοήθηκε για πρώτη φορά από τον Sir W.R. Grove και ήταν γνωστή ως "βολταϊκό κύτταρο του Grove". Αργότερα αυτό μετατράπηκε στην σύγχρονη κυψέλη καυσίμου. Αυτές οι σύγχρονες κυψέλες καυσίμου θα μπορούσαν να ταξινομηθούν με βάση το χρησιμοποιούμενο καύσιμο, τις συνθήκες λειτουργίας, τη φύση της εφαρμογής, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτρολύτη και το σχεδιασμό της συσκευής. Αρχικά αναπτύχθηκαν κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη για αέρια καύσιμα, χρησιμοποιώντας μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Ωστόσο, τελευταία έχουν αναπτυχθεί εξελιγμένα μοντέλα, τα οποία έχουν ανθεκτικότητα για υψηλή θερμοκρασία και πίεση που μπορούν να λειτουργήσουν σε ενιαίο σύστημα θαλάμου. (Eftekhari, A. 2017).

Μεταξύ των κυψελών καυσίμου που μελετώνται, οι MFC είναι οι μόνες που θεωρούνται ως μηχανές πλήρως ανανεώσιμης ενέργειας, φιλικές προς το περιβάλλον και οικονομικά αποδοτικές για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν οργανικές ουσίες. Ωστόσο, η αυστηρή μικροβιακή τους δραστηριότητα, η παρατεταμένη υστέρηση, η φτωχή εκλεκτικότητα ρύπανσης αλλά και η υψηλή ευαισθησία των ορίων των μικροβιακών καταλυτών είναι εμπορική τους βιωσιμότητα. Ως εκ τούτου, η λύση για αυτό το δύσκολο ζήτημα μπορεί να είναι οι PFCs, οι οποίες μετατρέπουν ένα ευρύ φάσμα ρύπων, επιτρέποντας την ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας και υδρογόνου. Τα πλεονεκτήματα των φωτοκαταλυτικών ηλεκτροδίων έναντι των μικροβιακών είναι η ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου (φωτοκαταλυτική αντίδραση οξειδοαναγωγής), η αποικοδόμηση ρύπων (αναγωγή οξυγόνου από φωτοπαραγόμενες δραστικές ελεύθερες ρίζες οξυγόνου) και η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. (Cherepy, et al., 2004).

9.3 Εκσυγχρονισμός των συμβατικών κυψελών καυσίμου με προώθηση της βιώσιμης φωτοκαταλυτικής κυψέλης καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου είναι φορητές συσκευές, που χρησιμοποιούνται για να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με ηλεκτροχημική αναμόρφωση καυσίμου. Παρόλο που η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου έχει καθιερωθεί ως τεχνολογία ανανεώσιμης παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, ορισμένοι φυσικοχημικοί παράγοντες που συνδέονται με αυτή παρεμποδίζουν τις ηλεκτροχημικές διεργασίες. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί ότι ίχνη μόλυνσης είτε στο καύσιμο, είτε στη σύνθεση της ανόδου, της καθόδου και του ηλεκτρολύτη προκαλούν σημαντικές απώλειες απόδοσης. Περαιτέρω ζητήματα περιλαμβάνουν την κατανομή της ισχύος για τη διασύνδεση των κυψελών καυσίμου με το δίκτυο. Έχουν πραγματοποιηθεί εκτεταμένες ερευνητικές προσπάθειες για τον εντοπισμό της επίδρασης των μολύνσεων στις κυψέλες καυσίμου. Οι προσπάθειες αυτές περιλαμβάνουν πειραματικές, θεωρητικές και διαφορετικές μεθοδολογικές προσεγγίσεις. Τα θερμοδυναμικά εμπόδια αναφέρθηκαν επίσης ως κρίσιμο ζήτημα που σχετίζεται με την αυξημένη θερμοκρασία λειτουργίας, που απαιτείται κυρίως για κινητικούς λόγους. Αυτά αφορούν, την εκρόφιση των αερίων αντιδρώντων από τα ηλεκτρόδια λόγω χαμηλής πίεσης, τη χημική αστάθεια και τη σχετικά υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Από αυτά το δυναμικό προσρόφησης και εκρόφισης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση του συστήματος και υπολογίζεται από το διάγραμμα ισορροπίας van't Hoff. Οι προαναφερθέντες παράγοντες δυσχεραίνουν την εξέλιξη των κλασικών κυψελών καυσίμου και στρέφουν το ενδιαφέρον προς τις PFC. Καθώς το φως είναι φυσικά διαθέσιμο με μηδενικό κόστος, οι PFC που προορίζονται να αξιοποιήσουν το ηλιακό φως ως ενεργοποιητή του καταλύτη θεωρούνται ως πολλά υποσχόμενες διατάξεις για την αξιοποίηση των αποβλήτων. Με αυτές, το λαμβανόμενο απολυμασμένο νερό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για άλλες σχετικές εφαρμογές. (Elakkiya, S., Arthanareeswaran, G., Venkatesh, K., & Kweon, J. 2018).

Η διαθεσιμότητα του ηλιακού φωτός και η σωστή επιλογή των εξαρτημάτων της συσκευής, όπως ο θάλαμος του αντιδραστήρα και το υλικό της μεμβράνης, είναι επίσης καθοριστικής σημασίας για την τεχνική τυποποίηση του συστήματος. Σε σύγκριση με άλλα είδη κυψελών καυσίμου, οι PFC προσφέρουν περισσότερα πλεονεκτήματα όπως: Dhandole et al., (2018).

α) ισχυρή απορρόφηση ενέργειας φωτονίων,

β) αυξημένη παραγωγή ηλεκτρονίων και οπών,

γ) ισχυρή οξειδωτική ικανότητα των OH^* και των υπεροξειδικών ριζών (OO^*)

δ) και η λειτουργία σε ήπιες συνθήκες αντίδρασης

9.4 Δομή των PFCs

Τα κύρια δομικά μέρη των PFC είναι παρόμοια με εκείνα των συμβατικών κυψελών καυσίμου PEM που αποτελούνται από άνοδο-κάθοδο βυθισμένη σε διάλυμα υγρού ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, τα ηλεκτρόδια είναι ικανά να χρησιμοποιούν την ενέργεια του φωτός και η δυνατότητα αξιοποίησης του εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα ακόλουθα: τη χημική σύσταση των ηλεκτροδίων, τον προσανατολισμό τους, το χάσμα ζώνης ϵ και την κρυσταλλογραφία των φωτοενεργών ημιαγωγών. Τα υλικά της ανόδου πρέπει να διαθέτουν φωτοεπαγόμενο διαχωρισμό φορτίου και δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Αποτελούνται κυρίως από ημιαγωγικά νανοϋλικά μονο- ή δι-οξειδικών φωτοκαταλυτών, σουλφιδικών φωτοκαταλυτών και σύνθετων υλικών. Οι εξελίξεις στον σύνθεση και τη μορφολογία συνέβαλαν στην ενίσχυση των διαθέσιμων ενεργών θέσεων. Αυτό επιτεύχθηκε με τη μείωση του λόγου μάζας προς όγκο των υλικών. Μέχρι σήμερα, PFCs έχουν συνήθως σχήμα H καθώς αποτελούνται από δύο διαμερίσματα (οξειδωσης και αναγωγής) που χωρίζονται από μια ιοντοκλεκτική μεμβράνη. Ωστόσο, το σημαντικότερο μειονέκτημα αυτού του σχεδιασμού είναι η απόσταση μεταξύ των θαλάμων. Αυτή η ασυνήθιστα μεγάλη απόσταση αυξάνει την εσωτερική αντίσταση, η οποία επιδεινώνει περαιτέρω σημαντικά τη συνολική απόδοση του συστήματος. Το πρόβλημα αυτό ξεπεράστηκε πρόσφατα με την ανάπτυξη μιας φωτοκαταλυτικής κυψέλης καυσίμου με ένα μόνο θάλαμο, χωρίς ιοντοεκλεκτική μεμβράνη. (Liu, J et al., 2019).

Είναι προφανές ότι η διαμόρφωση της κυψέλης διαδραματίζει ζωτικό ρόλο στην τελική αποδοχή αυτής της πολλά υποσχόμενης τεχνολογίας. Το TiO_2 είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος φωτοκαταλύτης για τις περισσότερες εφαρμογές και ακινητοποιείται σε λιωμένες ίνες γυαλιού πυριτίας, γυαλί χαλαζία, διαφανές πολυμερές και πλεξιγκλάς. Ο θάλαμος της ανόδου γεμίζει με υδατικό διάλυμα πλούσιο φωτο-οξειδώσιμες οργανικές ουσίες. Η οξείδωση των οργανικών ουσιών καταλύεται από την άνοδο που περιέχει τον φωτοκαταλύτη και διευκολύνει τη ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο στον θάλαμο της καθόδου. Αυτό το ροή λαμβάνει χώρα μέσω ενός εξωτερικού αγωγού ηλεκτρικού ρεύματος. Στην κάθοδο τα ηλεκτρόνια αυτά ανάγουν το οξυγόνο.. Ο θάλαμος της καθόδου μπορεί να τροφοδοτείται με αέρα. Αυτό σημαίνει ότι είναι γεμάτος με αεριζόμενο νερό. Η ροή αέρα πλούσιου σε οξυγόνο στο θάλαμο καθόδου χρησιμεύει για τη δέσμευση των ηλεκτρονίων τα οποία ανάγουν το οξυγόνο που υπό μορφή ιόντων μεταφέρεται από την κάθοδο στην άνοδο μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων. Ωστόσο, η δυσμενής κινητική της αναγωγής του οξυγόνου στο υδατικό

περιβάλλον καθιστά απαραίτητη την ενσωμάτωση ενός συν-καταλύτη για την βελτίωση της συνολικής λειτουργίας του συστήματος. Για το παράδειγμα, ο Pt, που αποτελεί το κύριο συστατικό του καταλύτη, βρίσκεται εναποθεθειμένος σε υφάσματα άνθρακα, με πρόσμιξη γραφενίου, γραφιτικές ίνες, αγώγιμα πολυμερή, φουλερένιο και άλλα υλικά άνθρακα. Περαιτέρω καθοδικοί δέκτες ηλεκτρονίων χρησιμοποιούνται για τη βελτιστοποίηση της αντίδρασης της καθόδου με τους πιο πολύ μελετημένους να είναι το σιδηροκυανιούχο κάλιο, το υπερμαγγανικό κάλιο και το διχρωμικό κάλιο. (Porphali, et al., 2020) Οι δέκτες ηλεκτρονίων που βρίσκονται στην υγρή φάση απαιτούν περιοδική αναπλήρωση.

Η μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων παίζει επίσης καθοριστικό ρόλο, καθώς η καλύτερη εκλεκτικότητα ιόντων, η ικανότητα διαχωρισμού και καθαρισμού, η μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση και η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα παρέχει μηχανική σταθερότητα στη συσκευή. Η σύσταση της μήτρας της μεμβράνης επηρεάζει τις επιδόσεις της κατά την κλιμάκωση σε εμπορικό επίπεδο. Ως εκ τούτου, έχουν αναπτυχθεί πολλές διαφορετικές μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων για τη βελτίωση της εκλεκτικότητας των ιόντων. Δεδομένου ότι όλα αυτά τα συστατικά χρησιμοποιούνται στον προηγμένο σχεδιασμό PFC, η δομική τους διαμόρφωση έχει θεωρηθεί ζωτικό αντικείμενο ενδιαφέροντος από την επιστημονική κοινότητα. (Deng, et al., 2018).

Όσον αφορά στις ανόδους, αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τη χημική σύσταση, την αρχιτεκτονική διαμόρφωση και την ικανότητα αξιοποίησης του φωτός. Η διαθεσιμότητα άφθονων φωτοενεργών ημιαγωγών γεωλογικής προέλευσης δίνει πολλές δυνατότητες για τη χρήση τους ως πρόδρομα υλικά για τη σύνθεση ανόδων. Είναι γνωστό ότι όταν τα φωτοενεργά υλικά ακτινοβολούνται με ενέργεια μεγαλύτερη από το χάσμα ζώνης (BG), τα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στα ζώνες σθένους (VB) διεγείρονται και μεταναστεύουν προς τη ζώνη αγωγιμότητας (CB) με αποτέλεσμα τη δημιουργία εξιτονίων (ζεύγοι ηλεκτρονίων - οπών). Αυτά τα εξιτόνια πραγματοποιούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα να παράγονται δραστικά είδη οξυγόνου (ROS). Τα παραγόμενα ROS αλληλοεπιδρούν με το οργανικό περιεχόμενο του υδατικού διαλύματος που περιβάλλει την άνοδο με απελευθέρωση ηλεκτρονίων ως υποπροϊόν. (Hisatomi, T et al., 2019).

Η ροή των παραγόμενων ηλεκτρονίων σε ένα κλειστό κύκλωμα οδηγεί σε ηλεκτρισμό. Ωστόσο, ο γρήγορος ανασυνδυασμός των εξιτονίων δεν επιτρέπει την πλήρη αντίδραση-συνεπώς, απαιτείται τροποποίηση του BG. Παρά ταύτα, διάφορα άλλα ελκυστικά χαρακτηριστικά των φωτοκαταλυτών τους καθιστούν πολύ ελκυστικά υλικά για την

κατασκευή της ανόδου των PFCs προκειμένου να διευκολυνθεί η ηλεκτροχημική αντίδραση. Αυτά περιλαμβάνουν την υψηλή κινητικότητα φορτίου, την καλή χημική σταθερότητα, την ύπαρξη επιφανειακών ατελειών, ένα ευρύ φάσμα απορρόφησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, το χαμηλό κόστος και τη βιώσιμη φύση τους. Οι φωτοκαταλύτες κατηγοριοποιούνται σε μονούς, δυαδικούς, τριμερείς και τετραμερείς ανάλογα με τις ετεροεπαφές που διαθέτουν και μηδενικής διάστασης (OD), μονοδιάστατης (1D), δισδιάστατης (2D) και τρισδιάστατης (3D) μορφολογίας. (Lan, et al, 2018)

Οι μορφολογικές, κρυσταλλικές όψεις και τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των φωτοκαταλυτών θεωρούνται ως παράγοντες που ενισχύουν την δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά ενισχύουν τη διαθεσιμότητα των ενεργών κέντρων που παρέχουν υψηλή φαρανταϊκή απόδοση. Επιπλέον, είναι προφανές ότι οι αλλαγές στη μορφολογία των υλικών έχουν ισχυρή συσχέτιση με την αποτελεσματικότητα τους. (Tiwari, et al,.. 2018).

9.5 Τροποποίηση των καθοδικών υλικών

Σε αντίθεση με την άνοδο, η κάθοδος έχει εξαιρετικά περιορισμένες επιλογές των υλικών από τα οποία μπορεί να κατασκευαστεί. Σε μια PFC, η κάθοδος όχι μόνο παρουσιάζει καθοδική καταλυτική δραστηριότητα, αλλά και δεσμεύεται ηλεκτρόνια από το εξωτερικό κύκλωμα. Η υψηλή ικανότητα δέσμευσης ηλεκτρονίων συνδέεται με τη συνολική απόδοση του συστήματος. Μια αρκετά μεγάλη ποικιλία υλικών, συμπεριλαμβανομένων ευγενών μετάλλων (λευκόχρυσος, χρυσός, άργυρος, παλλάδιο, ρουθίνιο και νικέλιο), έχει μελετηθεί εκτενώς για την κατασκευή ηλεκτροδίων καθόδου για PFCs. (Halima, et al,.. (2018).

Αν και τα ανθρακούχα υλικά όπως το ύφασμα άνθρακα, η βούρτσα άνθρακα και ο γραφίτης δεν παρουσιάζουν πολύ μεγάλη αγωγιμότητα, εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται παραδοσιακά ως υλικά υποστρώματος για την κάθοδο. Όμως τα τελευταία χρόνια άνοιξε ο δρόμος για υλικά καθόδου νέας γενιάς, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, το GO (οξείδιο του γραφενίου) και το RGO (ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου), τα διαφανή αγωγιμα οξείδια, αγωγιμα πολυμερή [πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), πολυανιλίνη (PANI), πολυ (3,4-αιθυλενοδιεξυθειοφαίνιο) (PEDOT)], οξείδια που περιέχουν φωτοκαταλυτικούς δι-ημιαγωγούς ντοπαρισμένους ή μη με θείο (NiCo_2O_4 , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$, ZnO/TiO_2 με προσθήκη Al, NiS_2 , Co_9S_8), συν-καταλύτες φορτωμένοι με $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMN), γραφίτης με προσθήκη καταλύτη FeNiC , γραφίτης επικαλυμμένος με πορφυρίνη κοβαλτίου, $\text{PtO}_x\text{M}/\text{TiO}_2$ και ημιαγωγούς με βάση τα υμένια GaAs για την επίτευξη επιθυμητών

επιδόσεων. Το κίνητρο πίσω από την τροποποίηση των ηλεκτροδίων είναι να βελτιωθεί η φαρανταϊκή απόδοση, να μειωθεί η συσσώρευση ηλεκτρονίων, και η ενίσχυση της ηλεκτροχημικής απόδοσης για την παροχή υψηλότερη πυκνότητα ισχύος με χαμηλή ειδική αντίσταση. Ωστόσο έχει διαπιστωθεί ότι η ειδική επιφάνεια της καθόδου δεν επηρεάζει την ογκομετρική πυκνότητα ισχύος της διάταξης. Η κάθοδος επιτελεί τη λειτουργία της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων για τη διεξαγωγή της αντίδρασης αναγωγής, ενώ οι οπές που παραμένουν στην άνοδο επιτελούν την οξείδωση των πηγών καυσίμου. (Qiu, et al., 2018).

9.6 Σχεδιασμός μιας φωτοκαταλυτικής κυψέλης καυσίμου

Η γεωμετρία μιας PFC είναι μία από τις βασικές μηχανικές παραμέτρους που καθορίζουν τη βιωσιμότητα της κλιμάκωσης και τις εμπορικές δυνατότητες αυτών των συσκευών. Οι κυψέλες ενός, δύο θαλάμων, με σχήμα κύβου και κυλινδρικές είναι οι πιο συνηθισμένες γεωμετρίες των PFC που χρησιμοποιούνται στις εργαστηριακές μελέτες. (Martinez, et al., 2019)

Η κυψέλη με διαμόρφωση διπλού θαλάμου σχήματος H είναι απαραίτητη προϋπόθεση για να διερευνηθεί σε μεγάλη κλίμακα και ο σχεδιασμός της είναι εμπνευσμένος από το πρότυπο μοντέλο κυψελών καυσίμου μεμβράνης πρωτονίων διπλού θαλάμου και τις κυψέλες καυσίμου αλκαλικού πολυμερικού ηλεκτρολύτη. Είναι γενικά κατασκευασμένη με δύο διαμερίσματα (άνοδος και κάθοδος) που χωρίζονται από τη μεμβράνη μεταφοράς ιόντων, εκ των οποίων το ένα είναι ανοξικό στο οποίο τοποθετείται το ηλεκτρόδιο ανόδου βυθισμένο σε ηλεκτρολύτη. Αυτός ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι μια υγρή μορφή οργανικών ρύπων, ενζύμων, τοξικών ουσιών, αντισωμάτων ή οτιδήποτε άλλο που είναι οξειδώσιμο. Σε αυτό, αναπτύσσεται αέριο υδρογόνο κατά την οξείδωση των υλικών του υποστρώματος ως παραπροϊόν, ενώ στο άλλο διαμέρισμα τροφοδοτείται οξυγόνο. Το διαμέρισμα αυτό μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως διαμέρισμα αέρα όπου το ατμοσφαιρικός αέρας χρησιμοποιείται ως κύριο οξειδωτικό. Ως εκ τούτου, η υψηλή εκλεκτικότητα της μεμβράνης μεταφοράς ιόντων είναι ζωτικής σημασίας για τη ρύθμιση της απόδοσης του συστήματος. (Martinez, et al, (2019)

Η φωτοκαταλυτική απομάκρυνση οργανικών ουσιών στην άνοδο μπορεί να συμβεί όχι μόνο εξαιτίας της οξείδωσης τους από τις οπές αλλά και λόγω διάχυσης του αέρα από τον θάλαμο της καθόδου στο θάλαμο της ανόδου μέσω της μεμβράνης του ηλεκτρολύτη. Αυτό οδηγεί σε σημαντική μείωση της παραγωγικότητας, επειδή, η απόδοση της κυψέλης εξαρτάται άμεσα από τον ρυθμό απομάκρυνσης του υποστρώματος μέσω της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του.

Γι' αυτό, πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη έρευνα για την ανάπτυξη και την τροποποίηση των υποστρωμάτων των μεμβρανών για την αύξηση της εκλεκτικότητάς τους. Για παράδειγμα, ορισμένα είδη μεμβρανών όχι μόνο διευκολύνουν την πρωτονική μεταφορά, αλλά και άλλα ιόντα (ανιόντα και κατιόντα) μεταφέρονται και προκαλούν ωμική απώλεια του συστήματος. Λόγω αυτού, οι ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στη βελτίωση της ιοντικής εκλεκτικότητας, μειώνοντας την ηλεκτρονική αγωγιμότητα & τη διαπερατότητα, το συντελεστή ηλεκτροωσμωτικής αντίστασης, επιδιώκοντας την επίτευξη υψηλής μηχανικής, χημικής και θερμικής σταθερότητας, βελτιώνοντας την υδροφοβικότητα με λογικό κόστος. Ωστόσο, στην περίπτωση του συστήματος διπλού θαλάμου το κόστος της μεμβράνης αντιστοιχεί στο ήμισυ του κόστους του συστήματος. Στην προσπάθεια βελτίωσης αυτού του στοιχείου μιας κυψέλης καυσίμου έχουν συντεθεί και μελετηθεί διάφορα είδη μεμβρανών, όπως η μεμβράνη Nafion 117 (DuPont, ΗΠΑ), το πολυφθοροσουλφονικό οξύ (PFSA), η μεμβράνη μεταφοράς πρωτονίων με βάση το πολυστυρένιο, μεμβράνες με βάση το σουλφονικό πολυιμίδιο (SPI), μεμβράνες με βάση το πολυφωσφαζένιο, μεμβράνες με βάση το πολυβενζιμιδαζόλιο (PBI), σουλφονικά αρωματικά πολυμερή κύριας αλυσίδας. (Leong, et al., 2013).

9.7 Απόδοση φωτοβολταϊκής κυψέλης καυσίμου

Οι επιπτώσεις που προκαλούνται από διάφορες παραμέτρους κατά τη μετατροπή των χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια είναι ζωτικοί παράγοντες για την αξιολόγηση της συνολικής απόδοσης μιας κυψέλης καυσίμου. Συνήθως, η απόδοση (IQE) οποιασδήποτε φωτοβολταϊκής διάταξης μετράται ως ο λόγος μεταξύ παραγόμενου φωτορεύματος και του προσπίπτοντος φωτός. Είναι επίσης καλά γνωστό ότι δεν υπάρχει συνήθης τύπος για τη ρύθμιση των μεταβλητών. Ωστόσο, έχουν δημοσιευτεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων. Η IQE προσδιορίζεται με τη μέτρηση του λόγου του αριθμού των ηλεκτρονίων που παράγονται προς τα προσπίπτοντα φωτόνια. Με άλλα λόγια, μπορεί να εξηγηθεί ως η ικανότητα μετατροπής των προσπιπτόντων φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα πάνω από τα ηλεκτρόδια σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Και η IQE μιας PFC είναι ο λόγος μεταξύ της απόδοσης μετατροπής των προσπιπτόντων φωτονίων σε ρεύμα (IPCE) προς την αποδοτικότητα συγκομιδής φωτός (LHE) πολλαπλασιαζόμενη περαιτέρω με ποσοστό διαπερατότητας του υποστρώματος. (Pardo, et al., 2016).

Η IPCE της διάταξης εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολύτη, ενώ η LHE εξαρτάται από το ηλεκτρόδιο. Επιπλέον, πολλοί υποστηρίζουν ότι η IQE εξαρτάται επίσης από την εξωτερική

κβαντική αποδοτικότητα (EQE) και τον αριθμό των απορροφημένων φωτονίων. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της EQE. Αυτή υπολογίζεται ως ο λόγος του συνολικού αριθμού των ηλεκτρονίων που αποδίδονται από το ηλεκτρόδιο του ημιαγωγού προς τον αριθμό των προσπιπτόντων φωτονίων στην κυψέλη. Η χημική σύσταση και τα φυσικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη επηρεάζουν έντονα την IPCE. Μελέτη έδειξε ότι η υψηλή ευαισθησία και η απόδοση συγκομιδής φωτός (LHE) του φωτοκαταλύτη έχει πολύ ισχυρό αντίκτυπο στην απόδοση του συστήματος. Η απόδοση κυλόμενου (CE) εξαρτάται από την επιλογή και τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. (Pardo et al., 2016).

Αναφέρθηκε υψηλότερη CE για 0,05 mol/L μπλε του μεθυλενίου ως ηλεκτρολύτη. Μια μειωμένη συγκέντρωση ηλεκτρολύτη σε 0,01 mol/L έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της παραγωγής ρεύματος από 0,37 σε 0,6 mA/cm². Ωστόσο, η χαμηλή παραγωγή ρεύματος αναφέρθηκε για ηλεκτρόδια ενός συστατικού και όχι για σύνθετα.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι οι PFCs είναι μια ισχυρή τεχνολογία για την καταπολέμηση της ενεργειακής κρίσης, ωστόσο η απόδοσή τους εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Τις τελευταίες δεκαετίες, το δυναμικό του συστήματος έχει αναβαθμιστεί σημαντικά ωστόσο, η εμπορευματοποίηση τέτοιων συστημάτων δεν είναι ακόμη εφικτή. Οι φωτο-άνοδοι (PA) που αναπτύχθηκαν με νανοϋλικά παρείχαν εξαιρετικές ιδιότητες που είναι ευεργετικές σε σχέση με τους συμβατικούς ηλεκτροκαταλύτες. Ο ρυθμός ανασυνδυασμού των εξιτονίων είναι μάλλον υψηλός στα υλικά με μικρότερο BG, γι' αυτό επιδιώκεται η κατάλληλη ρύθμιση του ώστε να αναπτυχθούν πιο αποτελεσματικοί φωτοκαταλύτες. Οι θέσεις των άκρων των ζωνών CB και VB των φωτοκαταλυτών είναι επίσης πολύ κρίσιμες για την αποτελεσματική απόδοση των PFCs. Αυτό δημιούργησε την ανάγκη της μηχανικής ρύθμισης των θέσεων των ακμών των ζωνών για αποτελεσματικότερη φωτοοξείδωση του νερού. Επίσης, οι ιδιότητες χημειορόφησης και οι μεταφορά ηλεκτρονίων στις διεπιφάνειες του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου διαδραμάτισαν ζωτικό ρόλο στον καθορισμό της εκλεκτικότητας και του δυναμικού των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής. Ωστόσο, η κατανόηση των φορέων φορτίου, της διάρκειας ζωής και του μηχανισμού παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της διαδικασίας φωτοοξείδωσης είναι κρίσιμης σημασίας για τη διασφάλιση της παραγωγής βιώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας. (Sun, et al., (2019).

Επίσης, έχει υποστηριχθεί ότι η σταθερότητα των υλικών και η βελτιστοποίηση του συστήματος είναι το κλειδί για την ανάπτυξη μιας ανταγωνιστικής PFC ως προς το κόστος τεχνολογίας. Επιπλέον, η παραγωγή ανανεώσιμου αερίου υδρογόνου ως παραπροϊόν της φωτο-

οξείδωσης οργανικών ουσιών εξαρτάται πλήρως από κάποιους βασικούς παράγοντες, όπως ο σχεδιασμός της κυψέλης και το φάσμα της πηγής του φωτός, η ένταση του φωτός και η χρήση μεμβρανών για την παρεμπόδιση της αντίστροφης αντίδρασης. Αυτή η αντίστροφη αντίδραση είναι πιο πιθανό να αναμένεται σε ένα σύστημα ενός θαλάμου. Με τον τρόπο αυτό, ο διαχωρισμός των παραγόμενων υδρογόνου στο σύστημα ενός θαλάμου γίνεται ένα σημαντικό εμπόδιο που πρέπει να μελετηθεί. Επιπλέον, αν και αρκετές προκλήσεις που αφορούν στο σχεδιασμό των PFCs έχουν αντιμετωπιστεί η εμπορευματοποίησή τους εξακολουθεί να αποτελεί ερωτηματικό. Παρ' όλα αυτά, τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά των PFCs τις αναδεικνύουν ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία ανάκτησης/παραγωγής ανανεώσιμης ενέργειας που μπορεί να επιτελέσει διπλό ρόλο, την αποκατάσταση των ρύπων και την παραγωγή ρεύματος ταυτόχρονα.

10. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, έγινε μια ανασκόπηση διάφορων σύγχρονων εξελίξεων στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου. Οι κυψέλες καυσίμου είναι συσκευές που μπορούν υπό προϋποθέσεις, να παράγουν ενέργεια με μηδενικούς ρύπους. Ως καύσιμο επι το πλείστον στις μέρες μας χρησιμοποιείται κυρίως το καθαρό υδρογόνο, ενώ σε διάφορες εφαρμογές έχουν προταθεί και ερευνηθεί άλλες μορφές καυσίμου η χρήση μείγματος νερού και μεθανόλης (DMFCs).

Η βασική διάκριση των κυψελών καυσίμου, γίνεται ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Με βάση την εφαρμογή, τη θερμοκρασία λειτουργίας, το είδος και την ποιότητα διαθέσιμου καυσίμου, καθώς και την επιθυμητή απόδοση, επιλέγεται η κατάλληλη κυψέλη. Η διαφοροποίηση έγκειται στη χρήση διαφορετικών, ανά περίπτωση, υλικών ηλεκτρολύτη και της αντοχής αυτού στις διάφορες θερμοκρασίες, πιέσεις, είδος χρήσης. Το κόστος αγοράς τους είναι ανάλογο των απαιτήσεων και για την ώρα είναι αυξημένο. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει εντατικές προσπάθειες μείωσης κόστους του καταλύτη, με αντικατάσταση των ακριβών σπάνιων μετάλλων με φθηνά υλικά νανοτεχνολογίας.

Φαίνεται ότι η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου θα απασχολήσει τα επόμενα χρόνια ακόμα περισσότερο σε διάφορες μορφές και τεχνολογίες όπως αναφέρθηκαν και πιο πάνω. Η ανεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα είτε για περιβαλλοντικούς είτε για οικονομικούς λόγους είναι στόχος της ανθρωπότητας αυτή την στιγμή. Όσο προχωράει η επιστημονική έρευνα φαίνεται ότι αναπτύσσει είτε νέα υλικά ηλεκτροδίων είτε γενικότερα αυτή καθ' αυτή την τεχνολογία κυψελών ώστε σιγά σιγά να μπορέσουν να φθάσουν σε βιομηχανική κλίμακα και να μπουν πιο ενεργά στο παγκόσμιο ενεργειακό μείγμα. Φαίνεται όμως ότι θα χρειαστεί χρόνος για να γίνουν η κύρια πηγή παραγωγής ενέργειας. Πάντως, φαίνεται ότι μπαίνουν οι βάσεις για να εφαρμοστούν σε μικρότερες και ειδικές εφαρμογές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

Βακουφτσή, Ε. Ι. (2011). Διδακτορική Διατριβή: Προσομοίωση Φυσικοχημικών Διεργασιών σε Κυψέλες Καυσίμου . Κοζάνη : Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας-Πολυτεχνική Σχολή Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών εντεκάκης, Ιωάννης.(2010) Ατμοσφαιρική Ρύπανση - Επιπτώσεις, έλεγχος & εναλλακτικές τεχνολογίες . Αθήνα : Εκδόσεις Κλειδάριθμος , 2010

Ρουμελιώτης, Σ. (2020). Κυψέλες καυσίμου: σύγχρονες τάσεις και προοπτικές (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης).

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

Abdelkareem, M.A., Tanveer, W.H., Sayed, E.T., Assad, M.E.H., Allagui, A., Cha, S.W., 2019b. On the technical challenges affecting the performance of direct internal reforming biogas solid oxide fuel cells. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 101, 361–375. h

Antolini, E., Salgado, J. R., & Gonzalez, E. R. (2006). The stability of Pt–M (M= first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells: a literature review and tests on a Pt–Co catalyst. *Journal of Power Sources*, 160(2), 957-968

Armaroli, N., & Balzani, V. (2011). The hydrogen issue. *ChemSusChem*, 4(1), 21-36.

Araya S.S., Zhou F., Liso V., Sahlin S.L., Vang J.R., Thomas S., Gao X., Jeppesen C., Kær S.K. (2016) A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41(46), 21310-21344.

Barbir, Frano(2005). *PEM Fuel Cells: Theory and Practice* . Elsevier Academic Press, 2005

.Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., & Walsh, F. C. (2006). Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 18(21), 2807-2824. B. Liu, J.

Bettenhausen C. (2021). Can Fuel Cell Energy’s molten carbonate fuel cell help solve the CO₂ problem? *C & En*, <https://cen.acs.org/energy/FuelCell-Energys-molten-carbonate-fuel/99/i11> πρόσβαση την 1/9/2024.

Bhunia, P., & Dutta, K. (2020). Photocatalysts and photoelectrocatalysts in fuel cells and photofuel cells. *Green photocatalysts for energy and environmental process*, 19-55.

Chae, K. J., Choi, M. J., Lee, J. W., Kim, K. Y., & Kim, I. S. (2009). Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells. *Bioresource technology*, 100(14), 3518-3525.

- Chai, G. S., Yoon, S. B., Yu, J. S., Choi, J. H., & Sung, Y. E. (2004). Ordered porous carbons with tunable pore sizes as catalyst supports in direct methanol fuel cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(22), 7074-7079.
- Chang, H., Joo, S. H., & Pak, C. (2007). Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications. *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3078-3088.
- Chang, G., Oyama, M., & Hirao, K. (2006). Seed-mediated growth of palladium nanocrystals on indium tin oxide surfaces and their applicability as modified electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(41), 20362-20368.
- Chen, P., Fryling, M. A., & McCreery, R. L. (1995). Electron transfer kinetics at modified carbon electrode surfaces: the role of specific surface sites. *Analytical Chemistry*, 67(18), 3115-3122.
- Cherepy, N. J., Krueger, R., Fiet, K. J., Jankowski, A. F., & Cooper, J. F. (2004). Direct conversion of carbon fuels in a molten carbonate fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(1), A80.
- Chhina, H., Campbell, S., & Kesler, O. (2007). Thermal and electrochemical stability of tungsten carbide catalyst supports. *Journal of Power Sources*, 164(2), 431-440.
- Davis, F., & Higson, S. P. (2007). Biofuel cells—recent advances and applications. *Biosensors and bioelectronics*, 22(7), 1224-1235.
- Deng, L., Li, F., Zhou, S., Huang, D., & Ni, J. (2010). A study of electron-shuttle mechanism in *Klebsiella pneumoniae* based-microbial fuel cells. *Chinese Science Bulletin*, 55(1), 99-104.
- Dhandole, L. K., Kim, S. G., Seo, Y. S., Mahadik, M. A., Chung, H. S., Lee, S. Y., ... & Jang, J. S. (2018). Enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants and inactivation of *Listeria monocytogenes* by visible light active Rh-Sb codoped TiO₂ nanorods. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 6(3), 4302-4315.
- Dillon, R., Srinivasan, S., Arico, A. S., & Antonucci, V. (2004). International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications. *Journal of Power Sources*, 127(1-2), 112-126.
- Du, Z., Li, H., & Gu, T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology advances*, 25(5), 464-482.
- Du, Z., Li, H., & Gu, T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology advances*, 25(5), 464-482.
- Ewing, T., Ha, P. T., Babauta, J. T., Tang, N. T., Heo, D., & Beyenal, H. (2014). Scale-up of sediment microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 272, 311-319.

Elakkiya, S., Arthanareeswaran, G., Venkatesh, K., & Kweon, J. (2018). Enhancement of fuel cell properties in polyethersulfone and sulfonated poly (ether ether ketone) membranes using metal oxide nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(47), 21750-21759.

Eftekhari, A. (2017). Molybdenum diselenide (MoSe₂) for energy storage, catalysis, and optoelectronics. *Applied Materials Today*, 8, 1-17.

Foletti, A., Grimaldi, S., Lisi, A., Ledda, M., & Liboff, A. R. (2013). Bioelectromagnetic medicine: The role of resonance signaling. *Electromagnetic Biology and Medicine*, 32(4), 484-499.

Galbiati S., Baricci A., Casalegno A., Marchesi R. (2012) Experimental study of water transport in a polybenzimidazole-based high temperature PEMFC. *Int J Hydrogen Energy*, 37, 2462-2469.

H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2005, 56, 9–35.

Halima, A. F., Zhang, X., & MacFarlane, D. R. (2018). Photoelectrochemical characterisation on surface-inverted black silicon photocathodes by using platinum/palladium Co-catalysts for solar-to-hydrogen conversion. *ChemPlusChem*, 83(7), 651-657.

Han, A., & Liu, G. (2024). Recent advances in metal-based electrocatalysts: from fundamentals and structural regulations to applications in anion-exchange membrane fuel cells. *Materials Chemistry Frontiers*.

Hepel, M., Dela, I., Hepel, T., Luo, J., & Zhong, C. J. (2007). Novel dynamic effects in electrocatalysis of methanol oxidation on supported nanoporous TiO₂ bimetallic nanocatalysts. *Electrochimica Acta*, 52(18), 5529-5547.

H. Chen, C. H. Xiao, K. Z. Cui, L. Yang, H. L. Pang and Y. F. Kuang, *Energy Fuels*, 2007, 21, 1365–1369

Hisatomi, T., & Domen, K. (2019). Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts. *Nature Catalysis*, 2(5), 387-399.

International Energy Agency IEA, 2020](IEA International Energy Agency, 2020)

Islam, M. A., Woon, C. W., Ethiraj, B., Cheng, C. K., Yousuf, A., & Khan, M. M. R. (2017). Ultrasound driven biofilm removal for stable power generation in microbial fuel cell. *Energy & Fuels*, 31(1), 968-976.

- Iwasita, T. (2003). Methanol and CO electrooxidation. Handbook of fuel cells—fundamentals, technology and applications, 2, 603-624.
- Joghee, P., Malik, J. N., Pylypenko, S., & O'Hayre, R. (2015). A review on direct methanol fuel cells—In the perspective of energy and sustainability. MRS Energy & Sustainability, 2, E3.
- Joghee, P., Pylypenko, S., Wood, K., Bender, G., & O'Hayre, R. (2014). High-Performance Alkaline Direct Methanol Fuel Cell using a Nitrogen-Postdoped Anode. ChemSusChem, 7(7), 1854-1857.
- Elsaid, Khaled, Kamil, Mohammed, Taha Sayed, Enas, Ali Abdelkareem, Mohammad, Wilberforce, Tabbi, Olabi, A., 2020a
- Khan, A. F., Randviir, E. P., Brownson, D. A., Ji, X., Smith, G. C., & Banks, C. E. (2017). 2D hexagonal boron nitride (2D-hBN) explored as a potential electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. Electroanalysis, 29(2), 622-634.
- Lan, Y., Liu, Z., Guo, Z., Li, X., Zhao, L., Zhan, L., & Zhang, M. (2018). A ZnO/ZnFe₂O₄ uniform core-shell heterojunction with a tubular structure modified by NiOOH for efficient photoelectrochemical water splitting. Dalton Transactions, 47(35), 12181-12187.
- Lee, J., Kim, J., & Hyeon, T. (2006). Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. Advanced materials, 18(16), 2073-2094.
- Li, L., & Xing, Y. (2006). Electrochemical durability of carbon nanotubes in noncatalyzed and catalyzed oxidations. Journal of the Electrochemical Society, 153(10), A1823.
- Li, S., Hu, Y., Xu, Q., Sun, J., Hou, B., & Zhang, Y. (2012). Iron-and nitrogen-functionalized graphene as a non-precious metal catalyst for enhanced oxygen reduction in an air-cathode microbial fuel cell. Journal of Power Sources, 213, 265-269.
- Liu, J., Xia, M., Chen, R., Zhu, X., Liao, Q., Ye, D., ... & Yu, Y. (2019). A membrane-less visible-light responsive micro photocatalytic fuel cell with the laterally-arranged CdS/ZnS-TiO₂ photoanode and air-breathing CuO photocathode for simultaneous wastewater treatment and electricity generation. Separation and Purification Technology, 229, 115821.
- Logan, B. E. (2009). Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. Nature Reviews Microbiology, 7(5), 375-381.
- Logroño, W., Ramirez, G., Recalde, C., Echeverria, M., & Cunachi, A. (2015). Bioelectricity generation from vegetables and fruits wastes by using single chamber microbial fuel cells with high Andean soils. Energy Procedia, 75, 2009-2014.

- Martinez, U., Komini Babu, S., Holby, E. F., Chung, H. T., Yin, X., & Zelenay, P. (2019). Progress in the development of Fe-based PGM-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Advanced materials*, 31(31), 1806545.
- Meng, H., & Shen, P. K. (2005). Tungsten carbide nanocrystal promoted Pt/C electrocatalysts for oxygen reduction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(48), 22705-22709.
- Min-Rui, G., Yun-Fei, X., Jun, J., Ya-Rong, Z., & Shu-Hong, Y. (2012). Water Oxidation Electrocatalyzed by an Efficient Mn₃O₄/CoSe₂ Nanocomposite.
- Montpart, N., Rago, L., Baeza, J. A., & Guisasola, A. (2018). Oxygen barrier and catalytic effect of the cathodic biofilm in single chamber microbial fuel cells. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(8), 2199-2207.
- Oh, S. E., & Logan, B. E. (2007). Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation. *Journal of Power Sources*, 167(1), 11-17.
- Olson, T. S., Dameron, A. A., Wood, K., Pylpenko, S., Hurst, K. E., Christensen, S., ... & Gennett, T. (2013). Enhanced fuel cell catalyst durability with nitrogen modified carbon supports. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4), F389.
- Okada, T., Wakayama, N. I., Wang, L., Shingu, H., Okano, J. I., & Ozawa, T. (2003). The effect of magnetic field on the oxygen reduction reaction and its application in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica acta*, 48(5), 531-539.
- Pardo, F. N., Benetti, D., Zhao, H. G., Castaño, V. M., Vomiero, A., & Rosei, F. (2016). Platinum/Palladium hollow nanofibers as high-efficiency counter electrodes for enhanced charge transfer. *Journal of Power Sources*, 335, 138-145.
- Pan, S.-Y., Snyder, S.W., Packman, A.I., Lin, Y.J., Chiang, P.-C., 2018. Cooling water use in thermoelectric power generation and its associated challenges for addressing water-energy nexus. *Water-Energy Nexus* 1, 26–41.
- Park, K. W., & Seol, K. S. (2007). Nb-TiO₂ supported Pt cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 9(9), 2256-2260.
- Piela, P., Eickes, C., Brosha, E., Garzon, F., & Zelenay, P. (2004). Ruthenium crossover in direct methanol fuel cell with Pt-Ru black anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(12), A2053.
- Prabhuram, J., & Manoharan, R. (1998). Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. *Journal of Power Sources*, 74(1), 54-61.
- Qu, L., Liu, Y., Baek, J. B., & Dai, L. (2010). Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS nano*, 4(3), 1321-1326.

Qiu, J., He, D., Zhao, R., Sun, B., Ji, H., Zhang, N., ... & Wang, C. (2018). Fabrication of highly dispersed ultrafine Co₉S₈ nanoparticles on carbon nanofibers as low-cost counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J. Colloid Interface Sci.*, 522, 95-103

Rabaey, K., & Verstraete, W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *TRENDS in Biotechnology*, 23(6), 291-298.

Ringeisen, B. R., Henderson, E., Wu, P. K., Pietron, J., Ray, R., Little, B., ... & Jones-Meehan, J. M. (2006). High power density from a miniature microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSP10. *Environmental science & technology*, 40(8), 2629-2634.

Rismani-Yazdi, H., Carver, S. M., Christy, A. D., & Tuovinen, O. H. (2008). Cathodic limitations in microbial fuel cells: an overview. *Journal of Power Sources*, 180(2), 683-694.

Shanmugam, S., & Gedanken, A. (2007). Carbon-coated anatase TiO₂ nanocomposite as a high-performance electrocatalyst support. *Small*, 3(7), 1189-1193.

Shanmugam, S., Jacob, D. S., & Gedanken, A. (2005). Solid state synthesis of tungsten carbide nanorods and nanoplatelets by a single-step pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(41), 19056-19059.

Stambouli, A.B., Traversa, E., 2002. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 6, 433–455.

Su, F., Zhao, X. S., Wang, Y., & Lee, J. Y. (2007). Bridging mesoporous carbon particles with carbon nanotubes. *Microporous and mesoporous materials*, 98(1-3), 323-329.

Sun, Q., Wu, S., You, D., Zang, T., & Dong, L. (2019). Novel composite functional photocatalytic fuel cell assisted by Fenton-like reactions. *Applied Surface Science*, 467, 825-835

Xiong, L., & Manthiram, A. (2005). Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M= Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(4), A697

Tian, J., Sun, G., Jiang, L., Yan, S., Mao, Q., & Xin, Q. (2007). Highly stable PtRuTiO_x/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochemistry communications*, 9(4), 563-568.

Tiwari, P., Nirala, N. R., & Prakash, R. (2018). Determination of the Anti-HIV Drug Nevirapine Using Electroactive 2D Material Pd@ rGO Decorated with MoS₂ Quantum Dots. *ChemistrySelect*, 3(19), 5341-5347.

- Wang, J., Yin, G., Shao, Y., Zhang, S., Wang, Z., & Gao, Y. (2007). Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst. *Journal of Power sources*, 171(2), 331-339.
- Wikander, K., Ekström, H., Palmqvist, A. E. C., Lundblad, A., Holmberg, K., & Lindbergh, G. (2006). Alternative catalysts and carbon support material for PEMFC. *Fuel Cells*, 6(1), 21-25
- Wilberforce, T., Ijaodola, O., Khatib, F.N., Ogungbemi, E.O., El Hassan, Z., Thompson, J., Olabi, A.G., 2019b. Effect of humidification of reactive gases on the performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Sci. Total Environ.* 688, 1016–1035.
- Winfield, J., Gajda, I., Greenman, J., & Ieropoulos, I. (2016). A review into the use of ceramics in microbial fuel cells. *Bioresource technology*, 215, 296-303.
- Yang, C. J. (2009). An impending platinum crisis and its implications for the future of the automobile. *Energy Policy*, 37(5), 1805-1808.
- Yuan, F., & Ryu, H. (2004). The synthesis, characterization, and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibres with controlled size and morphology as a catalyst support material for a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Nanotechnology*, 15(10), S596.
- Zheng, J. S., Zhang, X. S., Li, P., Zhu, J., Zhou, X. G., & Yuan, W. K. (2007). Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst. *Electrochemistry Communications*, 9(5), 895-900.
- Zellner, M. B., & Chen, J. G. (2005). Surface science and electrochemical studies of WC and W₂C PVD films as potential electrocatalysts. *Catalysis Today*, 99(3-4), 299-307.
- Z. Shao, W, Yang, Y. Cong, H. Dong, M. Liu, T. M. Orlando, *Appl. Sci*, Volume 243, 2005, p. 166.