ΜΕΛΕΤΗ
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ
ΩΣ ΜΕΣΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβληθείσα στο:
Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό
ΙΩΑΝΝΑΤΟΥ ΓΕΡΑΣΙΜΟΥ του ΗΛΙΑ

Για την απόκτηση του τίτλου του
Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΑΤΡΑ, 2009

ΜΕΛΕΤΗ
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ
ΩΣ ΜΕΣΩΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβληθείσα στο:

Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό

ΙΩΑΝΝΑΤΟΥ Η. ΓΕΡΑΣΙΜΟΥ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ξ. ΒΕΡΥΚΙΟΣ (Επιβλέπων)

Καθηγητής

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Σ. ΜΠΕΜΠΕΛΗΣ (Μέλος Τριμελούς Επιτροπής)

Αναπληρωτής Καθηγητής

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Σ. ΝΕΟΦΥΤΙΔΗΣ (Μέλος Τριμελούς Επιτροπής)

Διευθυντής Ερευνών ΙΤΕ / ΕΙΧΗΜΥΘ

Κ. ΒΑΓΕΝΑΣ, Καθηγητής

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Π. ΝΙΚΟΛΟΠΟΥΛΟΣ, Καθηγητής

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Δ. ΚΟΝΤΑΡΙΔΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Ν. ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ, Κύριος Ερευνητής ΕΚΕΦΕ

ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ/ Ινστιτούτο Φυσικοχημείας

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Βερύκιου Ξενοφώντα, τον οποίο και ευχαριστώ ιδιαιτέρως, τόσο για τις πολύτιμες συμβουλές και κατευθύνσεις που μου έδινε συνεχώς, όσο και για την άριστη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια. Η συμβολή του ήταν καθοριστική στην επιτυχή ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διατριβής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μπεμπέλη Συμεών (μέλος της τριμελούς επιτροπής) για την πολύτιμη και συνεχή καθοδήγησή του, στα πρώτα ερευνητικά μου βήματα στο πεδίο της ηλεκτροκατάλυσης, καθώς και το Διευθυντή Ερευνών του ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ κ. Νεοφύτιδη Στυλιανό (μέλος της τριμελούς επιτροπής) για την επιστημονική καθοδήγηση και συνεργασία του, για την εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή κ. Βαγενά Κωνσταντίνο, τον Καθηγητή κ. Νικολόπουλο Παναγιώτη, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Κονταρίδη Δημήτρη και τον Κύριο Ερευνητή του ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ κ. Ν. Κανελλόπουλο, για την ευγένεια και προθυμία που έδειξαν να συμμετάσχουν στην επταμελή εξεταστική επιτροπή.

Θερμά ευχαριστώ το διδάκτορα του Πανεπιστημίου του Rochester και υπεύθυνο Έρευνας και Ανάπτυξης της εταιρείας Nanothinx S.A., κ. Στέφανο Νιτοδά, τη διδάκτορα κ. Κουραβέλου Αικατερίνη και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Καραχάλιο Θεόδωρο για την προμήθεια και για τον χαρακτηρισμό των εξεταζόμενων νανοσωλήνων άνθρακα.

Επιπλέον ευχαριστώ ιδιαιτέρως τη διδάκτορα κ. Παναγιωτοπούλου Παρασκευή, την υποψήφια διδάκτορα κ. Δασκαλάκη Βασιλεία και το διδάκτορα κ. Μπασαγιάννη Αριστείδη, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, για τη βοήθεια και τη φιλία που έδειξαν, καθώς και για τη συμβολή τους στη διατήρηση του άριστου κλίματος στο εργαστήριο. Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στη διδάκτορα κ. Λάμπου Διαμαντούλα για τη πολύτιμη βοήθειά της πάνω στα ηλεκτροχημικά πειράματα της παρούσας διατριβής.

Επίσης, να αναφέρω πως η εργασία αυτή χρηματοδοτήθηκε από το Υπουργείο Ανάπτυξης στα πλαίσια του προγράμματος ενίσχυσης ερευνητικού δυναμικού (ΠΕΝΕΔ 2003).

Μα πάνω από όλους και από όλα θα ήθελα να αναφερθώ σε όλους εκείνους, που αν και μακριά από το εργαστήριο, υπήρξαν οι πραγματικοί αρωγοί στη διάρκεια όλων αυτών των ετών. Αναφέρομαι στα πρόσωπα του φιλικού – οικογενειακού περιβάλλοντός μου, Χριστίνα Σ. και Σοφία Λ., στον αδερφό μου Χρήστο και κυρίως στους γονείς μου, Ηλία και Διαμάντω. Χάριν στην οικονομική ενίσχυση και συμπαράσταση των τελευταίων, δεν θα ήταν εφικτή η επιτυχής περάτωση της παρούσας διατριβής. Σε αυτούς αφιερώνω την παρούσα εργασία, με την ελπίδα να αποτελεί μία μικρή ανταμοιβή των όλων όσων έχουν προσφέρει σε μένα μέχρι σήμερα.

Γ. Η. Ιωαννάτος

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Όνοματεπώνυμο: Ιωαννάτος Γεράσιμος
Ημερομηνία Γέννησης: 04 Ιουνίου 1982
Τόπος Γέννησης: Αθήνα
Υπηκοότητα: Ελληνική
Τηλέφωνο: 6945393858
Email: ioannatos@chemeng.upatras.gr

ΣΠΟΥΔΕΣ

1998-2000: Απόφοιτος 22^{ου} Λυκείου Αθηνών
(Βαθμός Απολυτηρίου: Άριστα 18 & 3/10)
2000-2005: Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός
Πολυτεχνικής Σχολής Πανεπιστημίου Πατρών
(Βαθμός Διπλώματος :Λίαν Καλώς 7.55)
2005-2009: Υποψήφιος Διδάκτορας του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

ΒΡΑΒΕΥΣΕΙΣ

1. Έπαινος από τον Πανελλήνιο Σύλλογο Χημικών Μηχανικών.
2. Τιμητικό Δίπλωμα από το Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδος.

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

Τίτλος Προγράμματος: “Παρασκευή και μελέτη νανοδομημένων υλικών άνθρακα (νανοσωλήνες και νανοπορώδεις μεμβράνες) για παραγωγή, αποθήκευση και χρήση υδρογόνου.” Χρηματοδότηση από το Ελληνικό Υπουργείο Ανάπτυξης στα πλαίσια του προγράμματος ενίσχυσης ερευνητικού δυναμικού (ΠΕΝΕΔ 2003) του επιχειρησιακού προγράμματος << ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ>> με κωδικό έργου 03ΕΔ516.

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

1. Σεμινάριο Κατάρτισης: “Εφαρμογές της φωτοκατάλυσης και ηλεκτροκατάλυσης σε ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές”, Πάτρα, Ιανουάριος 2008.
2. Σεμινάριο: “Αξιοποίηση της Ερευνητικής και Τεχνολογικής (E & T) γνώσης”, στα πλαίσια των έργων ΠΕΝΕΔ-2003 της ΓΓΕΤ, Πάτρα, 12 Μαΐου-9 Ιουλίου, 2008.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

A. Σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά.

1. G.E. Ioannatos and X.E. Verykios, Hydrogen Storage on Single- and Multi-Walled Carbon Nanotubes, Int. J. Hydrogen Energy, *submitted*.

B. Σε πρακτικά Πανελλήνιων Συνεδρίων.

1. Γ.Η. Ιωαννάτος και Ξ.Ε. Βερύκιος, “Αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα”, 10^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Μέτσοβο, 2-4 Οκτωβρίου 2008.
2. Γ.Η. Ιωαννάτος, Σ. Μπεμπέλης και Ξ.Ε. Βερύκιος, “Μελέτη Νανοσωλήνων Άνθρακα ως Μέσων Αποθήκευσης Υδρογόνου και ως Καταλυτικών Υποστρωμάτων σε Ηλεκτρόδια Κελιών Καυσίμου τύπου PEM”, 7^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 3-5 Ιουνίου 2009.

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 2004-2005: Πρακτική εξάσκηση στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Διπλωματική Εργασία με θέμα “Μελέτη των Αλληλεπιδράσεων Μετάλλου-Φορέα στην Αντίδραση Οξειδωσης του Αιθυλενίου με Χρήση Υποστηριγμένων Καταλυτών Pt”
- 2005-2009: Διδακτορική Διατριβή στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών με θέμα “Μελέτη Νανοσωλήνων Άνθρακα ως Μέσων Αποθήκευσης Υδρογόνου.”

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 2006-2007: Διδασκαλία του μαθήματος “Εργαστήριο Φυσικοχημείας” του 4^{ου} εξαμήνου του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, στα πλαίσια του επικουρικού έργου για τη λήψη διδακτορικού διπλώματος.
- 2006-2008: Διδασκαλία του μαθήματος “Ρευστομηχανική” του 6^{ου} εξαμήνου του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, στα πλαίσια του επικουρικού έργου για τη λήψη διδακτορικού διπλώματος.

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Γνώση Αγγλικών επιπέδου CPE (Certificate of Proficiency in English, University of Cambridge 1998).
- Γνώση Γερμανικών επιπέδου Zertifikat Deutsch (Goethe-Institut 2000).
- Επαρκής γνώση Γαλλικών (παρακολούθηση μαθημάτων γαλλικής γλώσσας στα πλαίσια της πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης).

ΕΜΠΕΙΡΙΑ ΣΤΗ ΧΡΗΣΗ Η/Υ

- Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint)
- Επεξεργασίας Δεδομένων Microcal Origin
- FORTRAN 90/95

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	xv
Abstract	xix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xxiii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xxviii

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Νανοτεχνολογία και Νανοσωλήνες Άνθρακα

1.1 Εισαγωγή.	1
1.2 Ο άνθρακας και οι αλλοτροπικές μορφές του.	2
1.2.1 Φουλερένια	3
1.2.2 Νανοσωλήνες Άνθρακα	3
1.2.2.1 Μονοφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (SWCNTs)	4
1.2.2.2 Πολυφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (MWCNTs)	6
1.3 Ιδιότητες Νανοσωλήνων Άνθρακα	7
1.3.1 Ηλεκτρικές Ιδιότητες	7
1.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες	7
1.3.3 Θερμικές Ιδιότητες	7
1.3.4 Οπτικές Ιδιότητες	8
1.4 Τεχνικές Σύνθεσης Νανοσωλήνων Άνθρακα	8
1.4.1 Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapour Deposition, CVD)	9
1.5 Μηχανισμοί Ανάπτυξης Νανοσωλήνων Άνθρακα	11
1.6 Εφαρμογές Νανοσωλήνων Άνθρακα	13
1.6.1 Ως σύνθετο υλικών	13
1.6.2 Σε ηλεκτρικά κυκλώματα	14
1.6.3 Στην Ιατρική	14
1.7 Επίλογος	15
1.8 Βιβλιογραφικές Αναφορές	16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου

2.1 Εισαγωγή στην Οικονομία Υδρογόνου	19
2.2 Αποθήκευση Υδρογόνου	22
2.2.1 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Υψηλής Πίεσης Φιάλες Αερίου	23
2.2.2 Αποθήκευση υδρογόνου ως Υγρό σε Κρυογονικές Δεξαμενές	24
2.2.3 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Μέταλλα και Υδρίδια Μετάλλων	26
2.2.3.1 Σχηματισμός Υδριδίων Μετάλλου	26
2.2.3.2 Μηχανισμός Ρόφησης Υδρογόνου στο Μέταλλο	27
2.2.3.3 Σύμπλοκα Υδριδίων Μετάλλου	28
2.2.3.4 Μετάβαση στην κλίμακα του νανόμετρου και η επίδραση της κατάλυσης	30
2.2.3.5 Σύγκριση υδριδίων μετάλλου	30
2.2.4 Αποθήκευση υδρογόνου σε Νανοδομημένες Ενώσεις Άνθρακα	31
2.3 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Νανოსωλήνες Άνθρακα	32
2.3.1 Φυσική και Χημική Ρόφηση – Θεωρητικό Υπόβαθρο	31
2.3.2 Θέσεις Αποθήκευσης Υδρογόνου σε Νανοςωλήνες Άνθρακα	34
2.3.3 Θεωρητικές Προσεγγίσεις Αποθήκευσης Υδρογόνου σε Νανοςωλήνες Άνθρακα	35
2.3.3.1 Απλή Γεωμετρική Προσέγγιση της Αποθήκευσης Υδρογόνου σε Νανοςωλήνες Άνθρακα	36
2.3.3.2 Φυσική Ρόφηση και Προσομοίωση Monte Carlo	38
2.3.3.3 Χημική Ρόφηση και Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας Ηλεκτρονίων (Density Functional Theory – DFT)	42
2.4 Πειραματικές Τεχνικές Αποθήκευσης Υδρογόνου σε Νανοςωλήνες Άνθρακα	49
2.5 Συμπεράσματα & Σκοπός Α΄ της Διδακτορικής Διατριβή	50
2.6 Βιβλιογραφικές Αναφορές	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Κυψέλες Καυσίμου

3.1 Εισαγωγή	57
3.2 Ιστορική Αναδρομή	58
3.3 Τύποι κυψελίδων καυσίμου	59
<i>3.3.1 Κυψελίδες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)</i>	60
3.4 Πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου	62
3.5 Αρχή λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου	63
3.6 Θερμοδυναμικές Αρχές	65
<i>3.6.1 Αντιστρεπτή – Αδιαβατική Λειτουργία Κυψελών Καυσίμου PEM</i>	65
<i>3.6.2 Πραγματική Λειτουργία Κυψελών Καυσίμου – Υπερτάσεις</i>	67
<i>3.6.3 Απόδοση Κυψελών Καυσίμου</i>	70
3.7. Αναλυτική περιγραφή κυψέλης PEM	71
<i>3.7.1 Πολυμερική Μεμβράνη</i>	72
<i>3.7.2 Καταλυτικό Υπόστρωμα</i>	74
<i>3.7.3 Στρώμα Διάχυσης Αερίου</i>	75
<i>3.7.4 Ηλεκτρόδια</i>	76
<i>3.7.5 Διπολικές Πλάκες</i>	77
<i>3.7.6 Διαχείριση νερού</i>	78
3.8 Η έρευνα των Κυψελίδων Καυσίμου στην Ελλάδα	78
3.9 Σκοπός Β της Διδακτορικής Διατριβής	79
3.10 Βιβλιογραφικές Αναφορές	80

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Πειραματικές Τεχνικές

4.1 Εισαγωγή	85
4.2 Μέθοδος Καθαρισμού Νανοσωλήνων Άνθρακα	85
4.3 Μέθοδοι Παρασκευής Υποστηριγμένων Καταλυτών Pt/CNTs.	86

4.4 Μέθοδος Παρασκευής Νανοςωλήνων Άνθρακα Ενισχυμένων με Αλκάλια.	87
4.5 Τεχνικές χαρακτηρισμού	88
4.5.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνεια	88
4.5.2 Προσδιορισμός της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας	90
4.6 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Νανοςωλήνες Άνθρακα	92
4.6.1 Ρόφηση H_2	92
4.6.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H_2 (TPD)	97
4.7 Παρασκευή ΜΕΑ (Membrane Electro Assembly)	99
4.8 Πειραματική διάταξη της συσκευής ελέγχου της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.	102
4.8.1 Πειράματα Κυκλικής Βολταμετρίας	103
4.8.2 Πειράματα Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης	104
4.8.3 Πειράματα εύρεσης της σχέσης δυναμικού στοιχείου και πυκνότητας ρεύματος	105
4.8.4 Πειράματα γραμμικής σάρωσης του δυναμικού με τροφοδοσία $H_2 + CO$	105
4.9 Βιβλιογραφικές Αναφορές	106

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Αποθήκευση H_2 σε Νανοςωλήνες Άνθρακα

5.1 Εισαγωγή	108
5.2 Παραγωγή και Χαρακτηρισμός Νανοςωλήνων Άνθρακα	109
5.3 Επίδραση της Πίεσης στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε Νανοςωλήνες Άνθρακα.	113
5.4 Επίδραση του Καθαρισμού των Νανοςωλήνων Άνθρακα στην Αποθήκευση Υδρογόνου.	115
5.5 Επίδραση της φύσης των Νανοςωλήνων Άνθρακα στην Αποθήκευση Υδρογόνου.	117
5.6 Επίδραση της Θερμοκρασίας στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε	121

Νανοσωλήνες Άνθρακα

5.6.1 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Θερμοκρασία Υγρού Αζώτου.	121
5.6.2 Υπολογισμός της Ενθαλπίας Ρόφησης	124
5.7 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης H ₂ (TPD H ₂)	127
5.8 Συμπεράσματα	132
5.9 Βιβλιογραφικές Αναφορές	135

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°

Αποθήκευση H₂ σε Διεσπαρμένους με Pt Νανοσωλήνες Άνθρακα

6.1 Εισαγωγή	140
6.2 Μηχανισμός	141
6.3 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Καταλυτών Pt/CNTs.	144
6.4 Επίδραση της Μεθόδου Παρασκευής Καταλυτών Pt/CNTs στην Αποθήκευση Υδρογόνου.	146
6.5 Επίδραση της φόρτισης της Pt στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε καταλύτες Pt/CNTs.	150
6.6 Επίδραση της φύσης των Νανοσωλήνων Άνθρακα στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε καταλύτες Pt/CNTs.	152
6.7 Επίδραση της Θερμοκρασίας στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε καταλύτες Pt/CNTs.	155
6.8 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης H ₂ (TPD H ₂)	156
6.9 Συμπεράσματα	159
6.10 Βιβλιογραφικές Αναφορές	160

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7°

Αποθήκευση H₂ σε Ενισχυμένους με Αλκάλια Νανοσωλήνες Άνθρακα

7.1 Εισαγωγή	164
7.2 Μηχανισμός	164

7.3 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Νανοσωλήνων Άνθρακα ενισχυμένων με Αλκάλια.	166
7.4 Επίδραση της περιεκτικότητας αλκαλίων στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια.	168
7.5 Επίδραση της φύσης των νανοσωλήνων στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια	172
7.6 Επίδραση της προσθήκης πλατίνας στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια – Συγκριτική Μελέτη.	178
7.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια.	182
7.8 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης H₂ (TPD H₂)	185
7.9 Συμπεράσματα	188
7.10 Βιβλιογραφικές Αναφορές	190

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

Μελέτη Νανοσωλήνων Άνθρακα ως Καταλυτικών Υποστρωμάτων

8.1 Εισαγωγή	192
8.2 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός CNTs, Pt/CNTs και ηλεκτροδίων	195
8.2.1 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός CNTs	195
8.2.2 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός καταλυτών Pt/CNTs	195
8.2.3 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Ηλεκτροδίων	197
8.3 Μελέτη ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου Pt/Vulcan-XC72.	197
8.3.1 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72 Nafion ® 115 με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας.	197
8.3.2 Διαγράμματα τάσης – έντασης της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72 Nafion ® 115	200
8.3.3 Πειράματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72 Nafion ® 115	202

8.3.4 Πειράματα αξιολόγησης της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72 Nafion® 115	204
8.4 Μελέτη ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου Pt/MWCNTs-95.7%.	205
8.4.1 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7% Nafion® 115 με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας.	206
8.4.2 Διαγράμματα τάσης – έντασης της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7% Nafion® 115	209
8.4.3 Πειράματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7% Nafion® 115	214
8.4.4 Πειράματα αξιολόγησης της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7% Nafion® 115	218
8.5 Μελέτη ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου Pt/SWCNTs-85%.	221
8.5.1 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85% Nafion® 115 με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας.	222
8.5.2 Διαγράμματα τάσης – έντασης της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85% Nafion® 115	223
8.5.3 Πειράματα ηλεκτροχημικής εμπέδησης της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85% Nafion® 115	226
8.5.4 Πειράματα αξιολόγησης της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85% Nafion® 115	228
8.6 Συμπεράσματα	230
8.7 Βιβλιογραφικές Αναφορές	231

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο

Συμπεράσματα & Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

9.1 Συμπεράσματα για την Αποθήκευση Υδρογόνου σε Νανοσωλήνες Άνθρακα.

9.2 Συμπεράσματα για τη Μελέτη Νανοσωλήνων Άνθρακα ως Καταλυτικά Υποστρώματα σε Ηλεκτρόδια Κελιού Καυσίμου PEM.	240
9.3 Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία	240

Περίληψη

Το υδρογόνο αποτελεί μια νέα μορφή ενέργειας, πολλά υποσχόμενη γιατί έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, είναι φιλικό προς το περιβάλλον αφού τα παράγωγα της καύσης του είναι το νερό και μπορεί να παραχθεί με τη βοήθεια θερμοχημικών, ηλεκτρολυτικών και φωτοκαταλυτικών μεθόδων. Ωστόσο, υπάρχουν και μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας, τα σημαντικότερα από τα οποία είναι η ασφαλής και αποτελεσματική αποθήκευση του και το αυξημένο κόστος των διαφόρων ενεργειακών διατάξεων που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίησή του σαν καύσιμο (κυψέλες καυσίμου).

Η ρόφηση υδρογόνου σε πορώδη υλικά, με κύρια χαρακτηριστικά τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, το χαμηλό βάρος και την ευκολία εκρόφησης, αποτελεί μια εναλλακτική λύση για την αποθήκευση υδρογόνου, με τη δυνατότητα να επιτευχθούν οι στόχοι, που έχουν τεθεί το Τμήμα Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (Department of Energy – DOE , 6.5 wt.%). Μεταξύ των υλικών που εξετάζονται βάσει των παραπάνω χαρακτηριστικών, οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes - CNTs) κατέχουν μια εξέχουσα θέση.

Στην παρούσα εργασία, η αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα εξετάστηκε με τη βοήθεια δύο πειραματικών τεχνικών: ρόφηση υδρογόνου και θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υδρογόνου (TPD). Τα δείγματα που εξετάστηκαν για αποθήκευση υδρογόνου μέσω ρόφησης περιελάμβαναν πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) καθαρότητας 95.7%, 97% και 99%, thinMWCNTs καθαρότητας 95% και μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs) καθαρότητας 60.5% και 85%. Τα πειράματα ρόφησης υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 298 K και 77 K και σε εύρος πίεσης 0-1000 Torr. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, 0.30-0.36 wt.% για SWCNTs, 0.22 wt.% για thinMWCNTs και 0.12-0.17 wt.% για MWCNTs, ανά μονάδα μάζας υλικού, καθιστούν τους SWCNTs προτιμητέους για αποθήκευση υδρογόνου. Παρατηρήθηκε επίσης ότι το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου αυξάνεται, αυξανόμενης καθαρότητας, για το ίδιο είδος νανοσωλήνων άνθρακα. Το ποσοστό του αποθηκευμένου υδρογόνου μετρήθηκε πολύ μεγάλο σε χαμηλές θερμοκρασίες (77 K). Οι χαμηλές θερμοκρασίες ενισχύουν το φαινόμενο αλληλεπίδρασης αερίου-προσροφητή. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς της ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης (~20 kJ/mol) των TPD πειραμάτων οδήγησαν

στο συμπέρασμα ότι η αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου των νανοσωλήνων άνθρακα δεν είναι αποτέλεσμα μόνο φυσικής ρόφησης, αλλά και φαινόμενα χημικής ρόφησης λαμβάνουν χώρα και ότι η διαθέσιμη προς ρόφηση υδρογόνου επιφάνεια των νανοσωλήνων είναι ομοιόμορφη, αφού η ποσότητα υδρογόνου που ροφήθηκε στους νανοσωλήνες άνθρακα στους 298 K, εκροφήθηκε από αυτούς στην ίδια θερμοκρασία.

Σύμφωνα με θεωρητικές και πειραματικές μελέτες, η ενίσχυση της ικανότητας ρόφησης υδρογόνου ενός υλικού, λαμβάνει χώρα μέσω του φαινομένου “spillover”. Για το λόγο αυτό Pt εναποτέθηκε στους νανοσωλήνες άνθρακα, μέσω υγρού εμποτισμού ή μέσω ανάμιξης στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ ή $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Σύμφωνα με το φαινόμενο “spillover”, το μόριο του υδρογόνου διασπάται στα άτομά του, στην επιφάνεια της Pt, τα οποία μεταφέρονται και διαχέονται στην επιφάνεια των CNTs. Οι ατέλειες και οι κοιλότητες που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα από την όξινη επεξεργασία τους, επιτρέπουν την είσοδο του ατομικού υδρογόνου στο εσωτερικό τους. Στους νανοσωλήνες άνθρακα που εξετάστηκαν, η παρουσία Pt στην επιφάνεια τους, σχεδόν διπλασίασε την αποθηκευτική τους ικανότητα σε υδρογόνο, 0.518-0.597 wt.% για SWCNTs, 0.396 wt.% για thinMWCNTs και 0.294-0.336 wt.% για MWCNTs. Η διασπορά της Pt στην επιφάνεια των CNTs παίζει σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση υδρογόνου σε αυτούς. Από τις πειραματικές μετρήσεις που έλαβαν χώρα, η μέθοδος που έδωσε τις μεγαλύτερες τιμές διασποράς Pt και ως εκ τούτου μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου, ήταν η μέθοδος B.

Πειραματικές και θεωρητικές έρευνες έχουν δείξει ότι οι εμπλουτισμένοι με αλκάλια νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου από τους μη εμπλουτισμένους. Η συμπεριφορά αυτή έχει αποδοθεί στη δημιουργία δίπολου πάνω στο μόριο του υδρογόνου, λόγω της ύπαρξης σημειακών φορτίων στα αλκάλια. Τα πειράματα ρόφησης υδρογόνου στους 298 K έδειξαν ότι η αποθήκευση υδρογόνου στους ενισχυμένους με αλκάλια (Li, K, Na) νανοσωλήνες άνθρακα αυξάνεται, 0.45-0.53 wt.% για SWCNTs, 0.32-0.37 wt.% για thinMWCNTs και 0.24-0.30 wt.% για MWCNTs. Οι νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν ενισχυθεί με Li παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό αποθήκευσης και ακολουθούν αυτοί που έχουν ενισχυθεί με K και μετά με Na. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην

ενέργεια δέσμευσης των αλκαλίων με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου για τους ενισχυμένους με Li νανοσωλήνες άνθρακα είναι σχεδόν ίσο με αυτό για τους διεσπαρμένους με Pt νανοσωλήνες. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό, αφού το κόστος της Pt είναι πολύ μεγαλύτερο από το κόστος του Li.

Το μέγιστο ποσοστό αποθήκευσης που επιτεύχθηκε στην παρούσα εργασία είναι το 0.7 wt.%, στους 298 K, για το υλικό 0.5% Pt/ Li(5%)-SWCNTs-85%.

Στα κελιά καυσίμου PEM, το μεγάλο κόστος λόγω της παρουσίας του καταλύτη λευκόχρυσου στα ηλεκτρόδια τους, αποτελεί τον κυριότερο περιορισμό για την εμπορευματοποίηση τους. Ως εκ τούτου, στόχος της επιστημονικής κοινότητας είναι η αποδοτικότερη χρήση του καταλύτη Pt με ταυτόχρονη μείωση της ποσότητας του. Έρευνες, οδηγούμενες από τον προαναφερθέντα στόχο, έχουν επικεντρωθεί στην εύρεση ενός υποστρώματος της Pt, έτσι ώστε να μειωθεί η φόρτιση της στο ηλεκτρόδιο του κελιού καυσίμου, με ταυτόχρονη αύξηση της καταλυτικής του συμπεριφοράς, λόγω αύξησης της καταλυτικής ενεργής επιφάνειάς του. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα καθώς και οι μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), έκαναν τους τελευταίους ιδανικούς υποψήφιους για καταλυτικά υποστρώματα. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν, μέσω ηλεκτροχημικών πειραμάτων, οι καταλύτες Pt/SWCNTs, Pt/MWCNTs και Pt/Vulcan-XC72. Η εναπόθεση της Pt έλαβε χώρα με τις προαναφερθείσες μεθόδους, και τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι τόσο η μέθοδος εναπόθεσης Pt, όσο και το είδος του νανοσωλήνα άνθρακα, επηρεάζουν τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων. Μέγιστη παραγόμενη ισχύς της τάξης των 0.21 W/cm^2 , επιτεύχθηκε με τους καταλύτες Pt/SWCNTs με χρήση τους ως ηλεκτρόδιων ανόδου.

Abstract

Hydrogen is considered to be the most promising alternative energy carrier, because it is friendly to the environment, since the product of its combustion is water, it can be produced easily with photo catalytic and thermoelectric methods and it has high energy content. However, although hydrogen possesses significant advantages, it also exhibits major drawbacks in its utilization. The most important of them being its safe and effective storage and the cost of the parts and catalysts used in fuel cells, via which energy production takes place.

Adsorption of hydrogen on the surface of porous materials of high surface area could be a viable alternative for hydrogen storage with the potential to meet the capacity goals set by DOE (6.5 wt. %) as well as the advantages of low weight and ease of desorption. Among the materials examined in this respect, carbon nanotubes (CNTs) possess a prominent position.

In this study, hydrogen storage on carbon nanotubes was studied via two main methods: hydrogen adsorption and temperature programmed desorption. CNTs of variable wall thickness (multi-walled, thin multi-walled and single walled) and of variable purity were prepared by CVD and tested for their hydrogen adsorption capacity at 298 and 77 K, in the pressure range of 0 to 1000 Torr. The quantity of hydrogen adsorbed at equilibrium was found to be significantly affected by the type of CNT employed and by the purity of the CNTs. Maximum adsorption capacity per unit mass of the solid was observed over SWCNTs (0.30-0.36 wt.%), followed by thinMWCNTs (0.22 wt.%) and MWCNTs (0.12-0.17 wt.%). Adsorption capacity was also observed to increase monotonically with increasing purity. The quantity of adsorbed hydrogen is much higher at 77 K, as would be expected since low temperature reinforces the effect of gas-adsorbent attractive interactions. Temperature programmed desorption revealed that the adsorption sites on the CNTs surface are relatively uniform, due to the fact that the quantity of hydrogen desorbed is very close to the quantity of hydrogen adsorbed. The calculated values of desorption activation energy (~ 20 kJ/mol) revealed that adsorption on CNTs is not purely physical in nature but it also involves weak chemisorption bonds.

One potential way to enhance hydrogen storage on carbon nanotubes is spillover effect. Therefore, Pt was deposited on CNTs via wet impregnation (method

A) or mixture of the suspension of carbon nanotubes in the solution of the precursor under sonication (method B). The Pt precursors used, were $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ or $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. According to “hydrogen spillover” mechanism, hydrogen storage on the Pt loaded CNTs suggested to be developed by four steps: hydrogen dissociative adsorption onto Pt particle, hydrogen atoms spillover from metal phase to CNTs; spilt-over hydrogen surface diffusion on the surface of CNTs and spilt-over hydrogen uptake onto CNTs. Acid pretreatment of CNTs was needed before the adsorption experiments, due to the fact that cavities and defects were created to the surface of CNTs, which could be points of entry for hydrogen atoms. Both, hydrogen adsorption experiments at 298 K and temperature programmed desorption measurements revealed that hydrogen storage capacity observed over CNTs was almost double, 0.518-0.597 wt.% for SWCNTs, 0.396 wt.% for thinMWCNTs and 0.294-0.336 wt.% for MWCNTs. Pt dispersion played the main role in this results. The experimental measurements revealed that hydrogen storage capacity is increased, as Pt dispersion is increased. High values of Pt dispersion and therefore high values of hydrogen storage capacity were observed when method B was used for the Pt deposition onto CNTs.

Experimental and theoretical researches have shown that alkali doped CNTs presented higher values of hydrogen storage capacity, compared to non alkali doped CNTs. This behavior has been attributed to the creation of bipolar forces in the hydrogen molecule, due to the charge transfer in alkalis. Hydrogen adsorption experiments, at 298 K revealed that hydrogen storage capacity over CNTs was enhanced, 0.45-0.53 wt.% for SWCNTs, 0.32-0.37 wt.% for thinMWCNTs and 0.24-0.30 wt.% for MWCNTs. Maximum hydrogen storage capacity was observed when Li was deposited on CNTs, followed by K and Na. This behavior has been attributed to the binding energies between alkalis and CNTs. It should be noticed that hydrogen storage capacity for Li doped CNTs was found to be almost equal to the hydrogen capacity when Pt was deposited on them. This result is very important, taking under consideration the high cost of Pt compared to the low cost of Li.

The highest storage capacity presented in this work was 0.7 wt.%, for Li doped CNTs when Pt was deposited on them via method B.

The high cost of noble metals used as catalysts (e.g. Pt) is one of the main limitations for the commercialization of PEMFCs. The major scientific concern, during the past decades, as regards the mentioned problem, is the decreasing of Pt amount used in PEMFCs, via the increase of the Pt utilization efficiency. Efforts,

directed at the mentioned goal, have been focused on finding a novel Pt support in order to reduce Pt loading through improving the catalyst's performance, due to the increase of the reactive surface area. CNTs have drawn a great deal of attention due to their unique surface structure, high electric conductivity and large surface areas. The use of carbon nanotubes as platinum support for proton exchange membrane fuel cells has been investigated as a way to reduce the cost of fuel cells through an increased utilization of platinum. This work presents results with Pt catalysts supported on carbon nanotubes (multi walled and single walled carbon nanotubes) and also on commonly used carbon powder, Vulcan XC-72, prepared via methods mentioned above. The results indicate electrochemical characteristics which depend strongly on the nature of the support and the Pt deposition method. Power density of 0.21 W/cm^2 at 80°C was achieved with Pt/SWCNTs fed with H_2 and the activity of the anodes followed the sequence: Pt/SWCNTs > Pt/MWCNTs > Pt/Vulcan XC-72.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου νανοδομημένων υδριδίων μετάλλων.

Πίνακας 2.2: Βασικές διαφορές μεταξύ της Φυσικής και Χημικής Ρόφησης

Πίνακας 2.3: Επιλεγμένες δημοσιεύσεις από θεωρητικούς υπολογισμούς πάνω στην αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Πίνακας 2.4: Πειραματικά αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Πίνακας 3.1: Τα κυριότερα είδη κυψελίδων καυσίμου και τα βασικά χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 3.2: Θεωρητικές τιμές του αντιστρεπτού δυναμικού (σε Volts) μιας κυψέλης καυσίμου H_2/O_2 , για διάφορες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά συστήματος εισαγωγής αερίων.

Πίνακας 5.1: Στοιχεία παραγωγής και χαρακτηρισμού Νανοσωλήνων Άνθρακα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο CVD.

Πίνακας 5.2: Ολική Ειδική Επιφάνεια CNTs μετά από όξινη προεργασία σε HNO_3 .

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα, σε θερμοκρασία 77 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

Πίνακας 5.5: Τιμές τις σταθεράς ισορροπίας K για τις τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 5.6: Χαρακτηριστικά Εκρόφησης H₂, για τους διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα που προκύπτουν από τα πειράματα TPD με H₂: Ποσοστά Εκρόφησης (ανά μονάδα μάζας), Μέγιστα κορυφών θερμοκρασίας, Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης.

Πίνακας 6.1: Μέθοδος Παρασκευής, Διασπορά Pt και Ολική Ειδική Επιφάνεια καταλυτών Pt/CNTs.

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα αποθήκευσης H₂ για τους καταλύτες (%) Pt/MWCNTs-95.7% στους 298 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr.

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου για τους καταλύτες 0.5 %Pt/CNTs, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου για τους καταλύτες 0.5 %Pt/CNTs, σε θερμοκρασία 77 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

Πίνακας 6.6: Χαρακτηριστικά Εκρόφησης H₂ για τους καταλύτες Pt/CNTs που προκύπτουν από τα πειράματα TPD με H₂: Ποσοστά Εκρόφησης (ανά μονάδα μάζας), Μέγιστα κορυφών θερμοκρασίας, Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης.

Πίνακας 7.1: Τιμές ολικής ειδικής επιφάνειας για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα που έχουν ενισχυθεί με αλκάλια (Li, Na, K) περιεκτικότητας 1, 5, 7 και 10 wt.%.

Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα ενισχυμένων με αλκάλια (Na, K, Li), σε περιεκτικότητα 5 wt. % , σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

Πίνακας 7.3: Τιμές Διασποράς Pt και Ολικής Ειδικής Επιφάνειας καταλυτών 0.5%Pt/ Li(5%)CNTs.

Πίνακας 7.4: Συγκριτικά αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για CNTs, (5%Li)-CNTs, 0.5%Pt/CNTs και για 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα ενισχυμένων με αλκάλια (Na, K, Li), σε περιεκτικότητα 5 wt. % και για καταλύτες 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs, σε θερμοκρασία 77 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

Πίνακας 7.6: Χαρακτηριστικά Εκρόφησης H₂ για νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια (Li, K, Na) και για 0.5%Pt/ (5%Li)-SWCNTs-85% που προκύπτουν από τα πειράματα TPD με H₂: Ποσοστά Εκρόφησης (ανά μονάδα μάζας), Μέγιστα κορυφών θερμοκρασίας, Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης.

Πίνακας 8.1: Μέθοδος Παρασκευής, Διασπορά Pt , Ολική Ειδική Επιφάνεια καταλυτών Pt/CNTs και Φόρτιση Ηλεκτροδίων.

Πίνακας 8.2: Χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου που παρασκευάστηκε από τον καταλύτη Pt/Vulcan-XC72.

Πίνακας 8.3: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου Pt/Vulcan-XC72.

Πίνακας 8.4: Αποτελέσματα των διαγραμμάτων τάσης – έντασης του συστήματος Pt/Vulcan-XC72| Nafion®115 | Pt/Vulcan-XC72 σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Πίνακας 8.5: Τιμές ωμικής αντίστασης και αντίστασης στη μεταφορά φορτίου για τη διεπιφάνεια Pt/Vulcan-XC72| Nafion®115 σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Πίνακας 8.6: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά οξείδωσης CO του ηλεκτροδίου Pt/Vulcan-XC72.

Πίνακας 8.7: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου 10%Pt/MWCNTs-95.7%.

Πίνακας 8.8: Πυκνότητας ρεύματος στα 0.5 V για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (άνοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Πίνακας 8.9: Μέγιστη παραγόμενη ισχύς για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (άνοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Πίνακας 8.10: Πυκνότητας ρεύματος στα 0.5 V για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (κάθοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C

Πίνακας 8.11: Μέγιστη παραγόμενη ισχύς για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (κάθοδος) , σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Πίνακας 8.12: Τιμές αντίστασης στη μεταφορά φορτίου για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (άνοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Πίνακας 8.13: Τιμές αντίστασης στη μεταφορά φορτίου για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (κάθοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C

Πίνακας 8.14: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά οξείδωσης CO των ηλεκτροδίων 10%Pt/MWCNTs-95.7%.

Πίνακας 8.15: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου 10%Pt/SWCNTs-85%.

Πίνακας 8.16: Πυκνότητας ρεύματος στα 0.5 V και Μέγιστη παραγόμενη ισχύς για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/SWCNTs-85% (άνοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Πίνακας 8.17: Πυκνότητας ρεύματος στα 0.5 V και Μέγιστη παραγόμενη ισχύς για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/SWCNTs-85% (κάθοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Πίνακας 8.18: Τιμές αντίστασης στη μεταφορά φορτίου για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (άνοδος και κάθοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Πίνακας 8.19: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά οξείδωσης CO των ηλεκτροδίων 10%Pt/SWCNTs-85%.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 1.1:** Σχηματική απεικόνιση μορίου φουλερίνας
- Σχήμα 1.2:** (α) Πολυφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα, (β) Μονοφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα, (γ) Συστοιχία Νανοσωλήνων Άνθρακα
- Σχήμα 1.3:** Τρόποι τερματισμού των νανοσωλήνων άνθρακα
- Σχήμα 1.4:** Σχηματική απεικόνιση διαφορετικού τύπου μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα : (A) armchair (B) zigzag (Γ) chiral.
- Σχήμα 1.5:** Πιθανά διανύσματα που καθορίζονται από τους ακεραίους (n,m) και περιλαμβάνουν όλους τους τύπους μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα. Οι κόκκινες τελείες αντιστοιχούν σε μεταλλικούς αγωγούς ενώ οι μαύροι κύκλοι σε ημιαγωγούς .
- Σχήμα 1.6:** Σχηματική απεικόνιση ενός διπλού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα.
- Σχήμα 1.7:** (α),(γ) Σχηματική απεικόνιση οριζόντιου αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο θερμικής χημικής απόθεσης ατμών, (β) Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα χημικής απόθεσης ατμών με πλάσμα, όπου το πλάσμα δημιουργείται από συνδυασμό θερμής ίνας και συνεχούς ρεύματος, (δ) Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης χημικής απόθεσης ατμών αλκοόλης.
- Σχήμα 1.8:** Επικρατέστερα πρότυπα για το μηχανισμό ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα .
- Σχήμα 1.9:** Κατανομή των διεθνών διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας που σχετίζονται με τους νανοσωλήνες άνθρακα .
- Σχήμα 2.1:** Βιομηχανικός κύκλος του H₂

Σχήμα 2.2: Διάγραμμα πίεσης-συγκέντρωσης του υδρογόνου κατά την αποθήκευσή του σε μεταλλικό υδρίδιο.

Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας υδρογόνου συναρτήσει της απόστασης του από καθαρή επιφάνεια μετάλλου.

Σχήμα 2.4: Διάγραμμα θεωρητικής πυκνότητας κατ' όγκον - θεωρητικής πυκνότητας κατά μάζα σε υδρογόνο για διάφορα υδρίδια .

Σχήμα 2.5: Διάγραμμα δυναμικού Lennard-Jones, χαρακτηριστικά ενεργειακής αλληλεπίδρασης υδρογόνου με στερεό στην περίπτωση της φυσικής και χημικής ρόφησης.

Σχήμα 2.6: Α) Συμμετρική πυκνή διαμόρφωση αποθήκευσης υδρογόνου, Β) Ασύμμετρη πυκνή διαμόρφωση αποθήκευσης υδρογόνου.

Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση πυκνής διαμόρφωσης μορίων υδρογόνου σε συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα.

Σχήμα 2.8: Προφίλ δυναμικών ρόφησης υδρογόνου για πορώδη άνθρακα (ενιαία γραμμή), για και για συστοιχία SWCNTs (9,9) με διάμετρο νανοσωλήνα 24.4 Å (διακεκομμένη γραμμή) και για συστοιχία SWCNTs (18,18) με διάμετρο νανοσωλήνα 24.4 Å (διακεκομμένη γραμμή και τελείες).

Σχήμα 2.9: Στιγμιότυπα εικόνας Μοριακής Δυναμικής Αλληλεπίδρασης H₂ με συστοιχία επτά (5,5) SWCNTs στους 80 K και 10 MPa.

Σχήμα 2.10: Στιγμιότυπα εικόνας Μοριακής Δυναμικής Αλληλεπίδρασης H₂ στους 80 K και 10 MPa, με ενός (10,10) SWCNT (a-c) και με ενός DWCNT (d-f).

Σχήμα 2.11: Τετραγωνική (a) και τριγωνική (b) διάταξη συστοιχίας SWCNTs.

Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση (a) SWCNT (5,5), (b) ρόφηση υδρογόνου τύπου arch, (c) ρόφηση υδρογόνου τύπου zigzag, (d) ρόφηση υδρογόνου στο εσωτερικό του νανοσωλήνα και σχηματισμός μοριακού υδρογόνου

Σχήμα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών χημορρόφησης σε SWCNT (5,5). (I) Μηχανισμός flip – in για γεωμετρία ρόφησης τύπου arch, (II) Επαναλαμβανόμενος μηχανισμός flip – in που οδηγεί στη δημιουργία μοριακού υδρογόνου στο εσωτερικό του νανοσωλήνα, (III) Μηχανισμός flip – in για γεωμετρία ρόφησης τύπου zigzag, (IV) Μηχανισμός kick-in για γεωμετρία ρόφησης τύπου zigzag.

Σχήμα 2.14: Σχηματική αναπαράσταση αλληλεπίδρασης μοριακού υδρογόνου με τα τοιχώματα ενός SWCNT.

Σχήμα 2.15: Καμπύλες δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας αλληλεπίδρασης μοριακού υδρογόνου με έναν (5,5) SWCNT, σε διάφορες θέσεις και με διάφορες διαμορφώσεις.

Σχήμα 3.1: Σύγκριση της απόδοσης των διάφορων συστημάτων παραγωγής ενέργειας .

Σχήμα 3.2: Σύγκριση της εκπομπής θερμότητας διαφόρων συστημάτων παραγωγής ενέργειας.

Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου.

Σχήμα 3.4: Τυπική καμπύλη τάσεως εντάσεως μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM με τροφοδοσία H_2/O_2 .

Σχήμα 3.5: Δομή μίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM.

Σχήμα 3.6: Χημική δομή του Nafion®

Σχήμα 3.7: Μεταφορά αερίων, ηλεκτρονίων και πρωτονίων στο ηλεκτρόδιο μίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM.

Σχήμα 4.1: Σχηματική διάταξη συσκευής μέτρησης ειδικών επιφανειών.

Σχήμα 4.2: Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις χημικής ρόφησης.

Σχήμα 4.3 : Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) με H_2 .

Σχήμα 4.4: Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης

Σχήμα 4.5: Σχηματική αναπαράστασης MEA (membrane electrode assembly)

Σχήμα 4.6: Διάταξη της συσκευής ελέγχου της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

Σχήμα 4.7: Κελί Καυσίμου PEM από Nuvant Systems Inc.

Σχήμα 4.8: Κανάλια ροής του αερίου στη γραφιτική πλάκα.

Σχήμα 5.1: Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης [9-11] για (Α) MWCNTs-95.7%, (Β) MWCNTs-97%, (Γ) MWCNTs-99% και (Δ) Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης για MWCNTs.

Σχήμα 5.2: (Α) Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης για SWCNTs-85%, (Β) Φάσμα Raman για SWCNTs-85%.

Σχήμα 5.3: Ρόφηση H_2 στους 298 K σε MWCNTs-95.7% σε εύρος πίεσης (Α) 0-80 Torr και (Β) 0-800 Torr.

- Σχήμα 5.4:** Ρόφηση H_2 στους 298 K και 800 Torr σε MWCNTs-95.7% και MWCNTs-95.7% που είχαν υποστεί όξινη προεργασία με HNO_3 .
- Σχήμα 5.5:** Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης υδρογόνου για διαφορετικούς τύπους Νανοσωλήνων Άνθρακα σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr.
- Σχήμα 5.6:** Σύγκριση βάρους και ενεργούς επιφανείας για MWCNTs & SWCNTs.
- Σχήμα 5.7:** Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης υδρογόνου για διαφορετικούς τύπους Νανοσωλήνων Άνθρακα σε θερμοκρασία 77K και εύρος πίεσης 0-800 Torr.
- Σχήμα 5.8:** Σχηματική απεικόνιση ρόφησης H_2 στην επιφάνεια CNT στους 77 K.
- Σχήμα 5.9:** Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης H_2 , σε εύρος πίεσης 0-800 Torr, για MWCNTs-95.7% και SWCNTs-85% στους 273 K, 298K, 333 K και 373 K.
- Σχήμα 5.10:** Διάγραμμα $1/V$ .vs. $1/P$ βάσει των δεδομένων ρόφησης σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες: 273 K, 298 K, 333 K και 373 K, για τους MWCNTs-95.7% και SWCNTs-85%.
- Σχήμα 5.11:** Διάγραμμα van't Hoff ($\ln K$ .vs. $1/T$) για 4 διαφορετικές θερμοκρασίες: 273 K, 298 K, 333 K και 373 K, για τους MWCNTs-95.7% και SWCNTs-85%.
- Σχήμα 5.12:** (A) Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) στους 25 $^{\circ}C$, για MWCNTs-95.7%, για χρόνους ρόφησης H_2 : 15 min, 30 min, 60 min & 120 min. (B) Εξάρτηση του χρόνου ρόφησης H_2 πριν από το TPD συναρτήσει του ποσοστού εκρόφησης H_2 .
- Σχήμα 5.13:** Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) μετά από ρόφηση H_2 , για 1 h, στους 25 $^{\circ}C$ για MWCNTs & SWCNTs.

- Σχήμα 6.1:** Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα, μέσω φαινομένου “spillover”.
- Σχήμα 6.2:** Σχηματική απεικόνιση των θέσεων αποθήκευσης υδρογόνου σε συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα.
- Σχήμα 6.3:** Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης υδρογόνου για καταλύτες 0.5% Pt/ MWCNTs-95.7% που έχουν παρασκευασθεί με διαφορετικές μεθόδους, σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr.
- Σχήμα 6.4:** Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης H₂ για καταλύτες 0.5%Pt/ MWCNTs-95.7% που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο B από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆.6H₂O, μετά από αναγωγή της πρόδρομης ένωσης στους 300 °C και 500 °C.
- Σχήμα 6.5:** (A) Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης H₂ για καταλύτες (%)Pt/ MWCNTs-95.7% που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο B από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆.6H₂O σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. (B) Σχηματική απεικόνιση της συγκέντρωσης επιφάνειας υδρογόνου συναρτήσει της περιεκτικότητας Pt.
- Σχήμα 6.6:** Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης H₂ για καταλύτες 0.5%Pt/CNTs-95.7% που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο B από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆.6H₂O, σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr.
- Σχήμα 6.7:** Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης H₂ για καταλύτες 0.5%Pt/CNTs-95.7% που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο B από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆.6H₂O, σε θερμοκρασία 77 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr.
- Σχήμα 6.8:** Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) μετά από ρόφηση H₂ , για 1 h, στους 25 °C για καταλύτες Pt/CNTs.

Σχήμα 7.1: Μεταφορά φορτίου κατά την αλληλεπίδραση νανοσωλήνα άνθρακα και αλκαλίου A)AMA , B) AMI .

Σχήμα 7.2A: Άνω: Ρόφηση H_2 σε Li(%)- MWCNTs-95.7% στους 298K και 800 Torr. Κάτω: Μεταβολή του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου, αυξανόμενης της συγκέντρωσης Li στους MWCNTs-95.7% .

Σχήμα 7.2B: Άνω: Ρόφηση H_2 σε Na(%)- MWCNTs-95.7% στους 298K και 800 Torr. Κάτω: Μεταβολή του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου, αυξανόμενης της συγκέντρωσης Na στους MWCNTs-95.7% .

Σχήμα 7.2Γ: Άνω: Ρόφηση H_2 σε K(%)- MWCNTs-95.7% στους 298K και 800 Torr. Κάτω: Μεταβολή του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου, αυξανόμενης της συγκέντρωσης K στους MWCNTs-95.7% .

Σχήμα 7.3: Καμπύλες ρόφηση H_2 για νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια (Na ,K, Li), σε περιεκτικότητα 5 wt. %, σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. **A)** MWCNTs-99%, **B)** thinMWCNTs-95%, **Γ)** SWCNTs-85%

Σχήμα 7.4: Ιδιοτιμές μοριακών τροχιακών νανοσωλήνων άνθρακα και ατομικών τροχιακών Li,Na,K.

Σχήμα 7.5: Καμπύλες ρόφηση H_2 για CNTs, (5%Li)-CNTs, 0.5%Pt/CNTs και για 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. **A)** MWCNTs-99%, **B)** thinMWCNTs-95%, **Γ)** SWCNTs-85%

Σχήμα 7.6: Καμπύλες ρόφηση H_2 για νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια (Na ,K, Li), σε περιεκτικότητα 5 wt. % και για καταλύτες 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs, σε θερμοκρασία 77 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. **A)** MWCNTs-99%, **B)** thinMWCNTs-95%, **Γ)** SWCNTs-85%

Σχήμα 7.7: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) μετά από ρόφηση H_2 , για 1 h, στους 25 $^{\circ}C$, για νανοσωλήνες άνθρακα

ενισχυμένους με αλκάλια (Li, K, Na) και για 0.5%Pt/ (5%Li)-SWCNTs-85%. **A)** MWCNTs-99%, **B)** thinMWCNTs-95%, **Γ)** SWCNTs-85%

Σχήμα 8.1: Κυκλικό βολταμογράφημα της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72|Nafion®115 σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C.

Σχήμα 8.2: Διαγράμματα τάσης-έντασης του ηλεκτροχημικού κελίου Pt/VulcanXC72| Nafion®115 | Pt/Vulcan-XC72 σε 4 θερμοκρασίες, 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C. Η ένταση του ρεύματος έχει αναχθεί ως προς την γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Σχήμα 8.3: Διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπέδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Σχήμα 8.4: Γραμμική σάρωση του δυναμικού με τροφοδοσία He + CO για αξιολόγηση της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO στο καύσιμο (H₂) της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72| Nafion®115 , σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s

Σχήμα 8.5: Κυκλικά βολταμογράφηματα της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7%|Nafion®115 σε θερμοκρασίες **(A)** 25 °C και **(B)** 60 °C.

Σχήμα 8.6: Διαγράμματα τάσης-έντασης των ηλεκτροκαταλυτών 10%Pt/MWCNTs-95.7%, σε 4 θερμοκρασίες, 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, με χρήση του ηλεκτροδίου ως ανόδου. Συγκριτική μελέτη της εναπόθεσης Pt στους MWCNTs-95.7%. **(A)** Μέθοδος A1, **(B)** Μέθοδος A2, **(Γ)** Μέθοδος B.

Σχήμα 8.7: Διαγράμματα τάσης-έντασης των ηλεκτροκαταλυτών 10%Pt/MWCNTs-95.7%, σε 4 θερμοκρασίες, 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, με χρήση του ηλεκτροδίου ως καθόδου. Συγκριτική μελέτη της

εναπόθεσης Pt στους MWCNTs-95.7%. **(Α)** Μέθοδος A1, **(Β)** Μέθοδος A2, **(Γ)** Μέθοδος B.

Σχήμα 8.8: Διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπίδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με χρήση του ηλεκτροδίου 10%Pt/MWCNTs-95.7% ως ανόδου. Συγκριτική μελέτη της εναπόθεσης Pt στους MWCNTs-95.7%. **(Α)** Μέθοδος A1, **(Β)** Μέθοδος A2, **(Γ)** Μέθοδος B.

Σχήμα 8.9: Διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπίδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με χρήση του ηλεκτροδίου 10%Pt/MWCNTs-95.7% ως καθόδου. Συγκριτική μελέτη της εναπόθεσης Pt στους MWCNTs-95.7%. **(Α)** Μέθοδος A1, **(Β)** Μέθοδος A2, **(Γ)** Μέθοδος B.

Σχήμα 8.10: Γραμμική σάρωση του δυναμικού με τροφοδοσία He + CO για αξιολόγηση της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO στο καύσιμο (H₂) της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7%|Nafion®115, σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s. Συγκριτική μελέτη της εναπόθεσης Pt στους MWCNTs-95.7%. **(Α)** Μέθοδος A1, **(Β)** Μέθοδος A2, **(Γ)** Μέθοδος B.

Σχήμα 8.11: Κυκλικό βολταμογράφημα της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85%|Nafion®115 σε θερμοκρασίες 25 °C και 60 °C.

Σχήμα 8.12: Διαγράμματα τάσης-έντασης των ηλεκτροκαταλυτών 10%Pt/SWCNTs-85%, σε 4 θερμοκρασίες, 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, με χρήση του ηλεκτροδίου ως ανόδου.

Σχήμα 8.13: Διαγράμματα τάσης-έντασης των ηλεκτροκαταλυτών 10%Pt/SWCNTs-95.7%, σε 4 θερμοκρασίες, 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, με χρήση του ηλεκτροδίου ως καθόδου.

Σχήμα 8.14: Διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπίδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με χρήση του ηλεκτρόδιο 10%Pt/SWCNTs-85% ως ανόδου.

Σχήμα 8.15: Διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπίδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με χρήση του ηλεκτρόδιο 10%Pt/SWCNTs-85% ως καθόδου.

Σχήμα 8.16: Γραμμική σάρωση του δυναμικού με τροφοδοσία He + CO για αξιολόγηση της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξειδωσης ιχνών CO στο καύσιμο (H₂) της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85%|Nafion®115, σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s.

Σχήμα 9.1: Συγκριτική μελέτη της μεταβολής του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου για MWCNTs-99%.

Σχήμα 9.2: Συγκριτική μελέτη της μεταβολής του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου για thinMWCNTs-95%.

Σχήμα 9.3: Συγκριτική μελέτη της μεταβολής του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου για SWCNTs-85%.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

1^ο

Νανοτεχνολογία & Νανοσωλήνες Άνθρακα

“Carbon nanotubes - stronger than steel, faster than silicon and much lighter than Aluminium”

Current Science & Technology Center, Museum of Science, Boston.

1.1 Εισαγωγή

Νανοτεχνολογία είναι ένας όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανόμετρων, της τάξεως δηλαδή του 10^{-9} μέτρων. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αναφέροντας πως ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80000 μιας ανθρώπινης τρίχας. Κατά παρόμοιο τρόπο ορίζεται και ο όρος νανοεπιστήμη αναφερόμενος σε επιστήμες οι οποίες μελετούν φαινόμενα στην κλίμακα αυτή.

Στη μέχρι τώρα ανάπτυξη της σημαντικό ρόλο έπαιξαν η σημαντική βελτίωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ενώ σταθμοί μπορούν να θεωρηθούν οι ανακαλύψεις δομών άνθρακα σε μορφή σφαίρας γνωστές ως φουλερένια από τους Kroto et al [1] το 1985, καθώς και σε μορφή σωλήνα γνωστές ως νανοσωλήνες άνθρακα από τον Sumio Iijima [2] το 1991 με ιδιαίτερες ιδιότητες το καθένα.

Ο όρος νανοτεχνολογία χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευρύτητα όντας πολύ γενικός για να περιγράψει οτιδήποτε συμβαίνει στις διαστάσεις του νανόμετρου. Κατά συνέπεια, μπορεί να χωριστεί σε πιο ειδικά θέματα όπως αυτό της νανοηλεκτρονικής, των νανοϋλικών καθώς και άλλων. Οι εφαρμογές της είναι αναρίθμητες ενώ οι επιπτώσεις γίνονται αντιληπτές σε πολλαπλά επίπεδα κατά κύριο λόγο στον οικονομικό τομέα επηρεάζοντας παγκόσμιες βιομηχανίες και οικονομίες. Δε θα πρέπει ωστόσο να φανταστεί κάποιος πως η νανοτεχνολογία πρόκειται για επιστημονική επανάσταση. Τα περισσότερα θέματα όπου αυτή περικλείει προκύπτουν σαν λογική συνέπεια της ικανότητας εξέλιξης της επιστήμης και της τεχνολογίας να ερευνά και να εργάζεται σε όλο και μικρότερη κλίμακα. Εξάλλου, η κατάλυση, ένα φαινόμενο που ανέκαθεν χαρακτηριζόταν από νανομετρικές διαστάσεις αποτελεί επιστημονικό κλάδο ο οποίος αναπτύσσεται πολλές δεκαετίες.

Η νανοτεχνολογία στο επίπεδο των νανοδομημένων υλικών αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην ανάπτυξη της οικονομίας υδρογόνου. Υλικά για την αποθήκευση υδρογόνου, για ηλεκτρόδια κυψέλων καυσίμου ή για την κατάλυση η οποία είναι καθοριστική σε όλα τα στάδια, από αυτό της παραγωγής μέχρι της χρήσης, βελτιώνουν την επίδοση τους ραγδαία όταν αυτά αποκτήσουν νανοκρυσταλλική δομή. Επομένως, η μελέτη των διεργασιών και η κατανόηση τους σε αυτό το επίπεδο μας ενδιαφέρει άμεσα. Αυτό δικαιολογεί τη μεγάλη πειραματική δραστηριότητα στον τομέα αλλά και τις προσπάθειες ανάπτυξης θεωρητικών μοντέλων με τη χρήση προσομοίωσης.

1.2 Ο άνθρακας και οι αλλοτροπικές μορφές του

Το χημικό στοιχείο “άνθρακας C” είναι το τέταρτο σε αφθονία ως προς τη μάζα του, μετά το υδρογόνο, το ήλιο, και το οξυγόνο και είναι το πιο διαδεδομένο σε όλους τους τύπους ζωής, ενώ στον άνθρωπο καταλαμβάνει το 18.5% της μάζας του σώματος του και είναι δεύτερο μετά το οξυγόνο. Επίσης διακρίνεται για την ικανότητα του να κάνει δεσμούς τόσο με τον εαυτό του, όσο και με άλλα χημικά στοιχεία με διαφορετικούς τρόπους. Έχει βρεθεί πως σχηματίζει περίπου δέκα εκατομμύρια διαφορετικά μίγματα, τα περισσότερα από κάθε άλλο στοιχείο, γεγονός που τον καθιστά βασικό στοιχείο όχι μόνο της οργανικής χημείας αλλά και της ζωής.

Η ποικιλομορφία των δεσμών του άνθρακα επιτρέπει τη δημιουργία διαφορετικών τύπων άνθρακα, που όλοι όμως είναι εξαιρετικά σταθεροί και απαιτείται υψηλή

θερμοκρασία για να αντιδράσουν ακόμα και με το οξυγόνο. Οι φυσικές του ιδιότητες εξαρτώνται από τη μορφή του, ενώ εμφανίζει τρεις κύριες αλλοτροπικές μορφές που είναι το διαμάντι, ο γραφίτης και ο άμορφος άνθρακας, αλλά και κάποιες ακόμα ‘εξωτικές’ αλλοτροπικές μορφές, οι οποίες ανακαλύφθηκαν αργότερα και στις οποίες ανήκουν οι νανοϊνες, τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα.

1.2.1 Φουλερένια

Η ιστορικά πιο γνωστή ανακάλυψη που αφορά στον τομέα της επιστήμης της νανοτεχνολογίας, είναι αυτή των φουλερενίων από τον Kroto [1], για την οποία και βραβεύτηκε με το βραβείο Nobel. Τα φουλερένια αποτελούνται από κλειστές sp^2 υβριδισμένες ενώσεις άνθρακα, με σφαιρικό σχήμα που οργανώνονται βάσει 12 πενταγώνων (δίνουν την απαραίτητη θετική καμπυλότητα προκειμένου να πάρει σφαιρική μορφή το μόριο) και οποιουδήποτε αριθμού εξαγώνων εκτός από τον αριθμό ένα. Το πιο γνωστό φουλερένιο είναι αυτό το οποίο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα αλλά επίσης κοινά είναι αυτά με 70, 76 και 84 άτομα άνθρακα. Η διάμετρος ενός φουλερενίου κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 1,5 nm. Αν και μεγάλα μόρια όσον αφορά στις διαστάσεις, τα φουλερένια παραμένουν συγκριτικά με τα οργανικά μόρια αρκετά μικρά. Είναι γενικά σταθερά μόρια και απαιτούν θερμοκρασίες τάξεως 1000 °C και άνω για να διασπαστούν οι δεσμοί μεταξύ των ανθράκων οι οποίοι το αποτελούν.

Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση μορίου φουλερίνας

1.2.2 Νανοσωλήνες Άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφίτη, κλειστοί σε κάθε άκρο με πενταμελείς, εξαμελείς και επταμελείς δακτυλίους και ανακαλυφθήκαν το 1991 από τον Sumio Iijima σε αντιδραστήρα Kratscher/Huffman [2]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να διαχωριστούν σε πολυφλοιϊκούς (Multi-Walled Carbon Nanotubes – MWCNTs) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη και σε μονοφλοιϊκούς (Single-Walled Carbon Nanotubes – SWCNTs) όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφίτη. Όπως στο γραφίτη έτσι και στους νανοσωλήνες, τα άτομα άνθρακα είναι sp^2 υβριδισμένα. Οι MWCNTs έχουν διάμετρο μέχρι 100 nm ενώ οι

SWCNTs 1-2 nm. Τα κυλινδρικά φύλλα γραφίτη στους πολυφλοϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα απέχουν μεταξύ τους 3.4 Å, όπως υπολογίστηκε από τεχνικές διάθλασης ηλεκτρονίων. Αυτή η τιμή είναι λίγο μεγαλύτερη από την τιμή των 3.35 Å για τον γραφίτη. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην καμπυλότητα των κυλίνδρων αλλά και στην ύπαρξη δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων. Όταν νανοσωλήνες ομαδοποιούνται έχουμε τις λεγόμενες συστοιχίες νανοσωλήνων.

Σχήμα 1.2: (α) Πολυφλοϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα, (β) Μονοφλοϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα, (γ) Συστοιχία Νανοσωλήνων Άνθρακα

Τα άκρα των νανοσωλήνων μπορεί να είναι ανοικτά ή κλειστά. Τα άκρα τους είναι δυνατόν να τερματίζονται με καπάκια τα οποία προκύπτουν από τα ημισφαίρια διαφόρων φουλερενίων. Τα τερματικά καπάκια προκύπτουν από συνδυασμό εξαγώνων και τουλάχιστον 6 πενταγώνων. Ο τερματισμός μπορεί να γίνει με καπάκι κωνικής μορφής ή και ημιδακτυλιοειδές καπάκι.[3].

Σχήμα 1.3: Τρόποι τερματισμού των νανοσωλήνων άνθρακα

1.2.2.1 Μονοφλοϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (SWCNTs)

Οι μονοφλοϊκοί νανοσωλήνες μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτουν από ένα φύλλο γραφίτη, αν αυτό διπλωθεί ώστε τα δύο άκρα του να ενωθούν. Ωστόσο, ο τρόπος αναδίπλωσης δεν είναι μοναδικός. Στο σχήμα 1.4 παρουσιάζονται οι διαφορετικοί τύποι νανοσωλήνων άνθρακα που προκύπτουν από τον τρόπο αναδίπλωσης του

γραφιτικού φύλλου. Αν περιστραφεί η άνω πλευρά κατά την κάθετη διεύθυνση ώστε να συμπέσει με την κάτω πλευρά, τότε δημιουργείται ο σωλήνας τύπου **(Α)**. Αν η δεξιά πλευρά ενός φύλλου γραφίτη περιστραφεί κατά την οριζόντια διεύθυνση ώστε να συμπέσει με τη δεξιά πλευρά, τότε προκύπτει ο νανοςωλήνας **(Β)**. Αν η περιστροφή γίνεται με οποιοδήποτε άλλο τρόπο ώστε το άνω αριστερό άκρο να ενωθεί με το κάτω δεξιό, τότε σχηματίζεται ο νανοςωλήνας τύπου **(Γ)**.

Σχήμα 1.4: Σχηματική απεικόνιση διαφορετικού τύπου μονοφλοιϊκών νανοςωλήνων άνθρακα : **(Α)** armchair **(Β)** zigzag **(Γ)** chiral.

Προκειμένου να περιγράψει η δομή ενός νανοςωλήνα αρκεί να οριστεί το διάνυσμα $\vec{c}_R$.

Ένα επίσης σημαντικό μέγεθος για τη περιγραφή της δομής, η χειραλική γωνία (chiral angle) θ . Η σχέση η οποία δίνει το $\vec{c}_R$ είναι η :

$$\vec{c}_R = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1) ,$$

όπου $\vec{a}_1$ και $\vec{a}_2$ είναι τα μοναδιαία διανύσματα σε ένα δισδιάστατο πλέγμα γραφίτη και n, m ακέραιοι. Η γωνία θ ορίζεται από τη σχέση :

$$\theta = \min \left[\left(\vec{a}_1, \vec{c}_R \right), \left(\vec{c}_R, \vec{a}_2 \right) \right] \quad (1.2)$$

και ισχύει ότι $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, θ είναι δηλαδή η γωνία μεταξύ του διανύσματος $\vec{c}_R$ και $\vec{a}_1$ ή του $\vec{a}_2$ έτσι ώστε να ισχύει $0 \leq \theta \leq 30^\circ$. Το μέτρο του $\vec{c}_R$ είναι ίσο με τη περίμετρο του νανοςωλήνα και μπορούμε να υπολογίσουμε από τη γεωμετρία του σχήματος τόσο τη διάμετρο d όσο και την ακριβή σχέση που δίνει το θ , σύμφωνα με τις σχέσεις (1.3) και (1.4) αντίστοιχα:

$$d = \frac{\sqrt{3}a_{C-C} (n^2 + m^2 + nm)^{1/2}}{\pi} \quad (1.3) \quad \& \quad \theta = \arctan \left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \right) \quad (1.4)$$

Αν ισχύει $n = m$ (κι επομένως $\theta=30$) ο νανοςωλήνας είναι τύπου " armchair ". Αν πάλι ισχύει $n = 0, m \neq 0$ ή $n \neq 0, m = 0$ (κι επομένως $\theta=0$) ο νανοςωλήνας είναι τύπου "zigzag". Και τα δύο παραπάνω ανήκουν στην κατηγορία των achiral νανοςωλήνων. Οποιαδήποτε άλλη τιμή της γωνίας θ χαρακτηρίζει νανοςωλήνες του γενικού τύπου

chiral , νανοσωλήνων τέτοιας δομής δηλαδή η οποία δε μπορεί να ταυτιστεί με την κατοπτρική της με κανέναν τρόπο [4-5].

Σχήμα 1.5: Πιθανά διανύσματα που καθορίζονται από τους ακεραίους (n,m) και περιλαμβάνουν όλους τους τύπους μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα. Οι κόκκινες τελείες αντιστοιχούν σε μεταλλικούς αγωγούς ενώ οι μαύροι κύκλοι σε ημιαγωγούς [6].

1.2.2.2 Πολυφλοιϊκοί Νανοσωλήνες Άνθρακα (MWCNTs)

Οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως το αποτέλεσμα πολλών γραφιτικών φύλλων τα οποία διπλώνονται και σχηματίζουν κύλινδρο. Υπάρχουν δύο πρότυπα για να περιγράψουν τη δομή τους. Το πρώτο είναι το μοντέλο της Ρώσικης κούκλας, σύμφωνα με το οποίο τα φύλλα του γραφίτη διατάσσονται σε ομόκεντρους κυλίνδρους, π.χ. ένας (8,0) μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας άνθρακα βρίσκεται στο εσωτερικό ενός μεγαλύτερου μονοφλοιϊκού (10,0). Το δεύτερο είναι το μοντέλο της Περγαμηνής στο οποίο ένα απλό φύλλο γραφίτη διπλώνεται γύρω από τον εαυτό του με τρόπο που μοιάζει με εκείνον μιας διπλωμένης περγαμηνής. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες με δύο τοιχώματα (Double-Wall Carbon Nanotubes, DWCNT), εξαιτίας των ομοιοτήτων τους στη δομή και τις ιδιότητες συγκριτικά με τους μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα.

Σχήμα 1.6: Σχηματική απεικόνιση ενός διπλού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα.

1.3 Ιδιότητες Νανοςωλήνων Άνθρακα

1.3.1 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Ο κυριότερος παράγοντας ο οποίος καθορίζει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες ενός νανοςωλήνα είναι ότι τα ηλεκτρόνια του είναι χωρικά περιορισμένα. Μπορούν να κινηθούν μόνο στο χώρο του γραφίτη κι όχι κατά την κάθετη στον άξονα του διεύθυνση. Επιπλέον, καθώς το μήκος του είναι πολύ μεγαλύτερο από τη διάμετρο του οι επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις κατά την αξονική διεύθυνση θα είναι πολύ περισσότερες από αυτές κατά την περιφερειακή. Ως εκ τούτου, η πεπερασμένη περιφέρεια και μήκος του νανοςωλήνα εισάγουν οριακές συνθήκες οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα διακριτές ενεργειακές στάθμες και οι νανοςωλήνες παρουσιάζουν τόσο μεταλλική όσο και ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Η σχέση μεταξύ των n και m , είναι ένα μέτρο για το αν ο νανοςωλήνας θα παρουσιάζει μεταλλική ή ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Για έναν (n, m) νανοςωλήνα, αν ισχύει

$$n - m = 3q \quad (1.5)$$

όπου q ακέραιος, τότε ο νανοςωλήνας ανήκει στα μέταλλα. Αν όχι, ο νανοςωλήνας ανήκει στους ημιαγωγούς. Σύμφωνα επομένως με την παραπάνω σχέση, όλοι οι armchair νανοςωλήνες και το ένα τρίτο των zigzag είναι μέταλλα (σχήμα 1.5).

1.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες

Οι νανοςωλήνες άνθρακα χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή χάρη στους sp^2 δεσμούς C-C που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων. Πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα [8-11] έχουν δείξει ότι ένα μέτρο ελαστικότητας μεγαλύτερο από 1 TPa και έχουν αναφέρει αντοχή 10-100 φορές υψηλότερη από εκείνη του χάλυβα, με μόλις ένα κλάσμα του βάρους τους [7]. Επιπρόσθετα έχει βρεθεί ότι οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι πολύ εύκαμπτοι, μπορούν να επιμηκυνθούν, να διπλώσουν, να γίνουν επίπεδοι ή και ακόμα να δημιουργήσουν κύκλους πριν σπάσουν.

1.3.3 Θερμικές Ιδιότητες

Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για τη θερμική αγωγιμότητα των νανοςωλήνων άνθρακα. Και σε αυτή τη περίπτωση θεωρούμε τον μονοφλοιϊκό νανοςωλήνα άνθρακα ως ένα διπλωμένο γραφιτικό φύλλο, στο οποίο όλα τα φαινόμενα μεταφοράς λαμβάνουν χώρα κατά μήκος του άξονα και συνεπώς η θερμική αγωγιμότητα που

μετρίεται σε αυτήν την κατεύθυνση είναι πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη σε κάθετη διεύθυνση. Η θερμική αγωγιμότητα για μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα έχει υπολογιστεί τόσο από πειραματικές [12] όσο και από θεωρητικές [13] μελέτες ότι κυμαίνεται από 3000 ως 6500 W/m-K.

1.3.4 Οπτικές Ιδιότητες

Ένα ακόμα από τα χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ότι μπορούν να απορροφούν ή να σκεδάζουν το φως, αλλά και να φθορίζουν, ανάλογα με τη διάμετρο και τη χειρομορφία τους. Δηλαδή οπτικές μετρήσεις μπορούν να οδηγήσουν στον καθορισμό των χαρακτηριστικών διανυσμάτων του σωλήνα αλλά και της διαμέτρου [14]. Επιπρόσθετα έχει αναφερθεί πως και το μήκος του νανοσωλήνα επηρεάζει τις οπτικές του ιδιότητες και μάλιστα η αύξησή του εμπλουτίζει την ικανότητα του να απορροφά το φως, αλλά και να φθορίζει στο κοντινό υπέρυθρο φάσμα [15].

1.4 Τεχνικές Σύνθεσης Νανοσωλήνων Άνθρακα

Οι ακριβείς μηχανισμοί καθώς και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον σχηματισμό των νανοσωλήνων άνθρακα δεν έχουν ερευνηθεί πλήρως. Ωστόσο υπάρχουν τρεις τεχνικές για το σχηματισμό των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι τρεις αυτές διαδικασίες – που έχουν ως αρχή λειτουργίας την εξάτμιση μίας πηγής άνθρακα από μία επιφάνεια είναι :

1. Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (electric-arc discharge technique) [16-22].
2. Εξάχνωση γραφίτη με τη χρήση laser (laser ablation, laser evaporation technique) [23-25].
3. Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapour Deposition, CVD)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που θα εξεταστούν στην παρούσα διδακτορική διατριβή ως μέσα αποθήκευσης υδρογόνου και ως καταλυτικά υποστρώματα σε ηλεκτρόδια κελιών καυσίμου τύπου PEM, , έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο χημικής απόθεσης ατμών και ως εκ τούτου ακολουθεί μια πιο εκτενής περιγραφή της μεθόδου αυτής.

1.4.1 Χημική απόθεση ατμών (*Chemical Vapour Deposition, CVD*)

Η τρίτη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα είναι αυτή της Χημικής Απόθεσης Ατμών (*Chemical Vapour Deposition, CVD*) [26]. Πρόκειται για την ελκυστικότερη των μεθόδων, μιας και είναι μια απλή διαδικασία που μπορεί εύκολα να βρει εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα. Επίσης πλεονεκτεί των άλλων μεθόδων χάρη στη δυνατότητα που παρέχει για απευθείας ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα στις επιθυμητές θέσεις του υποστρώματος, ενώ οδηγεί σε νανοσωλήνες μεγάλου μήκους, ευθύγραμμους ή όχι, με έλεγχο της διαμέτρου τους και λίγες ατέλειες. Η σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα με χημική απόθεση ατμών απαιτεί την παρουσία μίας αέριας φάσης η οποία περιέχει άνθρακα. αναμεμιγμένη με κάποιο αδρανές αέριο (αργό (Ar), άζωτο (N₂), ήλιο(He)). Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πηγές άνθρακα είναι οι υδρογονάνθρακες όπως το μεθάνιο (CH₄), το αιθυλένιο (C₂H₄) και το ακετυλένιο (C₂H₂), αλλά και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Επίσης ως πηγές άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ενώσεις σε στερεή αλλά και σε υγρή μορφή όπως οι αλκοόλες [27].

Η παρουσία καταλύτη είναι απαραίτητη για τη μέθοδο αυτή. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως μέταλλα υποστηριγμένα σε κάποιο υπόστρωμα, που έχουν παρασκευασθεί με διάφορους τρόπους, ενώ η εγχάραξή τους από κάποια χημικά, όπως η αμμωνία, ή θερμική σκλήρυνσή τους, συχνά λαμβάνει χώρα προκειμένου να ενισχυθεί η πυρηνοποίηση των καταλυτικών σωματιδίων, στα οποία λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη των νανοσωλήνων άνθρακα. Επίσης, η παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να πραγματοποιηθεί και χωρίς την παρουσία υποστρώματος, όπου στην περίπτωση αυτή ο καταλύτης εισάγεται στον αντιδραστήρα σε αέρια μορφή μαζί με την πηγή άνθρακα. Η επιλογή ενός κατάλληλου μετάλλου ως καταλύτη, αλλά και ο συνδυασμός διαφόρων παραμέτρων, μπορεί να οδηγήσει τη διεργασία εξειδικευμένα προς την παραγωγή μονοφλοιϊκών αντί για πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες ή ακόμα και να ελέγξει το σχηματισμό ατομικών ή συστοιχιών νανοσωλήνων. Τέτοιοι καταλύτες είναι συνήθως τα στοιχεία μεταπτώσεως, σίδηρος (Fe), κοβάλτιο (Co) και νικέλιο (Ni). Επίσης καθοριστική είναι και η παράμετρος της διαμέτρου του καταλυτικού σωματιδίου. Έχει αποδειχθεί πως μεγάλα σωματίδια οδηγούν στην παραγωγή πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ αν το μέγεθος τους είναι υπερβολικά μεγάλο, τότε ευνοείται ο σχηματισμός ινών άνθρακα.

Η διάσπαση και συνεπώς η ενεργοποίηση της πηγής του άνθρακα επιτυγχάνεται είτε με ενέργεια μέσω πλάσματος (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) είτε με θέρμανση (Thermal Chemical Vapor Deposition, TCVD – ο αντιδραστήρας ροής βρίσκεται στο εσωτερικό ενός φούρνου). Οι συνηθέστερες θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιείται αυτή η διεργασία κυμαίνονται μεταξύ 500 και 1200 °C.

Με τη μέθοδο Χημικής απόθεσης ατμών επιτυγχάνεται η παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με ελάχιστες προσμίξεις ανεπιθύμητων μορφών άνθρακα, σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων, ενώ τα εναπομείναντα καταλυτικά σωματίδια συχνά βρίσκονται στα άκρα των νανοσωλήνων κάνοντας έτσι εύκολη την απομάκρυνση τους.

Σχήμα 1.7: (α),(γ) Σχηματική απεικόνιση οριζόντιου αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο θερμικής χημικής απόθεσης ατμών, (β) Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα χημικής απόθεσης ατμών με πλάσμα, όπου το πλάσμα δημιουργείται από συνδυασμό θερμής ίνας και συνεχούς ρεύματος, (δ) Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης χημικής απόθεσης ατμών αλκοόλης.

Ερευνητικά έχουν αναπτυχθεί διάφορες διατάξεις για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα με θερμική χημική απόθεση ατμών στις οποίες διαφοροποιείται η θέση του αντιδραστήρα, ο τύπος της καταλυτικής κλίνης αλλά και το είδος της πρόδρομης πηγής του άνθρακα. Η συνηθέστερη μορφή διατάξεων Θερμικής Χημικής Απόθεσης Ατμών είναι σαν αυτή του σχήματος 1.7 (δ), όπου ο αντιδραστήρας συνήθως

κατασκευασμένος από χαλαζία, βρίσκεται σε οριζόντια θέση στο εσωτερικό ενός φούρνου. Η συσκευή συνοδεύεται από θερμοστοιχεία για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του φούρνου και του υποστρώματος, αλλά και από μία εξωτερική διάταξη ρυθμιστών ροής μάζας, όπου ελέγχονται και αναμιγνύονται τόσο τα αέρια που πρόκειται να λάβουν μέρος στην αντίδραση της απόθεσης, όσο και τα αέρια που χρησιμοποιούνται για την εγχάραξη των μεταλλικών καταλυτικών επιφανειών και το σχηματισμό μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος [27].

1.5 Μηχανισμοί Ανάπτυξης Νανοσωλήνων Άνθρακα

Αν και έχουν περάσει αρκετά χρόνια από την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα, εντούτοις δεν είναι πλήρως αποσαφηνισμένος ο πλήρης μηχανισμός ανάπτυξής τους. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τους μηχανισμούς ανάπτυξής τους, έχει αποδειχθεί ότι είναι η πηγή του άνθρακα, η πηγή θερμότητας που απαιτείται για να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία και η παρουσία ή μη καταλύτη (το σύνολο φορέα και μετάλλου). Συγκεκριμένα, η ύπαρξη του τελευταίου είναι αναγκαία για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα μέσω χημικής απόθεσης ατμών, ενώ όταν χρησιμοποιούνται οι άλλες δύο μέθοδοι παραγωγής, τότε η παρουσία καταλύτη είναι απαραίτητη μόνο για την παραγωγή μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα.

Ένας από τους πιο αποδεκτούς μηχανισμούς ανάπτυξης αυτών των υλικών είναι όμοιος με το μηχανισμό που προτάθηκε από τον Baker [28] για την περιγραφή ανάπτυξης των ινών άνθρακα, χάρη στην αναλογία που παρατηρείται μεταξύ του σχηματισμού τους και των νανοσωλήνων. Η διαφοροποίηση στο σχηματισμό των νανοσωλήνων άνθρακα, συγκριτικά με τις ίνες άνθρακα, έγκειται στη διάσταση του καταλυτικού σωματιδίου, η οποία είναι της τάξης του νανόμετρου [29, 30, 31, 32].

Πιο αναλυτικά, σε ένα σωματίδιο μόλις λίγων νανόμετρων περιέχεται ένα πολύ υψηλό ποσοστό επιφανειακών ατόμων, δημιουργώντας ένα τεράστιο πρόβλημα επιφανειακής ενέργειας ανά άτομο. Περίσσεια άνθρακα βοηθά στην επίλυση αυτού του προβλήματος, αφού το βασικό πλέγμα του γραφίτη έχει μια εξαιρετικά χαμηλή επιφανειακή ενέργεια (10-20 φορές μικρότερη από εκείνη των περισσότερων μετάλλων), οδηγώντας σε ελάττωση της συνολικής επιφανειακής ενέργειας μέσω του σχηματισμού ενός γραφιτικού “καπακιού” στην καταλυτική επιφάνεια, με τα άκρα του ισχυρά χημοροφημένα στο μέταλλο. Ο μηχανισμός αυτός καλείται “μηχανισμός yarmulke” χάρη στην ομοιότητα του “καπακιού” που σχηματίζεται, με τα εβραϊκά

καπέλα yamulke. Ο άνθρακας που συνεχίζει να παρέχεται, συγκεντρώνεται στην επιφάνεια του καταλυτικού σωματιδίου και μπορεί να απορροφηθεί με 2 τρόπους. Σύμφωνα με την πρώτη εκδοχή το αρχικό κέλυφος συνεχίζει να αναπτύσσεται γύρω από το σωματίδιο, το οποίο υπερκαλύπτεται και απενεργοποιείται με τη συνεχή παροχή του άνθρακα. Διαφορετικά, ένα δεύτερο “καπάκι” θα μπορούσε να σχηματισθεί κάτω από το πρώτο. Καθώς πρόσθετα “καπάκια” σχηματίζονται το ένα μέσα στο άλλο, τα παλαιότερα πιέζονται για να ανασηκωθούν και δημιουργούν ένα κυλινδρικό σωλήνα, του οποίου το ανοιχτό άκρο παραμένει χημοροφημένο στο καταλυτικό σωματίδιο. Η πυρηνοποίηση νέων εσωτερικών στρωμάτων σταματά όταν η τάση που προκαλείται από την αυξανόμενη καμπυλότητα των νέων στρωμάτων γίνει πολύ μεγάλη.

Καθοριστικό ρόλο στο μηχανισμό της ανάπτυξης κατέχουν και οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος [33, 34, 35] (Σχήμα 1.8). Όταν οι αλληλεπιδράσεις του καταλυτικού σωματιδίου και του υποστρώματος είναι ασθενείς το καταλυτικό σωματίδιο απομακρύνεται από το υπόστρωμα καθώς ο νανοσωλήνας σχηματίζεται σταδιακά μεταξύ αυτού και του υποστρώματος. Αυτός ο μηχανισμός καλείται μηχανισμός ανάπτυξης κατά κορυφή (tip-growth) και περιλαμβάνει τη διάχυση του άνθρακα στην κύρια μάζα του υλικού [36]. Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις οδηγούν σε ανάπτυξη νανοσωλήνων προς τα πάνω, με το καταλυτικό σωματίδιο παραμένει επί του υποστρώματος και ο νανοσωλήνας αναπτύσσεται με άνθρακες να προστίθενται συνεχώς στη βάση του. Αυτός ο τρόπος ανάπτυξης καλείται ανάπτυξη κατά τη βάση (base-growth) και σε αυτόν κυριαρχεί η επιφανειακή διάχυση του άνθρακα.

Σχήμα 1.8: Επικρατέστερα πρότυπα για το μηχανισμό ανάπτυξης των νανοσωλήνων άνθρακα [37].

1.6 Εφαρμογές Νανοςωλήνων Άνθρακα

Οι πολύ σημαντικές και διαφορετικές ιδιότητες των νανοςωλήνων άνθρακα καθιστούν τα υλικά αυτή δυνητικά εφαρμόσιμα σε πάρα πολλούς τομείς της τεχνολογίας. Στο σχήμα 1.9 που ακολουθεί παρουσιάζεται μία κατανομή των εφευρέσεων που έχουν κατατεθεί μέχρι το 2002 και σχετίζονται με τους νανοςωλήνες άνθρακα.

Σχήμα 1.9: Κατανομή των διεθνών διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας που σχετίζονται με τους νανοςωλήνες άνθρακα [5].

Το 41% αυτών των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας αφορούν στη σύνθεση και στην επεξεργασία των νανοςωλήνων άνθρακα, ενώ παρατηρείται πως ως προς τις εφαρμογές τους χρησιμοποιούνται κυρίως σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια και οθόνες (25%), ως σύνθετα υλικών (9%), σε μπαταρίες και συσκευές αποθήκευσης ενέργειας (7%), σε αισθητήρες (3%), για αποθήκευση υδρογόνου (6%) και ένα ακόμα ποσοστό 3% σε πρόσθετες εφαρμογές στις οποίες πιθανότατα ανήκουν τα νανοϋλικά πληρώσεως, οι επιβραδυντές καύσης των πλαστικών κ.ά..

1.6.1 Ως σύνθετο υλικών

Χάρη στις σημαντικές μηχανικές τους ιδιότητες οι νανοςωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα άλλων υλικών βελτιώνοντας αξιοσημείωτα την αντοχή τους, μειώνοντας ταυτόχρονα το βάρος τους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ήδη χρησιμοποιούνται για την παρασκευή αδιάβροχων υφασμάτων ινών, αλλά και για την κατασκευή αλεξίσφαιρων γιλέκων, ενώ χάρη στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες επιτρέπουν τον ηλεκτρονικό έλεγχο της κατάστασης του προσώπου που τα φορά, π.χ. την θερμοκρασία του σώματος του και τους παλμούς του. Επιπλέον, ήδη

χρησιμοποιούνται ως σύνθετο υλικό του τσιμέντου, στο οποίο προσδίδουν αύξηση στην αντοχή σε εφελκυσμό, ενώ παρεμποδίζουν και τη διεύρυνση των σπασιμάτων στη δομή. Επίσης, ως πρόσθετα στο πολυαιθυλένιο οδήγησαν στην αύξηση του μέτρου ελαστικότητας του πολυμερούς κατά 30%. Επίσης, το γεγονός ότι η προσθήκη νανοσωλήνων σε ένα υλικό το κάνει αγωγίμο βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία αυτοκινήτων, όπου η παρουσία τους στα ελαστικά του μέρη, επιτρέπει ακόμα και την ηλεκτροστατική βαφή του. Η πιο πρωτοποριακή όμως χρήση των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα είναι στις διαστημικές εφαρμογές. Ήδη οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται από τη NASA σε διαστημικά οχήματα προκειμένου και πάλι να βελτιωθεί η αντοχή τους με ταυτόχρονη ελάττωση του βάρους τους, ενώ προγραμματίζεται η χρησιμοποίησή τους για την κατασκευή του ανελκυστήρα του διαστήματος.

1.6.2 Σε ηλεκτρικά κυκλώματα

Τρεις ερευνητές με επικεφαλής έναν Έλληνα, τον Φαίδωνα Αβούρη [38] της IBM, στην Καλιφόρνια, ανέπτυξαν μια νέα επαναστατική τεχνολογία τρανζίστορς από νανοσωλήνες άνθρακα, που μπορεί να κάνει δυνατή την παραγωγή μιας νέας τάξης, μικρότερων (500 φορές), ταχύτερων και μικρότερης ενεργειακής κατανάλωσης μικροτσίπς από τα ήδη υπάρχοντα μικροτσίπς πυριτίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα τρανζίστορς είναι οι θεμέλιοι λίθοι όλων των ηλεκτρονικών συστημάτων – δρουν σαν γέφυρες που μεταφέρουν δεδομένα από το ένα μέρος του κυκλώματος στο άλλο. Συνοπτικά η μέθοδός τους έχει ως εξής: Το πλέγμα όλων των νανοσωλήνων μεταλλικών και ημιαγωγών αποτίθεται πάνω σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου. Μια μεταλλική μάσκα τοποθετείται πάνω από τους νανοσωλήνες και παίζει ρόλο ηλεκτροδίου. Χρησιμοποιώντας ως δεύτερο ηλεκτρόδιο το υπόστρωμα πυριτίου οι επιστήμονες θέτουν σε μη αγωγή κατάσταση τους ημιαγωγούς νανοσωλήνες. Μετά με μια κατάλληλη τάση που εφαρμόζεται στο υπόστρωμα επιτυγχάνεται η καταστροφή μόνο των μεταλλικών αφού μόνον αυτοί είναι αγωγάιμοι και διαρρέονται από ρεύμα. Το αποτέλεσμα είναι ένα πυκνό δίκτυο ημιαγωγών νανοσωλήνων που χρησιμοποιούνται για να χτιστούν τα λογικά κυκλώματα.

1.6.3 Στην Ιατρική

Αν και ακόμα δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως η τοξικότητα ή μη των νανοσωλήνων άνθρακα, εντούτοις ήδη χρησιμοποιούνται σε ορισμένους τομείς της

ιατρικής, όπως στη θεραπεία του καρκίνου. Μικροσκοπικοί νανοσωλήνες από άνθρακα εμφυτεύτηκαν σε καρκινικά κύτταρα και όταν αυτοί εκτεθούν σε ακτινοβολία στο εγγύς υπέρυθρο - από ένα λέιζερ - τότε θερμαίνονται, φονεύουν το καρκινικό κύτταρο, ενώ τα υγιή κύτταρα χωρίς νανοσωλήνες παραμένουν αβλαβή [39]. Ένα από τα μακροχρόνια υφιστάμενα προβλήματα στην ιατρική είναι η θεραπεία του καρκίνου χωρίς να καταστραφεί ο υγιής ιστός του σώματος. Η καθιερωμένη χημειοθεραπεία καταστρέφει τα καρκινικά κύτταρα αλλά και τα υγιή κύτταρα.

Επίσης εξαιτίας της ευμετάβλητης δομής τους οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως μέσα για τη μεταφορά φαρμάκων στο σώμα. Οι νανοσωλήνες επιτρέπουν την ελεγχόμενη αποδέσμευση του φαρμάκου στο συγκεκριμένο σημείο, ελαττώνοντας έτσι και τη δόση που πρέπει να λαμβάνει ο ασθενής και το επιτυγχάνουν αυτό με δύο τρόπους, είτε με το να είναι το φάρμακο προσκολλημένο πλευρικά ή πίσω από το σωλήνα, είτε να είναι τοποθετημένο στο εσωτερικό του [40]. Τέλος η ιδιότητα των νανοσωλήνων άνθρακα να φθορίζουν σε ένα μόνο μήκος κύματος ανάλογα με τη διάμετρο τους, επιτρέπει με τη χρήση ενός εύρους διαμέτρων νανοσωλήνων άνθρακα, τον κάθε ένα για διαφορετικό στόχο, να πραγματοποιείται διάγνωση πολλαπλών παθήσεων με μία μόνο εξέταση.

1.7 Επίλογος

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η μελέτη δύο εφαρμογών των νανοσωλήνων άνθρακα: η χρήση τους ως μέσων αποθήκευσης υδρογόνου και ως καταλυτικών υποστρώματων σε ηλεκτρόδια κελιών καυσίμου τύπου PEM. Στα κεφάλαια που ακολουθούν περιγράφονται αναλυτικά οι τεχνολογίες αποθήκευσης υδρογόνου και στοιχείων καυσίμου, καθώς και ο βασικός ρόλος των νανοσωλήνων άνθρακα σε αυτές τις τεχνολογίες.

1.8 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Kroto, H. W., Nature 318, 162 (1985)
- [2] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- [3] Terrones M., Hsu, W. K., Hare, J. P., Walton, D. R. M., Kroto, H. W. and Terrones, H. Phil. Trans. Roy. SOCA. 1995,354, 2055.
- [4] J.W. Wildoer, L.C. Venema,, A.G. Rinzler, R.E. Smalley amd C. Dekker, Nature 391, 59 (1998).
- [5] R.H. Baughman, A.A Zakhidov and W.A. de Heer, Science 297, 787 (2002).
- [6] M.S. Dresselhaus and Ph. Avouris, Top. Appl. Phys. 80, 1 (2001).
- [7] V.N. Popov, Materials Science and Engineering R 43, 61, (2004).
- [8] T. Yamabe, Synthetic Metals 70, 1511 (1995)
- [9] S. Belluci, Phys. Stat. Sol (c) 2, 1, 34 (2005).
- [10] B.G. Demczyk, Y.M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl and R.O Richie, Materials Science and Engineering 334, 173 (2002)
- [11] M. Meo and M. Rossi, 1597 (2006).
- [12] S. Berger, Y.-K. Kwon and Tomanek, Phys. Rev. Lett. 84, 4613, (2000).
- [13] J. Che, T. Cagin, and W.A. Goddard III, Nanotechnology 11, 65 (2000).
- [14] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umczu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, 2555 (1999).
- [15] J.A. Fagan, J.R. Simpson, B.J. Bauer, S.H. de Paoli Racerda, M.L. Becker, J. Chum, K.B. Migler, A.R. Hight Walker and E.K. Hobbie, J. Am. Chem. Soc. 129, 10607 (2007).
- [16] T. W. Ebbessen and P.M. Ajayan, Nature 358, 220 (1992).
- [17] S. Iijima and T. Ichihashi, Nature 363, 603 (1993).
- [18] P.M. Ajayan and S.Iijima, Nature 358, 23 (1992).
- [19] V.P. Dravid, X. Lin, Y. Wang, A. Yee, J.B> Ketterson and R.P.H. Chang, Science 259, 1601 (1993).
- [20] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, Nature 363, 605 (1993).
- [21] M. Paradise and T. Goswami, Materials and Design 28, 1477 (2007).
- [22] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J.E. Fisher, Nature 388, 756 (1997).

- [23] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi and S. Iijima, J. Phys. Chem. B 103, 6224 (1999).
- [24] W.K. Maser, E. Munoz, A.M. Benito, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret and J.L. Sauvajol, Chem. Phys. Lett. 292, 587 (1998).
- [25] C. Journet and P. Bernier, Appl. Phys. A 67, 1 (1998).
- [26] Διδακτορική Διατριβή Κ. Κουραβέλου, Πάτρα 2008.
- [27] K.B. Kouravelou and S.V. Sotirchos, Rev. Adv. Mater. Sci. 10, 243 (2005).
- [28] R.T.K. Baker, Carbon 27 (3), 315 (1989).
- [29] H. Kanzow and A. Ding, Phys. Rev. B 60 (15) 11180 (1991).
- [30] C.N. Rao, B.C. Satishkumar, A. Govindajar and A. Nath, CHEMPHYSICHEM 2, 78 (2001).
- [31] C.N. Rao, RSC Publishing (2005).
- [32] G.G. Tibbet, J. Crystal Growth 66, 632 (1984).
- [33] E. Borowiak-Palen, A. Bachmatiuk, M.H. Rummeli, T. Gemming, M. Kruszynska and R.J. Kalenczuk, Physica E, In Press (2007).
- [34] A.M. Cassell, J.A. Raymakers, J. Kong and H. Dai, J. Phys. Lett. 315, 25 (1999).
- [35] Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai and M. Kumar, Materials Today 22 (2004).
- [36] C.H. See and A.T. Harris, Int. Eng. Chem. Res. 46, 997 (2007).
- [37] S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey and F. Derbyshire, Chem. Phys. Lett. 315, 25 (1999).
- [38] P.G. Collins, M.S. Arnold, Ph. Avouris, Science 292, 706 (2001).
- [39] Διαδίκτυο: www.physics4u.gr/news/2005/scnews2053.html
- [40] A. Bianco, K. Kostarelos and M. Prato, 674 (2005).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

2^ο

Μέθοδοι Αποθήκευσης Υδρογόνου

2.1 Εισαγωγή στην Οικονομία Υδρογόνου

Τις τελευταίες δεκαετίες η ενεργειακή απαίτηση σε παγκόσμια κλίμακα γίνεται συνεχώς μεγαλύτερη, ως φυσικό επακόλουθο της κατακόρυφης ανόδου του βιοτικού επιπέδου των λαών. Σήμερα, το μεγαλύτερο μέρος των ενεργειακών αναγκών καλύπτεται από την χρήση ορυκτών καυσίμων, όπως είναι το πετρέλαιο, ο γαιάνθρακας και το φυσικό αέριο. Η χρήση τους όμως καθίσταται όλο και περισσότερο προβληματική για δύο κυρίως λόγους: 1) εξαιτίας των επιπτώσεων της καύσης τους στο περιβάλλον (ατμοσφαιρική ρύπανση, όξινη βροχή, διάβρωση και, κυρίως, το φαινόμενο του θερμοκηπίου), 2) λόγω της διαφαινόμενης ραγδαίας μείωσης των αποθεμάτων τους, κυρίως του πετρελαίου. Ο ενεργειακός φορέας ο οποίος ενδεχομένως θα αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα είναι το υδρογόνο. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που συγκεντρώνει το υδρογόνο ως φορέας ενέργειας, έναντι των συμβατικών πηγών ενέργειας είναι τα ακόλουθα [1]:

- Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 120.7 kJ/mol, και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης.
- Κατά την καύση του (ή κατά την ηλεκτρόλυσή του μέσα σε κυψέλες καυσίμου), το υδρογόνο παράγει ελάχιστους ρύπους, οι οποίοι είναι πολύ λιγότεροι από

αυτούς που παράγονται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων. Όσο περισσότερο καθαρή είναι η ποσότητα του υδρογόνου που καίγεται με το οξυγόνο, τόσο λιγότεροι ρύποι εκλύονται κατά την καύση αυτή. Παρουσία καθαρού οξυγόνου, η καύση του καθαρού υδρογόνου παράγει μόνο νερό και θερμότητα, ενώ όταν το συμμετέχον οξυγόνο αντιδρά σαν ατμοσφαιρικό παράγονται και ορισμένα οξείδια του αζώτου (λόγω της παρουσίας του αζώτου στον ατμοσφαιρικό αέρα). Οι ποσότητες όμως αυτές είναι πολύ μικρές για να επηρεάσουν σημαντικά την ατμόσφαιρα της γης, ακόμα και για μαζικής κλίμακας κατανάλωση του υδρογόνου.

- Είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο diesel ή το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο μάλιστα είναι το λιγότερο εύφλεκτο απουσία αέρα, με θερμοκρασία αυθόρμητης ανάφλεξης τους 585 °C (230-480 °C η αντίστοιχη της βενζίνης).

Ως «Οικονομία Υδρογόνου» ορίζεται η υποδομή για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών της μελλοντικής κοινωνίας, βασισμένη στο υδρογόνο και περικλείει τις έννοιες της παραγωγής, της διανομής, της αποθήκευσης και της χρήσης του [2]. Επιπλέον, αν η παραγωγή του βασιστεί σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι παραπάνω διαδικασίες αποτελούν μέρη μίας καθαρής από περιβαλλοντικές επιπτώσεις κυκλικής διαδικασίας, το λεγόμενο «κύκλο του υδρογόνου» (σχήμα 2.1).

Σχήμα 2.1: Βιομηχανικός κύκλος του H₂

Η βιομηχανική χρήση της καύσης του υδρογόνου είναι πλέον ευρέως διαδεδομένη και γίνεται μέσω των κυττάρων καυσίμων (fuel cells). Τα κύτταρα καυσίμου – μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα η παραγωγή ενέργειας, αποτελούν τον τρίτο και

τελευταίο κρίκο στον κύκλο του υδρογόνου. Ο πρώτος κρίκος αφορά στην μαζική παραγωγή του, ενώ ο δεύτερος αφορά στην αποθήκευση του.

Το υδρογόνο, αν και αποτελεί το πιο απλό και κοινό στοιχείο στο σύμπαν και τη γη, εντούτοις δεν απαντάται ελεύθερο στη φύση, αλλά σε διάφορες ενώσεις, όπως το νερό και οι υδρογονάνθρακες. Η φθηνότερη διεργασία παραγωγής ενέργειας, αλλά συνάμα «καθαρής» και αποδοτικής, είναι μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης με ατμό (steam reforming). Άλλοι τρόποι παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου είναι μέσω της αεριοποίησης της βιομάζας, της ηλεκτρόλυσης του νερού καθώς και της φωτοκαταλυτικής διάσπασής του.

Ωστόσο, υπάρχουν και μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως καυσίμου, τα περισσότερα από τα οποία σχετίζονται με την ελλειπή σημερινή υποδομή και αποτελούν κυρίως τεχνικά προβλήματα τα οποία αναζητούν λύση [3].

- Το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζει σήμερα το υδρογόνο σαν καύσιμο, αλλά και γενικότερα σαν βιομηχανικό προϊόν, είναι αυτό της αποτελεσματικής και ασφαλούς αποθήκευσής του. Δεδομένου ότι το υδρογόνο είναι ένα στοιχείο που σε αέρια κατάσταση είναι πολύ ελαφρύ, η συμπίεση μεγάλης ποσότητάς του σε πολύ μικρού μεγέθους δεξαμενές είναι ακόμα αρκετά δύσκολη, εξαιτίας των υψηλών πιέσεων που χρειάζονται γι' αυτό (ή αντίστοιχα εξαιτίας των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών που χρειάζονται για την αποθήκευσή του σαν υγρό). Οι ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που απαιτούνται για την αέρια ή την υγρή του αποθήκευση, συνεπάγονται και την κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας για την επίτευξή τους, με αποτέλεσμα η αέρια ή η υγρή αποθήκευση του υδρογόνου να είναι αρκετά δαπανηρή σαν μέθοδος αποθήκευσής του.
- Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζει το υδρογόνο σαν καύσιμο παραγωγής ενέργειας είναι και το γεγονός, ότι το παγκόσμιο δίκτυο διανομής του προς το παρόν δεν υφίσταται, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μαζική κλίμακα και από όλες τις χώρες του κόσμου. Επιπλέον, λόγω της ανυπαρξίας του δικτύου διανομής του, το κόστος ανεφοδιασμού του υδρογόνου σε παγκόσμια κλίμακα παραμένει ακόμα υψηλό.
- Ένα τελευταίο πρόβλημα που αντιμετωπίζει σήμερα το υδρογόνο σαν καύσιμο μαζικής παραγωγής ενέργειας, είναι και το αυξημένο κόστος των διαφόρων ενεργειακών διατάξεων που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίησή του σαν καύσιμο (κυψέλες καυσίμου).

Ένας επιστημονικός τομέας του οποίου η εφαρμογή αποτελεί το βασικό κλειδί για την ανάπτυξη της τεχνολογίας του υδρογόνου, είναι η νανοεπιστήμη. Αυτό, διότι πολλά υλικά προοριζόμενα για την αποθήκευσή του στη μάζα τους ή και για την κατασκευή βασικών μερών διατάξεων παραγωγής ενέργειάς του (π.χ. μεμβρανών και ηλεκτροδίων για κυψέλες καυσίμου), βελτιώνουν ριζικά τις επιδόσεις τους, όταν αποκτήσουν νανοκρυσταλλική δομή. Όταν τα συγκεκριμένα αυτά υλικά, αντιδρούν στην διάσταση του nm, παρουσιάζουν κάποιες ξεχωριστές ιδιότητες που συντελούν σημαντικά στην απόσπαση ενέργειας από το υδρογόνο. Οι ξεχωριστές αυτές ιδιότητες, προέρχονται κυρίως από τις μεγάλες επιφάνειες που έχουν οι θεμελιώδη λίθοι τους (κόκκοι), όταν αυτοί βρίσκονται δομημένοι στη διάσταση του nm.

2.2 Αποθήκευση Υδρογόνου

Είναι γνωστό, ότι 1 kg αέριου υδρογόνου σε συνθήκες περιβάλλοντος, καταλαμβάνει όγκο ίσο με 11 m³ περίπου, δηλαδή πολύ μεγάλο για να αξιοποιηθεί πρακτικά από τον άνθρωπο. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να μειωθεί ο πολύ μεγάλος του όγκος υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, δηλαδή να αυξηθεί η πολύ μικρή του πυκνότητα. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω διαφόρων τεχνικών αποθήκευσής του σε κατάλληλες διατάξεις ή σε διάφορα υλικά, με τους εξής τρόπους: α) αύξηση της πίεσης του, β) μείωση της θερμοκρασίας του και γ) μείωση της άπωσης που ασκείται μεταξύ των μορίων του, κατά τη διοχέτευσή του σε διάφορα στερεά υλικά (μεταλλικά υδρίδια, νανοσωλήνες κ.τ.λ.). Το σημαντικό ζητούμενο κατά την αύξηση της πυκνότητάς του αποτελεί το γεγονός, κατά πόσο η μέθοδος αποθήκευσής του που ακολουθήθηκε δύναται στη συνέχεια να αντιστραφεί, δηλαδή κατά πόσο το αποθηκευμένο υδρογόνο δύναται να ανακτηθεί στη συνέχεια, για το στάδιο της κατανάλωσής του.

Το Τμήμα Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (Department of Energy, USA) έθεσε ως στόχο για το 2010, ότι ένα ιδανικό μέσο – υλικό που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην αποθήκευση υδρογόνου, θα έπρεπε να δεσμεύει υδρογόνο περίπου 6.5 % βάρους κατά βάρους αναλογία (6,5 % w/t). Εφαρμοσμένη και βασική έρευνα σε όλο τον κόσμο στρέφεται στην εύρεση μιας μεθόδου για να εκπληρώσει αυτόν τον στόχο αποθήκευσης. Αυτήν την περίοδο τα συστήματα αποθήκευσης υδρογόνου που ερευνούνται είναι:

- Αποθήκευση Υδρογόνου σε Υψηλής Πίεσης Φιάλες Αερίου
- Αποθήκευση υδρογόνου ως Υγρό σε Κρυογονικές Δεξαμενές
- Αποθήκευση Υδρογόνου σε Μέταλλα και Υδρίδια Μετάλλων
- Αποθήκευση υδρογόνου σε Νανοδομημένες Ενώσεις Άνθρακα

2.2.1 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Υψηλής Πίεσης Φιάλες Αερίου

Το πιο κοινό σύστημα που χρησιμοποιείται σήμερα για την αποθήκευση του υδρογόνου, είναι οι φιάλες αερίου οι οποίες το αποθηκεύουν σε αρκετά υψηλές πιέσεις (5000 psi = 350 bar). Κάτω από αυτές τις πιέσεις, το αποθηκευμένο υδρογόνο αποκτά μια ογκομετρική πυκνότητα η οποία κυμαίνεται στα 23 kg/m³ περίπου. Οι μέγιστες πιέσεις που έχουν επιτευχθεί ποτέ κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε αέρια φάση, κυμαίνονται στα 10000 psi (700 bar) όπου το αποθηκευμένο υδρογόνο αποκτά μια ογκομετρική πυκνότητα η οποία κυμαίνεται στα 36 kg/m³ περίπου (ενίσχυση της ανθεκτικότητάς των φιαλών νανοσωλήνες άνθρακα [4]).

Ένα από τα κυριότερα μειονεκτήματα αποθήκευσης του υδρογόνου σε φιάλες αερίου υψηλών πιέσεων, είναι η σχετικά χαμηλή του πυκνότητα που εξακολουθεί να έχει μετά την αποθήκευσή του στο εσωτερικό τους. Ένα άλλο μειονέκτημα αποτελούν οι ίδιες οι υψηλές πιέσεις που απαιτούνται για την αέρια αποθήκευσή του, οι οποίες ανεβάζουν το κόστος της διεργασίας, εξαιτίας των ειδικών υλικών που απαιτούνται για την κατασκευή των φιαλών. Οι φιάλες αποθήκευσης του υδρογόνου κατά κανόνα κατασκευάζονται αναγκαστικά, για λόγους ανθεκτικότητας, από μεταλλικά κράματα που είναι όμως ευαίσθητα στην ατμοσφαιρική οξείδωση (π.χ. κράματα χαλκού ή αλουμινίου), τα οποία κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορούν να διαβρωθούν από τον ατμοσφαιρικό αέρα και να απελευθερώσουν βίαια το αποθηκευμένο υδρογόνο προς την ατμόσφαιρα (κίνδυνος έκρηξης). Φιάλες κατασκευασμένες από λιγότερο οξειδωτικά μεταλλικά υλικά (όπως π.χ. τιτάνιο), δεν είναι αρκετά ανθεκτικές στις υψηλές πιέσεις που απαιτούνται για την αποθήκευση του αερίου υδρογόνου και γι' αυτό συνήθως δεν χρησιμοποιούνται. Η καταστροφή των φιαλών αποθήκευσης υδρογόνου εξαιτίας της οξείδωσης των συνήθων μεταλλικών υλικών από τα οποία κατασκευάζονται (κράματα χαλκού ή αλουμινίου) εξηγείται ως εξής: Καθώς το υδρογόνο αποθηκεύεται στο εσωτερικό τους και ενόσω αυτό βρίσκεται ακόμα υπό χαμηλές πιέσεις, διαχέεται διαμέσου των πολύ μικρών πόρων που εμφανίζει πάντα το υλικό κατασκευής τους στην εσωτερική τους

επιφάνεια και συγκεντρώνεται στα σημεία εκείνα των τοιχωμάτων τους όπου το υλικό κατασκευής παρουσιάζει κάποιες ατέλειες στη κρυσταλλική του δομή. Τότε, αναφερόμενοι στα υλικά κατασκευής που οξειδώνονται εύκολα με τον ατμοσφαιρικό αέρα (π.χ. χαλκός και αλουμίνιο), το υδρογόνο αντιδρά με τα οξείδια που έχουν σχηματίσει τα εν λόγω υλικά με αυτόν, παράγοντας μεταλλικά υδρίδια τα οποία, αφού παραχθούν, παραμένουν στο χώρο που έχουν σχηματιστεί και αυξανόμενα συνεχώς σε συγκέντρωση, ασκούν ολοένα και μεγαλύτερες πιέσεις στην συνολική μάζα του μεταλλικού υλικού κατασκευής, αναγκάζοντας το να διογκώνεται (διόγκωση φιάλης). Οι ολοένα και αυξανόμενες πιέσεις μέσα στην μεταλλική επιφάνεια των φιαλών αποθήκευσης υδρογόνου, προκαλούν τελικά την ολική θραύση (hydrogen induced phenomenon of embrittlement [4-8]) τους μέσω έκρηξης. Μέχρι το σημείο της θραύσης, το φαινόμενο της διόγκωσής τους μπορεί να γίνει αντιστρεπτό, απομακρύνοντας το υδρογόνο που έχει αποθηκευτεί στο εσωτερικό της. Επειδή όμως η ανίχνευση μεγάλων ποσοτήτων από μεταλλικά υδρίδια στο εσωτερικό των μεταλλικών επιφανειών γίνεται μόνο μέσω εξωτερικής οπτικής παρατήρησης (έλεγχος διόγκωσης)· συχνά είναι δυνατό η ανίχνευση αυτή να μην γίνει σωστά και να εξαχθούν εσφαλμένα συμπεράσματα. Συνεπώς η αποθήκευση υδρογόνου μέσα σε φιάλες υψηλών πιέσεων θα πρέπει πάντα να ακολουθείται από αυστηρούς κανόνες ελέγχου και συντήρησης (π.χ. επικάλυψη εξωτερικών τοιχωμάτων φιάλης με αντιοξειδωτική μπογιά), προκειμένου να μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς κίνδυνο και με αποτελεσματικότητα. Επιπλέον δεν υπάρχει αυτήν την περίοδο καμία πρακτική λύση έτσι ώστε να ξαναγεμίσει τους κυλίνδρους σε μια εσωτερική εγκατάσταση σε τέτοιες υψηλές πιέσεις γρήγορα και ακίνδυνα.

2.2.2 Αποθήκευση υδρογόνου ως Υγρό σε Κρυογονικές Δεξαμενές

Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί σαν υγρό μέσα σε ειδικές διατάξεις που ονομάζονται κρυογονικές δεξαμενές, κάτω από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και πολύ υψηλές πιέσεις. Οι εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στο εσωτερικό των κρυογονικών δεξαμενών, επιτυγχάνονται με τη βοήθεια διαφόρων αερίων (π.χ. υγρό οξυγόνο, αργό, άζωτο κ.τ.λ.), τα οποία, λόγω του πολύ χαμηλού σημείου της υγροποίησής τους, έχουν την δυνατότητα να αφαιρούν θερμότητα από άλλα υλικά με υψηλότερο σημείο υγροποίησης. Από την άλλη μεριά, οι εξαιρετικά υψηλές και σταθερές πιέσεις που επικρατούν στο εσωτερικό των κρυογονικών δεξαμενών,

επιτυγχάνονται με τη βοήθεια διαφόρων διατάξεων απαγωγής κενού, καθώς επίσης και μέσω της σωστής στεγανοποίησης των κρυογονικών δεξαμενών. Κατά την αποθήκευση του αέριου υδρογόνου μέσα σε μία κρυογονική δεξαμενή, η πυκνότητα που αποκτά σαν υγρό είναι ίση με $70,8 \text{ kg/m}^3$ περίπου (λίγο μεγαλύτερη από αυτή που χαρακτηρίζει τη στερεή του κατάσταση στο σημείο της τήξης του $- 70,6 \text{ kg/m}^3$), η οποία παραμένει σχεδόν σταθερή καθ' όλη την περιοχή των πιέσεων και των θερμοκρασιών που χαρακτηρίζουν την υγρή του κατάσταση μέσα στην κρυογονική δεξαμενή. Η αποθήκευση του υδρογόνου μέσω υγροποίησης σε κρυογονικές δεξαμενές, αποτελεί μια εξώθερμη διαδικασία και η θερμότητα που εκλύεται μέσα σε αυτές εξαρτάται από το τελικό σημείο στο οποίο σταματάει η υγροποίηση του αέριου υδρογόνου και ο ρυθμός της έκλυσής της από το εκάστοτε σημείο της υγροποίησης στο οποίο βρίσκεται το υδρογόνο. Συγκεκριμένα, μέχρι τους 77 K , ο ρυθμός αυτός αυξάνεται με σταθερό και σχεδόν εκθετικό ρυθμό, ενώ μετά τους 77K και μέχρι το τελικό σημείο βρασμού του υδρογόνου ($20,268 \text{ K}$), ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας από τη μάζα του γίνεται σταθερός [10-11]. Συνέπεια της εξώθερμης φύσης της υγρής αποθήκευσης υδρογόνου σε κρυογονικές δεξαμενές είναι, ότι για την αποθήκευση ορισμένης αέριας ποσότητας αυτού, θα πρέπει να καταναλωθεί κάποιο σχετικά μεγάλο ποσό ενέργειας. Για να μειωθεί το μεγάλο αυτό ποσό ενέργειας, εφοδιάζονται οι κρυογονικές δεξαμενές με πολλαπλές καταλυτικές επιφάνειες στο εσωτερικό τους, οι οποίες είναι κατασκευασμένες από κατάλληλα υλικά που επιταχύνουν την υγρή αποθήκευση του υδρογόνου (π.χ. βολφράμιο, νικέλιο, οξείδιο του χρωμίου κ.τ.λ.). Επίσης αλληπάλληλα εξωτερικά στρώματα από θερμική μόνωση, εμποδίζουν την απαγωγή της θερμότητας από το αποθηκευμένο πλέον σ' αυτές υγρό υδρογόνο [4].

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα που εμφανίζει η υγρή αποθήκευση του υδρογόνου μέσα σε κρυογονικές δεξαμενές είναι, ότι τα ποσά της ενέργειας που απαιτούνται για την αποθήκευσή του σ' αυτές είναι αρκετά υψηλά, παρά τις παραπάνω προφυλάξεις που αναφέρθηκαν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι τα ποσά της θερμότητας που πρέπει να αφαιρεθούν από το αέριο υδρογόνο, προκειμένου αυτό να μετατραπεί σε υγρό, είναι πολύ μεγάλα. Για το λόγο αυτό, η υγρή αποθήκευσή του υδρογόνου σε κρυογονικές δεξαμενές χρησιμοποιείται σήμερα κυρίως σε εφαρμογές όπου το κόστος αποθήκευσής του δεν αποτελεί την πρώτη προτεραιότητα, ενώ οι ανάγκες που υπάρχουν σ' αυτό είναι μεγάλες και απαιτούν γρήγορο ρυθμό

κατανάλωσής του (π.χ. κατά την χρησιμοποίηση του υγρού υδρογόνου σαν προωθητικό αέριο σε διαστημικούς πυραύλους) [9].

2.2.3 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Μέταλλα και Υδρίδια Μετάλλων

Η αποθήκευση υδρογόνου σε ένα μέταλλο γίνεται με την εισχώρηση του ατομικού υδρογόνου στο πλέγμα του μετάλλου. Η διαδικασία αυτή προκειμένου να έχει πρακτική αξία πρέπει να είναι αντιστρεπτή. Καθώς το μοριακό υδρογόνο πλησιάζει την επιφάνεια του μετάλλου διασπάται στα δύο άτομα όπου το αποτελούν. Στη συνέχεια, τα άτομα αυτά εισχωρούν στο εσωτερικό του μετάλλου και καταλαμβάνουν ενδοπλεγματικές θέσεις (interstitial sites).

2.2.3.1 Σχηματισμός Υδριδίων Μετάλλων

Στην αρχή της απορρόφησης δημιουργείται ένα στερεό διάλυμα παρεμβολής (interstitial solid solution) με το υδρογόνο να καταλαμβάνει τυχαίες ενδοπλεγματικές θέσεις του μετάλλου (α-φάση). Η αντίδραση που περιγράφει την ισορροπία μεταξύ της α φάσης και του αέριου υδρογόνου είναι η ακόλουθη:

με c τη συγκέντρωση του υδρογόνου της α φάσης ως το λόγο ατόμων υδρογόνου προς άτομα μετάλλου. Για θερμοκρασίες μικρότερες από κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), μία νέα φάση (β φάση) σχηματίζεται βαθμιαία λόγω αστάθειας της α φάσης σε τέτοιες θερμοκρασίες, η οποία συνυπάρχει με την α φάση μέχρι η πρώτη να μετασχηματιστεί πλήρως. Η δεύτερη φάση είναι το λεγόμενο υδρίδιο (hydride). Η αντίδραση που περιγράφει το σχηματισμό της φάσης β του υδριδίου (συγκέντρωσης c_β) από την α φάση (συγκέντρωσης c_α) ως εξής:

Στο σχήμα 2.2 απεικονίζεται η ισόθερμη μεταβολή της πίεσης P_{eq} στο χώρο της μάζας ενός υδριδίου καθαρού μετάλλου, κατά την απορρόφηση του υδρογόνου στο εσωτερικό του. Η απεικόνιση αυτή, γίνεται σε συνάρτηση με τη μεταβολή του λόγου των συγκεντρώσεων $[H/M]$, καθώς διέρχεται από τις θερμοδυναμικές φάσεις α και β.

Η πίεση P_{eq} του διαγράμματος, ισούται θεωρητικά με την εξωτερική πίεση που πρέπει να ασκείται συνεχώς στο υδρογόνο, καθώς αυτό αποθηκεύεται στη μάζα του

αντίστοιχου μεταλλικού υδριδίου. Στην περιοχή όπου υφίσταται μόνο η θερμοδυναμική φάση-α (αριστερό μέρος), η μεταβολή της πίεσης P_{eq} στο εσωτερικό του αντίστοιχου μεταλλικού υδριδίου μεταβάλλεται εκθετικά σε συνάρτηση με τον λόγο H/M . Το ίδιο συμβαίνει και στην περιοχή όπου επικρατεί μόνο β-φάση (δεξί μέρος του διαγράμματος). Για την περιοχή της συνύπαρξης και των δύο θερμοδυναμικών φάσεων α και β (στο μέσον του διαγράμματος), η μεταβολή της πίεσης P_{eq} είναι μηδενική. Πρέπει να επισημανθεί ότι η πίεση P_{eq} γενικά, είναι μεγαλύτερη από την πίεση που απαιτείται για την ανάκτηση της ποσότητας του υδρογόνου που έχει αποθηκευτεί στο μεταλλικό υδρίδιο. Αυτό συμβαίνει, γιατί η πυκνότητα του αντίστοιχου μεταλλικού υδριδίου που σχηματίζεται είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτή του αντίστοιχου καθαρού μετάλλου του, μιας και στο εσωτερικό του έχει αποθηκευτεί ορισμένη ποσότητα υδρογόνου. Το φαινόμενο των μειωμένων πιέσεων κατά την απομάκρυνση του υδρογόνου από την μάζα ενός μεταλλικού υδριδίου, ονομάζεται φαινόμενο υστέρησης (hysteresis phenomenon).

Σχήμα 2.2: Διάγραμμα πίεσης-συγκέντρωσης του υδρογόνου κατά την αποθήκευσή του σε μεταλλικό υδρίδιο.

2.2.3.2 Μηχανισμός Ρόφησης Υδρογόνου στο Μέταλλο

Έχοντας ως σημείο αναφοράς το σχήμα 2.3 που εκφράζει τη σχέση δυναμικής ενέργειας του ατομικού και μοριακού υδρογόνου σε συνάρτηση με την απόσταση του από την επιφάνεια του μετάλλου, προσεγγίζεται η διαδικασία της ρόφησης του υδρογόνου σε μια επιφάνεια μετάλλου. Από το σχήμα 2.3, είναι εμφανές ότι η δυναμική ενέργεια του μοριακού υδρογόνου είναι μεγαλύτερη από τη αντίστοιχη του ατομικού υδρογόνου, και ίση με την ενέργεια διάσπασης του στα δύο άτομα που το

αποτελούν. Για μικρότερες αποστάσεις το δυναμικό που βλέπει το μοριακό υδρογόνο λόγω της επιφάνειας απειρίζεται ενώ οι καμπύλες ατομικού και μοριακού τέμνονται σε κάποιο μεταβατικό σημείο αμέσως μετά το οποίο παρατηρείται η χημορόφηση του ατομικού. Όσο μικραίνουν οι αποστάσεις, το μόριο χάνει συνεχώς κινητική ενέργεια ενώ ο διατομικός δεσμός γίνεται όλο και πιο ασθενής λόγω της παράλληλης κίνησης των ατόμων. Πάνω στην επιφάνεια τα άτομα υδρογόνου βρίσκουν κατάλληλα σημεία και εισχωρούν βαθύτερα στο μέταλλο. Συνέπεια του παραπάνω βήματος είναι η διάχυση (diffusion) του υδρογόνου στο εσωτερικό του μέταλλο [12].

Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας υδρογόνου συναρτήσει της απόστασης του από καθαρή επιφάνεια μετάλλου.

2.2.3.3 Σύμπλοκα Υδριδίων Μετάλλων

Εκτός από τα καθαρά μέταλλα, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί και σε διάφορα μεταλλικά κράματα τα οποία αποτελούνται μέχρι και από δύο καθαρά μεταλλικά στοιχεία. Τα μεταλλικά υδρίδια που προκύπτουν από αυτήν του την αποθήκευση ονομάζονται σύμπλοκα υδρίδια μετάλλων ή υδρίδια των μεταλλικών κραμάτων (complex metal hydrides). Τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες [13]: α) Στα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που συγκροτούνται από το υδρογόνο και από διάφορα μέταλλα μεταπτώσεως (ομάδες II και III του περιοδικού πίνακα. - Fe, Mg, Ni, Mn, Cu.). β) Στα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που συγκροτούνται από το υδρογόνο και από διάφορα μέταλλα μη μεταπτώσεως (ομάδες IA, IIA και IIB του περιοδικού πίνακα. - Li, Na, Al, Mg [14].).

Κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε κράματα μετάλλων μεταπτώσεως, τα σύμπλοκα μεταλλικά του υδρίδια που προκύπτουν περιγράφονται από τον εξής τύπο:

$$M_x (M' H_z) \quad (2.3)$$

Στον οποίο τα x , και y παριστάνουν τους ατομικούς αριθμούς με τους οποίους συμμετέχουν τα μέταλλα μεταπτώσεως του M και M' αντίστοιχα, ενώ το z παριστάνει τον ατομικό αριθμό με τον οποίο συμμετέχει το υδρογόνο σ' αυτό. Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων μεταλλικών υδριδίων που σχηματίζονται από μέταλλα μεταπτώσεως αποτελούν τα Mg_2FeH_6 (σύμπλοκο υδρίδιο σιδήρου-μαγνησίου) και $MgNiH_4$ (σύμπλοκο υδρίδιο νικελίου-μαγνησίου). Από την άλλη, κατά την αποθήκευση του υδρογόνου σε κράματα μετάλλων μη μεταπτώσεως, τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια που προκύπτουν περιγράφονται από τον παρακάτω τύπο:

$$M (M'H_4)_n \quad (2.4)$$

Σε αυτόν το n παριστάνει τον ατομικό αριθμό του μετάλλου μη μεταπτώσεως M που συμμετέχει. Το δεύτερο μέταλλο μη μεταπτώσεως του και το υδρογόνο συμμετέχουν με ατομικό αριθμό ίσο πάντα με 1. Χαρακτηριστικότερα παραδείγματα γι' αυτήν την κατηγορία μεταλλικών υδριδίων είναι τα $NaAlH_4$ (σύμπλοκο υδρίδιο αργιλίου-νατρίου) και $LiAlH_4$ (σύμπλοκο υδρίδιο αργιλίου-λιθίου). Γενικά, τόσο για τα σύμπλοκα μεταλλικά υδρίδια των μετάλλων μεταπτώσεως, όσο και γι' αυτά των μη μεταπτώσεως, υπάρχει ένα ιδιαιτέρως σημαντικό κοινό τους χαρακτηριστικό, μπορούν (τουλάχιστον θεωρητικά) να αποθηκεύσουν αρκετά μεγάλες ποσότητες υδρογόνου στη μάζα τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού αποτελεί το $NaAlH_4$ με 7,5% κατά βάρος [14-17]. Το $NaAlH_4$ μπορεί συν τοις άλλοις να συντεθεί άμεσα από νάτριο, αλουμίνιο και υδρογόνο κάτω από υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες κατά την ακόλουθη αντίδραση:

Η αποδέσμευση πάλι του υδρογόνου από τη μάζα του επιτυγχάνεται μέσω δύο διαδοχικών σταδίων, τα οποία περιγράφονται ως εξής:

Η αποδέσμευση αυτή επιταχύνεται σημαντικά με την παρουσία του μετάλλου τιτανίου (Ti) (το οποίο είναι ένα μέταλλο μεταπτώσεως) ή με την παρουσία διαφόρων άλλων μη μεταλλικών στοιχείων μεταπτώσεως. Όλα αυτά έχουν την ιδιότητα να την επιταχύνουν, χαμηλώνοντας ταυτόχρονα τις απαιτήσεις που υπάρχουν σε αυξημένες θερμοκρασίες, αλλά και πιέσεις, αποδέσμευσης.

2.2.3.4 Μετάβαση στην κλίμακα του νανόμετρου και η επίδραση της κατάλυσης

Είναι γεγονός, ότι πολλά μεταλλικά υδρίδια δεν μπορούν να εφαρμοστούν στη πράξη για την αποθήκευση (ή την αποδέσμευση) του υδρογόνου. Ο κυριότερος λόγος γι' αυτό αποτελεί το γεγονός, ότι τα περισσότερά τους που χαρακτηρίζονται από υψηλές ικανότητες αποθήκευσης σε υδρογόνο, χαρακτηρίζονται ταυτόχρονα και από σχετικά χαμηλούς κινητικούς μηχανισμούς αποδέσμευσης αυτού, υπό τις συνηθισμένες συνθήκες περιβάλλοντος που απαιτούνται στην τεχνολογία του. Εκτός από αυτό, πολλά είναι και αρκετά ευάλωτα από τον ατμοσφαιρικό αέρα γιατί αντιδρούν σχετικά εύκολα μαζί του, σχηματίζοντας αλληπάλληλα στρώματα από μεταλλικά οξειδία στο εξωτερικό τους, εμποδίζοντας γενικά το υδρογόνο να εισέλθει στη μάζα τους ή να εξέλθει από αυτή, με αποτέλεσμα να απαιτείται μια αρχική τους ενεργοποίηση πριν την αποθήκευση ή την αποδέσμευση αυτού. Παρά τις αντικειμενικές δυσκολίες που παρουσιάζουν τα περισσότερα μεταλλικά υδρίδια, κατά τη χρήση τους σαν αποθηκευτικά μέσα του υδρογόνου, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτρωθεί σημαντικά το ενδιαφέρον γι' αυτά, γεγονός το οποίο οφείλεται κυρίως στη διαπίστωση, ότι όταν νανοδομηθούν (τεχνική των κόνεων – ball milling technique) παρουσιάζουν κάποιες ιδιαίτερα ευνοϊκές ιδιότητες κατά την αποθήκευση (ή την αποδέσμευση) του υδρογόνου στη μάζα τους. Το νανοδομημένο μεταλλικό υδρίδιο MgH αφενός παρουσιάζει πολύ μικρότερους χρόνους υδρογόνωσης απ το μη νανοδομημένο και αφετέρου αποθηκεύει πολύ μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου σε σχέση μ' αυτό (υπό τις ίδιες πάντα συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας). Παρόμοια συμπεριφορά με το νανοδομημένο MgH παρουσιάζουν και πολλά μεταλλικά υδρίδια συμπλόκων μετάλλων, στα οποία οι κόκκοι τους έχουν νανοδομηθεί (π.χ. $FeTi$, $LaNi_5$ και Mg_2Ni) [18-22].

2.2.3.5 Σύγκριση υδριδίων μετάλλων

Η έρευνα πάνω στις αποθηκευτικές ικανότητες των υδριδίων στοχεύει κυρίως στη βελτίωση των κινητικών μηχανισμών κατά τη ρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου καθώς και στην αποφυγή φαινομένων αποσάθρωσης (degradation) του υλικού κατά συνεχούς κύκλους υδρογόνωσης - αφυδρογόνωσης. Πρακτικά ποσά αποθηκευμένου υδρογόνου ωστόσο αν και προβλέπονται (και μάλιστα ξεπερνιόνται κατά πολύ) από θεωρητικούς υπολογισμούς δεν έχουν επαληθευτεί ακόμα πειραματικά. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζεται κάποια αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοδομημένα

υδρίδια μετάλλων. Το σχήμα 2.5 που ακολουθεί μας δίνει μια γενική εικόνα για το προβλεπόμενα από τη θεωρία μέγιστα ποσά ρόφησης. Το κάθε υδρίδιο είναι τοποθετημένο στο διάγραμμα βάση δύο ποσοτήτων, την πυκνότητα υδρογόνου σε αυτό κατά μάζα (κατά τον οριζόντιο άξονα) και κατά όγκο (κατά τον κάθετο άξονα). Για συγκριτικούς λόγους στο διάγραμμα φαίνονται επίσης τα αντίστοιχα για κάποιες οργανικές ενώσεις, για μονόστρωμα υδρογόνου ροφημένο σε γραφίτη και του υγρού υδρογόνου. Τα πιο κατάλληλα υλικά για αποθηκευτική χρήση είναι αυτά όπου ανήκουν στο πάνω δεξιό μέρος του διαγράμματος.

Πίνακας 2.1: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου νανοδομημένων υδριδίων μετάλλων.

Υδρίδια Μετάλλων	Συνθήκες	wt. %	Βιβλ. Αναφ.
MgH ₂	T _{ads} =T _{des} =350 °C / P=1-10 bar	7 %	[18]
Mg ₂ Ni	T _{ads} =T _{des} =330 °C / P=1-5 bar	4.1 %	[23]
Mg ₂ NiH ₄	T _{ads} =T _{des} =300 °C / P=1 bar	3.6 %	[24]
Na ₃ AlH ₆	T _{des} =200 °C / P=1 bar	2.5 %	[25]
Na ₂ LiAlH ₆	T _{des} =211 °C / P=45 bar	2.5 %	[26]
Li ₂ NH	T _{ads} =T _{des} =230 °C / P=7 bar	3.1%	[27]
Li ₂ MgN ₂ H ₂	T _{ads} =T _{des} =180 °C / P _{ads} =1 bar P _{des} =20 bar	5.5 %	[28]
Li ₂ NH ₃	T _{ads} =T _{des} =285 °C / P _{ads} =1 bar P _{des} =10 bar	6.5 %	[29]
LaNi ₅	T _{ads} =100 °C T _{des} =25 °C / P _{ads} =1 bar P _{des} =50 bar	1.5 %	[30]

Σχήμα 2.4: Διάγραμμα θεωρητικής πυκνότητας κατ' όγκον - θεωρητικής πυκνότητας κατά μάζα σε υδρογόνο για διάφορα υδρίδια [31].

2.2.4 Αποθήκευση υδρογόνου σε Νανοδομημένες Ενώσεις Άνθρακα

Η σύγχρονη έρευνα στο πεδίο της αποθήκευσης υδρογόνου, εστιάζεται στην εισαγωγή κάποιου υλικού στις δεξαμενές αποθήκευσης, στο οποίο το αέριο υδρογόνο μπορεί να προσροφηθεί και να δεσμευτεί, ώστε να μειωθούν οι υψηλές συνθήκες πίεσης στην αποθήκευσή του. Σε ένα τέτοιο υλικό όπου το υδρογόνο μπορεί να συνδεθεί με ασθενείς αλληλεπιδράσεις, ώστε με ελαφριά και σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας να απελευθερώνεται και να επέρχεται η καύση του στο κελί καυσίμου. Ακόμα πρέπει το υλικό αποθήκευσης να μην είναι βαρύ όπως στην περίπτωση των υδριδίων μετάλλου. Είναι φυσικό λοιπόν, η αναζήτηση τέτοιων υλικών να γίνει στα πορώδη υλικά, με μεγάλη ειδική επιφάνεια, που μπορούν να απορροφήσουν σημαντικές ποσότητες αερίων. Τα υλικά που προτάθηκαν στη βιβλιογραφία συγκεντρώνοντας τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι οι νανοδομημένες ενώσεις άνθρακα (νανοϊνες άνθρακα, φουλερένια και νανοσωλήνες άνθρακα).

Η ικανότητα των νανοδομημένων ενώσεων άνθρακα στο πεδίο της αποθήκευσης υδρογόνου εκφράζεται σε ποσοστό κατά βάρος (wt.%) και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$w = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_{CNTs}} \times 100 \quad (2.7)$$

Άλλες εκφράσεις της αποθηκευτικής ικανότητας υδρογόνου που έχουν προταθεί βιβλιογραφικά είναι: moles H₂ / g C και atom H / atom C.

2.3 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Νανοσωλήνες Άνθρακα

Η κατανόηση των μηχανισμών ρόφησης/εκρόφησης του υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα εστιάζεται στα ακόλουθα θέματα:

- Στη μέγιστη/βέλτιστη ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου
- Στο είδος των νανοσωλήνων άνθρακα
- Στις θέσεις αποθήκευσης υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα
- Στη φυσική ή χημική ρόφηση που λαμβάνει χώρα μεταξύ του υδρογόνου και του άνθρακα των νανοσωλήνων
- Στην επίδραση των αλλαγών δομικών χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων άνθρακα, όπως η ειδική επιφάνεια, η διάμετρος και το μέγεθος των πόρων.

Με γνώμονα τα αποτελέσματα θεωρητικών και πειραματικών υπολογισμών, είναι δύσκολο να εξαχθεί ένα κοινό συμπέρασμα για τη μέγιστη ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και να εξηγηθούν τα πειραματικά αποτελέσματα βάσει των θεωρητικών υπολογισμών. Οι λόγοι για αυτήν την επιστημονική σύγχυση πιθανολογούνται να είναι τρεις. Ο πρώτος αφορά στις διαφορετικές θερμοδυναμικές συνθήκες και στις διαφορετικές διαδικασίες προεργασίας των νανοσωλήνων άνθρακα στις οποίες εξετάζεται η αποθήκευση υδρογόνου. Ο δεύτερος λόγος αφορά στο διαφορετικό είδος και επομένως και στα διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν. Και ο τρίτος αφορά στη χρησιμοποίηση διαφορετικών επιπέδων θεωρίας για τη προσέγγιση της αποθήκευσης υδρογόνου από θεωρητική σκοπιά και στις διαφορετικές πειραματικές τεχνικές από πειραματική σκοπιά.

2.3.1 Φυσική και Χημική Ρόφηση – Θεωρητικό Υπόβαθρο

Οι μηχανισμοί που περιγράφουν καλύτερα τη ρόφηση υδρογόνου στα νανοϋλικά άνθρακα εξηγούνται μέσω της φυσικής και χημικής ρόφησης. Στον πίνακα 2.2 συνοψίζονται οι βασικές διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής ρόφησης.

Πίνακας 2.2: Βασικές διαφορές μεταξύ της Φυσικής και Χημικής Ρόφησης

Παράμετρος	Φυσική Ρόφηση	Χημική Ρόφηση
Είδος στερεού	Όλα τα στερεά	Ορισμένα στερεά
Είδος Αερίου	Όλα τα αέρια κάτω από T_c	Ορισμένα αέρια
Θερμοκρασιακή περιοχή	Χαμηλές Θερμοκρασίες	Υψηλές Θερμοκρασίες
Ενθαλπία Ρόφησης	$< 5 \text{ Kcal/mol}$	$10\text{-}100 \text{ Kcal/mol}$
Ρυθμός	Μεγάλος	Ποικίλει ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης
Κάλυψη επιφάνειας	Πολλαπλές Στιβάδες	Μονοστιβάδα
Αντιστρεπτότητα	Πάντα αντιστρεπτή	Συχνά αντιστρεπτή

Συνεπώς η χημική και φυσική ρόφηση ενός διατομικού μορίου, όπως το υδρογόνο, μπορούν να εξεταστούν μέσω θερμοδυναμικών παραγόντων, οι οποίοι επηρεάζουν τη κινητική της ρόφησης.

Από το διάγραμμα δυναμικού Lennard-Jones (σχήμα 2.5) είναι εμφανές ότι για την απελευθέρωση του δεσμευμένου στα τοιχώματα των νανοσωλήνων άνθρακα ατομικού υδρογόνου απαιτείται να σπαταληθεί πολύ περισσότερη ενέργεια από ότι στην περίπτωση της φυσικής ρόφησης.

Σχήμα 2.5: Διάγραμμα δυναμικού Lennard-Jones, χαρακτηριστικά ενεργειακής αλληλεπίδρασης υδρογόνου με στερεό στην περίπτωση της φυσικής και χημικής ρόφησης.

2.3.2 Θέσεις Αποθήκευσης Υδρογόνου σε Νανοσωλήνες Άνθρακα

Οι κυριότερες θέσεις αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά είναι:

1. Στο εσωτερικό των νανοσωλήνων άνθρακα. Το υδρογόνο σε αυτή τη περίπτωση μπορεί να σχηματίζει μονόστρωμα κυλινδρικής μορφής ή αλληπάλλληλα ομοκεντρικά κυλινδρικά στρώματα.
2. Στην επιφάνεια των μονοφλοιϊκών ή στην εξωτερική επιφάνεια των πολυφλοιϊκών.
3. Μεταξύ των εσωτερικών επιφανειών των πολυφλοιϊκών. Τότε, η ποσότητα του ροφημένου υδρογόνου δεν επηρεάζεται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα.
4. Μεταξύ των νανοσωλήνων όταν αυτοί βρίσκονται υπό τη μορφή συστοιχίας. Αυτό είναι αρκετά σημαντικό διότι η συγκεκριμένη ιδιότητα κυρίως δίνει στους

νανοσωλήνες καλύτερες αποθηκευτικές ιδιότητες από ότι τα απλά στρώματα γραφίτη. Για το διαχωρισμό των νανοσωλήνων της συστοιχίας απαιτούνται υψηλές πιέσεις. Τότε, το υδρογόνο εισχωρεί μέσα σε αυτή και προσροφάται από όλες τις εκτεθειμένες επιφάνειες άνθρακα.

2.3.3 Θεωρητικές Προσεγγίσεις Αποθήκευσης Υδρογόνου σε Νανοσωλήνες Άνθρακα

Οι θεωρητικές προσεγγίσεις που έχουν προταθεί βιβλιογραφικά στην αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι ακόλουθες:

- Οι απλές γραφικές και γεωμετρικές προσεγγίσεις, βασισμένες κυρίως στις θερμοδυναμικές συνθήκες.
- Το μοντέλο προσομοίωσης Monte Carlo (Grand Canonical Monte Carlo – *GCMC*) και η εμπειρική μέθοδο Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics – *MD*), που βασίζονται στη φυσική ρόφηση
- Η Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας Ηλεκτρονίων (Density Functional Theory – *DFT*) που βασίζεται στη χημική ρόφηση.

Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα θεωρητικών ερευνητικών εργασιών πάνω στην αποθήκευση υδρογόνου.

Πίνακας 2.3: Επιλεγμένες δημοσιεύσεις από θεωρητικούς υπολογισμούς πάνω στην αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα.

CNT	Γεωμετρία	Μέθοδος	Θερμοδυναμικές Συνθήκες	H ₂ wt. %	Βιβλ. Αναφ.
SWCNT	d=0.7 nm	MD & GCMC	10 MPa, 293 K	3.4	[32]
SWCNT	-	DFT	4 MPa, 300 K	9.5	[33]
SWCNT	(5,5) armchair	DFT	1 bar , 298 K	0.24	[34]
SWCNT	(10,10) armchair d=0.6 nm	GCMC	100 atm, 298 K	3.23	[35]
SWCNT	(10,10) armchair	MD & DFT	1 bar , 298 K	0.119	[36]
SWCNT	(3,3) armchair	MD	1 bar , 298 K	4.9	[37]
SWCNT	(5,5) armchair	DFT & MD	1 bar , 50 K	0.6	[38]

2.3.3.1 Απλή Γεωμετρική Προσέγγιση της Αποθήκευσης Υδρογόνου σε Νανοσωλήνες Άνθρακα.

Τα μόρια του υδρογόνου δημιουργούν μια κλειστή πυκνή διαμόρφωση στην επιφάνεια ενός στερεού, σε υψηλές πιέσεις. Οι Dresselhaus et al. [39] δημιούργησαν ένα απλό γεωμετρικό μοντέλο, για πυκνής κατάληψης αποθηκευτική ικανότητα των μορίων του υδρογόνου, χρησιμοποιώντας μόνο γεωμετρικά στοιχεία και υποθέτοντας τη ρόφηση του πάνω σε ένα επίπεδο φύλλο γραφίτη. Η αποθηκευτική ικανότητα του υδρογόνου υπολογίστηκε 2.8 wt.% για $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ κλειστή πυκνή διαμόρφωση αποθήκευσης (συμμετρική του γραφιτικού φύλλου – Σχήμα 2.6A) και 4.1 wt.% για κλειστή πυκνή τριγωνική διαμόρφωση αποθήκευσης (ασύμμετρη με το φύλλο γραφίτη – Σχήμα 2.6B). Τα ποσοστά αυτά αναφέρονται σε μονόστρωμα μοριακού υδρογόνου σε ένα στρώμα γραφίτη.

Σχήμα 2.6: A) Συμμετρική πυκνή διαμόρφωση αποθήκευσης υδρογόνου, B) Ασύμμετρη πυκνή διαμόρφωση αποθήκευσης υδρογόνου [40].

Οι Züttel et al [41] προκειμένου να υπολογίσουν την ποσότητα του υδρογόνου η οποία προσροφάται πάνω στο νανοσωλήνα μονοστρωματικά, πραγματοποίησαν τους παρακάτω υπολογισμούς. Αρχικά γίνεται η παραδοχή ότι το υδρογόνο στην επιφάνεια του νανοσωλήνα συμπεριφέρεται σαν υγρό. Δεδομένης της πυκνότητας του προσροφημένου υγρού $\rho = 0.0708 \text{ gr/cm}^3$ και της μοριακής μάζας του $M_{ad} = 2.0159 \text{ gr/mol}$, ο όγκος που καταλαμβάνει κάθε μόριο υδρογόνου ισούται με:

$$V_{ad} = \frac{M_{ad}}{\rho N_A} = 4.728 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \quad (2.10)$$

όπου N_A ο αριθμός Avogadro ($N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Θεωρώντας πως η μοριακή δομή του μονοστρώματος υδρογόνου περιγράφεται από πλέγμα f.c.c. πυκνής κατάληψης, ο όγκος που καταλαμβάνεται από τα μόρια αν αυτά ήταν σφαιρικά υπολογίζεται:

$$V_m = 0.7405 \times V_{ad} = 3.501 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \quad (2.11)$$

Ο παράγοντας 0.7405 ισούται με το ποσοστό κατάληψης μιας f.c.c. κυψελίδας (74,05%).

Από τον όγκο υπολογίζεται η διάμετρος του μορίου και συνεπώς η προβολική επιφάνεια του κάθε μορίου:

$$d_m = \left(\frac{6V_m}{\pi} \right)^{1/3} = 4.05949 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \& \quad S_m = (d_m)^2 = 1.64795 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad (2.12)$$

Η αναλογία επομένως μεταξύ υδρογόνου και άνθρακα για νανοσωλήνα ειδικής επιφάνειας $S_{sp} = 1315 \text{ m}^2/\text{gr}$ (η οποία είναι και η μέγιστη που έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά) είναι :

$$\frac{m_{H_2}}{m_C} = \frac{S_{sp} \times M_{ad}}{S_m \times N_A} = 0.0307 \quad (2.13)$$

Επομένως το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου στο νανοσωλήνα άνθρακα μονοστρωματικά είναι ίσο με:

$$\text{wt}\% = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_C} = \frac{1}{1 + \frac{m_C}{m_{H_2}}} = 2.98\% \Rightarrow H/C = 0.1788 \quad (2.14)$$

Οι Dresselhaus et al. [39,42] εξέτασαν επίσης την αποθήκευση υδρογόνου στα ενδιάμεσα κανάλια που δημιουργούνται σε μια συστοιχία μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα, υιοθετώντας δύο γεωμετρικά μοντέλα. Το πρώτο υποθέτει ότι το υδρογόνο συμπεριφέρεται ως υγρό το οποίο γεμίζει τα ενδιάμεσα κανάλια μεταξύ των νανοσωλήνων. Το δεύτερο γεωμετρικό μοντέλο υποθέτει μια

Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση πυκνής διαμόρφωσης μορίων υδρογόνου σε συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα [40].

κλειστή πυκνή διαμόρφωση μορίων υδρογόνου, κινητικής διαμέτρου $d=0.29$ nm (το διάκενο ανάμεσα στους νανοσωλήνες – Σχήμα 2.7). Αυτό το μοντέλο, για νανοσωλήνες τύπου armchair (10,10), οδηγεί σε 4 wt % συνολικό ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου, 3.3 wt % μέσα στους νανοσωλήνες και 0.7 wt % στα ενδιάμεσα κανάλια ανάμεσα τους.

Εντούτοις, η πιθανή αποθήκευση υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να είναι περισσότερο από όσο προβλέπεται από αυτό το απλό γεωμετρικό πρότυπο. Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή συμπιεστότητα του υδρογόνου και των ελκυστικών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, σε υψηλές πιέσεις, το υδρογόνο μπορεί να δημιουργήσει πυκνότερες διαμορφώσεις, όπως παρουσιάζεται από τους υπολογισμούς των Stan et al [43]. Κατόπιν τούτου η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου θα μπορούσε να θεωρηθεί ως συνάρτηση της πίεσης, η οποία πειραματικά δεν επαληθεύεται πάντα. Κατά συνέπεια, περαιτέρω θεωρίες στη φυσική και χημική ρόφηση πρέπει να αναπτυχθούν.

2.3.3.2 Φυσική Ρόφηση και Προσομοίωση Monte Carlo

Το μέγεθος των πόρων των στερεών υλικών σε κλίμακα μικρόμετρου, πριν μερικές δεκαετίες, ήταν το κλειδί για τη βελτιστοποίηση της συμπεριφοράς ρόφησης ενός αερίου. Με την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας τα τελευταία χρόνια, τα υλικά με μέγεθος πόρων στην κλίμακα του νανόμετρου, είναι ικανά να ξεπεράσουν τα ποσοστά ρόφησης των προαναφερθέντων υλικών, με ιδιαίτερη έμφαση στη δυνατότητα ρόφησης υδρογόνου [44, 45-47]. Ως εκ τούτου, πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν δημοσιευτεί, για τη θεωρητική μελέτη της φυσικής ρόφησης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα, χρησιμοποιώντας ως εργαλείο είτε προσομοιώσεις με διάφορες αριθμητικές μεθόδους [48-52], είτε το μοντέλο προσομοίωσης Monte Carlo (GCMC) [44, 53-60]. Ο πιο σημαντικός παράγοντας στις παραπάνω προσεγγίσεις είναι η επιλογή της συνάρτησης δυναμικού που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει της αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων υδρογόνου και των μορίων υδρογόνου με τα άτομα άνθρακα του νανοσωλήνα. Το δυναμικό Lennard–Jones χρησιμοποιείται συχνότερα στις προσομοιώσεις Monte Carlo για να περιγράψει τις μοριακές αλληλεπιδράσεις [56, 61-76].

Η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο μορίων υδρογόνου περιγράφεται με το δυναμικό Lennard – Jones:

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.15)$$

όπου r η απόσταση μεταξύ των μορίων και ε , σ οι παράμετροι ενέργειας και διαμέτρου αντίστοιχα. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του μορίου υδρογόνου και του ατόμου άνθρακα στο εσωτερικό του νανοσωλήνα, όπως προτάθηκε από τους Tjajopoulos et al. [77] δίνεται από τη σχέση:

$$U_{in}(r, R) = \pi^2 \varepsilon_{sf} \rho_{surf} \sigma_{sf}^2 \times \left\{ \frac{63}{32} \left[\frac{r}{\sigma} \left(2 - \frac{r}{R} \right) \right]^{-10} F \left[-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(1 - \frac{r}{R} \right)^2 \right] - 3 \left[\frac{r}{\sigma} \left(2 - \frac{r}{R} \right) \right]^{-4} F \left[-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(1 - \frac{r}{R} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.16)$$

όπου $F[a; b; c; x]$ γεωμετρική σειρά, R η ακτίνα του νανοσωλήνα, r η απόσταση του μορίου υδρογόνου από το νανοσωλήνα, ρ_{surf} η πυκνότητα των ατόμων άνθρακα του νανοσωλήνα και ε_{sf} , σ_{sf} οι παράμετροι αλληλεπίδρασης στερεού ρευστού όπως ορίζονται από τους συνδυαστικούς νόμους των Lorentz – Berthelot. Η σχέση (2.16) προκύπτει με ολοκλήρωση σε κυλινδρικές συντεταγμένες της σχέσης (2.15). Η αλληλεπίδραση μεταξύ του μορίου υδρογόνου και του ατόμου άνθρακα εξωτερικά του νανοσωλήνα δίνεται από τη σχέση:

$$U_{out}(r, R) = \pi^2 \varepsilon_{sf} \rho_{surf} R \sigma_{sf}^2 r^{-1} \times \left\{ \frac{63}{32} \left[\left(\frac{r^2 - R^2}{\sigma r} \right) \right]^{-10} F \left[-\frac{9}{2}, -\frac{9}{2}; 1; \left(1 - \frac{r}{R} \right)^2 \right] - 3 \left[\left(\frac{r^2 - R^2}{\sigma r} \right) \right]^{-4} F \left[-\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}; 1; \left(1 - \frac{r}{R} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.17)$$

Το 1998, οι Rzepka et al. [44], εφαρμόζοντας το μοντέλο προσομοίωσης Monte Carlo για φυσική ρόφηση υδρογόνου σε SWCNTs, υπολόγισαν ποσοστό αποθήκευσης 0.8 wt. % σε συνθήκες 101 bar και 300 K, ενώ για θερμοκρασία 77 K το ποσοστό αυξήθηκε στο 2.5 wt. %.

Οι Darkrim και Levesque [61] υπολόγισαν το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου σε συστοιχία 16 SWCNTs, με διάμετρο νανοσωλήνα 2.2 nm και μεταξύ τους απόσταση 1.1 nm, χρησιμοποιώντας το μοντέλο προσομοίωσης Monte Carlo για φυσική ρόφηση υδρογόνου. Για να περιγράψουν τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις αερίου – αερίου και αερίου – στερεού χρησιμοποίησαν το δυναμικό Lennard–Jones, όπως αυτό

περιγράφεται από τους Marx et al. [72-73]. Το ποσοστό αποθήκευσης που υπολόγισαν στη συστοιχία των 16 SWCNTs ήταν 11.2 wt.% υπό πίεση 10 MPa, στους 77 K.

Οι Wang & Johnson [78] παρουσίασαν προφίλ δυναμικού ρόφησης υδρογόνου για συστοιχία SWCNTs (9,9) (διάμετρος νανοσωλήνα 12.2 Å), το οποίο εμφάνισε μεγαλύτερο πηγάδι δυναμικού συγκριτικά με το προφίλ δυναμικού ρόφησης ενός πορώδους γραφίτη. Κατά τους συγγραφείς η διαφορά αυτή έγκειται στην καμπυλότητα των νανοσωλήνων, έτσι τα πεδία από τα αντικρινά άτομα άνθρακα αλληλεπικαλύπτονται και η ελκτική δύναμη αυξάνεται. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα προφίλ δυναμικών ρόφησης για μεμονωμένους SWCNT (9,9) και SWCNT (18,18) εμφανίστηκαν όμοια με αυτά των συστοιχιών τους.

Σχήμα 2.8: Προφίλ δυναμικών ρόφησης υδρογόνου για πορώδη άνθρακα (ενιαία γραμμή), για και για συστοιχία SWCNTs (9,9) με διάμετρο νανοσωλήνα 24.4 Å (διακεκομμένη γραμμή) και για συστοιχία SWCNTs (18,18) με διάμετρο νανοσωλήνα 24.4 Å (διακεκομμένη γραμμή και τελείες) [78].

Οι συγγραφείς χρησιμοποίησαν το μοντέλο προσομοίωσης Monte Carlo για φυσική ρόφηση υδρογόνου. Για την αλληλεπίδραση H₂-H₂ χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο των Silvera – Goldman [79] ενώ για την αλληλεπίδραση H₂ – C το μοντέλο των Crowell – Brown [80]:

$$V(r_i, \phi_i) = \frac{E_H E_C P_H P_C \left(1 + \frac{P_{\perp}}{2P_{\parallel}}\right) \sigma_{CH}^6}{(E_H + E_C) r_i^{12}} - \frac{E_H E_C P_H \left[3(P_{\parallel} - P_{\perp}) \cos^2 \phi_i + (P_{\parallel} + 5P_{\perp})\right]}{4(E_H + E_C) r_i^6} \quad (2.18)$$

όπου r_i η απόσταση ενός ατόμου άνθρακα από το μόριο υδρογόνου (είτε εσωτερικά είτε εξωτερικά του νανοσωλήνα), ϕ_i η γωνία μεταξύ του άξονα του νανοσωλήνα και

του δεσμού $H_2 - C$, E_H και E_C οι ατομικές ενέργειες υδρογόνου και άνθρακα αντίστοιχα, P_H η πόλωση του υδρογόνου και $P_{||}$, $P_{\perp}$ οι πολώσεις των ατόμων όταν βρίσκονται παράλληλα ή κάθετα στον άξονα του νανοσωλήνα αντίστοιχα.

Οι Cheng et al. [81] ερεύνησαν την ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου στους 298 K και 10 MPa, συναρτήσει: της διαμέτρου των νανοσωλήνων άνθρακα, του αριθμού και της απόστασης των τοιχωμάτων στην περίπτωση των MWCNTs και της απόστασης των νανοσωλήνων σε συστοιχία SWCNTs, χρησιμοποιώντας το μοντέλο προσομοίωσης Monte Carlo. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τους, ο μηχανισμός της φυσικής ρόφησης υδρογόνου είναι αποτέλεσμα του δυναμικού αλληλεπίδρασης των δεσμών $H - H$ και $C - H$ και της απόστασης τόσο μεταξύ των τοιχωμάτων στην περίπτωση των MWCNTs όσο και μεταξύ των νανοσωλήνων στη περίπτωση της συστοιχίας SWCNTs.

Οι Han et al. [82] εφάρμοσαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής για να μοντελοποιήσουν τις αλληλεπιδράσεις του υδρογόνου με την εξωτερική επιφάνεια: I) ενός (10,10) SWCNT, II) ενός (5,5) SWCNT και ενός (10,10) SWCNT σχηματίζοντας έναν DWCNT και III) επτά (5,5) SWCNTs διαμορφώνοντας μια συστοιχία νανοσωλήνων. Η ρόφηση υδρογόνου των παραπάνω νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζονται στα σχήματα 2.9 και 2.10. Στους 80 K και 10 MPa παρατηρείται υγροποίηση του υδρογόνου στην εξωτερική επιφάνεια της συστοιχίας νανοσωλήνων (σχήμα 2.9 e – f), λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των πολωμένων νανοσωλήνων άνθρακα.

Σχήμα 2.9: Στιγμιότυπα εικόνας Μοριακής Δυναμικής Αλληλεπίδρασης H_2 με συστοιχία επτά (5,5) SWCNTs στους 80 K και 10 MPa.

Σχήμα 2.10: Στιγμιότυπα εικόνας Μοριακής Δυναμικής Αλληλεπίδρασης H₂ στους 80 K και 10 MPa, με ενός (10,10) SWCNT (a-c) και με ενός DWCNT (d-f).

2.3.3.3 Χημική Ρόφηση και Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας Ηλεκτρονίων (Density Functional Theory – DFT)

Η κλασική μέθοδος προσομοίωσης Monte-Carlo δεν μπορεί να περιγράψει τις χημικές διεργασίες αποθήκευσης υδρογόνου, που έχουν άμεση σχέση με τη δημιουργία ή το σπάσιμο των χημικών δεσμών C – H. Η βασική ιδέα της Θεωρίας του Συναρτησιακού της Πυκνότητας Ηλεκτρονίων στηρίζεται στην αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων, μέσω γενικευμένων συναρτησιακών της πυκνότητάς τους. Προσδιορίζοντας τη κυματοσυνάρτηση Ψ για συγκεκριμένη κατάσταση του συστήματος που ελέγχεται, μπορεί να υπολογιστεί η τιμή οποιασδήποτε φυσικής ποσότητας με χρήση του αντίστοιχου κβαντομηχανικού τελεστή.

Οι Zhang et.al. [83] μέτρησαν την αποθηκευτική ικανότητα ατομικού υδρογόνου στο εσωτερικό συστοιχίας SWCNTs (διάμετρος νανοσωλήνα 2.719 nm), σε τετραγωνική (σχήμα 6a) και σε τριγωνική διάταξη (σχήμα 2.11b), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο προσομοίωσης DFT. Η μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα ατομικού υδρογόνου παρουσιάστηκε στην τετραγωνική διάταξη SWCNTs, λόγω του μεγαλύτερου διαθέσιμου όγκου προς ρόφηση. Στους 77 K και 6 MPa, το ποσοστό αποθήκευσης υπολογίστηκε 13.2 wt.%. Περαιτέρω έρευνα από την ίδια ομάδα [84] έδειξε ότι η αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο αυξάνεται με αύξηση του διάκενου μεταξύ των νανοσωλήνων λόγω δυνάμεων Van der Waals.

Σχήμα 2.11: Τετραγωνική (a) και τριγωνική (b) διάταξη συστοιχίας SWCNTs.

Οι Lee et al. [85-86] πραγματοποίησαν υπολογισμούς βασισμένους στη θεωρία DFT, με σκοπό τη μελέτη της χημορρόφησης H_2 σε SWCNTs και τον προσδιορισμό της μέγιστης αποθηκευτικής ικανότητας τους. Ο μηχανισμός χημορρόφησης που προτείνουν οι συγγραφείς περιγράφεται στις επόμενες παραγράφους. Αρχικά θα αναφερθεί η γεωμετρία ρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για το μηχανισμό χημορρόφησης.

Ο νανοσωλήνας άνθρακα του σχήματος 2.12a (τύπου armchair (5,5)), έχει διάμετρο 6.88 Å και το μήκος του δεσμού C-C είναι 1.44 Å. Τα άτομα του υδρογόνου ροφούνται (εξώθερμη αντίδραση) στην κορυφή των ατόμων C του νανοσωλήνα (top) δημιουργώντας ένα τόξο (arch type) όπως φαίνεται στο σχήμα 2.12b. Το ποσοστό αποθήκευσης υπολογίζεται 7.7 wt.%. Η ρόφηση των ατόμων του υδρογόνου ενισχύει τον sp^3 υβριδισμό στο νανοσωλήνα αυξάνοντας τη διάμετρο του στα 7.88 Å και το μέσο μήκος του δεσμού C-C στα 1.54 Å, όμως οι δεσμοί παραμένουν ισχυρά ομοιοπολικοί. Το μήκος του δεσμού C-H είναι 1.12 Å και η ενέργεια δεσμού του υπολογίζεται στα -2.65 eV για κάθε δεσμό C-H.

Μία άλλη σταθερή γεωμετρία ρόφησης παρουσιάζεται στο σχήμα 2.12c (τύπου zigzag), όπου τα άτομα υδρογόνου δημιουργούν εναλλάξ δεσμούς εσωτερικά και εξωτερικά του νανοσωλήνα. Αυτή η γεωμετρία ρόφησης είναι πιο σταθερή ενεργειακά από τη γεωμετρία τύπου arch κατά 0.56 eV για κάθε δεσμό C-H, επειδή ελαχιστοποιεί τις κλίσεις των δεσμών C-C με αποτέλεσμα τη μικρότερη διαστολή της διαμέτρου του νανοσωλήνα (7.13 Å). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι γωνίες των δεσμών C-C και C-H να είναι αντίστοιχα 103° και 108° δημιουργώντας πιο ισχυρούς sp^3 υβριδισμούς συγκριτικά με τη γεωμετρία τύπου arch.

Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση (a) SWCNT (5,5), (b) ρόφηση υδρογόνου τύπου arch, (c) ρόφηση υδρογόνου τύπου zigzag, (d) ρόφηση υδρογόνου στο εσωτερικό του νανοσωλήνα και σχηματισμός μοριακού υδρογόνου

Στο σχήμα 2.12d παρουσιάζεται μια ακόμα σταθερή γεωμετρία ρόφησης, όπου τα μόρια του υδρογόνου αποθηκεύονται στο εσωτερικό του νανοσωλήνα άνθρακα. Η ενέργεια του ομοιοπολικού δεσμού του μορίου του υδρογόνου υπολογίζεται στα -4.57 eV, ασθενέστερη κατά 1.96 eV λόγω των απωθητικών δυνάμεων που δρουν ανάμεσα στα μόρια υδρογόνου μεταξύ τους καθώς και ανάμεσα στα μόρια υδρογόνου με τα τοιχώματα του νανοσωλήνα [87].

Αν και η γεωμετρία ρόφησης τύπου zigzag (σχήμα 2.12c) ή η ρόφηση υδρογόνου στο εσωτερικό του νανοσωλήνα (σχήμα 2.12d) είναι ενεργειακά πιο σταθερή από τη γεωμετρία τύπου arch (σχήμα 2.12b), δεν είναι εύκολα κατανοητό πως τα άτομα του υδρογόνου εισήλθαν στο εσωτερικό του νανοσωλήνα. Μία πιθανή απάντηση στο παραπάνω ερώτημα είναι τα άτομα του υδρογόνου να εισέρχονται από τα ανοικτά άκρα του νανοσωλήνα [88,89], ωστόσο λόγω του μεγάλου μήκους του (μήκος / διάμετρος = $10^4 \sim 10^6$), αυτή η εκδοχή δεν μπορεί να είναι η αποκλειστική αιτία της εισροής των ατόμων υδρογόνου στο εσωτερικό του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πιθανότητα ύπαρξης άλλων μηχανισμών αποθήκευσης υδρογόνου μέσω χημisorption.

Οι μηχανισμοί εισαγωγής του ατομικού υδρογόνου σε νανοσωλήνα άνθρακα απεικονίζονται στο σχήμα 2.13. Το ενεργειακό φορτίο που απαιτείται για να

διαπεράσει ένα άτομο υδρογόνου το τοίχωμα ενός νανοσωλήνα άνθρακα πρέπει να είναι χαμηλό, έτσι ώστε να μη προκληθεί αποσύνθεση του τοιχώματος.

Ο πρώτος μηχανισμός θέλει το ατομικό υδρογόνο να καλύπτει την επιφάνεια νανοσωλήνα δημιουργώντας χημικούς δεσμούς με τους άνθρακες του σε γεωμετρία ρόφησης τύπου arch (σχήμα 2.13-I). Το ατομικό υδρογόνο σπρώχνει το άτομο του άνθρακα προς το εσωτερικό του σωλήνα. Τότε αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρονικά νέφη των δύο πιο κοντινών του ανθράκων. Τέλος πραγματοποιείται μία περιστροφή του συστήματος των ανθράκων και του υδρογόνου, το υδρογόνο μεταφέρεται στο εσωτερικό του σωλήνα και ο δεσμός μεταξύ των ανθράκων αποκαθίσταται. Αυτός ο μηχανισμός ονομάζεται flip – in. Ωστόσο η περιστροφή του ατόμου του υδρογόνου επιφέρει αλλαγή στους sp^3 δεσμούς, σπάζοντας το δεσμό C-C και δημιουργώντας στα γειτονικά άτομα άνθρακα ένα νέο δεσμό CH_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ενεργειακού φορτίου πάνω από 3 eV και επιπλέον έχει επίδραση και στη μορφή του τοιχώματος. Ένα ενεργειακό χάσμα της τάξης των 1.51 eV εμφανίζεται στο βήμα I-2 (σχήμα 2.13). Οι sp^3 δεσμοί διατηρούνται τοπικά στο βήμα I-2, ως αποτέλεσμα του μικρού ενεργειακού φορτίου. Τα μεγαλύτερα ενεργειακά κόστη παρουσιάζονται στο τέντωμα του δεσμού των ατόμων άνθρακα (1.53, 1.63 Å) καθώς συνδέονται με το άτομο υδρογόνου. Ο δεσμός C-C είναι σπασμένος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας flip – in. Μετά την περιστροφή του ατόμου υδρογόνου ο δεσμός αποκαθίσταται παρέχοντας σταθερότητα στο νανοσωλήνα, όπως παρουσιάζεται στο βήμα I-4 (σχήμα 2.13). Το σύστημα έρχεται σε ισορροπία όταν το άτομο του υδρογόνου ελαχιστοποιήσει τις δυνάμεις πίεσης που ασκούνται από τα άτομα C όπως φαίνεται στο βήμα I-5 (σχήμα 2.13). Ο δεσμός C-C γίνεται ασθενέστερος (1.54 Å από 1.44 Å) λόγω της υδρογόνωσης η οποία παίζει σημαντικό ρόλο στην μείωση του ενεργειακού φορτίου. Από το τελευταίο είναι εμφανές ότι ο μηχανισμός flip – in λαμβάνει χώρα όταν όλα τα άτομα άνθρακα του νανοσωλήνα έχουν κορεστεί από άτομα υδρογόνου. Αυτή η διαδικασία (flip - in) επαναλαμβάνεται και για τα άλλα άτομα υδρογόνου, πιο εύκολα, με ενεργειακό φορτίο 0.74 eV βήμα II-2 (σχήμα 2.13), γεγονός που είναι αναμενόμενο λόγω του ότι το άτομο του υδρογόνου που βρίσκεται στη κορυφή του C στο εσωτερικό του νανοσωλήνα μειώνει τις δυνάμεις πίεσης που απαιτούνται για το νέο άτομο του υδρογόνου, να σπρώξει το γειτονικό άτομο του άνθρακα. Τελικά το άτομο του υδρογόνου βρίσκεται στο εσωτερικό του νανοσωλήνα μειώνοντας τη διάμετρο του όπως παρουσιάζεται στο βήμα II-4 (σχήμα 2.13) . Όσο

επαναλαμβάνεται η διαδικασία αυτή παρατηρείται η δημιουργία μορίων υδρογόνου στο εσωτερικό του νανοσωλήνα, βήμα III-5 (σχήμα 2.13). Η μέγιστη αποθήκευση υδρογόνου επιτυγχάνεται όταν στο εσωτερικό του νανοσωλήνα έχει δημιουργηθεί ένα τόξο (γεωμετρία arch) από μόρια υδρογόνου. Η ίδια διαδικασία (flip – in) μπορεί να λάβει χώρα και στην περίπτωση που γεωμετρία ρόφησης είναι τύπου zigzag, βήμα III-5 (σχήμα 2.13).

Σχήμα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών χημορρόφησης σε SWCNT (5,5). (I) Μηχανισμός flip – in για γεωμετρία ρόφησης τύπου arch, (II) Επαναλαμβανόμενος μηχανισμός flip – in που οδηγεί στη δημιουργία μοριακού υδρογόνου στο εσωτερικό του νανοσωλήνα, (III) Μηχανισμός flip – in για γεωμετρία ρόφησης τύπου zigzag, (IV) Μηχανισμός kick-in για γεωμετρία ρόφησης τύπου zigzag.

Ο δεύτερος μηχανισμός που προτείνεται από τους συγγραφείς παρουσιάζεται στο σχήμα 2.13 (IV) και ονομάζεται kick-in. Ένα άτομο υδρογόνου πλησιάζει την κορυφή ενός άνθρακα του νανοσωλήνα με γεωμετρία ρόφησης τύπου zigzag, ο οποίος είναι ενωμένος με κάποιο άλλο άτομο άνθρακα, στο εσωτερικό του νανοσωλήνα, βήμα IV-1 (σχήμα 2.13). Οι δύο ασθενείς δεσμοί C-H που δημιουργούνται με μήκος 1.49 και 1.17 Å δίνουν ένα ενεργειακό φορτίο 1.97 eV (βήμα IV-2 -σχήμα 2.13). Το άτομο αυτό προκειμένου να αλληλεπιδράσει ο

άνθρακα με το εξωτερικό άτομο αποσπάται στο εσωτερικό του σωλήνα. Μετά από τη διαδικασία kick – in, επέρχεται ισορροπία και τα τοιχώματα του νανοσωλήνα παίρνουν τη γεωμετρία τύπου arch, βήμα IV-4 (σχήμα 2.13). Αν η διαδικασία αυτή συνδυαστεί με αυτή όπου περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο (μεταφοράς του υδρογόνου στο εσωτερικό) εναλλάξ, θα έχουμε για άλλη μία φορά τη συσσώρευση μοριακού υδρογόνου στο εσωτερικό του σωλήνα, βήμα IV-5 (σχήμα 2.13).

Η ενέργεια εκρόφησης του υδρογόνου από το εσωτερικό του νανοσωλήνα πρέπει να είναι μικρότερη από 2 eV. Ο μηχανισμός εκρόφησης του υδρογόνου πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να μη καταστρέφεται το τοίχωμα του νανοσωλήνα. Μέσω του μηχανισμού εκρόφησης αποδεικνύεται ότι η αποθήκευση υδρογόνου είναι αντιστρεπτή. Οι συγγραφείς προτείνουν 2 στάδια για το μηχανισμό εκρόφησης του υδρογόνου. (Α) Διαχωρισμός του μορίου του υδρογόνου στα άτομα του στο εσωτερικό του νανοσωλήνα, (Β) Απομάκρυνση των ατόμων του υδρογόνου από το εσωτερικό του νανοσωλήνα μέσω του τοιχώματος του. (Α) Κάποια άτομα, τα οποία έχουν ροφηθεί στην εξωτερική επιφάνεια του νανοσωλήνα μπορούν εύκολα να εκροφηθούν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια ανακατανομή των ατόμων άνθρακα. Ο εσωτερικός διπλός δεσμός C-C έχει μήκος 1.38 Å. Αρχικά το μόριο του υδρογόνου ροφάται εσωτερικά στο νανοσωλήνα. Καθώς το μόριο του υδρογόνου πλησιάζει το διπλό δεσμό των ατόμων άνθρακα, ο δεσμός H-H αυξάνεται και το μόριο του υδρογόνου διασπάται στα άτομα του. Το ενεργειακό φορτίο φτάνει την τιμή των 1.61 eV. Ο δεσμός του H₂ σπάει, δημιουργούνται 2 δεσμοί C-H και ο διπλός δεσμός C-C γίνεται μονός. (Β) Στο δεύτερο στάδιο η απομάκρυνση ακολουθεί το μηχανισμό flip – out, που είναι μία αντίστροφη διεργασία του μηχανισμού flip – in. Καθώς τα άτομα του υδρογόνου εκροφούνται από την εξωτερική επιφάνεια του νανοσωλήνα, μόρια υδρογόνου ροφούνται σε αυτές τις θέσεις. Όταν το άτομο του υδρογόνου εξέλθει από το νανοσωλήνα, βρίσκεται στη κορυφή ενός ατόμου άνθρακα και ολοκληρώνεται η διαδικασία flip – out.

Οι Mourtzakis et al [38] μελέτησαν ταυτόχρονα τη φυσική και χημική ρόφηση υδρογόνου σε SWCNT (5,5), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο προσομοίωσης DFT για τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων και τη μέθοδο Μοριακής Δυναμικής για τις αλληλεπιδράσεις των μορίων. Σύμφωνα με τους συγγραφείς ένα μόριο υδρογόνου μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα τοιχώματα του νανοσωλήνα από την εξωτερική

πλευρά (out) που είναι και η πιο εύκολα προσβάσιμη και από την εσωτερική (in). Προτείνουν 3 διαφορετικές θέσεις δέσμευσης : πάνω από ένα άτομο άνθρακα (top) , στη μέση ενός δεσμού C-C (bridge) και στο κέντρο ενός εξαγώνου ανθράκων (hollow). Επιπλέον υπάρχουν διάφορες διαμορφώσεις του υδρογόνου όσον αφορά στην αλληλεπίδραση του με τα τοιχώματα του νανοσωλήνα : η κάθετη (perpendicular-P), η διαμήκη (longitudinal -L) και η εγκάρσια (transversal -T). Εξετάστηκαν οι έξι πιο σημαντικοί τρόποι προσέγγισης του υδρογόνου (σχήμα 2,14) : 3 για τη θέση δέσμευσης bridge (κάθετη, διαμήκη και εγκάρσια), 2 για τη θέση δέσμευσης hollow (κάθετη και διαμήκη) και για την θέση δέσμευσης top (κάθετη).

Σχήμα 2.14: Σχηματική αναπαράσταση αλληλεπίδρασης μοριακού υδρογόνου με τα τοιχώματα ενός SWCNT.

Για την κάθε θέση αλληλεπίδρασης και διαμόρφωσης του υδρογόνου υπάρχει η in και η out περίπτωση, επομένως 12 διαφορετικοί τρόποι προσέγγισης. Για το κάθε ένα εξετάστηκε η αλληλεπίδραση H_2 – SWCNT βάσει της ενεργειακής δυναμικής επιφάνειας (σχήμα 2.15). Από το σχήμα 2.15 εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Όλες οι ενεργειακές δυναμικές επιφάνειες είναι ελκτικές.
- Η απόσταση στην οποία το υδρογόνο αλληλεπιδρά ισχυρότερα με τα τοιχώματα του σωλήνα ποικίλει μεταξύ 3 – 4 Å.
- Η πιο προτιμητέα θέση δέσμευσης (-0.937 kcal/mol) είναι αυτή στην οποία το υδρογόνο αλληλεπιδρά με το νανοσωλήνα από την εσωτερική του πλευρά με ένα εξαγωνικό δακτύλιο άνθρακα και έχει κάθετη διαμόρφωση (in – hollow – P).

Ομαδοποιώντας τις 12 καμπύλες οι συγγραφείς κατέληξαν σε 3 ομάδες καμπυλών: Η πρώτη (group A) περιγράφει τα μονοπάτια στα οποία το υδρογόνο αλληλεπιδρά με το νανοσωλήνα από την εσωτερική του πλευρά. Η δεύτερη (group B) περιγράφει τα μονοπάτια αλληλεπίδρασης του υδρογόνου με το νανοσωλήνα από την εξωτερική του πλευρά, έχοντας κάθετη προς αυτόν διαμόρφωση. Τέλος η τρίτη ομάδα (group C) περιγράφει τα μονοπάτια στα οποία το υδρογόνο αλληλεπιδρά με την εξωτερική του πλευρά, με διαμήκη και εγκάρσια διαμόρφωση. Λόγω αναστραμμένης καμπυλότητας το μοριακό υδρογόνο αλληλεπιδρά με περισσότερα άτομα στο εσωτερικό του νανοσωλήνα, σε σχέση με τις αντίστοιχες εξωτερικές, με αποτέλεσμα να δεσμεύεται πιο ισχυρά.

Σχήμα 2.15: Καμπύλες δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας αλληλεπίδρασης μοριακού υδρογόνου με έναν (5,5) SWCNT, σε διάφορες θέσεις και με διάφορες διαμορφώσεις.

2.4 Πειραματικές Τεχνικές Αποθήκευσης Υδρογόνου σε Νανοσωλήνες Άνθρακα

Οι κυριότερες τεχνικές μέτρησης που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση υδρογόνου μέσω ρόφησης σε νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι εξής:

- Νανοσωλήνες άνθρακα εκτίθενται σε υψηλής πίεσης υδρογόνο μέσα σε δοχείο γνωστού όγκου. Ποσότητα από αυτό το υδρογόνο ροφάται στην επιφάνεια των νανοσωλήνων και επέρχεται ισορροπία. Η πίεση του υδρογόνου μειώνεται, οπότε από τη διαφορά αυτή υπολογίζεται ο όγκος του αέριου υδρογόνου που ροφήθηκε (volumetric – ογκομετρική ρόφηση).
- Νανοσωλήνες άνθρακα εκτίθενται σε υψηλής πίεσης υδρογόνο μέσα σε δοχείο γνωστού όγκου. Ποσότητα από αυτό το υδρογόνο ροφάται στην επιφάνεια των

νανοσωλήνων και από την αύξηση του βάρους του δείγματος υπολογίζεται η ποσότητα του υδρογόνου που αποθηκεύτηκε (gravimetric – βαρομετρική ρόφηση).

- Με τη μέθοδο της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) υδρογόνου είναι δυνατός ο έλεγχος της αντιστρεψιμότητας της αποθήκευσης υδρογόνου με ρόφηση στους νανοσωλήνες άνθρακα.

Στον πίνακα 2.4 παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα πειραματικών ερευνητικών εργασιών πάνω στην αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα, βάσει των προαναφερθέντων μεθόδων.

Πίνακας 2.4: Πειραματικά αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Είδος Νανοςωλήνα	Μέθοδος	wt. %	Βιβλ. Αναφορά
MWCNT	gravimetric	0.25	[90]
MWCNT	gravimetric	0.6	[91]
SWCNT	TPD H ₂	5-10	[92]
SWCNT	TPD H ₂	0.63	[93]
MWCNT	volumetric	0.8	[94]
MWCNT	volumetric	3.2	[95]

2.5 Συμπεράσματα & Σκοπός Α΄ της Διδακτορικής Διατριβής

Τόσο από τη μελέτη των πειραματικών όσο και θεωρητικών ερευνών στο θέμα αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα μπορούμε να εξάγουμε συμπερασματικά τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν την αποθήκευση υδρογόνου σε αυτά τα υλικά, θέτοντας έτσι και τον πρώτο σκοπό της διδακτορικής διατριβής. Συνοπτικά αναφέρονται:

- Οι θερμοδυναμικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας επηρεάζουν σημαντικά την αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα. Ως εκ τούτου, θα εξεταστεί η ρόφηση υδρογόνου σε 2 διαφορετικά εύρη πιέσεων (0 – 80 Torr & 0 – 800 Torr) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (298 K και 77 K). Η αποθήκευση υδρογόνου θα εξεταστεί με δύο βασικές πειραματικές τεχνικές: Ι) ρόφηση

υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα και II) θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφιση υδρογόνου, με στόχο τον έλεγχο της αντιστρεψιμότητας της διεργασίας αυτής.

- Οι μικροσκοπικές ιδιότητες των υλικών όπως η ειδική επιφάνεια, επηρεάζουν τις μακροσκοπικές τους ιδιότητες όπως η ρόφιση αερίων. Επομένως θα εξεταστεί η επίδραση της ενεργοποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα στην αποθήκευση υδρογόνου σε αυτούς. Πιο συγκεκριμένα η προεργασία των CNTs με ισχυρά οξέα δημιουργεί κοιλότητες στην επιφάνεια τους, που αποτελούν τις διόδους των ατόμων υδρογόνου στο εσωτερικό τους μέσω φαινομένου spill-over.
- Θα μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης Pt στους CNTs. Η παρουσία καταλύτη ενδέχεται να ενισχύει το φαινόμενο spill-over και συνεπώς και την αποθηκευτική ικανότητα των νανοσωλήνων άνθρακα.
- Τέλος, θα μελετηθεί η αποθήκευση υδρογόνου σε ενισχυμένους με αλκάλια νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και θα διερευνηθεί η αλληλεπίδραση των αλκαλίων με τους νανοσωλήνες, αφού επηρεάζει και το φαινόμενο της αποθήκευσης. Τα αποτελέσματα έχουν μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον για την εφαρμογή των επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου.

2.6 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Διαδίκτυο: www.hy2.gr/reference.php?item=11
- [2] J. Rifkin, “Η οικονομία του Υδρογόνου (Η Δημιουργία του Παγκόσμιου Ενεργειακού Ιστού και η Ανακατανομή της Εξουσίας στη Γη, Η επόμενη Μεγάλη Οικονομική Επανάσταση)”, Αθήνα 2003, Εκδόσεις Λιβάνη.
- [3] Διαδίκτυο: www.hy2.gr/reference.php?item=12
- [4] Διαδίκτυο: www.uni-saarland.de/fak8/wwm/research/phd_barnoush
- [5] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, Catalysis Today 120, 246 (2007).
- [6] Quantum Fuel Systems Technologies Worldwide Project Report, FY2005 Annual Progress Report for the DOE Hydrogen Program, November 2005
- [7] A. Zuttel, Naturwissenschaften 91 (2004) 157.
- [8] Lawrence Livermore National Laboratory Project Report, FY2005 Annual Progress Report for the DOE Hydrogen Program, November 2005
- [9] Διαδίκτυο: www.sciencenews.gr/afieromata/ydrogono/ydrogono4.asp
- [10] Διαδίκτυο: www.hy2.gr/reference.php?item=155
- [11] R.D. McCarty, J. Hord, H.M. Roder, Selected Properties of Hydrogen (Engineering Design Data), Center for Chemical Engineering, National Engineering Laboratory, National Bureau of Standards, Boulder, Colorado, NBS Report No. 168, February 1981.
- [12] Διαδίκτυο : www.hy2.gr/reference.php?item=161
- [13] B.-H. Liu, Hydrogen-Metal Systems: Hydride Forming Alloys. Encyclopaedia of Materials: Science and Technology
- [14] B.Sakintuna, F. Lamari-Dakrim, M. Hirscher, Journal of Hydrogen Energy 32, 1121 (2007)
- [15] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, Appl. Phys. A 72, 221 (2001).
- [16] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, J. Alloys Compds 253, 1(1997)
- [17] B. Bogdanovic, RA Brand, A. Marjanovic, M. Schwickardi, J. Alloys Compds 302, 36 (2000).
- [18] J. Huot , G. Liang, S. Boily , AV. Neste , R. Schulz, J. Alloys Compds 293, 495 (1999).

- [19] FC. Gennari, FJ. Castra, G. Urretavizcaya, G. Meyer , J Alloys Compds 334, 277 (2002).
- [20] J. Chen, Dou SX, Liu HK., J Alloys Compds 244, 184 (1996).
- [21] Zaluska A, Zaluski L, Strom-Olsen JO., J Alloys Compds 289, 197 (1999).
- [22] Aoyagi H, Aoki K, Masumoto T. , J Alloys Compds 231, 804 (1995).
- [23] Vija R, Sundaresan R, Maiya MP, Murthy SS, Int. J. Hydrogen Energy 30, 501 (2005).
- [24] Haussermann U, Blomqvist H, Noreus D. Inorg. Chem. 41, 3684 (2002).
- [25] Zaluski L, Zaluska A, Strøm-Olsen JO., J Alloys Compds 290, 71 (1999).
- [26] Genma R, Okada N, Sobue T, Uchida H-H., Int J Hydrogen Energy 31, 309 (2006).
- [27] Hu YH, Ruckenstein E., Ind. Eng. Chem. Res. 45, 182 (2006).
- [28] Chen Y, Wu C-Z, Wang P, Cheng H-M., Int. J. Hydrogen Energy 2006, in press.
- [29] Luo W., J. Alloys Compds 381, 284 (2004).
- [30] Yu XB, Yang ZX, Feng SL, Wu Z, Xu NX., Int. J. Hydrogen Energy 31, 1176 (2006).
- [31] Διαδίκτυο: www.hy2.gr/reference.php?item=175
- [32] M. Volpe and F. Cleri, Chem. Phys. Lett. 371, 476 (2003).
- [33] X. Zhang, D. Cao and J. Chen, J. Phys. Chem. B 107, 4942 (2003).
- [34] J. A. Alonso, J. S. Arellano, L. M. Molina, A. Rubio and M. J. Lopez, Ieee Transactions on Nanotechnology 3, 304 (2004).
- [35] N. P. Hu, X. Y. Sun and A. Hsu, J. Chem. Phys. 123, 044708 (2005).
- [36] Y. Y. Xia, J. Z. H. Zhu, M. W. Zhao, F. Li, B. D. Huang, Y. J. Ji, X. D. Liu, Z. Y. Tan, C. Song and Y. Y. Yin, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 71, 075412 (2005).
- [37] H. S. Cheng, A. C. Cooper, G. P. Pez, M. K. Kostov, P. Piotrowski and S. J. Stuart, J. Phys. Chem. B 109, 3780 (2005).
- [38] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis and G. Froudakis, J. Nanosci. Nanotechnol. 6, 87 (2006).
- [39] M. S. Dresselhaus, K. A. Williams and P. C. Eklund, MRS Bulletin 24, 45 (1999).
- [40] Hui-Ming Cheng, Quan-Hong Yang, Chang Liu, Carbon 39, 1447 (2001).

- [41] A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, P. Wenger, *App. Phys. A* 78, 941 (2004).
- [42] S. D. M. Brown, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 497, 157 (1998).
- [43] G. Stan and M. Cole, *Surf. Sci.* 395, 280 (1998).
- [44] M. Rzepka, P. Lamp and M. A. de la Casa-Lillo, *J. Phys. Chem. B* 102, 10894 (1998).
- [45] M. Ritschel, M. Uhlemann, O. Gutfleisch, A. Leonhardt, A. Graff, C. Taschner and J. Fink, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2985 (2002).
- [46] G. G. Tibbetts, G. P. Meisner and C. H. Olk, *Carbon* 39, 2291 (2001).
- [47] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng and M. S. Dresselhaus, *Science* 286, 1127 (1999).
- [48] Y. Ye, C. C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2307 (1999).
- [49] J. Vermeesse and D. Levesque, *Mol. Phys.* 77, 837 (1992).
- [50] K. Kaneko, R. F. Cracknell and D. Nicholson, *Langmuir* 10, 4606 (1994).
- [51] R. F. Cracknell, D. Nicholson and N. Quirke, *Mol. Simul.* 13, 161 (1994).
- [52] G. E. Gadd, M. Blackford, S. Moricca, N. Webb, P. J. Evans, A. M. Smith, G. Jacobsen, S. Leung, A. Day and Q. Hua, *Science*. 277, 933 (1997).
- [53] Q. Y. Wang and J. K. Johnson, *Mol. Phys.* 95, 299 (1998).
- [54] Q. Y. Wang and J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. B* 103, 4809 (1999).
- [55] V. V. Simonyan, P. Diep and J. K. Johnson, *J. Chem. Phys.* 111, 9778 (1999).
- [56] F. L. Darkrim and D. Levesque, *J. Chem. Phys.* 109, 4981 (1998).
- [57] P. A. Gordon and P. B. Saeger, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 4647 (1999).
- [58] A. S. Claye and J. E. Fischer, *Electrochim. Acta* 45, 107 (1999).
- [59] Y. F. Yin, T. Mays and B. McEnaney, *Langmuir* 16, 10521 (2000).
- [60] H. Cheng, G. Pez, G. Kern, G. Kresse and J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* 105, 736 (2001).
- [61] F. Darkrim and D. Levesque, *J. Phys. Chem. B* 104, 6773 (2000).
- [62] F. Darkrim, A. Aoufi and D. Levesque, *Mol. Simul.* 24, 51 (2000).
- [63] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fisher, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 67, 29 (1998).

- [64] L. Vaccarini, C. Goze, R. Aznar, V. Micholet, C. Journet and P. Dernier, *Synth. Met.* 103, 2492 (1999).
- [65] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature.* 358, 220 (1992).
- [66] D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J. H. Hafner, D. W. Owens, P. G. Kotula, C. B. Carter, J. H. Weaver, A. G. Rinzler and R. E. Smalley, *Science.* 266, 1218 (1994).
- [67] J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, A. Setlur and R. P. H. Chang, *J. Mater. Res.* 12, 1536 (1997).
- [68] P. Chen, H. B. Zhang, G. D. Lin, Q. Hong and K. R. Tsai, *Carbon* 35, 1495 (1997).
- [69] W. Teizer, R. B. Hallock, E. Dujardin and T. W. Ebbesen, *Phys. Rev. Lett.* 84, 1844 (2000).
- [70] Q. Y. Wang, J. K. Johnson and J. Q. Broughton, *J. Chem. Phys.* 107, 5108 (1997).
- [71] V. V. Simonyan, J. K. Johnson, A. Kuznetsova and J. T. Yates, *J Phys Chem.* 114, 4180 (2001).
- [72] D. Marx and P. Nielaba, *Phys. Rev. A* 45, 8968 (1992).
- [73] D. Marx, O. Optiz, P. Nielaba and K. Binder, *Phys. Rev. Lett.* 70, 2908 (1993).
- [74] R. F. Cracknell, *Mol. Phys.* 100, 2079 (2002).
- [75] C. Gu, G.H. Gao, Y.X. Yu, Z.Q. Mao, *Int. J. Hydrogen Energy* 16, 691 (2001).
- [76] K.A. Williams, P.C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* 320, 352 (2000).
- [77] G.J.Tjatjopoulos, D.L. Feke, J.A. Mann, *J. Phys. Chem.* 92, 4006 (1988).
- [78] Q. Y. Wang and J. K. Johnson, *J. Chem. Phys.* 110, 577 (1999).
- [79] I.F. Silvera and V.V. Goldman, *J. Chem. Phys.* 69, 4209 (1978).
- [80] A.D. Crowell and J.S. Brown, *Surf. Sci.* 123, 296 (1982).
- [81] J. R. Cheng, X. H. Yuan, L. Zhao, D. C. Huang, M. Zhao, L. Dai and R. Ding, *Carbon* 42, 2019 (2004).
- [82] S. S. Han, J. K. Kang, H. M. Lee, A. C. T. van Duin and W. A. Goddard, *Appl. Phys. Lett.* 86, 203108 (2005).
- [83] X. R. Zhang and W. C. Wang, *Acta Chimica Sinica* 60, 1396 (2002).
- [84] X. R. Zhang, D. Cao, J. Chen, *J. Phys. Chem. B* 107, 4942 (2003).

- [85] S. M. Lee, K. H. An, Y. H. Lee, G. Seifert and T. Frauenheim, Journal of the Korean Physical Society 38, 686 (2001).
- [86] S. M. Lee, K. H. An, Y. H. Lee, G. Seifert and T. Frauenheim, J. Am. Chem. Soc. 123, 5059 (2001).
- [87] S. M. Lee, Y. H. Lee, Appl. Phys. Lett. 76, 2877 (2000).
- [88] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune and M.J. Heben, Nature 386, 377 (1997).
- [89] M.R. Pederson, J.Q. Broughton, Phys. Rev. Lett. 69, 2689 (1992)
- [90] Wu HB, Chen P, Lin J, Tan KL, Int J Hydrogen Energy 25, 261 (2000).
- [91] A. Lueking, R.T. Yang, J. Catal. 206, 165 (2002).
- [92] Dillon AC, Jones KM, Bekkedahl TA, Heben MJ., Kiang CH, Bethune DS, Heben MJ., Nature 386, 377 (1997).
- [93] Ritschel M., Uhlemann M., Gutfleisch O., Leonhardt A., Graff A., Taschner C., Fink J. Applied Physics Letters 80, 2985 (2002).
- [94] Jia Z., Wang Z., Liang J., Wei B., Wu D., Carbon 37, 903 (1999).
- [95] Huang W. Z., Zhang X. B., Tu J. P., Kong F. Z., Ma J. X., Liu F., Lu H. M., Chen C. P., Materials Chemistry and Physics 78, 144 (2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Κυψέλες Καυσίμου

"I believe that water will one day be employed as fuel, that hydrogen and oxygen which constitute it, used singly or together, will furnish an inexhaustible source of heat and light, of an intensity of which coal is not capable. I believe then that when the deposits of coal are exhausted, we shall heat and warm ourselves with water. Water will be the coal of the future."

Ιούλιος Βερν (1870) *L'île mystérieuse*

3.1 Εισαγωγή

Οι ηλεκτροχημικές διεργασίες χρησιμοποιούνται ευρέως στην τεχνολογία για την μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και αντιστρόφως, μέσω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες [1,2]:

A) Παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία αυτής της κατηγορίας είναι γνωστά ως κυψέλες καυσίμου ή κελιά καυσίμου ή στοιχεία καυσίμου. Στην άνοδο και την κάθοδο αυτών των στοιχείων λαμβάνουν χώρα αντίστοιχα αντιδράσεις οξείδωσης ενός καυσίμου και αναγωγής ενός οξειδωτικού μέσου, με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας και την παραγωγή των προϊόντων της συνολικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

B) Αποθήκευσης ηλεκτροχημικής ενέργειας. Στην κατηγορία αυτή υπάρχουν δύο τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων: οι μπαταρίες και οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές.

Γ) Ηλεκτροχημικής σύνθεσης. Πρόκειται για κελιά που λειτουργούν καθοδηγούμενα και όχι αυθόρμητα. Η ηλεκτρική ενέργεια προσφέρεται σε ένα

ηλεκτροχημικό στοιχείο τέτοιου τύπου με σκοπό την παραγωγή χημικών προϊόντων από διάσπαση των αντιδρώντων που τροφοδοτούνται στο στοιχείο

Όλες οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες, με εξαίρεση τους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές, λειτουργούν σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες. Η επιστημονική έρευνα για τις μπαταρίες και τα στοιχεία ηλεκτροχημικής σύνθεσης έχει φτάσει στο έπακρο ήδη από το δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα. Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου παρότι έχει επινοηθεί τον 19^ο αιώνα, επιδέχεται ακόμη και σήμερα περαιτέρω μελέτη και ανάπτυξη, προκειμένου να καθιερωθεί η χρήση της σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας.

3.2 Ιστορική Αναδρομή

Η ιστορία της κυψελίδας καυσίμου ανάγεται πίσω στο δέκατο ένατο αιώνα και χάριν στην εργασία του βρετανού δικαστή και επιστήμονα, Sir William Robert Grove, ο οποίος θεωρείται πατέρας των κυψελίδων καυσίμου. Τα πειράματά του το 1839 στην ηλεκτρόλυση - η χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας για να διαχωρίσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο - οδήγησαν στην πρώτη αναφορά μιας συσκευής που θα ονομαζόταν αργότερα ως κυψελίδα καυσίμου. Ο Grove διαλογίστηκε ότι είναι δυνατό να αντιστραφεί η διαδικασία ηλεκτρόλυσης και να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από την αντίδραση του οξυγόνου με το υδρογόνο. Για να εξετάσει αυτήν τη θεωρία εσώκλεισε δύο λουρίδες λευκόχρυσου σε χωριστά σφραγισμένα μπουκάλια: ένα που περιείχε υδρογόνο και ένα οξυγόνο. Όταν αυτά βυθίστηκαν σε αραιό θειικό οξύ, ένα ρεύμα άρχισε να ρέει μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και νερό σχηματίστηκε στα μπουκάλια. Προκειμένου να αυξηθεί η παραχθείσα τάση, ο Grove συνέδεσε αρκετές από αυτές τις συσκευές στη σειρά και δημιούργησε αυτό που ονόμασε “μπαταρία αερίου” (“gas battery”).

Η πρόσφατη ιστορία της κυψελίδας καυσίμου ξεκινά στις αρχές της δεκαετίας του '60. Μια αντιπροσωπεία της αμερικανικής κυβέρνησης, η εθνική αεροναυτική και η διαστημική διοίκηση (NASA), έψαχναν έναν τρόπο να τροφοδοτήσουν μια σειρά επερχόμενων επανδρωμένων διαστημικών πτήσεων. Η NASA είχε αποκλείσει ήδη – χρησιμοποιώντας- τις μπαταρίες δεδομένου ότι ήταν πάρα πολύ βαριές, την ηλιακή ενέργεια δεδομένου ότι ήταν πάρα πολύ ακριβή καθώς και την πυρηνική ενέργεια λόγω της επικινδυνότητας της, με αποτέλεσμα να αναζητά μια εναλλακτική λύση. Η

κυψελίδα καυσίμου θεωρήθηκε ως πιθανή λύση και η NASA ανάθεσε διάφορες ερευνητικές συμβάσεις για να αναπτύξει ένα πρακτικό σχέδιο εργασίας. Αυτή η αναζήτηση οδήγησε στην ανάπτυξη της πρώτης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Το 1955, ο Willard Thomas Grubb, ένας χημικός, τροποποίησε περαιτέρω το αρχικό σχέδιο κυψελίδων καυσίμου με τη χρησιμοποίηση μιας μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων από σουλφονικό πολυστυρένιο ως ηλεκτρολύτη. Τρία έτη αργότερα ένας άλλος Γερμανός χημικός, ο Leonard Niedrach, επινόησε έναν τρόπο απόθεσης λευκόχρυσου πάνω σε αυτήν τη μεμβράνη και αυτή έγινε γνωστή ως "κυψελίδα καυσίμου Grubb- Niedrach" και χρησιμοποιήθηκε στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini. Αυτή ήταν η πρώτη εμπορική χρήση των κυψελίδων καυσίμου.

Τέλος, στη δεκαετία του '90, πάνω από 150 έτη μετά από τα πειράματα του Groove, η υπόσχεση της ανέξοδης, καθαρής, ανανεώσιμης ενέργειας άρχισε να γίνεται πραγματικότητα καθώς οι πρώτες βιώσιμες κυψελίδες καυσίμου παρουσιάστηκαν. Οι τεχνικές σημαντικές ανακαλύψεις κατά τη διάρκεια της δεκαετίας περιέλαβαν την κατασκευή του πρώτου οχήματος κυψελίδας καυσίμου (fuel cell-powered) το 1993 από την канаδική επιχείρηση Ballard. Δύο έτη αργότερα μια στοίβα κυψελίδων καυσίμου με μια πυκνότητα ισχύος 1 kW ανά λίτρο δημιουργήθηκε από τις Ballard και Daimler-Benz.

Αυτές οι εξελίξεις προετοίμασαν το έδαφος για την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου όπως τις ξέρουμε σήμερα. Στα τελευταία έτη έχουμε δει κυψελίδες καυσίμου να εγκαθίστανται σε νοσοκομεία, σχολεία και πολλές από τις σημαντικότερες αυτοκινητοβιομηχανίες να έχουν παρουσιάσει πρωτότυπα αυτοκίνητα τροφοδοτούμενα από κυψελίδες καυσίμου. Οι δοκιμές λεωφορείων κυψελίδας καυσίμου έχουν πραγματοποιηθεί στο Σικάγο και το Βανκούβερ καθώς και σε άλλες πόλεις στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη.

3.3 Τύποι κυψελίδων καυσίμου

Υπάρχουν διάφοροι τύποι κυψελίδων καυσίμου. Η διαφορετικότητά τους έγκειται στο είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται στον κάθε τύπο. Με τη σειρά του, ο ηλεκτρολύτης καθορίζει την θερμοκρασία λειτουργίας της κάθε κυψελίδας. Έτσι, οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, σε αυτές που λειτουργούν σε υψηλές και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στις κυψέλες καυσίμου

χαμηλής θερμοκρασίας περιλαμβάνονται οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), οι αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου (AFC), οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) και οι κυψέλες καυσίμου καύσης μεθανόλης (DMFC), με θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας 10-200 °C. Στις κυψελίδες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας εμπίπτουν οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) και οι κυψελίδες τηγμένου άλατος (MCFC), με θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας 650-1000 °C. Συνοπτική περιγραφή της κυψέλης καυσίμου τύπου PEM, που εξετάζεται στην παρούσα διδακτορική διατριβή, ακολουθεί παρακάτω ενώ στον πίνακα 3.1 συνοψίζονται τα κυριότερα είδη κυψελίδων καυσίμου και τα βασικά χαρακτηριστικά τους.

3.3.1 Κυψελίδες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)

Η έρευνα πάνω στις κυψέλες καυσίμου, ιδιαίτερα όσον αφορά εφαρμογές τους στην τροφοδότηση οχημάτων, αυτή τη στιγμή είναι επικεντρωμένη κυρίως σε αυτόν τον τύπο. Οι κυψελίδες μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη στερεά πολυμερή, ενώ τα ηλεκτρόδια περιέχουν καταλύτη λευκόχρυσου. Οι PEM λειτουργούν σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες (~80 °C), με αποτέλεσμα η εκκίνηση της λειτουργίας τους να γίνεται γρήγορα. Η συνολική τους απόδοση αγγίζει το ποσοστό του 60%. Για τη λειτουργία τους χρειάζονται υδρογόνο, οξυγόνο από τον αέρα και νερό, ενώ δεν απαιτούν διαβρωτικά υλικά όπως οι άλλες κυψελίδες, με αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας ζωής τους. Η ισχύς που παράγει μια τέτοια κυψέλη κυμαίνεται μεταξύ των 50 και 250kW. Ο συγκεκριμένος τύπος κυψέλης είναι αρκετά ευαίσθητος σε μη καθαρά καύσιμα. Τα μειονεκτήματά τους είναι το κόστος τους, λόγω των καταλυτών Pt και η ευαισθησία τους στην δηλητηρίαση από το μονοξείδιο του άνθρακα. Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης βρίσκουν εφαρμογή τόσο στις μεταφορές όσο και σε ακίνητες εγκαταστάσεις, οι κυψέλες καυσίμου καύσης μεθανόλης προορίζονται για εφαρμογές σε φορητές εγκαταστάσεις, οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος, τήγματος άλατος και στερεού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνται κυρίως σε μόνιμες εγκαταστάσεις και τέλος οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται κυρίως σε διαστημικά οχήματα [4-7].

Πίνακας 3.1: Τα κυριότερα είδη κυψελίδων καυσίμου και τα βασικά χαρακτηριστικά τους [3].

	PEMFC	DMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	Πολυμερική Μεμβράνη	Πολυμερική Μεμβράνη	Διάλυμα KOH/H ₂ O	Φωσφορικό Οξύ	Τήγμα άνθρακα	YSZ
Ιοντικός Φορέας	H ⁺	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Θερμοκρασία Λειτουργίας	30-100 °C	0-60 °C	50-200 °C	150-220 °C	600-700 °C	700-1000 °C
Καταλύτης	Pt	Pt-PtRu	Pt	Pt	Ni	Περοβσκίτες
Καύσιμο	H ₂	CH ₃ OH	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO
Πυκνότητα Ισχύος (kW/m²)	3.8-6.5	~0.6	~1	0.8-1.9	1.5-2.6	0.1-1.5
Χρόνος Έναρξης	sec-min	sec-min		hours	hours	hours

3.4 Πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου

Οι κυψελίδες καυσίμου, συγκρινόμενες με τα υπόλοιπα συστήματα παραγωγής ενέργειας, συγκεντρώνουν αρκετά πλεονεκτήματα. Καταρχήν, είναι φιλικές προς το περιβάλλον, αφού τα μόνα παραπροϊόντα που προέρχονται από την καύση του H_2 είναι νερό και θερμότητα. Επίσης η απόδοσή τους είναι αρκετά μεγάλη, αφού η τιμή της δεν περιορίζεται από τον κύκλο Carnot, όπως συμβαίνει με τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Η υπεροχή των κυψελίδων καυσίμων απεικονίζεται στο σχήμα 3.1, όπου συγκρίνεται η αποδοτικότητα τους με αυτή των υπόλοιπων συμβατικών μηχανών που χρησιμοποιούνται σήμερα. Η απόδοσή τους μάλιστα μπορεί και να αγγίξει το 90% σε συστήματα συμπαραγωγής με εκμετάλλευση της παραγόμενης θερμότητας. Οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να λειτουργούν συνεχώς και επιδεικνύουν μεγάλη προσαρμοστικότητα στις ενεργειακές απαιτήσεις, ενώ παράγουν συνεχές ρεύμα μεγάλης σταθερότητας, γεγονός σημαντικό σε ευαίσθητους τομείς όπως η μικροηλεκτρονική.

Θεωρούνται αξιόπιστες αφού δεν έχουν κινητά μέρη, ενώ άλλο ένα πλεονέκτημα είναι η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας αρκετών τύπων κυψελίδων. Τέλος, λειτουργούν αθόρυβα γεγονός που επιτρέπει την εγκατάστασή τους σε κοντινές αποστάσεις από οικισμούς. Μια σύγκριση των εκπεμπόμενων θορύβων των διαφόρων συστημάτων ενέργειας φαίνεται στο σχήμα 3.2, όπου το μέγεθος του θορύβου που εκπέμπεται από μια κυψελίδα καυσίμου είναι συγκρίσιμο με αυτό που προκύπτει από μια ομιλία και αρκετά μικρότερο από τις υπόλοιπες συμβατικές μηχανές.

Σχήμα 3.1: Σύγκριση της απόδοσης των διάφορων συστημάτων παραγωγής ενέργειας [8].

Σχήμα 3.2: Σύγκριση της εκπομπής θορύβων διαφόρων συστημάτων παραγωγής ενέργειας.

3.5 Αρχή λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η μετατροπή του υδρογόνου σε ηλεκτρική ενέργεια γίνεται μέσω των κυψελίδων (ή κελιών ή στοιχείων) καυσίμου. Το υδρογόνο οδηγείται στις κυψελίδες καυσίμου όπου οξειδώνεται ηλεκτροχημικά παρουσία αέρα, με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Σχηματικά η λειτουργία ενός στοιχείου καυσίμου περιγράφεται στο σχήμα 3.3. Συνοπτικά, η αρχή λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου περιγράφεται από τα παρακάτω στάδια:

- Τα μόρια του υδρογόνου τροφοδοτούν την άνοδο της κυψελίδας, το αρνητικό ηλεκτρόδιο, και διαχέονται στη διεπιφάνεια του ηλεκτρολύτη όπου διαχωρίζονται, σχηματίζοντας ασθενείς δεσμούς υδρογόνου με την επιφάνεια του καταλύτη, που βοηθά να γίνει η αντίδραση οξείδωσης σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου και ηλεκτρόνια. Η άνοδος και ο καταλύτης είναι τέτοιας κατασκευής ώστε η διάχυση των ατόμων του υδρογόνου να γίνεται με ομογενή τρόπο.
- Τα ηλεκτρόνια τα οποία απελευθερώθηκαν μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την άνοδο δημιουργώντας ηλεκτρισμό αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευσή τους μέσω αυτής. Για αυτό το λόγο άνοδος και καταλύτης επιλέγονται αγωγικά υλικά. Ο καταλύτης είναι ελεύθερος για το επόμενο μόριο υδρογόνου.
- Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του υδρογόνου (στην ουσία αναφερόμαστε σε μεμονωμένα πρωτόνια) διαπερνούν τη μεμβράνη. Στην κάθοδο, με τη βοήθεια ενός καταλύτη λευκόχρυσου, το οξυγόνο του αέρα διαχωρίζεται σχηματίζοντας

στην επιφάνεια του καταλύτη ασθενείς δεσμούς O-Pt και βοηθά να γίνει η αντίδραση αναγωγής. Κάθε άτομο οξυγόνου φεύγει από τον καταλύτη και συνδυάζεται με δύο ηλεκτρόνια(που προέρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα) και με δύο πρωτόνια(που προέρχονται μέσω της μεμβράνης) και σχηματίζουν ένα μόριο νερού. Έτσι η αντίδραση αναγωγής ολοκληρώνεται και ο καταλύτης είναι ελεύθερος για το επόμενο μόριο οξυγόνου. Όπως και πριν, την ομογενή διάχυση του οξυγόνου στον καταλύτη εξασφαλίζει η κατασκευή του ηλεκτροδίου.

Τα δύο στρώματα (στηριζόμενου) καταλύτη χρησιμεύουν στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων διάσπασης του μορίου του υδρογόνου και της ένωσης υδρογόνου οξυγόνου για τη δημιουργία νερού, στην άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα. Συνήθως αποτελείται από ένα πολύ λεπτό στρώμα λευκόχρυσου, Pt, πάνω σε επιφάνεια άνθρακα. Το στρώμα αυτό είναι και το μέρος του καταλύτη το οποίο βρίσκεται σε επαφή με τη μεμβράνη.

Οι χημικές αντιδράσεις οι οποίες χαρακτηρίζουν τα παραπάνω βήματα, συνοψίζονται παρακάτω:

Οι παραπάνω αντιδράσεις σε μία απλή κυψελίδα καυσίμου παράγουν περίπου 0.7 Volts. Προκειμένου να παραχθούν μεγαλύτερες (και πρακτικά αξιοποιήσιμες) τάσεις, χρησιμοποιούνται περισσότερες κυψέλες σε σειρά (fuel cell stack).

Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου [9].

3.6 Θερμοδυναμικές Αργές

3.6.1 Αντιστρεπτή – Αδιαβατική Λειτουργία Κυψελών Καυσίμου PEM

Το συνηθέστερο καύσιμο που χρησιμοποιείται στις κυψέλες καυσίμου είναι το H_2 . Για το λόγο αυτό, η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε μια κυψέλη καυσίμου είναι η

η οποία αποτελείται από τις ημιαντιδράσεις

Όταν κατά την λειτουργία μίας κυψέλης καυσίμου η ανταλλαγή φορτίου είναι πολύ αργή, δηλαδή όταν η κυψέλη δεν διαρρέεται από ρεύμα, τότε η διεργασία που συμβαίνει είναι αντιστρεπτή και συνεπώς το μέγιστο έργο που μπορεί να παραχθεί από αυτήν θα είναι ίσο με

$$-\Delta G = nF \cdot \Delta U_{rev} \quad (3.7)$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παίρνουν μέρος στην αντίδραση οξείδωσης, F η σταθερά του Faraday (ίση με 96487 joules/volt) και U_{rev} το θεωρητικό μέγιστο δυναμικό που μπορεί να παράγει ένα κελί καυσίμου (αντιστρεπτό δυναμικό) [7,10].

Η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) εκφράζει το ποσό της θερμότητας που παράγεται υπό σταθερή πίεση. Το δυναμικό που ορίζεται ως

$$U_{th} = -\frac{\Delta H^0}{nF} \quad (3.8)$$

ονομάζεται θερμοουδέτερο δυναμικό και αντιστοιχεί στο δυναμικό που παράγεται κατά την αδιαβατική λειτουργία μίας κυψέλης καυσίμου [1,10]. Για την αντίδραση (3.4), ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι $n=2$, όπως φαίνεται και από τις ημιαντιδράσεις (3.5) και (3.6). Η ελεύθερη ενέργεια υπολογίζεται από το τύπο:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.9)$$

Χρησιμοποιώντας θεωρητικά αριθμητικά δεδομένα για θερμοκρασία δωματίου έχουμε: $\Delta G = -285800 \text{ (J)} - (298 \text{ K}) \left(-163.2 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) = -273200 \text{ J}$ και επομένως για την τάση U_{rev} :

$$U_{\text{rev}} = -\left(\frac{-273200 \text{ J} \cdot \text{V}}{2 \cdot 96487 \text{ J}}\right) \Rightarrow U_{\text{rev}} = 1.23 \text{ V} [3, 9]$$

Σε θερμοκρασία 80 °C η οποία και χαρακτηρίζει τη λειτουργία της κυψέλης τα ΔΗ και ΔS μεταβάλλονται πολύ λίγο κι έτσι η τάση υπολογίζεται ίση με ΔΕ=1,18 V. Αν επιπλέον επαναληφθούν οι υπολογισμοί, όχι για καθαρό οξυγόνο αλλά για αέρα υπολογίζεται μια νέα τιμή για την τάση ίση με 1,16 V.

Το αντιστρεπτό δυναμικό για πίεση ίση με 1 atm και θερμοκρασίες διαφορετικές των 25°C δίνεται από την εξίσωση του Nernst :

$$U_{\text{rev}} = U_{\text{rev}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.10)$$

όπου U_{rev}^0 το αντιστρεπτό δυναμικό σε θερμοκρασία T (όπως υπολογίστηκε βάσει της ΔG), R η σταθερά των αερίων, T η εν λόγω θερμοκρασία, F η σταθερά του Faraday και P_{H_2} , P_{O_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ οι μερικές πιέσεις του υδρογόνου του οξυγόνου και του νερού αντίστοιχα. Από την σχέση (3.10) γίνεται φανερό πως το αντιστρεπτό δυναμικό αυξάνεται όταν οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων αυξάνονται [9].

Το αντιστρεπτό δυναμικό, εκτός από συνάρτηση της θερμοκρασίας, αποτελεί και συνάρτηση της πίεσης. Υπό σταθερή θερμοκρασία, η εξάρτηση του αντιστρεπτού δυναμικού από την πίεση περιγράφεται από την σχέση

$$U_{\text{rev},P} = U_{\text{rev},P_0} - \frac{1}{nF} \int_{P_0}^P \Delta V dP \quad (3.11)$$

όπου $U_{\text{rev},P}$ και U_{rev,P_0} είναι το αντιστρεπτό δυναμικό σε πίεση P και P_0 αντίστοιχα και ΔV είναι η μεταβολή του όγκου κατά την αντίδραση [1].

Στον πίνακα 3.2 δίνονται οι θεωρητικές τιμές του αντιστρεπτού δυναμικού για μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί με καύσιμο H_2 , για διάφορες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας.

Πίνακας 3.2: Θεωρητικές τιμές του αντιστρεπτού δυναμικού (σε Volts) μιας κυψέλης καυσίμου H_2/O_2 , για διάφορες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας.

T (K)	101 kPa	200 kPa	300 kPa
298.15	1.23	1.24	1.25
333.15	1.20	1.21	1.22
353.15	1.18	1.20	1.21

3.6.2 Πραγματική Λειτουργία Κυψελών Καυσίμου – Υπερτάσεις

Στην περίπτωση που η κυψέλη καυσίμου διαρρέεται από ρεύμα, και ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από το σύστημα, το δυναμικό που παράγεται είναι μικρότερο από το αντιστρεπτό [10-14]. Η διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό λειτουργίας του κελιού από το αντιστρεπτό δυναμικό ονομάζεται υπέρταση και είναι ίση με:

$$\eta = U_{\text{rev}} - U \quad (3.12)$$

Η υπέρταση του κελιού ορίζεται ως το άθροισμα τριών επιμέρους υπερτάσεων: της υπέρτασης ενεργοποίησης, της ωμικής υπέρτασης και της υπέρτασης συγκέντρωσης. Δηλαδή

$$\eta = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{conc}} \quad (3.13)$$

όπου η_{act} η υπέρταση ενεργοποίησης, η_{ohm} η ωμική υπέρταση και η_{conc} η υπέρταση συγκέντρωσης.

Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη τάσεως-εντάσεως μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM, στην οποία διακρίνονται τέσσερις περιοχές. Όπως φαίνεται στο σχήμα, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (αντιστρεπτό δυναμικό) που αναπτύσσεται στο κελί είναι μικρότερο από την θεωρητική τιμή, η οποία είναι $U_{\text{rev}}^0 = 1.23 \text{ V}$, όπως υπολογίστηκε παραπάνω (περιοχή Α) [3]. Η υπέρταση αυτής της μορφής δεν εμφανίζεται σε ενδιάμεσες και υψηλές θερμοκρασίες, αλλά είναι χαρακτηριστική των κυψελών καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας και αντιστοιχεί στην υπέρταση Nernst. Οι περιοχές (B),(C) και (D) οφείλονται στην υπέρταση ενεργοποίησης, την ωμική υπέρταση και την υπέρταση συγκέντρωσης αντίστοιχα [3,15].

Η υπέρταση ενεργοποίησης είναι σημαντική σε χαμηλές τιμές της πυκνότητας ρεύματος και οφείλεται στον αργό ρυθμό των ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων (αργή μεταφορά φορτίου) που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια. Η συνολική υπέρταση ενεργοποίησης δίνεται από το άθροισμα των υπερτάσεων ενεργοποίησης της ανόδου, ($\eta_{\text{act},a}$), και της καθόδου, ($\eta_{\text{act},c}$).

Οι υπερτάσεις ενεργοποίησης της ανόδου και της καθόδου συνδέονται με την πυκνότητα ρεύματος σύμφωνα με την ισότητα Butler-Volmer :

$$i = i_{0,a} = \left[\exp\left(\frac{a_{a,a} F \eta_{\text{act},a}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-a_{c,a} F \eta_{\text{act},a}}{RT}\right) \right] \quad (3.14a)$$

$$i = i_{0,c} = \left[\exp\left(\frac{a_{a,c} F \eta_{act,c}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-a_{c,c} F \eta_{act,c}}{RT}\right) \right] \quad (3.14\beta)$$

όπου $i_{0,a}$ και $i_{0,c}$ οι πυκνότητες του ρεύματος ανταλλαγής της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα, $a_{a,a}$ και $a_{c,a}$ ο ανοδικός ($i>0$) και ο καθοδικός ($i<0$) συντελεστής μεταφοράς φορτίου στην άνοδο, $a_{a,c}$ και $a_{c,c}$ ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου στην κάθοδο. Οι τιμές των ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου εξαρτώνται από τον μηχανισμό της ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης και κυμαίνονται μεταξύ του μηδενός και του δύο [2,10,16]. Μηδενική τιμή του συντελεστή μεταφοράς φορτίου υποδηλώνει πως δεν υπάρχει καθόλου καθαρή μεταφορά φορτίου και σε αυτή την περίπτωση ο όρος χημική υπέρταση μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί της υπέρτασης ενεργοποίησης. Οι πυκνότητες του ρεύματος ανταλλαγής της ανόδου και της καθόδου είναι σημαντικοί παράμετροι, καθώς βάσει αυτών από τις εξισώσεις (3.14α) και (3.14β) μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές για την υπέρταση ενεργοποίησης της ανόδου και της καθόδου. Γενικά, η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής είναι μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας του ηλεκτροδίου.

Η ωμική υπέρταση οφείλεται στην ωμική αντίσταση των ηλεκτροδίων R_{el} , του ηλεκτρολύτη R_i και την αντίσταση επαφής ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη R_c . Δηλαδή

$$\eta_{ohm} = I(R_{el} + R_i + R_c) \quad (3.15\alpha) \quad \text{ή} \quad \eta_{ohm} = i(R'_{el} + R'_i + R'_c) \quad (3.15\beta)$$

όπου i η πυκνότητα ρεύματος (σε A/cm²) και R'_{el} , R'_i και R'_c οι ειδικές αντιστάσεις (σε Ω.cm²). Η ωμική υπέρταση μεταβάλλεται ανάλογα με την πυκνότητα ρεύματος, όπως φαίνεται και από τις σχέσεις (3.15α) και (3.15β). Προκειμένου να μειωθεί η τιμή της ωμικής υπέρτασης, είναι απαραίτητη η χρήση πολύ αγωγίμου ηλεκτρολύτη μικρού πάχους (για την μείωση του όρου R_i) καθώς και η χρήση πολύ αγωγίμων ηλεκτροδίων (ελαχιστοποίηση του όρου R_{el}) τα οποία να έχουν καλή μηχανική και ηλεκτρική συνοχή με τον ηλεκτρολύτη (ώστε να μειώνεται η αντίσταση επαφής, R_c).

Η υπέρταση συγκέντρωσης οφείλεται σε αργή μεταφορά μάζας από την αέρια φάση στο όριο τριών φάσεων, αλλά και σε αργή διάχυση των αντιδρώντων αλλά και των προϊόντων της αντίδρασης προς και από τις ενεργές θέσεις. Καθώς το

αντιδρών αέριο καταναλώνεται στο ηλεκτρόδιο κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση, εμφανίζεται μείωση της τάσης του κελιού εξαιτίας της ανικανότητας να διατηρηθεί σταθερή η αρχική συγκέντρωση του αερίου μίγματος. Έτσι, η υπέρταση συγκέντρωσης είναι ίση με το άθροισμα υπερτάσεων συγκέντρωσης στην άνοδο και την κάθοδο.

Σχήμα 3.4: Τυπική καμπύλη τάσεως εντάσεως μιας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM με τροφοδοσία H_2/O_2 .

Η πυκνότητα ρεύματος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δίνεται από τον πρώτο νόμο του Fick:

$$i = \frac{nFD \cdot (C_B - C_S)}{\delta} \quad (3.16)$$

όπου D ο συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων, C_B η αρχική συγκέντρωση και C_S η επιφανειακή συγκέντρωση και δ το πάχος Nernst του στρώματος διάχυσης. Η οριακή πυκνότητα ρεύματος αντιστοιχεί στο ρεύμα που παράγεται, όταν η επιφανειακή συγκέντρωση είναι μηδενική, δηλαδή

$$i_L = \frac{nFD \cdot C_B}{\delta} \quad (3.17)$$

Από τις εξισώσεις (3.16) και (3.17) προκύπτει η σχέση: $\frac{C_S}{C_B} = 1 - \frac{i}{i_L}$ (3.18).

Η εξίσωση του Nernst για τα αντιδρώντα, όταν το κελί δε διαρρέεται από ρεύμα, είναι:

$$U_{i=0} = U^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_B \quad (3.19\alpha)$$

και όταν το κελί διαρρέεται από ρεύμα : $U = U^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_S \quad (3.19\beta)$

Σύμφωνα με τις εξισώσεις (3.17), (3.18) και (3.19), η υπέρταση συγκέντρωσης θα είναι:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_B} \quad (3.20\alpha) \quad \text{ή} \quad \eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (3.20\beta)$$

Για ένα κελί καυσίμου που χρησιμοποιεί σαν καύσιμο το H_2 η υπέρταση συγκέντρωσης δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_{\text{conc}} = -\frac{RT}{4F} \left[\ln \left(1 - \frac{i}{i_{L,c}} \right) + 2 \ln \left(1 - \frac{i}{i_{L,a}} \right) \right] \quad (3.21)$$

όπου $i_{L,a}$ και $i_{L,c}$ είναι η ανοδική και η καθοδική αντίστοιχα οριακή πυκνότητα ρεύματος. Η υπέρταση συγκέντρωσης είναι σημαντικότερη στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, γιατί σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας οι τιμές της αέριας και της επιφανειακής διαχυτότητας είναι μικρότερες. Η χρήση πορωδών ηλεκτροδίων στις κυψέλες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας είναι απαραίτητη προκειμένου να μειωθεί η υπέρταση συγκέντρωσης [10].

3.6.3 Απόδοση Κυψελών Καυσίμου

Η θερμοδυναμική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου (όπως και μιας θερμικής μηχανής Carnot) εκφράζεται ως ο λόγος του παραγόμενου έργου, W , προς την συνολικά διαθέσιμη ενέργεια (θερμική ενέργεια του καυσίμου), $-\Delta H^0$, δηλαδή:

$$\varepsilon_{\text{th}} = \frac{W}{-\Delta H^0} = \frac{U}{U_{\text{th}}} = \frac{\Delta G}{\Delta H^0} \frac{U}{U_{\text{rev}}} \quad (3.22)$$

Η μεταβολή στην ενέργεια Gibbs συνδέεται με την μεταβολή στην ενθαλπία από την σχέση (3.9).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.9)$$

Από τις εξισώσεις (3.22) και (3.9) προκύπτει πως, αν σε μία κυψέλη καυσίμου λαμβάνει χώρα μία αντίδραση για την οποία η μεταβολή της εντροπίας είναι θετική, (όπως λόγου χάρη συμβαίνει στην οξειδωση της αμμωνίας προς NO), τότε η θερμοδυναμική απόδοση ε_{th} είναι μεγαλύτερη της μονάδας και η κυψέλη καυσίμου απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον. Η συνηθέστερη περίπτωση όμως είναι σε μία

κυψέλη καυσίμου να λαμβάνει χώρα κάποια αντίδραση για την οποία η μεταβολή της εντροπίας είναι αρνητική, (όπως συμβαίνει και στην οξείδωση του H_2). Σε αυτή την περίπτωση θερμότητα ίση με (TΔS) παράγεται από την κυψέλη καυσίμου και εκλύεται στο περιβάλλον [10].

Η ιδανική ή αντιστρεπτή απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου [1], ορίζεται ως ο λόγος της θεωρητικής ενέργειας που μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική, ΔG , προς τη συνολικά διαθέσιμη ενέργεια, ΔH , δηλαδή:

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{U_{rev}}{U_{th}} \quad (3.23)$$

Για την περίπτωση που στην κυψέλη καυσίμου λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξείδωσης του H_2 , η ιδανική απόδοση είναι ίση με 83%. Προκειμένου να χρησιμοποιείται μια πιο δόκιμη έκφραση για την απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου, η οποία να είναι εφικτό βάσει ορισμού να λάβει την τιμή 100%, ορίζεται η ηλεκτροχημική απόδοση. Η ηλεκτροχημική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου εκφράζει το λόγο του παραγόμενου έργου, W , προς τη θεωρητικά μέγιστη ενέργεια που μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική (η οποία είναι ίση με ΔG), δηλαδή

$$\varepsilon = \frac{W}{-\Delta G} = \frac{U}{U_{rev}} \quad (3.24)$$

Η ηλεκτροχημική απόδοση είναι ίση με 100% όταν το κελί δεν διαρρέεται από ρεύμα (δηλαδή όταν $U=U_{rev}$) [3].

3.7. Αναλυτική περιγραφή κυψέλης PEM

Την ‘καρδιά’ μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM αποτελεί ένας πολυμερικός ηλεκτρολύτης πρωτονιακής αγωγής, στις δύο πλευρές του οποίου εναποτίθενται τα ηλεκτρόδια και τα στρώματα διάχυσης αερίων, δημιουργώντας έτσι μια συστοιχία ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου, για την οποία χρησιμοποιείται η ονομασία MEA (Membrane Electrode Assembly). Μια διάταξη κυψέλης PEM (σχήμα 3.5) αποτελείται από την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, τα ηλεκτρόδια, τα στρώματα διάχυσης των αερίων και τις διπολικές πλάκες.

Σχήμα 3.5: Δομή μίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM.

3.7.1 Πολυμερική Μεμβράνη

Τα κύρια χαρακτηριστικά που καθιστούν μια μεμβράνη ικανή για χρήση σε κυψέλες PEM είναι: υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα, μη διαπερατότητα στα καύσιμα αντιδρώντα και μηχανική και χημική σταθερότητα στο περιβάλλον λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου [17-22]. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές στην τεχνολογία των PEM είναι το προϊόν της εταιρείας DuPont, το οποίο έχει την ονομασία Nafion®. Πρόκειται για ένα συμπολυμερές με ημικρυσταλλική δομή. Η χημική δομή του παρουσιάζεται στο σχήμα 3.6. Το Nafion® έχει μια υδρόφοβη κύρια αλυσίδα που αποτελείται από ομάδες πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) και υδρόφοβες φθοριομένες πλευρικές αλυσίδες που καταλήγουν σε σουλφονομάδες ($-SO_3H$).

Σχήμα 3.6: Χημική δομή του Nafion®

Η κύρια ομάδα (από PTFE) παρέχει στο συμπολυμερές χημική και θερμική σταθερότητα, ενώ η πρωτονιακή του αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη των σουλφονομάδων [23-29]. Η αγωγή των πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο γίνεται μέσω υδρόφιλης φάσης και απαιτεί την εφύγρανση της πολυμερικής μεμβράνης [30-32]. Η αγωγιμότητα του Nafion® εξαρτάται σημαντικά από το ποσοστό της σχετικής υγρασίας και κυμαίνεται από 60 mS/cm ως 100 mS/cm υπό συνθήκες σχετικής υγρασίας 34-100%, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ φτάνει την τιμή των 180 mS/cm στους 80 °C υπό συνθήκες πλήρους ενυδάτωσης. Οι μεμβράνες Nafion διατίθενται εμπορικά σε διάφορα πάχη, για τα οποία υπάρχει ένας τριψήφιος ή τετραψήφιος χαρακτηριστικός κωδικός. Οι μεμβράνες Nafion με κωδικό N112, N1135, N115, N117 και N1110 έχουν πάχος 50, 89, 125, 178 και 250 μm αντίστοιχα.

Η χρήση του Nafion® όμως παρουσιάζει και κάποια μειονεκτήματα, κάτι που ωθεί την επιστημονική κοινότητα στην αναζήτηση νέων υλικών για χρήση τους ως ηλεκτρολύτες σε κυψέλες PEM. Το βασικότερο μειονέκτημα του Nafion® έγκειται στο γεγονός πως προκειμένου να διασφαλιστεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα, απαιτείται εφύγρανση της μεμβράνης, δημιουργώντας έτσι την ανάγκη δημιουργίας συστήματος ενυδάτωσης των αέριων αντιδρώντων. Επίσης, η ανάγκη επαρκούς υγρασίας, περιορίζει την χρήση του Nafion® σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 80°C. Η ανάγκη για λειτουργία των κυψελών PEM σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι μεγάλη, προκειμένου να περιοριστεί η μόλυνση της ανόδου από το μονοξείδιο του άνθρακα, στην περίπτωση που σαν καύσιμο χρησιμοποιείται μίγμα αναμόρφωσης αλκοολών ή υδρογονανθράκων. Επίσης, αύξηση του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας θα έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της αποδοτικότητας των κυψελών PEM, εφόσον η κινητική των αντιδράσεων διευκολύνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος, το Nafion® είναι (ελάχιστα) διαπερατό τόσο στο H_2 , όσο και στο O_2 [3]. Η μη-διαπερατότητα της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης στα αντιδρώντα απαιτείται για την αποφυγή ανάμειξης της τροφοδοσίας της ανόδου και της καθόδου και μείωση της υπέρτασης Nernst [33-38].

Πολλές προσπάθειες για παρασκευή άλλων υλικών που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν το Nafion® έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια. Τα εναλλακτικά

υλικά που έχουν συντεθεί, είτε έχουν χημική σύνθεση παρόμοια με αυτήν του Nafion®, είτε πρόκειται για αρωματικά πολυμερή ή για σύμπλοκα οξέος - βάσης.

3.7.2 Καταλυτικό Υπόστρωμα

Οι δύο ημιαντιδράσεις, η οξείδωση δηλαδή του υδρογόνου και η αναγωγή του οξυγόνου, χαρακτηρίζονται από χαμηλές ταχύτητες στις χαμηλές θερμοκρασίες όπου λειτουργεί μια PEM κυψέλη καυσίμου και αυτό είναι που κάνει απαραίτητη την παρουσία καταλύτη. Ο καταλύτης όπου έχει μελετηθεί περισσότερο μέχρι στιγμής και για τις δύο αυτές αντιδράσεις είναι ο λευκόχρυσος, ένα αρκετά ακριβό υλικό.

Στην άνοδο ο καταλύτης δρα σε δύο στάδια, μέσω μίας διασπαστικής χημειορρόφησης και μίας αντίδρασης μεταφοράς ηλεκτρονίων, ως εξής:

Το ρυθμορυθμιστικό στάδιο της ολικής αντίδρασης αποτελεί η χημειορρόφηση.

Στην κάθοδο, αν και ο μηχανισμός αντίδρασης δε μπορεί ακόμα να περιγραφεί πλήρως, ένα μοντέλο είναι το εξής:

Στην κάθοδο εκτός από καθαρό ενεργό καταλύτη Pt γίνεται χρήση και κράμα Pt – Ru.

Ο δεσμός μεταξύ Pt και H είναι ούτε αρκετά ασθενής έτσι ώστε να γίνεται εύκολη η διάσπαση του μοριακού υδρογόνου, ούτε αρκετά ισχυρός έτσι ώστε το ατομικό υδρογόνο να διατίθεται άμεσα για χρήση στην κυψέλη. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι που ξεχωρίζει το λευκόχρυσο ως καταλύτη. Ωστόσο επειδή πρόκειται για ακριβό υλικό απαιτείται η μεγιστοποίηση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας του καταλύτη. Έτσι κάθε ηλεκτρόδιο αποτελείται από πορώδες άνθρακα πάνω στο οποίο βρίσκονται σωματίδια Pt. Το πορώδες του ηλεκτροδίου βοηθάει στην ομοιογενή διάχυση του αερίου. Τόσο ο άνθρακας όσο και ο λευκόχρυσος αποτελούν ηλεκτρικά αγωγίμα υλικά έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να κινούνται ελεύθερα μέσα στο ηλεκτρόδιο. Το μέγεθος των σωματιδίων του Pt είναι της τάξης των 2 νανόμετρων, κάτι το οποίο συνεπάγεται μεγάλη ολική επιφάνεια Pt προσβάσιμη από τα αέρια ακόμα και σε μικρή μάζα καταλύτη. Αυτά τα σωματίδια βρίσκονται διεσπαρμένα πάνω σε άλλα μεγαλύτερα σωματίδια άνθρακα μεγέθους περίπου 30 nm όπου με τη σειρά τους

αποτελούν μέρη της μακροδομής του καταλύτη. Η οξειδωση του υδρογόνου λαμβάνει χώρα σε όλη την έκταση του καταλύτη, σε παραπάνω από ένα ενεργό κέντρο του δηλαδή ταυτόχρονα. Στη μεγάλη αυτή διασπορά στην ουσία οφείλεται η ύπαρξη αξιολογής ροής ρεύματος. Μειονέκτημα στη χρήση του Pt ως καταλύτη αποτελεί, εκτός το μεγάλο κόστος του, η μείωση της καταλυτικής του δράσης ως συνέπεια της παρουσίας διαφόρων προσμίξεων όπως το CO στο καύσιμο του υδρογόνου αν αυτό προέρχεται από αναμόρφωση άλλων καυσίμων ακόμα και στις χαμηλές συγκεντρώσεις όπου αυτό συναντάται της τάξεως του 1%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ισχύς του δεσμού Pt - CO είναι μεγαλύτερη του δεσμού Pt-H μειώνοντας τα καταλυτικά ενεργά κέντρα αφού για το σπάσιμο του πρώτου χρειάζονται θερμοκρασίες κοντά στους 150 °C . Αυτός είναι και ο λόγος όπου δικαιολογεί την έρευνα για μεμβράνες ικανές να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες μεταξύ των 120 °C και 200 °C αφού σε αυτήν την περιοχή η δηλητηρίαση είναι ελάχιστη και μειώνει παρά ελάχιστα την ολική απόδοση της κυψέλης.

3.7.3 Στρώμα Διάχυσης Αερίου

Τα ηλεκτρόδια μίας κυψέλης PEM βρίσκονται πλήρως διεσπαρμένα σε στρώματα διάχυσης αερίου (gas diffusion layers, GDL). Ο ρόλος των GDL είναι πολλαπλός. Αποτελούν το μέσο για την διάχυση του αντιδρώντος αερίου, παρέχουν στην MEA την απαιτούμενη μηχανική σταθερότητα, αποτελούν δίοδο για την ροή των ηλεκτρονίων από και προς τα καταλυτικά στρώματα και απομακρύνουν το παραγόμενο νερό από την επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου. Το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή τους είναι ο άνθρακας, είτε σε μορφή υφάσματος (carbon cloth), είτε σε συμπαγή μορφή (carbon paper), με πάχος 100-300 μm. Το υλικό κατασκευής επιλέγεται έτσι ώστε να άγει το ρεύμα το οποίο εισέρχεται από την άνοδο και εξέρχεται από την κάθοδο. Το μέγεθος των πόρων παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της κυψέλης. Μεγάλου όγκου πόροι βοηθούν στην πιο εύκολη μεταφορά των αερίων αλλά ταυτόχρονα περιορίζεται ο όγκος του αγωγίμου υλικού με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης και μείωσης του παραγόμενου ρεύματος. Το αντίστροφο ισχύει για μικρούς πόρους. Το στρώμα διάχυσης αερίου βρίσκεται εναποτεθειμένο σε ένα υδρόφοβο στρώμα πολυτετραφθοροαιθυλενίου (Teflon). Το υδρόφοβο υπόστρωμα χρησιμοποιείται για την αποφυγή συγκράτησης του νερού στους πόρους του στρώματος διάχυσης αερίου, καθώς τέτοιου είδους συμπίκνωση

νερού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα προκαλούσε κατάληψη των ενεργών θέσεων του καταλύτη και επακόλουθη απενεργοποίηση του [3, 7, 33].

3.7.4 Ηλεκτρόδια

Ο συνδυασμός ανόδου/μεμβράνης/καθόδου αναφέρεται ως σύστημα μεμβράνης - ηλεκτροδίου (Membrane Electrode Assembly, MEA). Το βασικό χαρακτηριστικό των ηλεκτροδίων είναι η καταλυτική τους ενεργότητα, καθώς οι ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις στις οποίες βασίζεται η λειτουργία της κυψέλης λαμβάνουν χώρα σε αυτά. Το καταλυτικό στρώμα βρίσκεται σε επαφή τόσο με το στρώμα διάχυσης αερίου όσο και με την ηλεκτρολυτική μεμβράνη, ώστε και τα τρία είδη που συμμετέχουν στην λειτουργία της κυψέλης καυσίμου (δηλαδή τα αντιδρώντα αέρια, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια) να μπορούν να έρθουν σε επαφή με το καταλυτικό στρώμα. Ο τρόπος μεταφοράς των αντιδρώντων αερίων, των ηλεκτρονίων και των πρωτονίων μέσω του ηλεκτροδίου φαίνεται στο σχήμα 3.7 [39].

Σχήμα 3.7: Μεταφορά αερίων, ηλεκτρονίων και πρωτονίων στο ηλεκτρόδιο μίας κυψέλης καυσίμου τύπου PEM [39].

Η παρασκευή της συστοιχίας ηλεκτροδίων-μεμβράνης (MEA) μπορεί να γίνει με δύο τρόπους. Είτε με εναπόθεση του καταλυτικού στρώματος στο στρώμα διάχυσης αερίων και ακολούθως εναπόθεση των δύο στην πολυμερική μεμβράνη με συμπίεση σε υψηλή θερμοκρασία, είτε με εναπόθεση του καταλυτικού στρώματος απευθείας στην πολυμερική μεμβράνη και στην συνέχεια εναπόθεση του στρώματος διάχυσης αερίων. Διάφοροι τρόποι χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση του καταλυτικού στρώματος είτε στην πολυμερική μεμβράνη είτε στο στρώμα διάχυσης αερίων, όπως spreading, spraying, electrodeposition, catalyst powder deposition, impregnation

reduction, evaporative deposition, catalyst decaling, painting, dry spraying, sputtering, pulsed layer deposition [40-58].

3.7.5 Διπολικές Πλάκες

Σε επαφή με τα στρώματα υποστήριξης βρίσκεται υλικό (υπό μορφή πλάκας) το οποίο έχει διττό ρόλο στη λειτουργία της κυψέλης. Κατά πρώτον, καθορίζει το πεδίο ροής (flow field) των αερίων και κατά δεύτερον συλλέγει το παραγόμενο ρεύμα. Οι πλάκες αυτές ορίζουν ένα πεδίο ροής στα εισερχόμενα αέρια. Αυτό γίνεται με τη βοήθεια καναλιών τα οποία βρίσκονται στη μία πλευρά της πλάκας με τέτοιο τρόπο ώστε το πεδίο να είναι ομοιογενές και να μεγιστοποιείται η απόδοση. Επίδραση στην απόδοση έχουν παράγοντες όπως το πλάτος και το βάθος των καναλιών αυτών. Βλέπουμε δηλαδή πως η κατασκευή των καναλιών επηρεάζει το πεδίο ροής των αερίων όπου με τη σειρά του επηρεάζει την αποδοτικότητα της κυψέλης. Εξάλλου η κατασκευή των καναλιών καθορίζει και την αποτελεσματική εισροή και εκροή του απαραίτητου για τη λειτουργία της κυψέλης νερού. Δεύτερος σκοπός κάθε πλάκας είναι αυτός της συλλογής του παραγόμενου ρεύματος. Προκειμένου το ηλεκτρικό ρεύμα αυτό να διέλθει εκτός της κυψέλης μεταφέρεται από την άνοδο στο στρώμα υποστήριξης και στη συνέχεια στην πλάκα. Αυτή τροφοδοτεί το εξωτερικό κύκλωμα και στη συνέχεια το ρεύμα διέρχεται στην πλάκα της καθόδου. Με βάση τα παραπάνω, οι διπολικές πλάκες θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (>10 S/cm), θερμική αγωγιμότητα (20 W/mK), μηχανική αντοχή, μη διαπερατότητα στα αέρια και χαμηλό κόστος.

Εν γένει, δύο είδη υλικών χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των διπολικών πλακών: σύνθετα μεταλλικά υλικά και σύνθετα υλικά από γραφίτη. Καθώς οι διπολικές πλάκες εκτίθενται σε ένα εξαιρετικά διαβρωτικό περιβάλλον (pH 2-3 και θερμοκρασία 60-80°C), η χρήση απλών μετάλλων όπως ατσάλι, Al, Ti, Ni δεν ενδείκνυται, καθώς η διάβρωση των μετάλλων αυτών θα οδηγούσε στην δημιουργία οξειδωμένου στρώματος στην επιφάνεια της διπολικής πλάκας με επακόλουθη μείωση της ηλεκτρικής της αγωγιμότητας, αλλά επίσης και την διάχυση μεταλλικών ιόντων προς την πολυμερική μεμβράνη με αποτέλεσμα την μείωση της ιοντικής της αγωγιμότητας. Για τους λόγους αυτούς, χρησιμοποιούνται μεταλλικά υλικά επικαλυμμένα με στρώμα κάποιου αγώγιμου πολυμερούς ή νιτριδίων διαφόρων μετάλλων. Επίσης σύνθετα υλικά άνθρακα με διάφορα πολυμερή, ρητίνες ή άλλα ενισχυτικά μέσα χρησιμοποιούνται στην κατασκευή διπολικών πλακών [59-65].

3.7.6 Διαχείριση νερού

Η σωστή διαχείριση του νερού στις κυψέλες PEM είναι πολύ σημαντική, καθώς μπορεί να περιορίσει την απόδοση τους και τον χρόνο λειτουργίας τους. Η διαχείριση του νερού αφορά δύο σκέλη: (i) συμπύκνωση νερού στα στρώματα διάχυσης αερίων και (ii) αφυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης. Πηγή και των δύο σκελών του προβλήματος είναι το χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των κυψελών αυτού του τύπου. Υπάρχουν δύο αιτία της συμπύκνωσης νερού στα στρώματα διάχυσης αερίων. Μπορεί να οφείλεται είτε σε συμπύκνωση του νερού που παράγεται κατά την λειτουργία της κυψέλης, ως προϊόν της συνολικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (αφορά μόνο το ηλεκτρόδιο της καθόδου), ή μπορεί να οφείλεται σε συμπύκνωση των υδρατμών που περιέχονται στην αέρια τροφοδοσία (μέσω κορεστών) για τη εφύγρανση της πολυμερικής μεμβράνης. Και στις δύο περιπτώσεις, τα μόρια του νερού καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις του καταλύτη κι εμποδίζουν την ρόφηση των αερίων αντιδρώντων, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της λειτουργίας και της απόδοσης της κυψέλης. Η αφυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης οφείλεται στην λεγόμενη ηλεκτρο-οσμωτική ροή. Ο όρος αυτός αναφέρεται στην μετανάστευση των μορίων του νερού λόγω της αγωγής πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο διαμέσου της μεμβράνης, με αποτέλεσμα την μείωση της περιεκτικότητας του νερού στην πλευρά της μεμβράνης που συνορεύει με το διαμέρισμα της ανόδου. Η αφυδάτωση της μεμβράνης οδηγεί σε μείωση της ιοντικής της αγωγιμότητας και κατ' επέκταση σε μείωση της απόδοσης της κυψέλης [9]. Τα προβλήματα αυτά μπορούν να περιοριστούν με χρήση κατάλληλων υλικών για την δημιουργία των στρωμάτων διάχυσης αερίων (προσθήκη υδρόφοβων ομάδων, όπως Teflon) και με προσεκτικό σχεδιασμό του αντιδραστήρα. Ωστόσο, η διαχείριση του νερού στις κυψέλες PEM αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που εμποδίζει την άμεση εμπορική εφαρμογή τους [3].

3.8 Η έρευνα των Κυψελίδων Καυσίμου στην Ελλάδα

Κλείνοντας την αναφορά σχετικά με τις κυψελίδες καυσίμου, κρίνεται σκόπιμη η αναφορά στην έρευνα που βρίσκεται σε εξέλιξη στον ελληνικό χώρο. Η έρευνα που γίνεται σχετικά με τις κυψελίδες καυσίμου στην Ελλάδα είναι σε αρκετά προχωρημένο επίπεδο και συναγωνίζεται ισάξια την αντίστοιχη σε χώρες του εξωτερικού. Ιδιαίτερα η Πάτρα πρωτοπορεί στην έρευνα γύρω από τις κυψελίδες

καυσίμου, τόσο με το Εργαστήριο Ηλεκτροχημικών Διεργασιών του τμήματος Χημικών Μηχανικών [66-70], όσο και το ΕΙΧΗΜΥΘ [71-73], που επικεντρώνονται κυρίως στην ανάπτυξη κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και τύπου PEM, αντίστοιχα. Επίσης, σημαντική έρευνα στο συγκεκριμένο τομέα γίνεται και στο τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, που επικεντρώνεται κυρίως στην ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου αιθανόλης και μεθανόλης (Direct Ethanol/Methanol Fuel Cells) [74-78].

3.9 Σκοπός Β της Διδακτορικής Διατριβής

Στο δεύτερο μέρος της διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης των νανοσωλήνων άνθρακα ως καταλυτικών υποστρωμάτων σε στοιχεία καυσίμου τύπου PEM. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν πειράματα αξιολόγησης των καταλυτών λευκόχρυσου - νανοσωλήνων άνθρακα (Pt / CNTs) ως ηλεκτροδίων στοιχείων καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Ο ηλεκτρολύτης πάνω στον οποίο εναποτέθηκαν τα δύο ηλεκτρόδια (ηλεκτρόδιο εργασίας και ηλεκτρόδιο αναφοράς) ήταν μεμβράνη Nafion N115. Τα πειράματα περιελάμβαναν πειράματα εύρεσης της σχέσης του δυναμικού του στοιχείου καυσίμου με την πυκνότητα ρεύματος σε 4 θερμοκρασίες (25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C), με χρήση κατά περίπτωση του ηλεκτροδίου εργασίας ως καθόδου ή ανόδου του ηλεκτροχημικού στοιχείου. Περιελάμβαναν επίσης πειράματα κυκλικής βολταμετρίας υπό ατμόσφαιρα He και πειράματα γραμμικής σάρωσης του δυναμικού με τροφοδοσία H₂+CO για αξιολόγηση της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξειδωσης ιχνών CO στο καύσιμο (H₂). Μέσω των παραπάνω πειραματικών διαδικασιών πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη:

- της μεθόδου εναπόθεσης της πλατίνας στους νανοσωλήνες άνθρακα για την παρασκευή των ηλεκτροδίων
- των νανοσωλήνων άνθρακα (SWCNTs και MWCNTs) με τον άνθρακα Vulcan-XC72 ως καταλυτικών υποστρωμάτων

3.10 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Fuel Cells: From Fundamentals to Applications, S. Srinivasan, Springer Science & Business Media, LLC, New York, USA (2006).
- [2] Electrode kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists, E. Gileadi, VCH Publishers, Weinheim, Germany, (1993).
- [3] Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Suddahatsava Basu (Editor), Anamaya Publishers, India, Co-published by Springer Science Business Media, Inc, New York, USA (2007).
- [4] R.J Farrauto, Applied Catalysis B: Environmental 56,3 (2005)
- [5] M.P. Hogarth, T.R. Ralph, Platinum Metals Review 46, 146 (2002)
- [6] D.L. Trimm, Z.I. Önsan, Catalysis Reviews: Science and Engineering 43, 31 (2002)
- [7] Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, W. Vielstich, A. Lamm and H. Gasteiger, John Wiley & Sons Ltd, New York, (2003).
- [8] “Hydrogen fuel cells engines and related technologies”, Rev 0, December 2001, College of the Desert, California USA.
- [9] Fuel Cell Handbook (7th Edition), EG&G Technical Services, Inc, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, West Virginia (2004).
- [10] C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, S.N. Neophytides, in AA. Electrocatalysis and Electrochemical reactors, P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester (Editors), CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida (1997).
- [11] J.O.M. Bockris, A.K.M. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, in Modern Electrochemistry, Vol. 2A, Fundamental of Electrodics, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2001).
- [12] A. Katsaounis, S. Brosda, C.G. Vayenas, in Electrocatalysis, Electrochemical Engineering (Volume 5), Encyclopedia of Electrochemistry, A.J. Bard and M. Stratmann (Editors), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim (2007).
- [13] B. Andreaus, A.J. McEvoy, G.G. Scherer, Electrochimica Acta 47, 2223 (2002).
- [14] M. Ciureanu, S.D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, Catalysis Today 82, 195 (2003).

- [15] A.Katsaounis, S.P. Balomenou, . Tsiplakides, M. Tsampas, C.G. Vayenas, *Electrochimica Acta* 50, 5132 (2005).
- [16] *Surface Electrochemistry: a Molecular Level Approach*, J.O.M. Bockris, S.U.M. Khan, Plenum Press, New York, USA, (1993).
- [17] S.Gottesfeld and T.A.Zawodzinski, *Polymer Electrolyte Fuel Cells*, in R.C.Alkire, H.Gerischer, D.M.Kolb, and C.W.Tobias (Eds.) *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Volume 5, Wiley-VCH, New York, (1997).
- [18] S.Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, *Journal of the Electrochemical Society* 147,3171 (2000).
- [19] H.H. Voss, D.P. Wilkinson, M.C. Johnson, V. Basura, *Electrochimica Acta* 40, 321 (1995).
- [20] M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *Journal of the Electrochemical Society* 139, L28 (1992).
- [21] V.A. Paganin, C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer, E.R. Gonzalez, *Electrochimica Acta* 43, 3761 (1998).
- [22] M. M.M. Mench, C.Y. Wang, *Journal of the Electrochemical Society* 150, A79 (2003).
- [23] *Membrane Technology in the Chemical Industry*, 2nd edition, Suzana Pereira Nunes, Klaus-Viktor Peinemann (Editors),Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, Weinheim, Germany (2006).
- [24] A.Collier, H.Wang, X.-Z.Yuan, J.Zhang, D.P. Wilkinson, *Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1838 (2006).
- [25] D.L. Feldheim, D.R. Lawson, C.R. Martin, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 31, 953 (1993).
- [26] Y.P.Patil, TAP Seery, M.T. Shaw, R.S. Parnas, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 6141 (2005).
- [27] C.Huang, K.S. Tan, J. Lin, K.L. Tan, *Chemical Physics Letters*, 371, 80 (2003).
- [28] W. Schmittinger, A. Vahidi, *Journal of Power Sources* 180, 1 (2008).
- [29] *Fuel Cell Systems Explains*, J. Larminie, A. Dicks, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2003).
- [30] M.K. Kadirov, A. Bosnjakovic, S. Schlick, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 7660 (2005).

- [31] A. Bosnjakovic, S. Schlick, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 4332 (2004).
- [32] J.Le Canut, R.M. Abouatallah, D.A. Harrington, *Journal of Electrochemical Society*, 153, A857 (2006).
- [33] *Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization*, N. Sammes (Editor), Springer -Verlag London Ltd., London (2006).
- [34] M.Rikukawa, K. Sanui, *Progress in Polymer Science* 25, 1463 (2000).
- [35] T.V. Nguyen, R.E. White, *Journal of the Electrochemical Society* 140, 2178 (1993).
- [36] T.F. Fuller, J. Newman, *Journal of the Electrochemical Society* 140, 1218 (1993).
- [37] D.M. Bernandi, *Journal of the Electrochemical Society* 137, 3344 (1990).
- [38] T.A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.A. Springer, S. Gottesfeld, *Journal of the Electrochemical Society* 140, 1041 (1993).
- [39] S. Litster, G. McLean, *Journal of Power Sources* 130, 61 (2006).
- [40] S. Srinivasan, A. Ferreira, R. Mosdale, S. Mukerjee, J. Kim, S. Hirano, S. lee, F. Buchi, A. Appleby, *Proceedings of the Fuel Cell-Program and Abstracts on the Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Space and Electric Vehicle Application*, 424 (1994).
- [41] C.K. Subramanian, N. Rajalakshmi, K. Ramya, K.S. Dhathathreyan, *Bulletins of Electrochemistry*, 16, 350, (2000).
- [42] O.A. Baturina, G.E. Wnek, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8, A267 (2005).
- [43] S.-J. Shin, J.-K. Lee, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H.-S. Chun, I.-H. Oh, *Journal of Power Sources*, 106, 146 (2002).
- [44] E.J. Taylor, E.B. Anderson, N. Vilambi, *Journal of the Electrochemical Society*, 139, L45 (1992).
- [45] B. Bevers, N. Wagner, M. Bradke, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 57 (1998).
- [46] P. Fedkiw, W. Her, *Journal of the Electrochemical Society*, 136, 899 (1989).

- [47] N. Rajalakshmi, H. Ryu, M.M. Shajumon, S. Ramaprabhu, *Journal of Power Sources*, 140, 250 (2005).
- [48] Y.G. Chun, C.S. Kim, D.H. Pech, D.R. Shin, *Journal of Power Sources* 71, 174(1998).
- [49] G. Bender, T.A. Zawodzinski, A.P. Saab, *Journal of Power Sources*, 124, 114(2005).
- [50] S. Gottesfeld, M. Wilson, *Journal of the Electrochemical Society* 139, L28 (1992).
- [51] S. Gottesfeld, M. Wilson, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 1 (1992).
- [52] E. Guzlow, M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, R. Reissner, G. Steinhilber, A. Schneider, *Journal of Power Sources*, 86, 352 (2000).
- [53] E. Guzlow, T. Kaz, *Journal of Power Sources*, 106, 122 (2002).
- [54] Y.H. Cho, S.J. Yoo, Y.-H. Cho, H.-S. Park, I.-S. Park, J.-K. Lee, Y.-E. Sung, *Electrochimica Acta* 53, 6111 (2008).
- [55] S.Y. Cha, W.M. Lee, *Journal of the Electrochemical Society* 146, 4055 (1999).
- [56] A.T. Haug, R.E. White, J.W. Weidner, W. Huang, S. Shi, T. Stoner, N. Rana, *Journal of the Electrochemical Society* 149, A280 (2002).
- [57] T. Nakakubo, M. shibata, *Journal of the Electrochemical Society* 152, A2316(2005).
- [58] N. Cunningham, E. Irissou, M. Lefevre, M.-C. Denis, D. Guay, J.-P. Dodelet, *Electrochemical and Solid-State Letters* 6, A125 (2003).
- [59] S.-J. Lee, C.-H. Huang, Y.-P. Chen, *Journal of Power Sources*, 131, 162 (2004).
- [60] M. Li, S. Luo, C. Zeng, J. Shen, H. Lin, C. Cao, *Corrosion Science* 46, 1369 (2004).
- [61] E.A. Cho, U.-S. Jeon, S.-A. Hong, I.-H. Oh, S.-G. Kang, *Journal of Power Sources*, 142, 177 (2005).
- [62] S. Joseph, J.C. McClure, R. Chianelli, P. Pich, P.J. Sebastian, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1339 (2005).
- [63] H. Wang, M.P. Brady, G. Teeter, J.A. Turner, *Journal of Power Sources* 138, 86 (2004).

- [64] H. Wang, M.P. Brady, K.L. More, H.M. Meyer III, J.A. Turner, *Journal of Power Sources* 738, 79 (2004).
- [65] H. Wang, J.A. Turner, *Journal of Power Sources* 128, 193 (2004).
- [66] C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, S.G. Neophytides, *Sol. St. Ionics* 92, 53 (1992) .
- [67] C.G. Vayenas, S. Bebelis, *Catal. Today* 51, 581 (1999) .
- [68] D. Tsiplakides, C.G. Vayenas, *Sol. St. Ionics* 152, 625 (2002).
- [69] S.P. Balomenou, C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.* 151, 1874 (2004).
- [70] A. Katsaounis, S. Balomenou, D. Tsiplakides, S. Brosda, S. Neophytides, C.G. Vayenas, *Appl. Catal. B* 56, 251 (2005).
- [71] T. Ioannides, S. Neophytides, *J. Power Sources* 91, 150 (2000).
- [72] S. Bebelis, S. Neophytides, *Sol. St. Ionics* 152-153, 147 (2002).
- [73] J.M. Jaksic, L. Vracar, S.G. Neophytides, S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, N.V.Krstajic, M.M. Jaksic, *Surf, Science* 598, 156 (2005).
- [74] C. Athanasiou, G. Mamelos, P. Tsiakaras, M. Stoukides, *Int. J. Ionics* 2, 353 (1996).
- [75] W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Kontou, K. Poulitanitis, P. Tsiakaras, *Sol. St. Ionics* 175, 797(2004).
- [76] S.Q. Song, W.J. Zhou, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S.Kontou, P. Tsiakaras, *Int. J. Hydrogen Energy* 30, 995 (2005).
- [77] S.Q. Song, Z.X. Liang, W.J. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* 145, 495 (2005).
- [78] G. Andreadis, S.Q. Song, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* 157, 657 (2006).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Πειραματικές Τεχνικές

«Ό,τι ακούω, το ξεχνάω, ό,τι βλέπω το θυμάμαι, ό,τι κάνω, το καταλαβαίνω.»

Κομφούκιος

4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα ως μέσων αποθήκευσης υδρογόνου και ως καταλυτικών υποστρωμάτων σε ηλεκτρόδια κελιών καυσίμου τύπου PEM. Ως εκ τούτου, το κεφαλαίο αυτό θα χωριστεί σε δύο μέρη. Στο Α μέρος περιγράφονται, οι μέθοδοι παρασκευής των καταλυτών Pt/CNTs και των ενισχυμένων με αλκάλια νανοσωλήνων άνθρακα, οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για το χαρακτηρισμό τους καθώς και οι διατάξεις και διαδικασίες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων αποθήκευσης υδρογόνου. Στο Β μέρος περιγράφονται, η μέθοδος παρασκευής των ηλεκτροδίων και οι πειραματικές διαδικασίες και διατάξεις για την ηλεκτροκαταλυτική μελέτη των καταλυτών Pt/CNTs ως ηλεκτροδίων καθόδου και ανόδου σε κυψελίδα καυσίμου τύπου PEM.

Α Μέρος

4.2 Μέθοδος Καθαρισμού Νανοσωλήνων Άνθρακα

Η όξινη επεξεργασία των νανοσωλήνων άνθρακα με HNO₃, βοηθά αποτελεσματικά στην απομάκρυνση των σωματιδίων του καταλύτη που έχουν παραμείνει σε αυτούς. Καθώς ο καταλύτης αφαιρείται, ατέλειες ή κοιλότητες δημιουργούνται στην εξωτερική επιφάνεια CNTs, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η

ειδική επιφάνεια των νανοσωλήνων που διατίθεται για ρόφηση υδρογόνου [1-5]. Η διαδικασία καθαρισμού των νανοσωλήνων άνθρακα αποτελείται από τα εξής στάδια:

- Ανάμειξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα σε διάλυμα 16M HNO₃ (100 ml HNO₃ για κάθε 1 g CNTs) για 15 min.
- Πλύση με τρις αποσταγμένο νερό έως ότου τα απόνερα να έχουν ουδέτερο pH.
- Ξήρανση στους 80 °C για 24 h.

4.3 Μέθοδοι Παρασκευής Υποστηριγμένων Καταλυτών Pt/CNTs.

Η παρασκευή των υποστηριζόμενων καταλυτών Pt/CNTs έγινε με τις μεθόδους A και B που περιγράφονται παρακάτω, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις (NH₃)₂Pt(NO₂)₂ ή H₂PtCl₆·6H₂O (Alfa Products). Η φόρτιση σε μέταλλο κυμαινόταν μεταξύ 0-10 wt.%.

Μέθοδος Α: Εμποτισμός των νανοσωλήνων άνθρακα σε υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης.

Τα στάδια αυτής της μεθόδου είναι τα εξής:

- Σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml προστίθεται κατάλληλη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου (2mg Pt/ml δ/τος) και συμπληρώνεται με τρις αποσταγμένο νερό (τελικό διάλυμα περίπου 15-20 ml). Προστίθεται έπειτα κατάλληλα προζυγιασμένη ποσότητα των CNTs.
- Ανάδευση του διαλύματος να σε θερμοκρασία δωματίου για 20 min.
- Θέρμανση του διαλύματος στους 50 °C, για 20 min, υπό συνεχή ανάδευση.
- Θέρμανση του διαλύματος στους 80 °C, υπό συνεχή ανάδευση, μέχρις ότου να εξατμιστεί η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα νερού.
- Ξήρανση του υπολείμματος στους 120 °C για 24 h.

Μέθοδος Β: Ανάμιξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης [6].

Τα στάδια αυτής της μεθόδου είναι τα εξής:

- Σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml προστίθεται κατάλληλη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου (2mg Pt/ml δ/τος) και συμπληρώνεται με διάλυμα μεθανόλης - τρις αποσταγμένο νερό (1:3 v/v). Προστίθεται έπειτα κατάλληλα προζυγιασμένη ποσότητα των CNTs.
- Το διάλυμα τοποθετείται στη συσκευή υπερήχων και παραμένει εκεί μέχρις ότου δημιουργηθεί ομογενές μίγμα.
- Θέρμανση του διαλύματος στους 50 °C για 15 min.
- Θέρμανση του διαλύματος στους 90 °C για 60 min υπό συνεχή ανάδευση.
- Φιλτράρισμα υπό κενό.
- Πλύση με αιθανόλη και τρις αποσταγμένο νερό.
- Ξήρανση υπό κενό στους 90 °C για 4 h.

Με το πέρας της παρασκευής των υποστηριγμένων καταλυτών Pt/CNTs, είτε με τη μέθοδο Α, είτε με τη μέθοδο Β, ακολουθεί η αναγωγή της προδρόμου ενώσεως με H₂ προς μεταλλικό καταλύτη. Για την αναγωγή των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας από quartz με εσωτερική διάμετρο 12 mm. Η διαδικασία της αναγωγής περιλαμβάνει

- Θέρμανση του δείγματος υπό ροή αζώτου (50-60 cc/min) με ρυθμό περίπου 10 °C/min μέχρι τους 200 °C.
- Θέρμανση του δείγματος υπό ροή N₂ και H₂ (περίπου 60 cc/min) με ρυθμό περίπου 10 °C/min μέχρι τους 300 °C.
- Αλλαγή της τροφοδοσίας σε 100% H₂ (50 cc/min). Η αναγωγή του καταλύτη διαρκεί 2 h στους 300 °C.
- Αλλαγή της τροφοδοσίας σε άζωτο και ψύξη του δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου.

Μετά το τέλος της αναγωγής λαμβάνεται ο μεταλλικός καταλύτης. Η παραπάνω διεργασία μπορεί να περιγραφεί ποιοτικά ως εξής:

4.4 Μέθοδος Παρασκευής Νανοςωλήνων Άνθρακα Ενισχυμένων με Αλκάλια.

Με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης αλκαλίων (Na, K, Li) στους νανοςωλήνες άνθρακα στην αποθήκευση υδρογόνου σε αυτούς παρασκευάστηκε μια

σειρά νανοσωλήνων άνθρακα ενισχυμένων με αλκάλια. Η διαδικασία παρασκευής περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

- Προζυγισμένη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα προστίθεται σε υδατικό διάλυμα άλατος του αλκαλίου (NaNO_3 , KNO_3 , LiNO_3) υπό συνεχή ανάδευση.
- Ακολουθεί εξάτμιση του νερού με θέρμανση στους 80°C .
- Ξήρανση στους 110°C για 24 h.
- Πύρωση στους 600°C για 3 h.

4.5 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές φυσικής ρόφησης σε θερμοκρασία υγρού N_2 και εκλεκτικής χημειορόφησης με H_2 , με σκοπό να προσδιοριστεί η ειδική τους επιφάνεια και η διασπορά του μετάλλου αντίστοιχα.

4.5.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας

Ο προσδιορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα των καταλυτών Pt/CNTs και των νανοσωλήνων άνθρακα ενισχυμένων με αλκάλια έγινε με φυσική ρόφηση N_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (-196°C), με τη μέθοδο B.E.T. (Brunauer, Emmet, Teller). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Gemini III 2375 (Micrometrics), η οποία είναι συνδεδεμένη απευθείας με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Τα βασικά μέρη της συσκευής παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1.

Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται παρακάτω: Το προς ανάλυση δείγμα ξηραίνεται στους 110°C για περίπου 1 h. Ποσότητα αυτού (~ 0.2 - 0.3 g) ζυγίζεται και τοποθετείται στο ένα από τα δύο δοχεία, τα οποία πωματίζονται ώστε να μην έρθουν σε επαφή με υγρασία. Τα δύο γυάλινα δοχεία, το ένα κενό και το άλλο που περιέχει το δείγμα, συνδέονται στις αντίστοιχες θύρες. Στον ηλεκτρονικό υπολογιστή εισάγονται οι διάφορες παράμετροι (π.χ. το βάρος του δείγματος, η πίεση κορεσμού (760 mm Hg), κ.α.) για τη συλλογή των δεδομένων. Επίσης δίνεται εντολή μέτρησης του κενού όγκου, δηλαδή του όγκου στο δοχείο που περιέχει το δείγμα, με αέριο ήλιο. Στη συνέχεια, τίθεται σε λειτουργία η αντλία κενού, ανοίγονται οι παροχές των αερίων και ξεκινάει η μέτρηση, η οποία ελέγχεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Τα δοχεία βυθίζονται σε λουτρό υγρού

βαλβίδα κενού
 βαλβίδα αζώτου
 βαλβίδα ηλίου
 διάταξη μετατροπής ροφημένου όγκου
 βαλβίδα δεξαμενής δείγματος
 βαλβίδα δεξαμενής ισορροπίας
 δεξαμενή ισορροπίας
 ηλεκτροβαλβίδα ισορροπίας
 βαλβίδα μηδενισμού του δείγματος
 μετατροπέας ισορροπίας
 βαλβίδα δείγματος
 έμβολο ρύθμιση ισορροπίας
 διάταξη μετατροπής δείγματος
 σωλήνας ισορροπίας
 σωλήνας δείγματος
 δοχείο

Τα αποτελέσματα αυτά αντικαθίστανται στην εξίσωση B.E.T [7]:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (4.2)$$

P: η πίεση ισορροπίας του N_2 ,

P_0 : η πίεση κορεσμού του N_2 στη θερμοκρασία του πειράματος,

V: ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση P,

V_m : ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη

C : σταθερά που εξαρτάται από τις θερμότητες ρόφησης, Q_1 , και υγροποίησης,

Q_2 , του αερίου $(C = \exp\left(\frac{Q_1 - Q_2}{RT}\right))$.

Όταν η εξίσωση B.E.T. ικανοποιείται, το διάγραμμα του $\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)}$ συναρτήσει του $\frac{P}{P_0}$ παρέχει μια ευθεία με κλίση $A = \frac{(C-1)}{V_m \cdot C}$ και αποτέμνουσα $B = \frac{1}{V_m \cdot C}$.

Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις μπορεί να υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος V_m :

$$V_m = \frac{1}{A + B} \left(\text{cm}^3 / \text{g} \right) \quad (4.3)$$

και με τη βοήθεια της Εξίσωσης 4.3 υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του υλικού από τη σχέση:

$$S_g = 4.36 \cdot 10^4 \cdot V_m \left(\text{cm}^2 / \text{g} \right) \quad (4.4)$$

4.5.2 Προσδιορισμός της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας

Η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια των καταλυτών, η διασπορά του μετάλλου στον καταλύτη, καθώς και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου, μπορούν να υπολογιστούν με τη μέθοδο εκλεκτικής χημειορόφησης κάποιου αερίου, όπως το H_2 . Ο υπολογισμός των συγκεκριμένων χαρακτηριστικών γίνεται μετρώντας την ποσότητα του αερίου που ροφήθηκε, και υποθέτοντας διασπαστική χημική ρόφηση και μονομοριακή κάλυψη. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Sorptomatic 1900 (Fisons), σχηματικό διάγραμμα της οποίας φαίνεται στο σχήμα 4.2. Τόσο για τη μέτρηση της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας, όσο και για τον υπολογισμό του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε η προαναφερθείσα συσκευή. Αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας καθώς και των βασικών μερών της συσκευής αναφέρονται στη παράγραφο 4.6.1. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τον προσδιορισμό της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας, το εύρος πίεσης [7] που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0-100 Torr, ενώ για τον υπολογισμό του ποσοστού αποθήκευσης 0-1000 Torr. Βασική παραδοχή για τον προσδιορισμό της είναι ότι στο εύρος πίεσης 0-100 Torr, δε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο spillover, δηλαδή μόρια ή άτομα υδρογόνου δε ροφούνται στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα, αλλά μόνο στην επιφάνεια της πλατίνης.

Προσδιορισμός εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας

Η γνώση της ποσότητας του αερίου που απαιτείται για μονοστρωματική κάλυψη, επιτρέπει τον προσδιορισμό της εκτιθέμενης μεταλλικής επιφάνειας, με χρήση της εξίσωσης:

$$S_{sp} = \frac{V_m}{V_{mol,STP}} \times N_{AV} \times F_s \times S_t \times 10^{-20} \quad (4.5)$$

όπου

S_{sp} : η ειδική επιφάνεια του μετάλλου (m^2/g_{met})

V_m : ο όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστρωματική κάλυψη (cm^3 , STP)

N_{AV} : ο αριθμός Avogadro (6.023×10^{23} μόρια/mol)

F_s : ο στοιχειομετρικός συντελεστής της ρόφησης (άτομα μετάλλου ανά ροφημένο μόριο αερίου)

S_t : η επιφάνεια που καταλαμβάνει ένα άτομο μετάλλου ($\text{\AA}^2/\text{άτομο μετάλλου}$)

$V_{mol,STP}$: ο μοριακός όγκος του αερίου σε STP ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

10^{-20} : συντελεστής μετατροπής μονάδων $\frac{m^2}{\text{\AA}^2}$

Προσδιορισμός της διασποράς του μετάλλου

Η διασπορά του μετάλλου στο φορέα υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$D = \frac{\text{surface atoms}}{\text{total atoms}} = \frac{S_{sp} \cdot AB}{S_t \cdot N_{AV} \cdot 10^{-20}} \quad (4.6)$$

όπου

AB: το ατομικό βάρος του μετάλλου (g/mol)

Μέση διάμετρος κρυσταλλιτών του μετάλλου

Εάν η ειδική επιφάνεια και η πυκνότητα του μετάλλου είναι γνωστά, μπορεί να υπολογιστεί η μέση διάμετρος των σωματιδίων του μετάλλου, υποθέτοντας σφαιρικό σχήμα:

$$d = \frac{6}{\rho_{met} \cdot S_{sp}} \cdot 10^4 \quad (4.7)$$

όπου

d: η μέση διάμετρος των (σφαιρικών) σωματιδίων (Å)

ρ: η πυκνότητα του μετάλλου (g/cm³), και

10⁴: συντελεστής μετατροπής μονάδων $\left(\frac{\text{m}^2 \cdot \text{\AA}}{\text{cm}^3} \right)$

4.6 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Νανοςωλήνες Άνθρακα

Η μελέτη της συμπεριφοράς των πολυφλοιϊκών (MWCNTs) και μονοφλοιϊκών (SWCNTs) νανοςωλήνων άνθρακα ως μέσων αποθήκευσης υδρογόνου, πραγματοποιήθηκε βάσει δύο πειραματικών τεχνικών οι οποίες είναι εξής: Α) Ρόφηση υδρογόνου σε πιέσεις μέχρι 1 atm (0-800 Torr) και Β) Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υδρογόνου (TPD H₂) στους 25 °C.

4.6.1 Ρόφηση H₂

Για τις μετρήσεις της ρόφησης αερίων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Sorptomatic 1900 (Fisons), τα κύρια μέρη της οποίας παρουσιάζονται στο σχήμα 4.2. Τα βασικά μέρη της συσκευής είναι:

- Σύστημα κενού. Αποτελείται από μία μηχανική αντλία, και μία αντλία διάχυσης. Με το σύστημα των αντλιών επιτυγχάνεται θεωρητικά πίεση 10⁻⁸ mbar.
- Σύστημα μέτρησης της πίεσης. Αποτελείται από δύο διαφορετικούς μετρητές πίεσης (0-100 Torr και 0-1000 Torr), ηλεκτρονικό κύκλωμα και ψηφιακή ένδειξη.
- Σύστημα ελέγχου. Αποτελείται από έναν προσωπικό υπολογιστή, ο οποίος επιτρέπει την πλήρη αυτοματοποίηση των μετρήσεων.
- Σύστημα ρύθμισης θερμοκρασιών. Παρέχει τη δυνατότητα προ-κατεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 450 °C).

Ένα τυπικό πείραμα ρόφησης υδρογόνου αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια:

- α) ζύγιση και τοποθέτηση του δείγματος σε καθαρό γυάλινο φιαλίδιο,
- β) θέρμανση υπό κενό με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 250 °C για εκρόφηση όλων των ροφημένων ειδών,
- γ) αναγωγή στους 250 °C για 1 ώρα με στατική πίεση H₂ (1bar),
- δ) εκκένωση στους 250 °C για 30 λεπτά,
- ε) ψύξη υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος,
- στ) τοποθέτηση του δείγματος στο χώρο μετρήσεων και

- ζ) εκκένωση για 15 min και έναρξη των μετρήσεων. Οι μετρήσεις συνίστανται στην καταγραφή της αρχικής πίεσης του H₂ καθώς και της πίεσης ισορροπίας μετά την εκτόνωση και τη ρόφηση του H₂.

Σχήμα 4.2: Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις χημικής ρόφησης.

Το προς ρόφηση αέριο εισάγεται σε σύστημα σωληνώσεων γνωστού όγκου, $V_{\text{total}} = V_{\text{piston}} + V_{\text{dead}}$, και σταθερής θερμοκρασίας, T_{piston} , σε πίεση P_{piston} . Ο μηχανικός όγκος του εμβόλου, V_{piston} , και η πίεση του αερίου στο έμβολο επιλέγονται από τον χρήστη. Τα χαρακτηριστικά του οργάνου που σχετίζονται με το σύστημα εισαγωγής αερίου συνοψίζονται στον πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά συστήματος εισαγωγής αερίων.

Σύμβολο		Τιμή	Μονάδες	Περιγραφή
V_{piston}	Total stroke (θέση "1")	17.282	cm ³	Μηχανικός όγκος εμβόλου
	½ stroke (θέση "2")	8.761		
	¼ stroke (θέση "4")	4.541		
V_{dead}		0.34	cm ³	Νεκρός όγκος βαλβίδων
T_{piston}		310	K	Θερμοκρασία εμβόλου

Υπολογισμός της ποσότητας του αερίου που εισάγεται στο έμβολο σε κάθε δόση

Ο όγκος του αερίου που περιέχεται στο δοσιμετρικό σύστημα της συσκευής, εκφρασμένος σε πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (STP, 0 °C, 760 mmHg), υπολογίζεται (για ιδανικό αέριο) από την σχέση:

$$V_{\text{gas,STP}} = \left[\frac{P_{\text{piston}} \cdot (V_{\text{piston}} + V_{\text{dead}})}{R \cdot T_{\text{piston}}} \right] \cdot V_{\text{mol,STP}} \quad (4.8)$$

όπου $V_{\text{mol,STP}}$ ο μοριακός όγκος του αερίου σε συνθήκες STP (22414 cm³/mol) και R η σταθερά των αερίων.

Επειδή τα πραγματικά αέρια δεν υπακούουν ακριβώς στον νόμο των τελείων αερίων, η Εξίσωση 4.8 πρέπει να διορθωθεί ώστε να ληφθεί υπόψη η απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά. Η απόκλιση αυτή περιγράφεται από τον παράγοντα συμπίεστικότητας, Z, που συσχετίζει τον αληθινό μοριακό όγκο του αερίου, V, με αυτόν ενός ιδανικού αερίου, V^{ig}, στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας:

$$Z = \frac{V}{V^{\text{ig}}} \quad (4.9)$$

Ο παράγοντας συμπίεστικότητας υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$Z = 1 + \frac{B \cdot P}{R \cdot T} \quad (4.10)$$

όπου B είναι συντελεστής (2nd virial coefficient) που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το είδος του αερίου. Συνδυασμός των Εξισώσεων 4.8-4.10 δίνει τον πραγματικό όγκο του αερίου στο δοσιμετρικό σύστημα, V_{loaded} , υπολογισμένο σε συνθήκες STP:

$$V_{\text{loaded}} = \left[\frac{P_{\text{piston}} \cdot (V_{\text{piston}} + V_{\text{dead}})}{R \cdot T_{\text{piston}}} \right] \cdot V_{\text{mol,STP}} \cdot \left(1 + \frac{P_{\text{piston}} \cdot B_{\text{vir\_Tpiston}}}{R \cdot T_{\text{piston}}} \right) \quad (4.11)$$

Ο συντελεστής B_{vir} στη θερμοκρασία του εμβόλου, T_{piston} , υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τις τιμές του πίνακα 4.3 από την εξίσωση:

$$B(T) = A + C \cdot e^{D/T} \quad (4.12)$$

Υπολογισμός της ποσότητας του αερίου που εισάγεται στο φιαλίδιο του δείγματος σε κάθε δόση

Η ποσότητα του αερίου που περιέχεται στο δοσιμετρικό σύστημα εισάγεται στο χώρο που περιέχει το δείγμα με άνοιγμα μιας βαλβίδας και προώθηση του εμβόλου. Το αέριο εκτονώνεται στο διαθέσιμο όγκο (σωληνώσεις και φιαλίδιο δείγματος) και μέρος του ροφείται στο δείγμα, με τελικό αποτέλεσμα την επίτευξη ισορροπίας σε πίεση P_{eq} (πίεση ισορροπίας).

Σε κάθε άνοιγμα ή κλείσιμο της βαλβίδας, μέρος του αερίου παγιδεύεται στο νεκρό όγκο του δοσιμετρικού συστήματος, V_{dead} . Η ποσότητα του παγιδευμένου αερίου, $V_{residual}$, σε συνθήκες STP, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$V_{residual} = \left(\frac{P_{eq} \cdot V_{dead}}{R \cdot T_{piston}} \right) \cdot V_{mol,STP} \cdot \left(1 + \frac{P_{eq} \cdot B_{vir-Tpiston}}{R \cdot T_{piston}} \right) \quad (4.13)$$

Ο όγκος του αερίου που εισάγεται στο φιαλίδιο του δείγματος σε κάθε δόση, δίνεται από τη διαφορά:

$$V_{introduced} = V_{loaded} - V_{residual} \quad (4.14)$$

Υπολογισμός της συνολικής ποσότητας του αερίου στο θάλαμο του δείγματος μετά την δόση “i”

Μετά την προώθηση της πρώτης δόσης αερίου στο χώρο του δείγματος και την επίτευξη ισορροπίας, η διεργασία επαναλαμβάνεται με εισαγωγή νέας ποσότητας αερίου στο δοσιμετρικό σύστημα (έμβολο). Στην περίπτωση αυτή, η πίεση P_{eq} , που ήταν η πίεση ισορροπίας της προηγούμενης μέτρησης, γίνεται πίεση αφετηρίας για το δεύτερο βήμα. Ο συνολικός όγκος του αερίου που έχει εισαχθεί στο σύστημα μετά τη δόση i είναι:

$$V_{\Sigma int.} = \sum_1^i V_{introduced} \quad (4.15)$$

Σε κάθε πείραμα ρόφησης καταγράφεται η πίεση ισορροπίας του συστήματος, P_{eq} , σα συνάρτηση της συνολικής ποσότητας του αερίου, $V_{\Sigma int.}$, που έχει εισαχθεί στο σύστημα μέχρι τη στιγμή εκείνη,

Υπολογισμός παραμέτρων «λευκού» πειράματος

Οι παράμετροι του φιαλιδίου του δείγματος υπολογίζονται πραγματοποιώντας ένα «λευκό» πείραμα με αέριο He σε κενό φιαλίδιο, κάτω από τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες με τις οποίες πραγματοποιείται η μέτρηση του δείγματος. Σκοπός του «λευκού» πειράματος είναι ο προσδιορισμός της πίεσης ισορροπίας του συστήματος σε συνάρτηση της ποσότητας του αερίου που εισάγεται στο θάλαμο του δείγματος όταν δεν υπάρχει ρόφηση.

Με τη βοήθεια των αποτελεσμάτων του «λευκού» πειράματος σχεδιάζουμε την γραφική παράσταση του $V_{\Sigma \text{int.}}/P_{\text{eq}}$ ως προς P_{eq} . Η κλίση ($\text{slope}_{\text{blank}}$) και η τεταγμένη επί την αρχή ($\text{Int}_{\text{blank}}$) χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την διόρθωση των δεδομένων πειραμάτων ρόφησης στο ίδιο φιαλίδιο, κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Διόρθωση παραμέτρων «λευκού» πειράματος

Το «λευκό» πείραμα πραγματοποιείται με χρήση κενού φιαλιδίου. Απαιτείται λοιπόν διόρθωση των παραμέτρων $\text{slope}_{\text{blank}}$ και $\text{Int}_{\text{blank}}$, ώστε να συνυπολογιστεί ο όγκος που καταλαμβάνει το προς μέτρηση δείγμα. Οι διορθωμένες τιμές υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

$$\text{Int}_{\text{blank\_cor}} = \text{Int}_{\text{blank}} - \frac{(m/\rho) \cdot V_{\text{mol,STP}}}{R \cdot T_{\text{sample}}} \quad (4.16)$$

$$\text{Slope}_{\text{blank\_cor}} = \text{Slope}_{\text{blank}} - \left[\frac{(m/\rho) \cdot V_{\text{mol,STP}}}{R \cdot T_{\text{sample}}} \cdot \frac{B_{\text{vir\_Tsample}}}{R \cdot T_{\text{sample}}} \right] \quad (4.17)$$

Υπολογισμός ποσότητας ροφημένου αερίου σε μονοστρωματική κάλυψη

Σε ένα πείραμα χημικής ρόφησης, μέρος της συνολικής ποσότητας του αερίου που έχει εισαχθεί στο θάλαμο του δείγματος ($V_{\Sigma \text{int.}}$) βρίσκεται ροφημένο στο δείγμα (V_{ads}) και μέρος του στην αέρια φάση (V_{gas}). Η ποσότητα του ροφημένου αερίου μετά την δόση “i” υπολογίζεται από το ισοζύγιο μάζας:

$$V_{\text{ads}} = V_{\Sigma \text{int.}} - V_{\text{gas}} \quad (4.18)$$

όπου το $V_{\Sigma_{int}}$ υπολογίζεται από την Εξίσωση 4.15 και το V_{gas} από τα δεδομένα του «λευκού» πειράματος και την εξίσωση:

$$V_{gas} = (Int_{blank\_cor} \cdot P_{eq}) + (Slope_{blank\_cor} \cdot P_{eq}^2) \quad (4.19)$$

Από τις εξισώσεις 4.16-4.19 μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του ροφημένου αερίου ανά μονάδα μάζας στερεού, V_{ads}/g , σε συνάρτηση της πίεσης ισορροπίας, P_{eq} . Τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την γραφική απεικόνιση της ισόθερμης ρόφησης, όπου παριστάνεται ο όγκος του προσροφημένου αερίου ανά μονάδα μάζας στερεού, V_{ads}/g , σε συνάρτηση της πίεσης ισορροπίας, P_{eq} . Στις ισόθερμες χημικής ρόφησης παρατηρείται συχνά ότι η ποσότητα του ροφημένου όγκου δεν παραμένει σταθερή μετά από κάποια συγκεκριμένη πίεση, αλλά τείνει να αυξάνεται, έστω και με μικρή κλίση. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην ασθενή αλληλεπίδραση του προσροφημένου αερίου με τον φορέα σε μεγάλες πιέσεις. Μπορεί επίσης να οφείλεται στον σχηματισμό δεύτερης στοιβάδας χημικά ροφημένων μορίων στο μέταλλο, ή σε φαινόμενα spillover.

4.6.2 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H_2 (TPD)

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρήση κατάλληλα σχεδιασμένης συσκευής (σχήμα 4.3 – [9]) η οποία περιλαμβάνει σύστημα ροής αερίων, αντιδραστήρα και σύστημα ανάλυσης. Το σύστημα ροής αερίων αποτελείται από ρυθμιστές πίεσης, μετρητές ροής μάζας και βαλβίδες για τον έλεγχο ροής των εισερχόμενων αερίων. Ο αντιδραστήρας (σχήμα 4.4) αποτελείται από ένα σωλήνα από quartz μήκους 30 cm και διαμέτρου 6 mm. Στο κεντρικό τμήμα του σωλήνα υπάρχει διεύρυνση 8 mm με σκοπό την καλύτερη τοποθέτηση του υαλοβάμβακα, πάνω στον οποίο στηρίζεται η καταλυτική κλίνη. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος μέσα σε ένα ηλεκτρικό φούρνο, η θερμοκρασία του οποίου ελέγχεται χρησιμοποιώντας ένα θερμοστοιχείο τύπου K τοποθετημένο ανάμεσα στον αντιδραστήρα και τα τοιχώματα του φούρνου. Η θερμοκρασία του δείγματος μετριέται στο μέσο της καταλυτικής κλίνης μέσω ενός δεύτερου θερμοστοιχείου τύπου K το οποίο τοποθετείται σε σωλήνα από quartz διαμέτρου 3 mm και διατρέχει την καταλυτική κλίνη. Ο φούρνος είναι συνδεδεμένος με προγραμματιζόμενο ρυθμιστή θερμοκρασίας (Omega CN 2010) με δυνατότητα γραμμικής ανύψωσης της θερμοκρασίας. Η συσκευή είναι εφοδιασμένη με

κατάλληλες βαλβίδες (electric actuators) για την απότομη αλλαγή της τροφοδοσίας του αντιδραστήρα από ένα μίγμα σε ένα άλλο. Με κατάλληλη ρύθμιση των βαλβίδων είναι δυνατόν να αποφευχθεί η πτώση πίεσης στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια μιας τέτοιας αλλαγής. Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από ένα τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Fisons, SXP Elite 300H) ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την καταγραφή και ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Σχήμα 4.3 : Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) με H_2 .

Σε ένα τυπικό πείραμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD), 0.1 gr καταλύτη τοποθετούνται στον αντιδραστήρα και θερμαίνονται στους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ με He για 15 min. Ακολουθεί ψύξη στους $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ και αναγωγή υπό ροή H_2 για (περίπου 40 cc/min) για 30 min. Ακολουθεί ψύξη υπό ροή He και όταν η θερμοκρασία φτάσει στους $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ η τροφοδοσία αλλάζει στο προς ρόφηση αέριο, 100% H_2 για 1h. Κατόπιν η τροφοδοσία αλλάζει σε He και ύστερα από 10 min ξεκινάει η θέρμανση του καταλύτη μέχρι τους $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Οι συγκεντρώσεις του ροφημένου αερίου καταγράφονται συνεχώς καθώς αυξάνεται γραμμικά η θερμοκρασία του δείγματος. Η βαθμονόμηση των σημάτων του ανιχνευτή πραγματοποιήθηκε με χρήση αερίων μιγμάτων γνωστής σύστασης των υπό μελέτη ενώσεων. Η βαθμονόμηση των

σημάτων του ανιχνευτή πραγματοποιήθηκε με χρήση αερίων μιγμάτων γνωστής σύστασης των υπό μελέτη ενώσεων.

Σχήμα 4.4: Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης

B Μέρος

4.7 Παρασκευή MEA (Membrane Electrode Assembly)

Την ‘καρδιά’ μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM αποτελεί ένας πολυμερικός ηλεκτρολύτης πρωτονιακής αγωγής, στις δύο πλευρές του οποίου εναποτίθενται τα ηλεκτρόδια και τα στρώματα διάχυσης αερίων, δημιουργώντας έτσι μια συστοιχία

ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου, για την οποία χρησιμοποιείται η ονομασία MEA (Membrane Electrode Assembly – σχήμα 4.5).

Σχήμα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση MEA (membrane electrode assembly)

Παρασκευή Ηλεκτροδίου Pt υποστηριγμένης σε Νανοςωλήνες Άνθρακα

Κύριος στόχος είναι η επίτευξη της ελάχιστης επιθυμητής φόρτισης $\sim 0.5 \text{ mg Pt/cm}^2$ που χαρακτηρίζει το ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρόδιο αποτελείται από το ύφασμα άνθρακα (carbon cloth), το υδρόφοβο υπόστρωμα και το καταλυτικό υπόστρωμα. Η αλληλουχία των βημάτων για την παρασκευή του ηλεκτροδίου που θα αποτελέσει την άνοδο ή την κάθοδο στο κελίο καυσίμου ξεκινώντας από το κατώτερο προς το ανώτερο στρώμα που έρχεται σε επαφή με την μεμβράνη έχει ως εξής:

- I. Το ύφασμα άνθρακα (carbon cloth) διαστάσεων $2.24 \times 2.24 \text{ cm}$ αποτελεί το υπόστρωμα του ηλεκτροδίου (E-TEK-designation A).
- II. Το υδρόφοβο υπόστρωμα παρασκευάζεται από ανάμιξη σκόνης άνθρακα (SAB, Shawinigan), απεσταγμένου H_2O (3D) και διαλύματος 60% Teflon (30% PTFE - Aldrich). Το διάλυμα που προκύπτει αναδεύεται σε αναδευτήρα SILVERSON μέχρις ότου δημιουργηθεί πάστα. Το διάλυμα Teflon είναι ο διασυνδέτης των σωματιδίων του άνθρακα και συντελεί στη δημιουργία του υδρόφοβου χαρακτήρα του υποστρώματος. Το υδρόφοβο υπόστρωμα εναποτίθεται με επάλειψη της πάστας πάνω σε carbon cloth. Ακολουθεί ξήρανση στους 80°C για 30 min (2°C/min) και πυροσυσσώματωση (sintering) στους 340°C για 30 min. Στους 340°C το Teflon φτάνει στο όριο θερμικής αντοχής προς αποσύνθεση και

διασπείρεται καλύτερα στο carbon cloth. Μετά το πέρας της πυροσυσσωμάτωσης το δείγμα (carbon cloth + υδρόφοβο υπόστρωμα) ζυγίζεται.

III. Το καταλυτικό υπόστρωμα αποτελείται από τη σκόνη του καταλύτη που έχει παρασκευασθεί, διάλυμα 5 w.t.% Nafion solution (Aldrich) και ισοπροπανόλη +H₂O (1:1) σε αναλογία 1:8:15 [11]. Το διάλυμα Nafion έχει συγγένεια με την πολυμερική μεμβράνη (Nafion membrane N115 DuPont) που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης και αυξάνει την τριεπιφάνεια του καταλύτη. Το διάλυμα του καταλυτικού υποστρώματος που δημιουργείται, οδηγείται σε λουτρό υπερήχων (sonication bath) και παραμένει εκεί έως ότου πάρει τη μορφή μελανιού. Η χρήση λουτρού υπερήχων βελτιστοποιεί την ανάμειξη και τη δημιουργία σταθερού αιωρήματος. Το μελάνι του καταλύτη εναποτίθεται στο carbon cloth και στο υδρόφοβο υπόστρωμα με επάλειψη βαφής (ink). Ακολουθεί ξήρανση στους 80 °C για 30 min (2 °C/min). Στη συνέχεια ζυγίζουμε το δείγμα μας (carbon cloth + υδρόφοβο + καταλυτικό υπόστρωμα) και αφαιρώντας από την τιμή αυτή, την μάζα του carbon cloth με το υδρόφοβο υπόστρωμα μόνο, υπολογίζουμε την φόρτιση που έχει μέχρι στιγμής το ηλεκτρόδιο. Η διαδικασία (επάλειψη βαφής και ξήρανση στους 80 °C για 30 min) επαναλαμβάνεται μέχρι επίτευξης της ελάχιστης επιθυμητής φόρτισης (~0.5 mg Pt/cm²). Η φόρτιση του ηλεκτροδίου σε mg Pt/cm² που αποτιμάται κατόπιν ζυγίσεων, αναφέρεται ρητά σε κάθε πειραματική διαδικασία και αποτελεί χαρακτηριστικό σύγκρισης απόδοσης ηλεκτροδίων.

Καθαρισμός και ενεργοποίηση πολυμερικής μεμβράνης Nafion

Στη συνέχεια γίνεται η ενεργοποίηση της μεμβράνης του ηλεκτρολύτη (Nafion membrane N115 DuPont) για να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες και προσμίξεις. Ο καθαρισμός και η ενεργοποίηση της μεμβράνης βασίζεται στην ακόλουθη διαδικασία:

1. H₂O₂ (30%) 0.1M στους 80 °C για 1 h
2. H₂O (3D) στους 80 °C για 1 h
3. H₂SO₄ 0.1M στους 80 °C για 1 h
4. H₂O (3D) στους 80 °C για 1 h
5. Αποθήκευση σε H₂O (3D)

Διάταξη μεμβράνης-ηλεκτροδίων

Τα δύο ηλεκτρόδια (εργασίας και αναφοράς) και η πολυμερική μεμβράνη οδηγούνται σε χειροκίνητη μηχανική πρέσα και συμπιέζονται για 1 min, σε θερμοκρασία 120⁰C και πίεση 0.1 tn/cm². Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του Nafion είναι περίπου 130⁰C και για αυτό επιλέγεται η θερμοκρασία αυτή για τη συμπίεση της μεμβράνης.

4.8 Πειραματική διάταξη της συσκευής ελέγχου της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων αντιδρώντων, το κελί καυσίμου τύπου PEM (Nuvant Systems Inc. – Σχήμα 4.7) και τη μονάδα ποιοτικής και ανάλυσης των αερίων μιγμάτων της αντίδρασης. Η παροχή των αερίων ελέγχεται μέσω ροόμετρων μάζας. Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζονται τα κύρια στοιχεία της συσκευής.

Η ενυδάτωση των αερίων αντιδρώντων επιτυγχάνεται με την παρεμβολή κορεστή δηλαδή ενός γυάλινου σωλήνα ο οποίος μέσω ενός χαλαζιακού κόσκινου διαιρείται σε δύο τμήματα των ένα εκ των οποίων έχει αποσταγμένο νερό. Πρακτικά χρησιμοποιούνται δύο κορεστές, ένας για την άνοδο και ένας για την κάθοδο.

Η χρήση αραιωμένου H₂ στην άνοδο ελαχιστοποιεί τη διαπερατότητα του H₂ στο χώρο της καθόδου (crossover). Στο τμήμα της καθόδου η ατμόσφαιρα είναι O₂/He, 21%,) O₂ 100% ή He. Η παροχή των αερίων κυμαίνεται από 50 ως 100 cc/min. Μέσα στο κελί, γεωμετρικής επιφάνειας 5.06 cm², υπάρχει ο γραφίτης που αποτελεί τη διπολική πλάκα του κελιού. Πάνω στο γραφίτη έχουν αποτυπωθεί τα κανάλια ροής των αερίων ακολουθώντας τη γεωμετρία της σερπαντίνας όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8. Το βάθος των καναλιών δεν ξεπερνά το 1 mm. Κύλινδροι χαλκού, ενσωματωμένοι στις διπολικές πλάκες, αποτελούν τους ακροδέκτες του κελιού που συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη.

Παράλληλα με την αύξηση της θερμοκρασίας του κελιού είναι εφικτή η αύξηση θερμοκρασίας κάθε κορεστή με την περιέλιξη μονωμένου σύρματος και τη σύνδεσή του με τροφοδοτικό συνεχούς τάσης. Για την αποφυγή της συμπύκνωσης των ενυδατωμένων αερίων κατά την μεταφορά τους στο κελίο είναι απαραίτητη η θέρμανση και των σωλήνων ροής.

Σχήμα 4.6: Διάταξη της συσκευής ελέγχου της κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

Σχήμα 4.7: Κελί Καυσίμου PEM από Nuvant Systems Inc.

Σχήμα 4.8: Κανάλια ροής του αερίου στη γραφιτική πλάκα.

4.8.1 Πειράματα Κυκλικής Βολταμετρίας

Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί μέθοδο χαρακτηρισμού των οξειδοαναγωγικών συστημάτων και είναι συχνά το πρώτο πείραμα που πραγματοποιείται σε μία ηλεκτροχημική μελέτη ενός ηλεκτροδίου αποδίδοντας χρήσιμες πληροφορίες σχετικά

με την κινητική και το μηχανισμό της διεργασίας. Πρόκειται για διαγράμματα δυναμικού/ρεύματος που εξάγονται καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο με συγκεκριμένο ρυθμό. Η διακύμανση του δυναμικού προκαλεί την ροή ρεύματος εξαιτίας της πραγματοποίησης μιας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, όπως για παράδειγμα της αντίδρασης ρόφησης του υδρογόνου.

Το βολταμογράφημα χαρακτηρίζεται κυρίως από τα καθοδικά (E_{pc}) και ανοδικά (E_{pa}) δυναμικά κορυφής καθώς και τα καθοδικά (i_{pc}) και ανοδικά (i_{pa}) ρεύματα κορυφής. Η επαναληψιμότητα του βολταμογραφήματος εξαρτάται από ένα σύνολο παραμέτρων όπως η καθαρότητα του ηλεκτρολύτη, η σταθερότητα του ηλεκτροδίου-καταλύτη, το ανοδικό και καθοδικό εύρος δυναμικού καθώς και ο ρυθμός σάρωσης. Η επιλογή του ρυθμού σάρωσης αποτελεί ιδιαιτερότητα της επιμέρους ερευνητικής μελέτης του ηλεκτροδίου εργασίας με απώτερο σκοπό την επίτευξη μόνιμης κατάστασης και της αποφυγής της απενεργοποίησης του καταλύτη κατά τη διάρκεια της μέτρησης.

Η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας δύναται να χρησιμοποιηθεί για την *in situ* εκτίμηση της ενεργής ηλεκτροκαταλυτικής επιφάνειας και του ποσοστού εκμετάλλευσης της, παράμετροι άμεσα εξαρτώμενες από την έκταση της τριεπιφάνειας που δημιουργείται μεταξύ των σωματιδίων του καταλύτη, της φάσεως του ηλεκτρολύτη και της αέριας κατάστασης [12].

4.8.2 Πειράματα Ηλεκτροχημικής Εμπέδησης

Η μεταφορά του φορτίου σε μία ηλεκτροχημική διεπιφάνεια είναι το τελικό στάδιο συνδυασμού των ακόλουθων φαινομένων:

- Μεταφορά των αντιδρώντων ειδών από το διάλυμα προς την καταλυτική επιφάνεια
- Ρόφηση των ειδών στο ηλεκτρόδιο
- Ηλεκτροχημικές και χημικές διεπιφανειακές διεργασίες

Η διέλευση του φορτίου εξαρτάται από τις αντιστάσεις που υφίστανται σε κάθε διεπιφάνεια. Οι όροι «αντίσταση» και «εμπέδηση» αναφέρονται στη δυσχέρεια της ροής των ηλεκτρονίων. Σε ένα κύκλωμα συνεχούς τάσης η εμπέδηση είναι ένας μιγαδικός παράγοντας αποτελούμενος από το πραγματικό μέρος, την αντίσταση και το φανταστικό. Η τεχνική της φασματοσκοπίας της ηλεκτροχημικής εμπέδησης

εφαρμόζεται για τον υπολογισμό των παραμέτρων της αντίστασης του ηλεκτρολύτη και της αντίστασης στη μεταφορά φορτίου κατά μήκος της διεπιφάνειας.

4.8.3 Πειράματα εύρεσης της σχέσης δυναμικού στοιχείου και πυκνότητας ρεύματος

Η εύρεση της σχέσης δυναμικού στοιχείου και πυκνότητας ρεύματος πραγματοποιήθηκε σε 4 θερμοκρασίες (25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C), με χρήση κατά περίπτωση του ηλεκτρόδιου εργασίας ως καθόδου ή ανόδου του ηλεκτροχημικού στοιχείου.

4.8.4 Πειράματα γραμμικής σάρωσης του δυναμικού με τροφοδοσία $H_2 + CO$

Τα πειράματα γραμμικής σάρωσης του δυναμικού με τροφοδοσία $H_2 + CO$ πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την αξιολόγηση της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO στο καύσιμο (H_2). Η τροφοδοσία του CO (120 ppm) διέρχεται μέσα από θερμαινόμενη στήλη, που λειτουργεί ως παγίδα των σχηματιζόμενων καρβονυλίων.

4.9 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Goto, Hajime, Furuta, Terumi, Fujiwara, Yoshiya, and Ohashi, Toshiyuki, 2002-166386, (2003007924).
- [2] Borowiak-Palen, E., Pichler, T., Liu, X., Knupfer, M., Graff, A., Jost, O., Pompe, W., Kalenczuk, R. J., and Fink, J., Chemical Physics Letters, 363, (5-6), 567-572, 2002.
- [3] Farkas, E., Anderson, M. E., Chen, Z. H., and Rinzler, A. G., Chemical Physics Letters, 363, (1-2), 111-116, 2002.
- [4] Kajiuura, H., Tsutsui, S., Huang, H. J., and Murakami, Y., Chemical Physics Letters, 364, (5-6), 586-592, 2002
- [5] Chiang, I. W., Brinson, B. E., Smalley, R. E., Margrave, J. L., and Hauge, R. H., Journal of Physical Chemistry B, 105, (6), 1157-1161, 2001.
- [6] Xuguang Li, Sahnahai Ge, C. L. Hui, I-Ming Hsing, Electrochemical and Solid-State Letters 2004, 7 (9) A286-A289.
- [7] Ξ.Ε. Βερύκιος, «Κινητική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Χημικών Αντιδραστήρων», Εκδ. Πανεπιστημίου Πατρών, 1996.
- [8] SORPTOMATIC 1900 User Manual, June 1989.
- [9] A.M. Efstathiou and X.E. Verykios, Appl. Catal. 151 (1997) 109.
- [10] Σ. Βολιώτης, «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση», Εκδ. Γ.Α. Πνευματικός.
- [11] I.D. Raistrick, U.S. Patent 4, 876, 115 (Oct.24,1989).
- [12] D.R. Lowde, J.O. Williams and B.D. McNicol, Applications of Surface Science 1, 215 (1978).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

5^ο

Αποθήκευση H₂ σε Νανοσωλήνες Άνθρακα

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η ικανότητα των μονοφλοιϊκών και πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα ως μέσων αποθήκευσης υδρογόνου. Ειδικότερα, γίνεται προσπάθεια βαθύτερης κατανόησης των παραγόντων που επηρεάζουν την αποθήκευση υδρογόνου σε αυτά τα νανοδομημένα υλικά άνθρακα, με κύριο στόχο τη βελτιστοποίηση της αποθηκευτικής τους ικανότητας. Ως εκ τούτου πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Για τον έλεγχο της αντιστρεψιμότητας της διεργασίας αυτής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου (TPD H₂).

5.1 Εισαγωγή

Με την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα [1], μια μεγάλη μερίδα της επιστημονικής κοινότητας κατεύθυνε σημαντικό μέρος της έρευνας της στην αποθήκευση υδρογόνου σε αυτά τα νανοδομημένα υλικά άνθρακα. Ενδεικτικά, θα αναφερθούν στις επόμενες παραγράφους αποτελέσματα μετρήσεων αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Η ερευνητική ομάδα των Liu et al. [2] υπολόγισε ότι η αποθηκευτική ικανότητα SWCNTs καθαρότητας 50-60%, που είχαν παρασκευασθεί με τη μέθοδο ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης, ανέρχεται στο 2 με 4 wt.%, σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 12 MPa. Οι νανοσωλήνες είχαν υποστεί καθαρισμό σε υδροχλωρικό οξύ. Το μεγάλο ποσοστό αποθήκευσης οφείλεται κατά τους συγγραφείς, στη δημιουργία κοιλοτήτων και ατελειών στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα λόγω την όξινης επεξεργασίας, που αποτελούν σημεία εισόδου του ατομικού ή μοριακού υδρογόνου στο εσωτερικό των νανοσωλήνων. Οι Ye et al. [3] μέτρησαν το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου σε καθαρούς SWCNTs, με τη μέθοδο ρόφησης κατ'όγκο, ίσο με 8 wt. % σε θερμοκρασία 80 K και σε εύρος πίεσης 40-80 bar.

Η ερευνητική ομάδα των Zhu et al. [4] μέτρησε την αποθηκευτική ικανότητα MWCNTs, που παρήχθησαν από καταλυτική απόθεση ατμών ακετυλενίου στους 900 °C, ίση με 5 wt. % σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 100 atm, ενώ η ερευνητική ομάδα των Wu et al. [5] μέτρησε την αποθηκευτική ικανότητα του ίδιου τύπου νανοσωλήνων άνθρακα, που είχαν παρασκευασθεί όμως από απόθεση ατμών CO και CH₄ παρουσία καταλύτη Co/La₂O₃, ίση με 0.25 wt. % σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Πρώτη, η ερευνητική ομάδα των Dillon et al.[6], χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου (TPD H₂), ανέφερε ότι οι SWCNTs μπορούν να αποθηκεύσουν σημαντικά ποσοστά υδρογόνου, που κυμαίνονται μεταξύ 5 και 10 wt%, σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 300 Torr. Τα πείραμα TPD έδειξαν ότι η αποθήκευση υδρογόνου λαμβάνει χώρα μέσω φυσικής ρόφησης κυρίως, αφού η ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης υδρογόνου υπολογίστηκε ίση με 19.6 kJ/mol.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφαλαίο, τα αποτελέσματα των ερευνητικών ομάδων εμφανίζονται να είναι αντιφατικά μεταξύ τους, τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο. Οι λόγοι για αυτήν την επιστημονική σύγχυση βρίσκονται στους παράγοντες που επηρεάζουν τη ρόφηση υδρογόνου σε

νανοςωλήνες άνθρακα, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι: α) Το είδος των νανοςωλήνων άνθρακα (MWCNTs ή SWCNTs) καθώς και τα χαρακτηριστικά τους όπως η διάμετρος, η ειδική επιφάνεια, το μήκος. Το είδος και τα χαρακτηριστικά των νανοςωλήνων άνθρακα εξαρτώνται άμεσα από τη μέθοδο παρασκευής τους. Για παράδειγμα η μέθοδος παραγωγής CVD δίνει νανοςωλήνες με μεγαλύτερες τιμές ειδικής επιφάνειας όπως έχει δημοσιευθεί από τους Basca et al [6]. β) Οι θερμοδυναμικές συνθήκες (πίεση και θερμοκρασία) στις οποίες εξετάζεται η αποθήκευση υδρογόνου καθώς και οι επεξεργασίες των προσροφητών πριν από τη ρόφηση (καθαρισμός, υψηλές θερμοκρασίες, κενό). Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μια προσπάθεια κατανόησης αυτών των παραγόντων, με κύριο στόχο τη βελτιστοποίηση αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοςωλήνες άνθρακα.

5.2 Παραγωγή και Χαρακτηρισμός Νανοςωλήνων Άνθρακα

Οι νανοςωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή έχουν παρασκευασθεί με τη μέθοδο της χημικής απόθεσης ατμών (CVD). Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιήθηκε το C₂H₄ για την παραγωγή των MWCNTs και το C₂H₂ για την παραγωγή των SWCNTs ενώ ο καταλύτης ήταν μικτά οξείδια Fe₂O₃ και Al₂O₃. Οι θερμοκρασίες απόθεσης του άνθρακα κυμαίνονται περίπου στους 700 °C για τους MWCNTs, στους 800 °C για τους SWCNTs και στους 650 °C για τους thinMWCNTs. Περισσότερες πληροφορίες για την παραγωγή των νανοςωλήνων άνθρακα μπορούν να βρεθούν στο διαδικτυακό χώρο της προμηθεύτριας εταιρείας Nanothinx [8] ή στις δημοσιεύσεις [9-11], ενώ οι συνθήκες και τα χαρακτηριστικά παραγωγής των εξεταζόμενων νανοϋλικών συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1.

Ο χαρακτηρισμός των εξεταζόμενων νανοςωλήνων άνθρακα έγινε βάσει της διαμέτρου, του μήκους και του πάχους τους (για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές SEM και Raman) και της ολικής ειδικής επιφάνειας τους, η οποία μετρήθηκε με τη τεχνική BET μέσω φυσικής ρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται το είδος των νανοςωλήνων άνθρακα που παρασκευάστηκαν, τα γεωμετρικά τους χαρακτηριστικά και η καθαρότητά τους, όπως ελήφθησαν από τις τεχνικές χαρακτηρισμού.

Η καθαρότητα των νανοςωλήνων άνθρακα που εξετάστηκαν, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της Θερμοστατικής Ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis – TGA). Με τη μέθοδο TGA, εκτός από τη καθαρότητα του δείγματος που προκύπτει από τη

μάζα του υλικού που έχει παραμείνει μετά τη καύση και η οποία αντιστοιχεί στον αρχικό καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε, είναι δυνατός και ο έλεγχος του είδους των νανοςωλήνων, μέσω της θερμοκρασίας οξείδωσης του υλικού (500-600 °C για SWCNTs και 600-700 °C για MWCNTs).

Σχήμα 5.1: Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης [9-11] για (Α) MWCNTs-95.7%, (Β) MWCNTs-97%, (Γ) MWCNTs-99% και (Δ) Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης για MWCNTs [8].

Ο προσδιορισμός του μήκους και της διαμέτρου των MWCNTs πραγματοποιήθηκε με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) δίνοντας τιμές μεγαλύτερες των 10 μm για το μήκος και 10-30 nm για τη διάμετρο ενώ ο προσδιορισμός του αριθμού των στρωμάτων τους πραγματοποιήθηκε με Ηλεκτρονικό

Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης (TEM). Στο σχήμα 5.1 παρουσιάζονται εικόνες SEM και TEM των MWCNTs που ελήφθησαν από την ερευνητική ομάδα της προμηθεύτριας εταιρείας Nanotherx.

Σχήμα 5.2: (A) Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης [8-10] για SWCNTs-85%, (B) Φάσμα Raman για SWCNTs-85% [8-10].

Πίνακας 5.1: Στοιχεία παραγωγής και χαρακτηρισμού Νανοςωλήνων Άνθρακα που παρασκευάσθηκαν με τη μέθοδο CVD.

	Πηγή Άνθρακα	T (^ο C)	Καθαρότητα	Ολική Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Διάμετρος (nm)	Μήκος (μm)	Στρώματα
Vulcan XC-72	-	-	-	254	-	-	-
MWCNTs	C ₂ H ₄	700	95.7%	208	10-30	>10	15-35
		700	97%	232			
		800	99%	243			
thinMWCNTs	C ₂ H ₄	650	95%	309	<10	>10	6-10
SWCNTs	C ₂ H ₂	800	60.5%	726	0.8-1.4	>5	1
			85%	813			

Οι SWCNTs χαρακτηρίστηκαν με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) και με Φασματοσκοπία Raman. Μέσω της Φασματοσκοπίας Raman είναι δυνατή η διακριτοποίηση ως προς το είδος των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα. Βιβλιογραφικά οι SWCNTs εμφανίζουν κυματαριθμούς σε χαμηλές συχνότητες ενεργών δονήσεων Raman, που πρόκειται για ακτινικές δονήσεις αναπνοής του μορίου (Radial Breathing Mode – RBM), όπως εμφανίζεται στο σχήμα 5.2B, και είναι ενδεικτικές της διαμέτρου τους, η οποία κυμαίνεται από 0.8 ως 1.4 nm.

5.3 Επίδραση της Πίεσης στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε Νανοσωλήνες Άνθρακα.

Η ισόθερμη ρόφησης εκφράζει το ποσό του αερίου που ροφάται στην επιφάνεια του στερεού σαν συνάρτηση της πίεσης του αερίου στην αέρια φάση. Ο όγκος του ροφημένου αερίου αυξάνεται με αύξηση της σχετικής πίεσης. Σε κάποιο σημείο αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη και εξελίσσεται σε πολυστιβαδική κάλυψη.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου σε θερμοκρασία 298 K σε MWCNTs-95.7% σε δύο διαφορετικά εύρη πίεσης, 0-80 Torr και 0-800 Torr, ενώ οι καμπύλες ρόφησης παρουσιάζονται στα σχήματα 5.3A και 5.3B αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται από το σχήμα 5.3A, για εύρος πίεσης 0-80 Torr, η σχέση πίεσης και ροφημένου όγκου υδρογόνου αυξάνει γραμμικά, φτάνοντας την τιμή των περίπου 2.1 cm³/g ροφημένου υδρογόνου στα 72 Torr. Για εύρος πίεσης 0-800 Torr (Σχήμα 5.3B), η ισόθερμη ρόφησης ακολουθεί την εξίσωση Langmuir. Παρατηρείται ότι σε πίεση 67.5 Torr ο ροφημένος όγκος υδρογόνου ανέρχεται στα 2.3 cm³/g (τιμή σχεδόν ίση με αυτή της ρόφησης στο χαμηλό εύρος πιέσεων στην ίδια περίπου πίεση ~70 Torr) και φτάνει τα 4.1 cm³/g σε πίεση 705 Torr. Σε μεγαλύτερο εύρος πιέσεων, το υδρογόνο λόγω της υψηλής συμπιεστότητάς του και των ελκτικών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, μπορεί να δημιουργήσει πυκνότερες διαμορφώσεις και ως εκ τούτου μεγαλύτερη ικανότητα αποθήκευσης, όπως παρουσιάζεται και από τους υπολογισμούς των Stan et al [12].

Η ισόθερμη του Langmuir είναι χαρακτηριστική μικροπορόδων στερεών, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας, οι ζεόλιθοι και εν προκειμένω οι νανοσωλήνες άνθρακα. Η ασυμπτωτική τιμή του ροφημένου αερίου περιγράφει μονοστιβαδική κάλυψη της επιφάνειας του στερεού [13]. Για την καταλληλότερη μελέτη της

ισόθερμης Langmuir πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι ακόλουθες παραδοχές: α) η επιφάνεια του στερεού είναι ενεργειακά ομοιόμορφη, δηλαδή όλες οι θέσεις ρόφησης έχουν την ίδια ενεργότητα, β) τα άτομα ή τα μόρια του αερίου ροφούνται σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας (ενεργά κέντρα), γ) δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ροφημένων οντοτήτων και δ) η θερμότητα και η εντροπία ρόφησης δεν εξαρτώνται από την κάλυψη της επιφάνειας.

Σχήμα 5.3: Ρόφηση H₂ στους 298 K σε MWCNTs-95.7% σε εύρος πίεσης (A) 0-80 Torr και (B) 0-800 Torr.

Όπως είναι εμφανές από το σχήμα 5.3, το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου αυξάνεται με αύξηση του εύρους πίεσης. Τα πειράματα ρόφησης που ακολουθούν, έχουν πραγματοποιηθεί στο εύρος πίεσης 0-800 Torr.

5.4 Επίδραση του Καθαρισμού των Νανοςωλήνων Άνθρακα στην Αποθήκευση Υδρογόνου.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου σε θερμοκρασία 298 K και πίεση 800 Torr σε MWCNTs-95.7% (όπως ελήφθησαν από τη προμηθεύτρια εταιρεία) και σε MWCNTs-95.7% που είχαν υποστεί όξινη επεξεργασία σε HNO₃, σύμφωνα με τη διαδικασία που έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4. Οι καμπύλες ρόφησης παρουσιάζονται στο σχήμα 5.4.

Σχήμα 5.4: Ρόφηση H₂ στους 298 K και 800 Torr σε MWCNTs-95.7% και MWCNTs-95.7% που είχαν υποστεί όξινη προεργασία με HNO₃.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.4, οι MWCNTs-95.7% σε θερμοκρασία 298 K και πίεση 800 Torr, έχουν αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου 0.094 wt. %, ενώ το ποσοστό αυτό αυξάνεται σε 0.119 wt. % όταν υποστούν όξινη επεξεργασία σε HNO₃.

Ο καθαρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα σε HNO₃ βοηθά αποτελεσματικά στην απομάκρυνση ακαθαρσιών, όπως ο άμορφος άνθρακας και τα υπολείμματα καταλύτη, από την επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα [14-22]. Κατά την απομάκρυνση αυτή, πιθανόν να δημιουργούνται ατέλειες ή κοιλότητες στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, επιτρέποντας την είσοδο του ατομικού υδρογόνου στο εσωτερικό τους, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την αποθηκευτική ικανότητά τους. Είναι κατανοητό, πως η παρουσία ενός καταλύτη (π.χ. Pt) στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα, θα ενίσχυε το ποσοστό αποθήκευσης σε αυτούς, αφού ο μεταλλικός καταλύτης θα βοηθούσε τη διάσπαση του μορίου του υδρογόνου στα άτομά του. Όμως με αυτό το φαινόμενο θα ασχοληθούμε στο επόμενο κεφάλαιο. Αύξηση του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου σε MWCNTs, που έχουν υποστεί όξινη επεξεργασία σε HNO₃ έχει παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες [23, 24].

Επίσης παρατηρείται αύξηση της ολικής ειδικής επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα, μετά την απομάκρυνση των ακαθαρσιών από την επιφάνειά τους, γεγονός που δηλώνει την αύξηση των ενεργών προς ρόφηση κέντρων και εν προκειμένω την αύξηση του ποσοστού αποθήκευσης. Αύξηση της ολικής ειδικής επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα, μετά από όξινη επεξεργασία τους έχει παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες [25, 26]. Στον πίνακα 5.2 παρατίθενται οι τιμές της ολικής ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων μετά από όξινη επεξεργασία σε HNO₃.

Πίνακας 5.2: Ολική Ειδική Επιφάνεια CNTs μετά από όξινη προεργασία σε HNO₃.

Carbon Nanotubes	Ειδική Επιφάνεια (m²/g)
MWCNTs-95.7%	268
MWCNTs-97%	275
MWCNTs-99%	298
thinMWCNTs-95 %	355
SWCNTs-60.5%	783
SWCNTs-85%	877

5.5 Επίδραση της φύσης των Νανοςωλήνων Άνθρακα στην Αποθήκευση Υδρογόνου.

Τα δείγματα που εξετάστηκαν για αποθήκευση υδρογόνου μέσω ρόφησης περιελάμβαναν πολυφλοιϊκούς νανοςωλήνες άνθρακα (MWCNTs) καθαρότητας 95.7%, 97% και 99%, thinMWCNTs καθαρότητας 95% και μονοφλοιϊκούς νανοςωλήνες άνθρακα (SWCNTs) καθαρότητας 60.5% και 85%. Τα πειράματα ρόφησης υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 298 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr, ενώ οι νανοςωλήνες άνθρακα έχουν υποστεί όξινη επεξεργασία σε HNO₃. Οι καμπύλες ρόφησης υδρογόνου παρουσιάζονται στο σχήμα 5.5.

Σχήμα 5.5: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης υδρογόνου για διαφορετικούς τύπους Νανοςωλήνων Άνθρακα σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr.

Πάνω στην ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου, εξετάστηκε μαζί με τους νανοςωλήνες άνθρακα, ο γραφίτης Vulcan-XC72, για συγκριτικούς κυρίως λόγους, αφού αποτελεί ένα επίπεδο υλικό, εν αντιθέσει με τους νανοςωλήνες άνθρακα που

είναι κυλινδρικοί. Ένας άλλος σημαντικός λόγος για την επιλογή του συγκεκριμένου γραφίτη είναι η συχνή χρήση του, ως φορέα πλατίνας, για τη δημιουργία ηλεκτροδίων κελιών καυσίμου τύπου PEM. Στο Κεφαλαίο 8 θα μελετηθεί και θα συγκριθεί η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των καταλυτών Pt/CNTs και Pt/Vulcan-XC72 σε PEM κελί καυσίμου.

Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για τα διαφορετικά είδη νανοσωλήνων άνθρακα, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου (2^η στήλη) έχει υπολογιστεί βάσει του μέγιστου τελικού ροφημένου όγκου, V_s (6^η στήλη). Ο πίνακας 5.3 περιλαμβάνει επίσης και τις τιμές του μονοστρωματικά ροφημένου όγκου, V_m (5^η στήλη) που υπολογίστηκε από τη γραμμικοποίηση της εξίσωσης B.E.T. καθώς και τη ποσότητα αποθηκευμένου υδρογόνου ανά μονάδα επιφάνειας υλικού (4^η στήλη).

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

T=298 K	H ₂ wt. %	H/C	$\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2}$	V_m (cm ³ /g)	V_s (cm ³ /g)
Vulcan XC72	0.03	0.0017	0.005	-	-
MWCNTs-95.7%	0.12	0.0071	0.020	4.018	5.370
MWCNTs-97%	0.14	0.0086	0.024	5.213	6.609
MWCNTs-99%	0.17	0.0100	0.025	6.516	7.511
thinMWCNTs-95%	0.22	0.0126	0.027	7.321	9.694
SWCNTs-60.5%	0.30	0.0179	0.017	9.081	13.348
SWCNTs-85%	0.36	0.0220	0.018	11.588	16.105

Όπως παρατηρείται από το σχήμα 5.5, η ρόφηση υδρογόνου για τους νανοσωλήνες άνθρακα ακολουθεί την εξίσωση Langmuir, ενώ η ρόφηση υδρογόνου στο Vulcan-XC72 είναι γραμμική συνάρτηση της πίεσης, που εξηγείται από το νόμο του Henry. Οι νανοσωλήνες άνθρακα, όπως παρουσιάζεται και στον πίνακα 5.3, αποθηκεύουν περισσότερο υδρογόνο, τόσο ανά μονάδα μάζας υλικού (0.12-0.36

wt.%) όσο και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού ($0.0018\text{--}0.0025\text{ cm}^3/\text{m}^2$), από ένα στρώμα γραφίτη ($0.03\text{ wt.}\%$ και $0.005\text{ cm}^3/\text{m}^2$ αντίστοιχα) . Οι κυριότερες διαφορές τους είναι η καμπυλότητα και η κοιλότητα που έχουν οι νανοσωλήνες άνθρακα. Ως εκ τούτου, η διαθέσιμη εξωτερική επιφάνεια για ρόφηση υδρογόνου είναι μεγαλύτερη σε ένα νανοσωλήνα άνθρακα, συγκρινόμενη με αυτή μιας ελεύθερης επιφάνειας γραφίτη. Επιπλέον, λόγω της καμπυλότητας των νανοσωλήνων, τα πεδία από τα αντικρινά άτομα άνθρακα αλληλεπικαλύπτονται κι έτσι η ελκτική δύναμη των προς ρόφηση μορίων υδρογόνου είναι μεγαλύτερη σε αυτούς, συγκρινόμενη με εκείνη ενός στρώματος γραφίτη [27].

Από τον πίνακα 5.3 παρατηρείται ότι για το ίδιο είδος νανοσωλήνων άνθρακα, ο ροφημένος όγκος του υδρογόνου αυξάνεται με αύξηση της καθαρότητάς τους. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου αυξάνεται από 0.12 σε $0.17\text{ wt.}\%$ αυξανόμενης καθαρότητας MWCNTs και από 0.30 σε $0.36\text{ wt.}\%$ για τους SWCNTs. Τα αποτελέσματα αυτά δεν πρέπει να αποδοθούν μόνο στην αύξηση της μάζας των καθαρών νανοσωλήνων άνθρακα (λόγω της αύξησης της καθαρότητάς τους), αφού οι διαφορές στην καθαρότητα είναι μικρές συγκριτικά με τις διαφορές στην αποθηκευτική ικανότητα. Με την απομάκρυνση των ακαθαρσιών (άμορφος άνθρακας και υπολείμματα καταλύτη) από την επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα, μεγαλύτερο μέρος της εξωτερικής επιφάνειάς τους είναι διαθέσιμο προς ρόφηση υδρογόνου. Συνεπώς, καθώς αυξάνεται η καθαρότητα των νανοσωλήνων άνθρακα, αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων προς ρόφηση υδρογόνου και ακολούθως το ποσοστό αποθήκευσης.

Από τα αποτελέσματα, είναι επίσης εμφανές ότι οι μονοφλοϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου ($0.30\text{--}0.36\text{ wt.}\%$) (ανά μονάδα μάζας υλικού) συγκριτικά με τους πολυφλοϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα ($0.12\text{--}0.17\text{ wt.}\%$). Η εξήγηση αυτών των αποτελεσμάτων βρίσκεται πιθανά στη γεωμετρική δομή των υλικών. Η ρόφηση υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνειά τους και στην εσωτερική, εφόσον το υδρογόνο μπορεί να φτάσει σε αυτήν. Στους MWCNTs η ρόφηση υδρογόνου λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα με τη μεγαλύτερη διάμετρο και στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα με τη μικρότερη διάμετρο. Οι σωλήνες ενδιάμεσα δεν λαμβάνουν μέρος στη διαδικασία αποθήκευσης υδρογόνου. Για το λόγο αυτό η σχέση μεταξύ ενεργής επιφάνειας και βάρους των SWCNTs είναι μικρότερη σε σύγκριση με τους MWCNTs, γεγονός που καθιστά τους πρώτους

προτιμητέους για αποθήκευση υδρογόνου. Επομένως, ο λόγος των ροφημένων ατόμων υδρογόνου προς τα άτομα άνθρακα των νανοσωλήνων (3^η στήλη, Πίνακας 5.3) αυξάνεται πηγαίνοντας από τους MWCNTs (0.01 H/C) στους thinMWCNTs (0.0126 H/C) και τελικά στους SWCNTs (0.0220 H/C). Είναι αναμενόμενο η ίδια σειρά να ακολουθείται και για το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου (ανά μονάδα μάζας υλικού). Όμοια ποιοτικά αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες, όσον αφορά στη μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα των SWCNTs έναντι των MWCNTs, στις ίδιες θερμοδυναμικές συνθήκες [28-31].

0.1 g MWCNTs

0.1 g SWCNTs

Σχήμα 5.6: Σύγκριση βάρους και ενεργούς επιφανείας για MWCNTs & SWCNTs

Αν και η αποθηκευτική ικανότητα ανά μονάδα μάζας υλικού των SWCNTs είναι μεγαλύτερη από τους MWCNTs, ο λόγος του τελικού ροφημένου όγκου υδρογόνου (στα 760 Torr) ανά μονάδα επιφάνειας υλικού είναι μεγαλύτερος στους MWCNTs ($0.0025 \text{ cm}^3/\text{m}^2$) από ότι στους SWCNTs ($0.0018 \text{ cm}^3/\text{m}^2$), σε μονάδες cm^3 ροφημένου υδρογόνου στα 760 Torr/ m^2 ειδικής επιφάνειας CNTs. Η ολική ειδική επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα έχει μετρηθεί με ρόφηση N₂, σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, βάσει της εξίσωσης B.E.T.. Αυτά τα αποτελέσματα δηλώνουν, ότι η επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για ρόφηση υδρογόνου, δεν είναι ομοίως διαθέσιμη και για ρόφηση αζώτου και ότι γενικά ο μηχανισμός ρόφησης των δύο μορίων είναι διαφορετικός. Όσον αφορά στο άζωτο, η ρόφηση του φαίνεται ότι ίσως λαμβάνει χώρα στο διάστημα μεταξύ των ατόμων άνθρακα, εν αντιθέσει με την

περίπτωση της ρόφησης υδρογόνου. Επίσης, το υδρογόνο ροφάται σε συγκεκριμένες θέσεις και όχι σε ολόκληρη την επιφάνεια των νανοςωλήνων που είναι διαθέσιμη. Συμπερασματικά, μεγάλη ειδική επιφάνεια στερεού δε σημαίνει απαραίτητα και μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα.

5.6 Επίδραση της Θερμοκρασίας στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε Νανοςωλήνες Άνθρακα

5.6.1 Αποθήκευση Υδρογόνου σε Θερμοκρασία Υγρού Αζώτου.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου στους 77 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr σε MWCNTs και SWCNTs διαφορετικής καθαρότητας. Τα δείγματα έχουν υποστεί όξινη επεξεργασία σε HNO₃. Οι καμπύλες ρόφησης παρουσιάζονται στο σχήμα 5.7 ενώ τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 5.4.

Σχήμα 5.7: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης υδρογόνου για διαφορετικούς τύπους Νανοςωλήνων Άνθρακα σε θερμοκρασία 77K και εύρος πίεσης 0-800 Torr.

Συγκρίνοντας τις ισόθερμες στους 77 K με τις ισόθερμες στους 298 K, παρατηρούνται όμοια ποιοτικά αποτελέσματα όσον αφορά στην αποθήκευση υδρογόνου τα οποία αναφορικά είναι:

- Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποθηκεύουν περισσότερο υδρογόνο, τόσο ανά μονάδα μάζας υλικού (1.35 – 3.27wt.%) όσο και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού (0.159-0.306 cm³/m²), από ένα στρώμα γραφίτη (0.24 wt.% και 0.106 cm³/m² αντίστοιχα)
- Για το ίδιο είδος νανοσωλήνων άνθρακα, ο ροφημένος όγκος του υδρογόνου αυξάνεται με αύξηση της καθαρότητάς τους. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου αυξάνεται από 1.35 σε 2.00 wt.% αυξανόμενης καθαρότητας MWCNTs και από 2.74 σε 3.27 wt.% για τους SWCNTs.
- Οι SWCNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο (3.27 wt.%) συγκριτικά με τους MWCNTs (2 wt.%).

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα, σε θερμοκρασία 77 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

T=77 K	H ₂ wt. %	H/C	$\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2}$	V _m (cm ³ /g)	V _s (cm ³ /g)
Vulcan XC72	0.24	0.0143	0.106	-	-
MWCNTs-95.7%	1.35	0.0811	0.285	41.543	76.378
MWCNTs-97%	1.82	0.1093	0.306	52.107	84.074
MWCNTs-99%	2.00	0.1202	0.301	57.121	89.792
thinMWCNTs-95%	2.29	0.1373	0.288	70.085	102.282
SWCNTs-60.5%	2.74	0.1643	0.157	74.541	122.665
SWCNTs-85%	3.27	0.1960	0.159	85.172	139.036

Στον πίνακα 5.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για τα διαφορετικά είδη νανοσωλήνων άνθρακα, σε θερμοκρασία 77 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου (2^η στήλη) έχει υπολογιστεί βάσει του μέγιστου τελικού ροφημένου όγκου, V_s (6^η στήλη). Ο πίνακας 5.4 περιλαμβάνει επίσης και τις τιμές του μονοστρωματικά ροφημένου όγκου, V_m (5^η

στήλη) που υπολογίστηκε από τη γραμμικοποίηση της εξίσωσης B.E.T. καθώς και τη ποσότητα αποθηκευμένου υδρογόνου ανά μονάδα επιφάνειας υλικού (4^η στήλη).

Από τη σύγκριση των δύο σχημάτων, 5.5 & 5.7, προκύπτει επίσης ότι ο ροφημένος όγκος του υδρογόνου στους νανοςωλήνες άνθρακα σχεδόν δεκαπλασιάζεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Οι χαμηλές θερμοκρασίες ενισχύουν το φαινόμενο αλληλεπίδρασης αερίου-προσροφητή. Στο εξωτερικό ενός νανοςωλήνα, αρχικά το αέριο του υδρογόνου προσροφάται σε αυτόν. Όταν αρχίζει να σχηματίζεται σε κάποιο βαθμό ένα μονόστρωμα υδρογόνου τα επιπλέον μόρια θα προσροφούνται είτε στο στερεό νανοςωλήνα ή στο σχηματισθέν μονόστρωμα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες σχηματίζεται μόνο ένα στρώμα προσροφημένου υδρογόνου. Παρατηρείται επίσης ότι στους 77 K ο μονοστρωματικά ροφημένος όγκος V_m είναι μικρότερος από τον τελικά ροφημένο όγκο V_s ($V_m < V_s$), ενώ στους 298 K (πίνακες 5.3 & 5.4) ο μονοστρωματικά ροφημένος όγκος πλησιάζει την τιμή του τελικά ροφημένου όγκου ($V_m \rightarrow V_s$). Συνεπώς, στους 77 K η ρόφηση υδρογόνου προχωράει πέραν της μονοστιβαδικής κάλυψης, αφού οι δυνάμεις Van der Waals είναι ισχυρότερες, συγκρινόμενες με αυτές στους 298 K. Αυτός είναι ο λόγος που το ποσοστό του προσροφημένου υδρογόνου βρίσκεται πολύ μεγάλο σε χαμηλές θερμοκρασίες [32-37] αλλά ταυτόχρονα μη κατάλληλες για πρακτική εφαρμογή. Παρόμοια συμπεριφορά ρόφησης στους 77 K έχει αναφερθεί από την ερευνητική ομάδα των Ning et al. [38] σε MWCNTs που είχαν παρασκευασθεί με τη μέθοδο CVD, όπου το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου από 0.27 wt.% στους 298 K, μετρήθηκε ίσο με 2.27 wt.% στους 77 K.

Σχήμα 5.8: Σχηματική απεικόνιση ρόφησης H₂ στην επιφάνεια CNT στους 77 K.

Το ποσοστό υδρογόνου που αποθηκεύεται μονοστρωματικά στους SWCNTs-85% με ολική ειδική επιφάνεια 877 m²/g, υπολογίζεται θεωρητικά ίσο με 1.75 wt. %, σύμφωνα με το μοντέλο των Züttel et al. [39] (εξισώσεις 2.10-2.14). Αυτό το

ποσοστό είναι εξαιρετικά μεγαλύτερο από το πειραματικά υπολογισμένο 0.36 wt. % στους 298 K (πίνακας 5.3) και εξαιρετικά μικρότερο από το πειραματικά υπολογισμένο 3.27 wt. % στους 77 K (πίνακας 5.4). Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σε υψηλές θερμοκρασίες το υδρογόνο ροφάται σε συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια των νανοςωλήνων, χωρίς να καλύπτει ολόκληρη την επιφάνεια, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες η ρόφηση υδρογόνου προχωράει πέρα του μονοστρώματος. Αυτό είναι λογικό, διότι τα 298 K είναι μια αρκετά υψηλή θερμοκρασία για καθαρή φυσική ρόφηση, συνεπώς και φαινόμενα χημικής ρόφησης λαμβάνουν χώρα στα δομικά σημεία της επιφάνειας του νανοςωλήνα που απαιτείται η δημιουργία χημικών δεσμών.

5.6.2 Υπολογισμός της Ενθαλπίας Ρόφησης

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου, σε εύρος πίεσης 0-800 Torr, σε MWCNTs-95.7% και SWCNTs-85%, σε θερμοκρασίες 273 K, 298 K, 333 K και 373 K. Οι καμπύλες ρόφησης των δύο υλικών παρουσιάζονται στο σχήμα 5.9. Είναι εμφανές ότι με αύξηση της θερμοκρασίας το ποσοστό υδρογόνου που αποθηκεύεται στους MWCNTs-95.7% και SWCNTs-85% μειώνεται (μειώνεται ο ροφημένος όγκος του υδρογόνου).

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη παράγραφο, οι ισόθερμες ακολουθούν την εξίσωση Langmuir, που δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (5.1)$$

όπου V ροφημένος όγκος, P η πίεση, V_m ο μονοστρωματικά ροφημένος όγκος και K η σταθερά ισορροπίας. Η εξίσωση (5.1) με γραμμικοποίηση δίνει:

$$\left(\frac{1}{V}\right) = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m K} \left(\frac{1}{P}\right) \quad (5.2)$$

Οπότε προκύπτει μια εξίσωση γραμμής της μορφής $y = A + B \cdot x$, όπου $y = \frac{1}{V}$, $x = \frac{1}{P}$,

$A = \frac{1}{V_m}$ και $B = \frac{1}{V_m K}$. Στο σχήμα 5.10 παρουσιάζονται τα σημεία που προκύπτουν

από τη σχεδίαση των $\frac{1}{V}$ .vs. $\frac{1}{P}$ από τα δεδομένα των ροφήσεων για τις τέσσερις θερμοκρασίες. Οι ευθείες γραμμές σχεδιάζονται με τη μέθοδο των ελαχίστων

τετραγώνων και από την κλίση τους, $B = \frac{1}{V_m K}$, υπολογίζεται η σταθερά ισορροπίας

K για τη διεργασία της ρόφησης σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες, 273 K, 298 K, 333 K και 373 K. Στον πίνακα 5.5 παρουσιάζονται οι τιμές της σταθεράς ισορροπίας K για τις τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες. Η ρόφηση είναι μια διεργασία εξώθερμη, επομένως η σταθερά K θα μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Σχήμα 5.9: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης H₂, σε εύρος πίεσης 0-800 Torr, για MWCNTs-95.7% και SWCNTs-85% στους 273 K, 298K, 333 K και 373 K.

Πίνακας 5.5: Τιμές της σταθεράς ισορροπίας K για τις τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες.

T (K)	K	
	(MWCNTs-95.7%)	(SWCNTs-85%)
273	0.0279	0.0380
298	0.0265	0.0328
333	0.0152	0.0203
373	0.0085	0.0108

Σχήμα 5.10: Διάγραμμα $1/V$ .vs. $1/P$ βάσει των δεδομένων ρόφησης σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες: 273 K, 298 K, 333 K και 373 K, για τους MWCNTs-95.7% και SWCNTs-85%.

Η εξίσωση του van't Hoff περιγράφει την επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά ισορροπίας ενός αντιδρώντος συστήματος και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (5.3)$$

Στο σχήμα 5.11 παρουσιάζεται τα διαγράμματα van't Hoff ($\ln K$ .vs. $1/T$) για τα δύο εξεταζόμενα υλικά. Από την κλίση των ευθειών που προκύπτουν υπολογίζονται οι ενθαλπίες ΔH ($R=8.314 \text{ J/mol.K}$) ρόφησης να είναι ίσες με, $\Delta H = -10.44 \text{ kJ/mol}$ και $\Delta H = -15.11 \text{ kJ/mol}$ για τους MWCNTs-95.7% και SWCNTs-85% αντίστοιχα. Αν και η διαφορά στις τιμές των ενθαλπιών ρόφησης των δύο τύπων νανοςωλήνων άνθρακα είναι μικρή, εντούτοις παρατηρείται ότι η αλληλεπίδραση των μορίων υδρογόνου με τα άτομα άνθρακα των νανοςωλήνων είναι ισχυρότερη για την περίπτωση των SWCNTs-85% [40, 41].

Σχήμα 5.11: Διάγραμμα van't Hoff ($\ln K$ .vs. $1/T$) για 4 διαφορετικές θερμοκρασίες: 273 K, 298 K, 333 K και 373 K, για τους MWCNTs-95.7% και SWCNTs-85% .

5.7 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης H₂ (TPD H₂)

Οι μηχανισμοί της ρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου μπορούν επίσης να καθοριστούν με τη βοήθεια της Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης (Temperature Programmed Desorption – TPD), η οποία περιλαμβάνει τη ρόφηση υδρογόνου (40 cc/min) στους νανοσωλήνες άνθρακα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (25 °C) μέχρι να επέλθει χημική ισορροπία και η οποία ακολουθείται από εκρόφηση υδρογόνου με γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας (μέχρι τους 450 °C), χρησιμοποιώντας ένα σταθερό ρυθμό (30 °C/min). Η συσκευή και η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4. Η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η εκρόφηση καθώς και το σχήμα της καμπύλης εκρόφησης δίνουν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά ρόφησης/εκρόφησης υδρογόνου. Σε αυτού του είδους τις πειραματικές μετρήσεις, είναι πολύ σημαντικό να εξακριβωθεί ότι η ισορροπία

ρόφησης έχει επέλθει υπό συνθήκες ροής, προτού ξεκινήσει η διαδικασία της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ στους MWCNTs-95.7%, σε θερμοκρασία 25 °C, για χρόνους ρόφησης H₂ 15 min, 30 min, 60 min και 120 min. Τα φάσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο σχήμα 5.12A. Με ολοκλήρωση της καμπύλης που προκύπτει από τη γραφική παράσταση ppmH₂ .vs. χρόνος προκύπτει η ποσότητα που εκροφήθηκε από τους νανοσωλήνες άνθρακα σε μονάδες ppmH₂ x min. Πολλαπλασιάζοντας το αποτέλεσμα με τη ροή H₂ και διαιρώντας με τη μάζα του δείγματος, προκύπτει ο όγκος του υδρογόνου που εκροφήθηκε από το νανοσωλήνα άνθρακα. Παρατηρείται ότι αυξάνοντας το χρόνο ρόφησης H₂ πριν από τη έναρξη της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης, αυξάνει και το ποσοστό (ανά μονάδα μάζας) αποθήκευσης του : για 15 min – 0.072 wt %, για 30 min – 0.095 wt % και για 60 min – 0.112 wt %. Για 120 min ρόφηση υδρογόνου το ποσοστό εκρόφησης υδρογόνου υπολογίστηκε 0.109 wt %, τιμή περίπου ίδια με αυτή του χρόνου ρόφησης των 60 min. Στο σχήμα 5.12B παρουσιάζεται η μεταβολή του ποσοστού αποθήκευσης H₂ συναρτήσει του χρόνου ρόφησης H₂. Ο βέλτιστος χρόνος ρόφησης, σύμφωνα με αυτό το σχήμα, είναι τα 60 min, όπου επέρχεται και η ισορροπία ρόφησης. Ο χρόνος αυτός έρχεται σε συμφωνία με το χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωση των πειραμάτων ρόφησης H₂ στους 25 °C. Για το λόγο αυτό οι δύο πειραματικές τεχνικές εξάγουν όμοια ποσοτικά αποτελέσματα.

Σχήμα 5.12: (Α) Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) στους 25 °C, για MWCNTs-95.7%, για χρόνους ρόφησης H₂: 15 min, 30 min, 60 min & 120 min. (Β) Εξάρτηση του χρόνου ρόφησης H₂ πριν από το TPD συναρτήσει του ποσοστού εκρόφησης H₂.

Οι κορυφές που προκύπτουν από τα φάσματα TPD H₂ σε MWCNTs-95.7%, ξεκινούν στους 40 °C περίπου και ολοκληρώνονται στους 200 °C. Τα μέγιστα των κορυφών βρίσκονται στους 117-119 °C περίπου για χρόνους ρόφησης 60 και 120 min, ενώ στους 121-123 °C για χρόνους ρόφησης 15 και 30 min. Παρατηρείται ότι η αύξηση της κάλυψης υδρογόνου οδηγεί σε μετατόπιση του μεγίστου της κορυφής εκρόφησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) με H₂, εφαρμόστηκε στους νανοςωλήνες άνθρακα που εξετάζονται, με σκοπό να εκτιμηθεί η ποσότητα υδρογόνου που εκροφάται από αυτούς και ως εκ τούτου η αντιστρεψιμότητα της διαδικασίας της αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοςωλήνες άνθρακα. Τα φάσματα TPD που ελήφθησαν μετά από ρόφηση καθαρού H₂ (40 cc/min) στους 25 °C για 1h, στους νανοςωλήνες άνθρακα, παρουσιάζονται στο σχήμα 5.13.

Σχήμα 5.13: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) μετά από ρόφηση H₂ , για 1 h, στους 25 °C για MWCNTs & SWCNTs.

Στον πίνακα 5.6 παρουσιάζονται τα ποσοστά υδρογόνου που εκροφούνται από τους νανοσωλήνες άνθρακα. Συγκρίνοντας αυτά τα αποτελέσματα, με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις ροφήσεις H₂ στους 298 K (πίνακας 5.3), είναι εμφανές ότι είναι όμοια τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Συνεπώς, η ποσότητα υδρογόνου που ροφήθηκε στους νανοσωλήνες άνθρακα στους 298 K, εκροφήθηκε από αυτούς στην ίδια θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διαθέσιμη προς ρόφηση υδρογόνου επιφάνεια των νανοσωλήνων είναι ομοιόμορφη και δεν υπάρχουν σημεία ρόφησης στα οποία να δημιουργούνται πολύ ασθενείς ή πολύ ισχυροί δεσμοί των μορίων του υδρογόνου με τα άτομα άνθρακα των νανοσωλήνων. Επίσης και με τη χρήση της τεχνικής TPD H₂ σε νανοσωλήνες άνθρακα παρατηρήθηκε ότι οι SWCNTs (0.328 wt. %) παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο συγκριτικά με τους MWCNTs (0.159 wt. %) και ότι το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου αυξάνεται καθώς αυξάνεται η καθαρότητα των δειγμάτων, για τα ίδιο είδος νανοσωλήνων. Το ποσοστό

αποθήκευσης υδρογόνου αυξάνει από 0.112 σε 0.159 wt.% αυξανόμενης καθαρότητας MWCNTs και από 0.273 σε 0.328 wt.% για τους SWCNTs. Ποσοστό εκρόφησης υδρογόνου για SWCNTs ίσο περίπου με 0.3 wt. % έχει δημοσιευτεί και από τις ερευνητικές ομάδες των Sudan et al. [42] και Ritschel et al. [43], ενώ ποσοστό της τάξης των 0.1 wt. % για τους MWCNTs από τους Yoo et al. [44].

Πίνακας 5.6: Χαρακτηριστικά Εκρόφησης H₂, για τους διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα που προκύπτουν από τα πειράματα TPD με H₂: Ποσοστά Εκρόφησης (ανά μονάδα μάζας), Μέγιστα κορυφών θερμοκρασίας, Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης.

CNTs	H ₂ %wt TPD H ₂	T _m (⁰ C)	E _d (kJ/mol)
MWCNTs-95.7%	0.112	117	20.16
MWCNTs-97%	0.131	119	20.30
MWCNTs-99%	0.159	115	20.03
thinMWCNTs-95%	0.198	110	19.69
SWCNTs-60.5%	0.273	102	19.14
SWCNTs-85%	0.328	98	18.87

Οι κορυφές που προκύπτουν από τα φάσματα TPD H₂ σε νανοσωλήνες άνθρακα, ξεκινούν στους 40 ⁰C περίπου και ολοκληρώνονται στους 200 ⁰C. Τα μέγιστα των κορυφών βρίσκονται μεταξύ των 100-120 ⁰C περίπου, ειδικότερα η κορυφή εκρόφησης των MWCNTs παρουσιάζεται στους 115-119 ⁰C, των thinMWCNTs στους 110 ⁰C και των SWCNTs περίπου στους 100 ⁰C. Οι μέγιστες θερμοκρασίες κορυφής για τα δείγματα που εξετάζονται, παρατίθενται στον πίνακα 5.6. Παρατηρείται ότι η αύξηση της κάλυψης υδρογόνου οδηγεί σε μετατόπιση του μεγίστου της κορυφής εκρόφησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι παρατηρούμενες διαφορές, στη θερμοκρασία εκρόφησης, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [45], μπορεί να αποδοθούν σε διαφορετική κάλυψη υδρογόνου καθώς και στο διαφορετικό ρυθμό θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα TPD, αφού ως γνωστόν αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, οδηγεί σε μετατόπιση της θερμοκρασίας εκρόφησης προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

Το μέγιστο της κορυφής εκρόφησης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης, σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση [5]:

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E_d}{RT_m} \quad (5.4)$$

όπου E_d: η ενέργεια εκρόφησης, β: ο ρυθμός θέρμανσης, T_m: η μέγιστη θερμοκρασία κορυφής και R: η παγκόσμια σταθερά αερίων. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης για τους νανοσωλήνες άνθρακα που εξετάζονται παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6. Η ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης υπολογίστηκε περίπου 19 kJ/mol για τους SWCNTs και 20 kJ/mol για τους MWCNTs. Παρόμοιες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης για τους SWCNTs έχουν δημοσιευθεί από τους Dillon et al. [6]. Τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου των νανοσωλήνων άνθρακα δεν είναι αποτέλεσμα μόνο φυσικής ρόφησης, αλλά και φαινόμενα χημικής ρόφησης λαμβάνουν χώρα.

5.8 Συμπεράσματα

Το παρόν κεφαλαίο περιλαμβάνει μια συστηματική μελέτη του φαινομένου της αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα και τα συμπεράσματα που εξάγονται από αυτήν μπορούν να δώσουν απαντήσεις σε σημαντικά ερωτήματα που απασχολούν την επιστημονική κοινότητα. Συνοψίζοντας:

- ***Νανοσωλήνες Άνθρακα ή Γραφίτης ;***

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποθηκεύουν περισσότερο υδρογόνο, τόσο ανά μονάδα μάζας υλικού όσο και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού, από ένα στρώμα γραφίτη αφενός επειδή η διαθέσιμη εξωτερική επιφάνεια για ρόφηση υδρογόνου είναι μεγαλύτερη σε αυτούς, αφετέρου λόγω της καμπυλότητάς τους, τα πεδία από τα αντικρινά άτομα άνθρακα αλληλεπικαλύπτονται κι έτσι η ελκτική δύναμη των προς ρόφηση μορίων υδρογόνου είναι μεγαλύτερη.

- **Θερμοδυναμικές Συνθήκες (P,T) & Επεξεργασία CNTs ;**

Η όξινη επεξεργασία σε HNO₃ βοηθά αποτελεσματικά στην απομάκρυνση ακαθαρσιών από την επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα. Κατά την απομάκρυνση αυτή, πιθανόν να δημιουργούνται ατέλειες ή κοιλότητες στην επιφάνεια των νανοσωλήνων που αφενός επιτρέπουν την είσοδο του ατομικού υδρογόνου στο εσωτερικό τους, αφετέρου αυξάνουν την ολική ειδική επιφάνεια των νανοσωλήνων γεγονός που δηλώνει την αύξηση των ενεργών προς ρόφηση κέντρων και εν προκειμένω την αύξηση του ποσοστού αποθήκευσης.

Σε μεγαλύτερο εύρος πιέσεων, το υδρογόνο λόγω της υψηλής συμπιεστότητάς του και των ελκτικών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων του, μπορεί να δημιουργήσει πυκνότερες διαμορφώσεις αυξάνοντας έτσι το ποσοστό αποθήκευσης του στους νανοσωλήνες άνθρακα.

Οι χαμηλές θερμοκρασίες ενισχύουν το φαινόμενο αλληλεπίδρασης αερίου-προσροφητή. Στους 77 K η ρόφηση υδρογόνου προχωράει πέραν της μονοστιβαδικής κάλυψης, αφού οι δυνάμεις Van der Waals είναι ισχυρότερες, συγκρινόμενες με αυτές στους 298 K. Αυτός είναι ο λόγος που το ποσοστό του προσροφημένου υδρογόνου βρίσκεται πολύ μεγάλο σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά ταυτόχρονα μη κατάλληλες για πρακτική εφαρμογή.

- **MWCNTs ή SWCNTs ;**

Από τα αποτελέσματα είναι εμφανές ότι οι SWCNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου (ανά μονάδα μάζας υλικού) συγκριτικά με τους MWCNTs. Η εξήγηση αυτών των αποτελεσμάτων βρίσκεται πιθανά στη γεωμετρική δομή των υλικών. Η ρόφηση υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια τους και στην εσωτερική, εφόσον το υδρογόνο μπορεί να φτάσει σε αυτήν. Στους MWCNTs η ρόφηση υδρογόνου λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα με τη μεγαλύτερη διάμετρο και στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα με τη μικρότερη διάμετρο. Οι σωλήνες ενδιάμεσα δεν λαμβάνουν μέρος στη διαδικασία αποθήκευσης υδρογόνου. Για το λόγο αυτό η σχέση μεταξύ ενεργού επιφάνειας και βάρους των SWCNTs είναι μικρότερη σε σύγκριση με τους MWCNTs. Επίσης από τον υπολογισμό της ενθαλπίας ρόφησης των δύο αυτών τύπων νανοσωλήνων άνθρακα, παρατηρείται ότι η αλληλεπίδραση των μορίων

υδρογόνου με τα άτομα άνθρακα των νανοσωλήνων είναι ισχυρότερη για την περίπτωση των SWCNTs.

Αν και η αποθηκευτική ικανότητα ανά μονάδα μάζας υλικού των SWCNTs είναι μεγαλύτερη από τους MWCNTs, η αποθηκευτική ικανότητα ανά μονάδα επιφάνειας υλικού είναι μεγαλύτερη στους MWCNTs από ότι στους SWCNTs. Ο μηχανισμός ρόφησης των δύο μορίων, H₂ και N₂ (που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα) είναι διαφορετικός. Συμπερασματικά, μεγάλη ειδική επιφάνεια στερεού δε σημαίνει απαραίτητα και μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα.

- ***Φυσική ή Χημική Ρόφηση ;***

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς της ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης των TPD πειραμάτων οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου των νανοσωλήνων άνθρακα δεν είναι αποτέλεσμα μόνο φυσικής ρόφησης, αλλά και φαινόμενα χημικής ρόφησης λαμβάνουν χώρα.

- ***Είναι η αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα αντιστρεπτή διεργασία ;***

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της ρόφησης υδρογόνου στους 298 K με τα αποτελέσματα των TPD πειραμάτων, παρατηρείται ότι είναι όμοια τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά αφού και οι δύο πειραματικές τεχνικές φανερώνουν την ίδια αποθηκευτική συμπεριφορά ανάμεσα στους διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα. Ως εκ τούτου, η ποσότητα υδρογόνου που ροφήθηκε στους νανοσωλήνες άνθρακα στους 298 K, εκροφήθηκε από αυτούς στην ίδια θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διαθέσιμη προς ρόφηση υδρογόνου επιφάνεια των νανοσωλήνων είναι ομοιόμορφη και δεν υπάρχουν σημεία ρόφησης στα οποία να δημιουργούνται πολύ ασθενείς ή πολύ ισχυροί δεσμοί των μορίων του υδρογόνου με τα άτομα άνθρακα των νανοσωλήνων.

5.9 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] S. Iijima, Helical mircotubules of graphitic carbon, Nature 354 (1991) 56-58.
- [2] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S Dresselhaus, Science 286 (1999) 1127-1129.
- [3] Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A.G. Rinzler, D. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2307-2309.
- [4] H.W. Zhu, L.J. Ci, A. Chen, Z.Q. Mao, C.L. Xu, X. Xiao, B.Q. Wei, J. Liang and D.H. Wu, Hydrogen Energy Progress XIII, proceedings of the 13th World hydrogen energy conference, International Association for Hydrogen Energy, Beijing (China) (2000), pp. 560–564.
- [5] H.B. Wu, P. Chen, J. Lin, K.L. Tan, Int. J. Hydrogen Energy 25 (2000) 261-265.
- [6] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, M.J. Heben, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Nature 386 (1997) 377-379.
- [7] Basca R, Laurent C, Peigney A, Basca W, Vaugien T, Rousset A. Chem Phys Lett 2000;323:256
- [8] Διαδίκτυο: www.nanotubesx.com
- [9] V. Raffa, G. Ciofani, S. Nitodas, T. Karachalios, D. D'Alessandro, M. Masini, A. Cuschieri, Can the properties of carbon nanotubes influence their internalization by living cells?, Carbon 46 (2008) 1600-1610.
- [10] S. Nitodas, T. Karachalios, Low-cost Production and Applications of High Purity Carbon Nanotubes, to be published in the International Journal of Nanomanufacturing (IJNM)-Special Issue of ISNM-06" (2008).
- [11] K.B. Kouravelou, S.V. Sotirchos, X.E. Verykios, Catalytic effects of production of carbon nanotubes in a thermo-gravimetric CVD reactor, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 9226-9231.
- [12] G. Stan and M. Cole, Surf. Sci. 395, 280 (1998).
- [13] Ξ.Ε. Βερύκιος, «Κινητική Χημικών Αντιδράσεων και Σχεδιασμός Χημικών Αντιδραστήρων», Εκδ. Πανεπιστημίου Πατρών, 1996.
- [14] Goto, Hajime, Furuta, Terumi, Fujiwara, Yoshiya, and Ohashi, Toshiyuki, 2002-166386, (2003007924).
- [15] Borowiak-Palen, E., Pichler, T., Liu, X., Knupfer, M., Graff, A., Jost, O., Pompe, W., Kalenczuk, R. J., and Fink, J., Chemical Physics Letters, 363, (5-

- 6), 567-572, 2002.
- [16] Farkas, E., Anderson, M. E., Chen, Z. H., and Rinzler, A. G., Chemical Physics Letters, 363, (1-2), 111-116, 2002.
- [17] Kajiuura, H., Tsutsui, S., Huang, H. J., and Murakami, Y., Chemical Physics Letters, 364, (5-6), 586-592, 2002.
- [18] Chiang, I. W., Brinson, B. E., Smalley, R. E., Margrave, J. L., and Hauge, R. H., Journal of Physical Chemistry B, 105, (6), 1157-1161, 2001.
- [19] Moon, J. M., An, K. H., Lee, Y. H., Park, Y. S., Bae, D. J., and Park, G. S., Journal of Physical Chemistry B, 105, (24), 5677-5681, 2001.
- [20] Chiang, I. W., Brinson, B. E., Huang, A. Y., Willis, P. A., Bronikowski, M. J., Margrave, J. L., Smalley, R. E., and Hauge, R. H., Journal of Physical Chemistry B, 105, (35), 8297-8301, 2001.
- [21] E. Yoo, T. Habe, J. Nakamura, Science and Technology of Advanced Materials 6 (2005) 615.
- [22] M.M. Shaijumon, N. Bejoy, S. Ramaprabhu, Appl. Surf. Sci. 242 (2005) 192.
- [23] I. Lombardi, M. Bestetti, C. Mazzocchia, P.L. Cavallotti, U. Ducati, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A115.
- [24] G. Gundiah, A. Govindaraj, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathereyan, C.N.R. Rao, J. Mater. Chem. 13 (2003) 209.
- [25] M. Chen, H.-W. Yu, J.-H. Chen, H.-S. Koo, Diamond & Related Materials 16 (2007) 1110-1115.
- [26] K. Shen, H. Xu, Y. Jiang, T. Pietraß, Carbon 42 (2004) 2315-2322.
- [27] A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, P. Wenger, App. Phys. A 2004;78:941
- [28] F. Liu, X. Zhang, J. Cheng, J. Tu, F. Kong, W. Huang and C. Chen, Carbon 41 (2003) 2527.
- [29] R. Bacsá, C. Laurent, R. Morishima, H. Suzuki and M. LeLay, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 12718.
- [30] H. Gao, X. B. Wu, J. T. Li, G. T. Wu, J. Y. Lin, K. Wu and D. S. Xu, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3389.
- [31] L. Ci, H. Zhu, B. Wei, C. Xu and D. Wu, Appl. Surf. Sci. 205 (2003) 39.
- [32] A. Anson, M. A. Callejas, A. M. Benito, W. K. Maser, M. T. Izquierdo, B. Rubio, J. Jagiello, M. Thommes, J. B. Parra and M. T. Martinez, Carbon 42, 1243 (2004).

- [33] A. Anson, J. Jagiello, J. B. Parra, M. L. Sanjuan, A. M. Benito, W. K. Maser and M. T. Martinez, *J. Phys. Chem. B* 108, 15820 (2004).
- [34] E. Poirier, R. Chahine, P. Benard, D. Cossement, L. Lafi, E. Melancon, T. K. Bose and S. Desilets, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 78, 961 (2004).
- [35] B. P. Tarasov, J. P. Maehlen, M. V. Lototsky, V. E. Muradyan and V. A. Yartys, *J. Alloys Compd.* 356-357, 510 (2003).
- [36] B. Panella, M. Hirscher and S. Roth, *Carbon* 43, 2209 (2005).
- [37] Y. Zhou, K. Feng, Y. Sun and L. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* 380, 526 (2003).
- [38] G. Q. Ning, F. Wei, G. H. Luo, Q. X. Wang, Y. L. Wu and H. Yu, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 78 (2004) 955.
- [39] A. Züttel, P. Sudan, P. Mauron, T. Kyobayashi, C. Emenenrgger, L. Schlapbach, *Hydrogen storage in carbon nanostructures*, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 203-212.
- [40] L. Zhou, Y. Zhou, Y. Sun, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 475-479.
- [41] Y.P. Zhou, L. Zhou, *Sci China (Ser B)* 39 (1996) 598-607.
- [42] P. Sudan, A. Zuttel, P. Mauron, C. Emmenegger, P. Wenger and L. Schlapbach, *Carbon* 41, 2377 (2003).
- [43] Ritschel M., Uhlemann M., Gutfleisch O., Leonhardt A., Graff A., Taschner C., Fink J. *Applied Physics Letters* 80, 2985 (2002).
- [44] E. Yoo, L. Gao, T. Komatsu, N. Yagai, K. Arai, T. Yamazaki, K. Matsuishi, T. Matsumoto and J. Nakamura, *J. Phys. Chem. B* 108, 18903 (2004).
- [45] Chiang, I. W., Brinson, B. E., Huang, A. Y., Willis, P. A., Bronikowski, M. J., Margrave, J. L., Smalley, R. E., and Hauge, R. H., *Journal of Physical Chemistry B*, 105, (35), 8297-8301, 2001

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

6^ο

Αποθήκευση H₂ σε Διεσπαρμένους με Pt Νανοσωλήνες Άνθρακα

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετάται η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε διεσπαρμένους με Pt νανοσωλήνες άνθρακα. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου, αναμένεται να αυξηθεί παρουσία του καταλύτη πλατίνας, λόγω φαινομένου “spillover”. Ως εκ τούτου πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου και πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου (TPD H₂) σε καταλύτες Pt/CNTs, με στόχο να ελεγχθεί η ισχύς του παραπάνω φαινομένου ως μέθοδο ενίσχυσης της αποθηκευτικής ικανότητας των νανοσωλήνων. Παράλληλα μελετήθηκε η παρασκευή ενός τέτοιου καταλύτη, όσον αφορά στη μέθοδο εναπόθεσης της Pt καθώς και στη φόρτιση της στους νανοσωλήνες άνθρακα, με σκοπό τη μέγιστη δυνατή αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο.

6.1 Εισαγωγή

Σύμφωνα με θεωρητικές και πειραματικές μελέτες [1-6], η ενίσχυση της ικανότητας ρόφησης υδρογόνου ενός υλικού, λαμβάνει χώρα μέσω του φαινομένου “spillover”. Το φαινόμενο “spillover” ορίζεται ως ακολούθως: ενεργά είδη που ροφούνται ή διαμορφώνονται σε μια επιφάνεια, μεταφέρονται από αυτήν σε μια άλλη επιφάνεια, στην οποία μπορούν να ροφηθούν ή να διαμορφωθούν, όχι όμως υπό τις ίδιες συνθήκες [7, 8]. Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, το μόριο του υδρογόνου διασπάται στα άτομα του, στην επιφάνεια του μετάλλου, τα οποία μεταφέρονται και διαχέονται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οι ερευνητικές ομάδες των Robell et al. και Boudart et al. [9, 10] σε δημοσιεύσεις τους αναφέρουν, ότι η διάχυση του ατομικού υδρογόνου από την επιφάνεια του μετάλλου στην επιφάνεια ενός γραφίτη αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα της διαδικασίας ρόφησης υδρογόνου μέσω φαινομένου “spillover”, ενώ πρόσφατες θεωρητικές μελέτες αναφέρουν ότι η ρόφηση ατομικού υδρογόνου στην επιφάνεια ενός ανθρακικού υλικού είναι μια διεργασία εξώθερμη και σταθερή [11, 12].

Βάσει των παραπάνω, το φαινόμενο “spillover” θεωρείται ως μια διαδικασία ικανή να ενισχύσει την αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα. Η διεπιφάνεια μετάλλου – νανοσωλήνων άνθρακα ενισχύει ενεργειακά τη μεταφορά των ατόμων υδρογόνου από την επιφάνεια του μετάλλου στις περιοχές ρόφησης στους CNTs. Ερευνητικές ομάδες [13, 14] έχουν δείξει ότι χημικές ή φυσικές “γέφυρες” δημιουργούνται μεταξύ των δύο υλικών, βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο τις ιδιότητες της διεπιφάνειας και ως εκ τούτου να ενισχύεται η αποθήκευση υδρογόνου, μέσω του φαινομένου “spillover”.

Η ερευνητική ομάδα των Lueking και Yang [15-17] σε δημοσιεύσεις της αναφέρει ότι η εναπόθεση μετάλλων (Pt, Pd, Ni) σε νανοσωλήνες άνθρακα, ενισχύει τις αποθηκευτικές ικανότητες των τελευταίων μέσω φαινομένου “spillover”. Οι Mu et al. [18] μέτρησαν αποθηκευτική ικανότητα ίση με 4.5 wt. %, για καταλύτες Pd/CNTs με ατέλειες στη δομή τους, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση 10.7 MPa. Η ερευνητική ομάδα των Yoo et al. [19, 20], μέσω θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου υπολόγισε αποθηκευτική ικανότητα ίση με 1-1.5 wt. %, στους 573 K και 1 atm, για ενεργοποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα στους οποίους είχε εναποτεθεί Pd. Οι Kim et al. [21] σε δημοσίευσή τους αναφέρουν ότι οι Ni/MWCNTs παρουσιάζουν 2.8 wt. % αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο ενώ οι Reddy et al.

[22] αναφέρουν ότι Pt/MWCNTs είναι ικανοί για αποθήκευση υδρογόνου σε ποσοστό 2-3 wt. %. Η ερευνητική ομάδα των Chen et al [23] υπολόγισε ότι οι Co/CNTs είναι ικανοί για αποθήκευση σε ποσοστό 3.41 wt. %, σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 1 atm. Τέλος, οι Zieliński et al. [24, 25], μέσω πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης, έδειξαν ότι η παρουσία Ni σε ενεργό άνθρακα ενισχύει την αποθηκευτική του ικανότητα από 0.1 σε 0.53 wt. %.

Στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι η μελέτη της ενίσχυσης του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα που εξετάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, λόγω της παρουσίας του καταλύτη Pt, μέσω φαινομένου “spillover”. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου και πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου, με στόχο την παρασκευή ενός καταλύτη Pt/CNTs, ικανού για αποθήκευση υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, μέσω των πειραμάτων αυτών, έγινε έλεγχος της μεθόδου παρασκευής των καταλυτών, της φόρτισης της Pt και του είδους των νανοσωλήνων άνθρακα, έτσι ώστε το παρασκευασθέν υλικό να δώσει τη μέγιστη δυνατή αποθήκευση υδρογόνου.

6.2 Μηχανισμός

Σύμφωνα με τον ορισμό που δόθηκε για το φαινόμενο “spillover”, η αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα στους οποίους έχει εναποτεθεί Pt, ολοκληρώνεται σε τέσσερα βήματα [26-29], ως ακολούθως: (α) Διάσπαση του μορίου του υδρογόνου στα άτομα του, όταν αυτό συναντήσει την επιφάνεια ενός σωματιδίου Pt (μεταλλική φάση) [30], (β) Μεταφορά των ατόμων υδρογόνου από την επιφάνεια της Pt στην επιφάνεια των CNTs, (γ) Διάχυση των ατόμων υδρογόνου στην επιφάνεια των CNTs, (δ) Αποθήκευση υδρογόνου στην εσωτερική επιφάνεια των CNTs.

Στο σημείο αυτό, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι ατέλειες και οι κοιλότητες που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα από την όξινη επεξεργασία τους σε HNO₃, επιτρέπουν την είσοδο του ατομικού υδρογόνου στο εσωτερικό τους [18-19, 31-35]. Τα βήματα του μηχανισμού αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα, μέσω φαινομένου “spillover” παρουσιάζονται στο σχήμα 6.1.

Το πλεονέκτημα της αποθήκευσης υδρογόνου μέσω φαινομένου “spillover” σε νανοσωλήνες άνθρακα, είναι εμφανές και από γεωμετρική σκοπιά. Όπως

παρουσιάζεται στο σχήμα 6.2, σε μια συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα, το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί στην εξωτερική επιφάνεια τους (external surface), στην εσωτερική επιφάνεια τους (inner surface) και στο διάστημα μεταξύ τους (interplanar spacing). Τα άτομα υδρογόνου που έχουν διασπαστεί στην επιφάνεια του καταλύτη Pt, έχουν ακτίνα van der Waals ίση με 1.2 Å, και μπορούν πιο εύκολα να διαχυθούν στο χώρο μεταξύ των νανοσωλήνων της συστοιχίας (2.6-3.4 Å), σε αντίθεση με τα μόρια υδρογόνου που έχουν κινητική διάμετρο ίση με 2.89 Å [35-39].

Σχήμα 6.1: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα, μέσω φαινομένου “spillover”.

Σχήμα 6.2: Σχηματική απεικόνιση των θέσεων αποθήκευσης υδρογόνου σε συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα.

Για να γίνει εμφανής η αύξηση του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου μέσω φαινομένου “spillover” στους νανοσωλήνες άνθρακα, ορίζεται ο παράγοντας a [17, 36]:

$$a = \frac{V_{\text{CNTs}}^*}{V_{\text{CNTs}}} \quad (6.1)$$

όπου V_{CNTs} ο ροφημένος όγκος του H₂ στους νανοσωλήνες άνθρακα απουσία Pt, V_{CNTs}^* ο επιπλέον όγκος H₂ που έχει ροφηθεί στους νανοσωλήνες, όταν Pt έχει εναποτεθεί σε αυτούς και υπολογίζεται από την εξίσωση (6.2):

$$V_{\text{CNTs}}^* = V_{\text{CNTs}}^{\text{Pt}} - V_{\text{Pt}} \quad (6.2)$$

όπου $V_{\text{CNTs}}^{\text{Pt}}$ ο συνολικός όγκος που έχει ροφηθεί στο σύστημα Pt-CNTs, V_{Pt} ο ροφημένος όγκος υδρογόνου στην επιφάνεια της Pt, που προκύπτει με προεκβολή της

ισόθερμης ρόφησης σε χαμηλές πιέσεις (0-70 Torr) σε μηδενική πίεση, βάσει της σχέσης (6.3):

$$V_{Pt} = \lim_{P \rightarrow 0} V_{CNTs}^{Pt} \quad (6.3)$$

με κύρια παραδοχή ότι το φαινόμενο “spillover” δε λαμβάνει χώρα σε χαμηλές πιέσεις [17, 40] .

Ο λόγος ατόμων H/M [36] εκφράζει τη συμπεριφορά του “spillover” υδρογόνου στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα και ορίζεται από τη σχέση (6.4)

$$\frac{H}{M} = \frac{V_{CNTs}^* - V_{CNTs}}{M} \quad (6.4)$$

όπου M η ποσότητα της Pt που έχει εναποτεθεί στους νανοσωλήνες άνθρακα. Αν το κλάσμα αυτό είναι πολύ μεγαλύτερο της μονάδας, τότε το φαινόμενο “spillover” λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα.

6.3 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Καταλυτών Pt/CNTs.

Η εναπόθεση της πλατίνας φόρτιση 0-1wt.%, στους νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν υποστεί όξινη προεργασία HNO₃, πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους που έχουν περιγραφεί στο κεφάλαιο 4, οι οποίες θα περιγράφονται ως **Μέθοδος Α** και **Μέθοδος Β**, χάριν συντομίας.

- **Μέθοδος Α:** Εμποτισμός των νανοσωλήνων άνθρακα σε υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης **(1)** (NH₃)₂Pt(NO₂)₂ ή της πρόδρομης ένωσης **(2)** H₂PtCl₆.6H₂O.
- **Μέθοδος Β:** Ανάμιξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης H₂PtCl₆.6H₂O [41].

Η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια των καταλυτών μετρήθηκε με εκλεκτική χημειορόφηση υδρογόνου σε συνθήκες 298 K και 80 Torr. Στον πίνακα 6.1

παρουσιάζονται η μέθοδος παρασκευής και η διασπορά του λευκόχρυσου στους νανοσωλήνες άνθρακα. Ο υπολογισμός της διασποράς (D_{total}) του μετάλλου έγινε με χρήση της σχέσης (4.6):

$$D_{total} = \frac{V_m \times 195.078 \times 2}{22400 \times \text{metal loading}} \times 100\% \quad (4.6)$$

όπου V_m ο μονοστρωματικά ροφήμενος όγκος του υδρογόνου που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα (σύμφωνα με την εξίσωση (6.3)), 195.078 το ατομικό βάρος της πλατίνας, 2 είναι ο παράγοντας που προκύπτει από τη στοιχειομετρία H:M=1:1 και το metal loading αναφέρεται στη φόρτιση του μετάλλου. Είναι φανερό πως η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια εξαρτάται από το ποσοστό φόρτισης του καταλύτη. Όσο μεγαλύτερη είναι η φόρτιση του καταλύτη, τόσο μικρότερη είναι και η διασπορά του μετάλλου στο φορέα.

Η ολική ειδική επιφάνεια των καταλυτών Pt/CNTs μετρήθηκε με τη τεχνική BET μέσω φυσικής ρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου.

Πίνακας 6.1: Μέθοδος Παρασκευής, Διασπορά Pt και Ολική Ειδική Επιφάνεια καταλυτών Pt/CNTs.

	Μέθοδος Παρασκευής	Διασπορά Pt (%)	Ολ. Ειδ. Επιφάνεια (m ² /g)
0.5 % Pt/MWCNTs-95.7%	A1	22.11	232
0.5 % Pt/MWCNTs-95.7%	A2	31.76	237
0.5 % Pt/MWCNTs-95.7%	B	60.16	252
0.25 % Pt/MWCNTs-95.7%	B	69.84	255
0.75 % Pt/MWCNTs-95.7%	B	51.62	250
1 % Pt/MWCNTs-95.7%	B	42.71	247
0.5 % Pt/MWCNTs-97%	B	62.47	258
0.5 % Pt/MWCNTs-99%	B	67.68	277
0.5 % Pt/thinMWCNTs-95%	B	71.62	331
0.5 % Pt/SWCNTs-60.5%	B	78.46	754
0.5 % Pt/SWCNTs-85%	B	78.36	847

6.4 Επίδραση της Μεθόδου Παρασκευής Καταλυτών Pt/CNTs στην Αποθήκευση Υδρογόνου.

Τα δείγματα που εξετάστηκαν για αποθήκευση υδρογόνου μέσω ρόφησης περιελάμβαναν πολυφλοϊικούς νανοςωλήνες άνθρακα (MWCNTs) καθαρότητας 95.7%, στους οποίους έχει εναποτεθεί Pt φόρτισης 0.5 wt%, με τις μεθόδους A1, A2 και B. Οι διασπορές της Pt και οι τιμές της ολικής ειδικής επιφάνειας των καταλυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1. Οι νανοςωλήνες άνθρακα έχουν υποστεί όξινη επεξεργασία σε HNO₃. Τα πειράματα ρόφησης υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 298 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr και οι καμπύλες ρόφησης των καταλυτών παρουσιάζονται στο σχήμα 6.3, συγκρινόμενες με τη καμπύλη ρόφησης των MWCNTs-95.7% απουσία Pt, στις ίδιες θερμοδυναμικές συνθήκες.

Σχήμα 6.3: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης υδρογόνου για καταλύτες 0.5% Pt/ MWCNTs-95.7% που έχουν παρασκευασθεί με διαφορετικές μεθόδους, σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr.

Με το σχήμα του κύκλου συμβολίζεται ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Α από (NH₃)₂Pt(NO₂)₂, με το σχήμα του κάτω τριγώνου ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Α από H₂PtCl₆·6H₂O και με το σχήμα του άνω τριγώνου ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Β από H₂PtCl₆·6H₂O.

Στον πίνακα 6.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για τους καταλύτες Pt/MWCNTs-95.7% που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου (3^η στήλη) έχει υπολογιστεί βάσει του μηχανισμού που αναφέρθηκε στην παράγραφο 6.2 (εξισώσεις (6.2) και (6.3)). Ο πίνακας 6.2 περιλαμβάνει επίσης, τις τιμές του παράγοντα *a* (4^η στήλη – εξίσωση (6.1)), το λόγο H/M (5^η στήλη – εξίσωση (6.4)) καθώς και τη ποσότητα αποθηκευμένου υδρογόνου ανά μονάδα επιφάνειας υλικού (6^η στήλη).

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

T=298 K	Μέθοδος	H ₂ %wt	<i>a</i>	H/M	$\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2}$
MWCNTs -95.7%	-	0.119	-	-	0.020
0.5% Pt / MWCNTs -95.7%	A1	0.239	2.0	24	0.046
0.5% Pt / MWCNTs -95.7%	A2	0.265	2.2	29	0.051
0.5% Pt / MWCNTs -95.7%	B	0.294	2.5	35	0.051

Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι εμφανές ότι η εναπόθεση πλατίνας στους νανοσωλήνες άνθρακα ενισχύει την αποθηκευτική τους ικανότητα. Πιο συγκεκριμένα το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου μετρήθηκε για τους MWCNTs-95.7% ίσο με 0.239 wt. %, όταν εναποτεθεί σε αυτούς Pt με τη μέθοδο A1, 0.265 wt. % όταν η Pt εναποτεθεί σε αυτούς με τη μέθοδο A2 και 0.294 wt. % στην περίπτωση της B μεθόδου εναπόθεσης. Από τις τιμές του παράγοντα *a* (2-2.5), είναι επίσης εμφανές ότι οι ατέλειες και οι κοιλότητες που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα από τον καθαρισμό τους σε HNO₃, αποτελούν μια πολύ καλή ροφητική ιδιότητα, αφού επιτρέπουν την είσοδο του ατομικού υδρογόνου στο εσωτερικό τους.

Η υπεροχή της B μεθόδου εναπόθεσης Pt έναντι της A μεθόδου, πάνω στο θέμα αποθήκευσης υδρογόνου, μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός ότι ο καταλύτης που έχει παρασκευασθεί από αυτή τη μέθοδο παρουσιάζει μεγαλύτερη διασπορά Pt (60.16%) συγκριτικά με τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τη A μέθοδο (22.11% και 31.76%) - (Πίνακας 6.1). Ειδικότερα, συγκρίνοντας τους δύο καταλύτες της A μεθόδου, από διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις Pt, παρατηρείται ότι η πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆·6H₂O δίνει καταλύτες με μεγαλύτερη διασπορά Pt. Ένα αρχικό συμπέρασμα που βγαίνει από τα παραπάνω είναι ότι η αποτελεσματική εναπόθεση Pt στους νανοσωλήνες άνθρακα οδηγεί σε μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου σε αυτούς. Οι πιθανοί λόγοι για τους οποίους η B μέθοδος εναπόθεσης Pt και η πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆·6H₂O δίνει καταλύτες με μεγαλύτερη διασπορά είναι οι εξής: (α) Η όξινη επεξεργασία των νανοσωλήνων άνθρακα σε HNO₃ δημιουργεί στην επιφάνειά τους λειτουργικές ομάδες οι οποίες ευνοούν τη διασπορά της πλατίνας ανάλογα με το pH της πρόδρομης ένωσης. Από τις πειραματικές μας μετρήσεις παρατηρείται ότι μειώνοντας το pH του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης (pH=10 για (NH₃)₂Pt(NO₂)₂ και pH=2.5 για H₂PtCl₆·6H₂O) το μέγεθος τους σωματιδίου μετάλλου μειώνεται και επομένως η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια αυξάνεται. Χρησιμοποιώντας τη σχέση (4.7) για τη μέση διάμετρο κρυσταλλιτών του μετάλλου υπολογίζεται ότι η πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆·6H₂O οδηγεί σε μεταλλικά σωματίδια μικρότερης διαμέτρου (17 Å), συγκριτικά με τη πρόδρομη ένωση (NH₃)₂Pt(NO₂)₂ (32 Å) [42]. (β) Η μεθανόλη που χρησιμοποιείται στη B μέθοδο είναι ένας ασθενής πολικός διαλύτης, συγκριτικά με το νερό, με αποτέλεσμα να δημιουργεί ένα ομογενές διάλυμα νανοσωλήνων άνθρακα και να ευνοεί την ανταλλαγή ιόντων PtCl₆²⁻ με την οξειδωμένη επιφάνεια των MWCNTs-95.7%, οδηγώντας σε περισσότερα διεσπαρμένα σωματίδια πλατίνας σε αυτούς [43].

Από τον πίνακα 6.2, παρατηρείται επίσης ότι ο λόγος H/M είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας και για τους τρεις καταλύτες, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τότε το φαινόμενο “spillover” λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα. Ο λόγος του ροφημένου όγκου υδρογόνου στους MWCNTs-95.7% προς την ολική ειδική επιφάνεια των καταλυτών κυμαίνεται από 0.046 ως 0.051 cm³/m², αυξάνεται στην περίπτωση εναπόθεσης πλατίνας (0.02 cm³/m² απουσία Pt), γεγονός που δηλώνει ότι η ειδική επιφάνεια παρόλο που μειώνεται με την εναπόθεση της πλατίνας (Πίνακας 6.1), δεν επηρεάζει την αποθηκευτική ικανότητα των νανοσωλήνων.

Η επίδραση της διασποράς της πλατίνας στους νανοσωλήνες άνθρακα, πάνω στο θέμα αποθήκευσης υδρογόνου επιβεβαιώνεται και με το ακόλουθο πείραμα. Για τον καταλύτη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο B από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆.6H₂O και για φόρτιση πλατίνας 0.5 wt.%, πραγματοποιήθηκε αναγωγή της πρόδρομης ένωσης με υδρογόνο στους 500 °C (στα προηγούμενα πειράματα η αναγωγή πρόδρομης ένωσης με H₂ των καταλυτών γινόταν στους 300 °C) πριν από το πείραμα ρόφησης. Οι καμπύλες ρόφησης αυτών των καταλυτών παρουσιάζονται στο σχήμα 6.4, από το οποίο είναι εμφανές ότι ο καταλύτης που έχει υποστεί αναγωγή στους 500 °C παρουσιάζει μικρότερο ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου (0.232 wt. %), από τον καταλύτη που έχει υποστεί αναγωγή στους 300 °C (0.294 wt. %). Παρατηρείται μείωση της διασποράς από 60.16% σε 51.78%, στον καταλύτη που έχει υποστεί αναγωγή H₂ στους 500 °C (συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του μετάλλου – sintering) και συνεπώς για το λόγο αυτό, μειώνεται και το ποσοστό αποθήκευσης σε αυτόν.

Σχήμα 6.4: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης H₂ για καταλύτες 0.5%Pt/ MWCNTs-95.7% που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο B από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆.6H₂O, μετά από αναγωγή της πρόδρομης ένωσης στους 300 °C και 500 °C.

6.5 Επίδραση της φόρτισης της Pt στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε καταλύτες Pt/CNTs.

Βάσει της προηγούμενης παραγράφου, το μεγαλύτερο ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου παρουσιάστηκε στους καταλύτες 0.5% Pt/ MWCNTs-95.7% που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο B από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆.6H₂O. Χρησιμοποιώντας λοιπόν αυτή τη μέθοδο και πρόδρομη ένωση, που δίνει το μεγαλύτερο ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου, εναποτέθηκε πλατίνα, φόρτισης 0.25, 0.75 και 1 wt.% σε MWCNTs-95.7%. Οι διασπορές των καταλυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου στους 298 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr. Οι καμπύλες ρόφησης αυτών των καταλυτών παρουσιάζονται στο σχήμα 6.5A, από το οποίο είναι εμφανές ότι αυξάνοντας τη φόρτιση της πλατίνας στους MWCNTs-95.7%, αυξάνει και το ποσοστό αποθήκευση σε αυτούς, με βέλτιστη φόρτιση τη 0.5 wt. %. Ειδικότερα για φόρτιση πλατίνας 0.25%, το ποσοστό αποθήκευσης υπολογίστηκε 0.22 wt.%, για φόρτιση 0.75% 0.268 wt.% και για φόρτιση 1% το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου υπολογίστηκε 0.257 wt. % (Πίνακας 6.3).

Σχήμα 6.5: (Α) Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης H₂ για καταλύτες (%)Pt/ MWCNTs-95.7% που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο B από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆·6H₂O σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. (Β) Σχηματική απεικόνιση της συγκέντρωσης επιφάνειας υδρογόνου συναρτήσει της περιεκτικότητας Pt.

Στο σχήμα 6.5B παρουσιάζεται η συνάρτηση της συγκέντρωσης επιφάνειας H, Q_H, με τη περιεκτικότητα της Pt, C_{Pt}, οι οποίες υπολογίζονται από τις εξισώσεις (6.5) και (6.6) αντίστοιχα:

$$Q_H \left(\frac{\text{mmol}}{\text{m}^2} \right) = \frac{V_{\text{CNTs}}^* - V_{\text{CNTs}}}{S} \times \frac{1000}{MW_H} \quad (6.5)$$

$$C_{Pt} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{m}^2} \right) = \frac{W_{Pt}}{S} \times \frac{1000}{MW_{Pt}} \quad (6.6)$$

όπου S η ολική ειδική επιφάνεια για τους καταλύτες Pt/CNTs samples, W_{Pt} η φόρτιση της Pt που έχει εναποτεθεί στους CNTs και MW_{Pt}, MW_H τα μοριακά βάρη της Pt και του υδρογόνου αντίστοιχα. Από το σχήμα 6.5B παρατηρείται ότι αυξάνοντας τη

φόρτιση σε Pt πέραν της τιμής 0.5 wt. %, μειώνεται η συγκέντρωση επιφάνειας του υδρογόνου, πιθανόν λόγω της κάλυψης των ενεργών προς ρόφηση θέσεων στην επιφάνεια των νανοςωλήνων, από τα μεταλλικά σωματίδια της πλατίνας.

Στον πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου (ανά μονάδα μάζας υλικού), σύμφωνα με τον προαναφερθέντα μηχανισμό, για τους καταλύτες (%) Pt/ MWCNTs-95.7%, στους 298 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr. Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη τιμή του παράγοντα *a*, παρουσιάζεται για τον καταλύτη με φόρτιση 0.5 wt%.

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα αποθήκευσης H₂ για τους καταλύτες (%) Pt/ MWCNTs-95.7% στους 298 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr.

T=298 K	H₂ wt%	a
MWCNTs-95.7%	0.119	-
0.25%Pt/MWCNTs-95.7%	0.220	1.9
0.5%Pt/MWCNTs-95.7%	0.294	2.5
0.75%Pt/MWCNTs-95.7%	0.268	2.3
1%Pt/MWCNTs-95.7%	0.257	2.2

6.6 Επίδραση της φύσης των Νανοςωλήνων Άνθρακα στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε καταλύτες Pt/CNTs.

Τα προηγούμενα πειράματα βοήθησαν στη δυνατότητα παρασκευής ενός καταλύτη Pt/CNTs, όσον αφορά στην επιλογή της μεθόδου εναπόθεσης Pt, της πρόδρομης ένωσης και της φόρτισης Pt, προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή αποθήκευση υδρογόνου. Σε αυτή τη παράγραφο θα εξεταστεί η επίδραση του είδους νανοςωλήνα άνθρακα, στην αποθήκευση υδρογόνου, κρατώντας τις προαναφερθείσες παραμέτρους σταθερές. Τα δείγματα που εξετάστηκαν για αποθήκευση υδρογόνου μέσω ρόφησης περιελάμβαναν πολυφλοιϊκούς νανοςωλήνες άνθρακα (MWCNTs) καθαρότητας 97% και 99%, thinMWCNTs καθαρότητας 95% και μονοφλοιϊκούς νανοςωλήνες άνθρακα (SWCNTs) καθαρότητας 60.5% και 85%. στους οποίους έχει

εναποτεθεί Pt φόρτισης 0.5 wt%, από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆·6H₂O, με τη μέθοδο B. Οι διασπορές της Pt και οι τιμές της ολικής ειδικής επιφάνειας των καταλυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν υποστεί όξινη επεξεργασία σε HNO₃. Τα πειράματα ρόφησης υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 298 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr και οι καμπύλες ρόφησης των καταλυτών παρουσιάζονται στο σχήμα 6.6.

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου για τους καταλύτες 0.5 %Pt/CNTs, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

0.5 % Pt/	Μέθοδος	H ₂ %wt T=298 K	a	H/M	$\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2}$
MWCNTs -97%	B	0.307	2.1	33	0.053
MWCNTs -99%	B	0.330	2.0	32	0.051
thinMWCNTs -95%	B	0.396	1.8	36	0.054
SWCNTs-60.5%	B	0.518	1.7	44	0.029
SWCNTs-85%	B	0.597	1.7	48	0.028

Στον πίνακα 6.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για τους καταλύτες 0.5% Pt/CNTs που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο B, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου (3^η στήλη) έχει υπολογιστεί βάσει του μηχανισμού που αναφέρθηκε στην παράγραφο 6.2 (εξισώσεις (6.2) και (6.3)). Ο πίνακας 6.4 περιλαμβάνει επίσης, τις τιμές του παράγοντα a (4^η στήλη – εξίσωση (6.1)), το λόγο H/M (5^η στήλη – εξίσωση (6.4)) καθώς και τη ποσότητα αποθηκευμένου υδρογόνου ανά μονάδα επιφάνειας υλικού (6^η στήλη).

Από τις τιμές του παράγοντα a που προκύπτουν, είναι εμφανές ότι η εναπόθεση πλατίνας στους νανοσωλήνες άνθρακα ενισχύει την αποθηκευτική τους ικανότητα. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου σχεδόν διπλασιάζεται, με μεγαλύτερη τιμή το 0.597 wt. % για τους SWCNTs-85%, και ακολουθούν thinMWCNTs-95% με 0.396 wt. % και οι MWCNTs-99% με 0.330 wt. %. Όμοιες ποιοτικά παρατηρήσεις εξάγονται και από τη ρόφηση των καταλυτών Pt/CNTs στους 298 K οι οποίες συνοπτικά είναι: (α) για το ίδιο είδος νανοσωλήνων άνθρακα, ο ροφημένος όγκος του υδρογόνου αυξάνεται καθώς αυξάνεται η καθαρότητά τους, (β)

οι SWCNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου (ανά μονάδα μάζας υλικού) συγκριτικά με τους MWCNTs, (γ) ο λόγος του ροφημένου όγκου υδρογόνου στους SWCNTs προς την ολική ειδική επιφάνεια των καταλυτών ($\sim 0.03 \text{ cm}^3/\text{m}^2$) είναι μικρότερος συγκριτικά με τους MWCNTs ($\sim 0.055 \text{ cm}^3/\text{m}^2$), γεγονός που δηλώνει ότι η μεγάλη ειδική επιφάνεια ενός στερεού δε σημαίνει απαραίτητα και μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα. Τέλος, παρατηρείται επίσης ότι ο λόγος H/M (33-48) είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας και για τους πέντε καταλύτες, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τότε το φαινόμενο “spillover” λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα.

Σχήμα 6.6: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης H₂ για καταλύτες 0.5%Pt/CNTs-95.7% που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο B από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆.6H₂O, σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr.

6.7 Επίδραση της Θερμοκρασίας στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε καταλύτες Pt/CNTs.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου στους 77 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr σε MWCNTs και SWCNTs διαφορετικής καθαρότητας στους οποίους έχει εναποτεθεί Pt φόρτισης 0.5 wt%, με τη μέθοδο B. Τα δείγματα έχουν υποστεί όξινη επεξεργασία σε HNO₃. Οι καμπύλες ρόφησης παρουσιάζονται στο σχήμα 6.7 ενώ τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 6.5. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου (3^η στήλη) έχει υπολογιστεί βάσει του μηχανισμού που αναφέρθηκε στην παράγραφο 6.2 (εξισώσεις (6.2) και (6.3)). Ο πίνακας 6.5 περιλαμβάνει επίσης, τις τιμές του παράγοντα a (4^η στήλη – εξίσωση (6.1)) καθώς και τη ποσότητα αποθηκευμένου υδρογόνου ανά μονάδα επιφάνειας υλικού (5^η στήλη). Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι ο όγκος υδρογόνου που έχει ροφηθεί στην Pt, θεωρείται σταθερός σε οποιεσδήποτε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου για τους καταλύτες 0.5 %Pt/CNTs, σε θερμοκρασία 77 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

0.5 % Pt/	Μέθοδος	H₂ %wt T=77 K	a	$\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2}$
MWCNTs -97%	B	3.29	1.8	0.59
MWCNTs -99%	B	3.696	1.8	0.59
thinMWCNTs -95%	B	3.898	1.7	0.52
SWCNTs-60.5%	B	4.298	1.7	0.25
SWCNTs-85%	B	4.972	1.7	0.25

Συγκρίνοντας τις ισόθερμες στους 77 K με τις ισόθερμες στους 298 K, παρατηρείται ότι ο ροφημένος όγκος υδρογόνου στα δείγματα σχεδόν δεκαπλασιάζεται (3.29 – 4.972 wt%). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι χαμηλές θερμοκρασίες ενισχύουν το φαινόμενο αλληλεπίδρασης αερίου-προσροφητή. Στους 77 K η ρόφηση υδρογόνου προχωράει πέραν της μονοστιβαδικής κάλυψης, αφού οι δυνάμεις Van der Waals είναι ισχυρότερες, συγκρινόμενες με αυτές στους 298

Τόσο για τους καταλύτες Pt/CNTs όσο και για τους CNTs , παρατηρούνται όμοια ποιοτικά αποτελέσματα όσον αφορά στην αποθήκευση υδρογόνου στους 77 K, συναρτήσει του είδους των νανοςωλήνων και της καθαρότητά τους καθώς και στην αποθήκευση υδρογόνου ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

Σχήμα 6.7: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης H₂ για καταλύτες 0.5%Pt/CNTs-95.7% που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο B από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆.6H₂O, σε θερμοκρασία 77 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr.

6.8 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης H₂ (TPD H₂)

Τα δείγματα που εξετάστηκαν με την τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) με H₂, περιελάμβαναν πολυφλοιϊκούς νανοςωλήνες άνθρακα (MWCNTs) καθαρότητας 95.7% και 99%, thinMWCNTs καθαρότητας 95% και μονοφλοιϊκούς νανοςωλήνες άνθρακα (SWCNTs) καθαρότητας 85%. στους οποίους έχει εναποτεθεί Pt φόρτισης 0.5 wt%, από πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆.6H₂O, με τη

μέθοδο B. Τα φάσματα TPD που ελήφθησαν μετά από ρόφηση καθαρού H₂ (40 cc/min) στους 25 °C για 1h και ακόλουθη εκρόφηση με γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας ($\beta = 30$ °C/min) μέχρι τους 400 °C, στους καταλύτες Pt/CNTs, παρουσιάζονται στο σχήμα 6.8.

Σχήμα 6.8: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) μετά από ρόφηση H₂ , για 1 h, στους 25 °C για καταλύτες Pt/CNTs.

Στον πίνακα 6.6 παρουσιάζονται τα ποσοστά υδρογόνου που εκροφούνται από τους καταλύτες Pt/CNTs. Μεγαλύτερο ποσοστό (0.646 wt. %) παρουσιάζουν οι Pt/SWCNTs, ακολουθούν οι Pt/thinMWCNTs με 0.414 wt. % και τέλος οι Pt/MWCNT με ποσοστό 0.344 – 0.389 wt. % Συγκρίνοντας αυτά τα αποτελέσματα, με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις ροφήσεις H₂ στους 298 K (πίνακας 6.4), παρατηρείται πως τα ποσοστά που προκύπτουν από τα TPD πειράματα, είναι ελαφρώς υψηλότερα, γιατί αντιπροσωπεύουν τη ποσότητα υδρογόνου που εκροφείται από το σύστημα Pt-CNTs. Δηλαδή στο ποσοστό αυτό, δεν έχει αφαιρεθεί η ποσότητα του υδρογόνου που έχει ροφηθεί στην πλατίνα. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός αυτό, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ποσότητα υδρογόνου που ροφήθηκε στους

καταλύτες Pt/CNTs στους 298 K, εκροφήθηκε από αυτούς στην ίδια θερμοκρασία και επομένως η διαθέσιμη προς ρόφηση υδρογόνου επιφάνεια των καταλυτών είναι ομοιόμορφη. Επίσης και με τη χρήση της τεχνικής TPD H₂ παρατηρήθηκε ότι οι SWCNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο συγκριτικά με τους MWCNTs και ότι το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου αυξάνεται καθώς αυξάνεται η καθαρότητα των δειγμάτων, για τα ίδιο είδος νανοσωλήνων.

Πίνακας 6.6: Χαρακτηριστικά Εκρόφησης H₂ για τους καταλύτες Pt/CNTs που προκύπτουν από τα πειράματα TPD με H₂: Ποσοστά Εκρόφησης (ανά μονάδα μάζας), Μέγιστα κορυφών θερμοκρασίας, Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης.

T=298 K	H ₂ %wt TPD H ₂	T _m (°C)	E _d (kJ/mol)
0.5% Pt/ MWCNTs-95.7%	0.344	130	21.55
0.5% Pt/ MWCNTs-99%	0.389	135	21.75
0.5% Pt/ thinMWCNTs-95%	0.414	135	21.22
0.5% Pt/ SWCNTs-85%	0.646	120	20.17

Οι κορυφές που προκύπτουν από τα φάσματα TPD H₂ σε καταλύτες Pt/CNTs, ξεκινούν στους 60 °C περίπου και ολοκληρώνονται στους 300 °C. Τα μέγιστα των κορυφών βρίσκονται μεταξύ των 120-135 °C περίπου. Από το μέγιστο της κορυφής εκρόφησης, μπορεί να προσδιορισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης, σύμφωνα με τη σχέση (5.4). Οι μέγιστες θερμοκρασίες κορυφής για τα δείγματα που εξετάζονται και οι τιμές της ενεργείας ενεργοποίησης εκρόφησης παρατίθενται στον πίνακα 6.6, οι οποίες κυμαίνονται στα 21-22 kJ/mol. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά, με τα αποτελέσματα του πίνακα 5.6 που περιγράφει τα χαρακτηριστικά εκρόφησης των CNTs (απουσία Pt), είναι εμφανές ότι τόσο τα μέγιστα κορυφής εκρόφησης όσο και οι ενέργειες ενεργοποίησης εκρόφησης έχουν ελαφρώς υψηλότερες τιμές. Τα φαινόμενα χημικής ρόφησης είναι πιθανόν, σαφώς πιο έντονα στην περίπτωση των καταλυτών Pt/CNTs, αφού λαμβάνει χώρα δέσμευση ατομικού υδρογόνου και ως εκ τούτου απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες για την εκρόφηση του.

6.9 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη της αποθήκευσης H₂ σε καταλύτες Pt/CNTs συνοψίζονται παρακάτω:

- Η εναπόθεση Pt σε νανοσωλήνες άνθρακα ενισχύει την αποθήκευση υδρογόνου σε αυτούς, μέσω φαινομένου “spillover”. Το μοριακό υδρογόνο διασπάται στα άτομα του, όταν έρθει σε επαφή με το μεταλλικό σωματίδιο της Pt και διαχέεται στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των νανοσωλήνων. Σημαντικό ρόλο σε αυτή τη διεργασία παίζουν οι ατέλειες και οι κοιλότητες που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα από την όξινη επεξεργασία τους σε HNO₃. Στους νανοσωλήνες άνθρακα που εξετάστηκαν, η παρουσία Pt στην επιφάνεια τους, σχεδόν διπλασίασε την αποθηκευτική τους ικανότητα σε υδρογόνο.
- Η διασπορά της Pt στην επιφάνεια των CNTs παίζει σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση υδρογόνου σε αυτούς. Από τις πειραματικές μετρήσεις που έλαβαν χώρα, η μέθοδος που έδωσε τις μεγαλύτερες τιμές διασποράς Pt και ως εκ τούτου μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου είναι η ανάμιξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης H₂PtCl₆.6H₂O.
- Από τα πειράματα ρόφησης υδρογόνου σε καταλύτες Pt/CNTs, στους 298 και 77 K εξάγονται όμοια ποιοτικά συμπεράσματα, με εκείνα των CNTs (απουσία Pt), που προέκυψαν από πειράματα ρόφησης υδρογόνου στις ίδιες θερμοκρασίες. Ειδικότερα, οι SWCNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο συγκριτικά με τους MWCNTs και ότι το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου αυξάνεται καθώς αυξάνεται η καθαρότητα των δειγμάτων, για τα ίδιο είδος νανοσωλήνων.
- Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου έδειξαν ότι η διαθέσιμη προς ρόφηση επιφάνεια των καταλυτών Pt/CNTs είναι ομοιόμορφη, αφού το ποσό υδρογόνου που ροφήθηκε σε αυτούς στους 298 K, εκροφήθηκε στην ίδια θερμοκρασία. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης έδειξαν ότι τα φαινόμενα χημικής ρόφησης είναι εντονότερα στους καταλύτες Pt/CNTs, αφού απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες για την εκρόφηση του ατομικού υδρογόνου από αυτούς.

6.10 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] D. Schanke, S. Vada, E.A. Blekkan, A.M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen, J. Catal. 156 (1995) 85.
- [2] A. Khodakov, R. Bechara, A.G. Constant, Appl. Catal. A 254 (2003) 273.
- [3] N. Satoh, J.-J. Hayashi, H. Hattori, Appl. Catal. A 202 (2000) 207.
- [4] N. Buyanova, N. Ibragimova, A.P. Karnaukhov, Kinet. Katal. 10 (1969) 322.
- [5] V. Boronin, V. Nikulina, O.M. Poltorak, Russ. J. Phys. Chem. 37 (1963) 626.
- [6] S.W. Weller, A.A. Montagna, Russ. J. Phys. Chem. 20 (1971) 394.
- [7] W.C. Conner, J.L Falconer, Chem. Rev. 95 (1995) 759.
- [8] J.T. Miller, B.L. Meyers, F.S. Modica, G.S. Lane, M. Vaarkamp, D.C. Koningsberger, J. Catal. 143 (1993) 395.
- [9] A.J. Robell, E.V. Ballou, M. Boudart, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2748.
- [10] M. Boudart, M.A Vannice, J.E. Benson, Phys. Chem. N.F. 64 (1969) 171.
- [11] F.H. Yang, R.T. Yang, Carbon 40 (2002) 437.
- [12] R. Zacharia, K.Y. Kim, A.K.M.F. Kibria, K.S. Nahm, Chem. Phys. Lett. 412 (2005) 369.
- [13] A.J. Lachawiec, G. Qi, R.T Yang, Langmuir 21 (2005) 11418.
- [14] S.T. Srinivas, P.K. Rao, J. Catal. 148 (1994) 470.
- [15] A. Lueking, R.T. Yang, J. Catal. 206 (2002) 165.
- [16] A. Lueking, R.T. Yang, AIChE J. 49 (2003) 1556.
- [17] A.D. Lueking, R.T. Yang, App. Catal. A 265 (2004) 259.
- [18] S.C. Mu, H.L. Tang, S.H. Qian, M.Pan., R.Z. Yuan, Carbon 44 (2006) 762.
- [19] E. Yoo, T. Habe, J. Nakamura, Sci. Technol. Adv. Mater. 6 (2005) 615.
- [20] E. Yoo, L. Gao, T. Komatsu, N. Yagai, K. Arai, T. Yamazaki, K. Matsuishi, T. Matsumoto and J. Nakamura, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 18903-18907.
- [21] H.S. Kim, H. Lee, K.S. Han, J.H Kim, M.S. Song, M.S. Park, J.Y. Lee, J.K. Kang, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 777.
- [22] A.L.M. Reddy, S. Ramaprabhu, Int. J. Hydronen Energy 32 (2007) 3998-4004
- [23] Chien-Hung Chen, Chen-Chia Huang, Microporous and Mesoporous Materials 109 (2008) 549.
- [24] A. Zieliński, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, Catal.Comm. 6 (2005) 777.

- [25] A. Zieliński, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1024.
- [26] Chien-Hung Chen, Chen-Chia Huang, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 553-560.
- [27] S. Sun, N. Tsubaki, K. Fujimoto, *Appl. Catal. A* 202 (2000) 121.
- [28] J.T. Miller, B.L. Meyers, F.S. Modica, G.S. Lane, M. Vaarkamp, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 143 (1993) 395.
- [29] Y.J. Yoon, J.C. Bae, H.K. Baik, S.J. Cho, S.J. Lee, K.M. Song, N.S. Myung, *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 109.
- [30] A.Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette, *J. Catal.* 168 (1997) 16.
- [31] M.A. Lillo-Ro'denas, D.C. Amoró's, A.L. Solano, *Carbon* 41 (2003) 267.
- [32] Q. Jiang, M.Z. Qu, B.L. Zhang, Z.L. Yu, *Carbon* 40 (2002) 2743.
- [33] E. Raymundo-Pinero, D.C. Amoró's, A.L. Solano, S. Delpeux, E. Frackowiak, K. Szostak, F. Beguin, *Carbon* 40 (2002) 1614.
- [34] S.H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida, *Carbon* 42 (2004) 1723.
- [35] C.-H. Chen, C.-C. Huang, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 237.
- [36] Chien-Hung Chen, Chen-Chia Huang, *Microporous and Mesoporous Materials* 109 (2008) 549-559.
- [37] J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, Inc., 1978.
- [38] P.X. Hou, S.T. Xu, Z. Ying, Q.H. Yang, C. Liu, H.M. Cheng, *Carbon* 41 (2003) 2471.
- [39] X. Li, H. Zhu, L. Ci, C. Xu, Z. Mao, B. Wei, J. Liang, D. Wu, *Carbon* 39 (2001) 2077.
- [40] J.E. Benson, M. Boudart, *J. Catal.* 4 (1965) 704.
- [41] Xuguang Li, Sahnahai Ge, C. L. Hui, I-Ming Hsing, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2004, 7 (9) A286-A289
- [42] K. Lee, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, *J. App. Electrochem.* 36 (2006) 507-522.
- [43] G.C. Torres, E.I. Jablonski, G.T. Baronetti, A.A. Castro, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.D. Blanco, M.A. Pena-Jimenez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* 161 (1997) 213.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

7^ο

Αποθήκευση H₂ σε Ενισχυμένους με Αλκάλια Νανοςωλήνες Άνθρακα

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετάται η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοςωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια. Πειραματικές και θεωρητικές έρευνες έχουν δείξει ότι οι εμπλουτισμένοι με αλκάλια νανοςωλήνες άνθρακα εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου από τους μη εμπλουτισμένους. Η συμπεριφορά αυτή έχει αποδοθεί στη δημιουργία δίπολου πάνω στο μόριο του υδρογόνου, λόγω της ύπαρξης σημειακών φορτίων στα αλκάλια. Ως εκ τούτου πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου σε ενισχυμένους με αλκάλια νανοςωλήνες άνθρακα και για τον έλεγχο της αντιστρεψιμότητας της διεργασίας αυτής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου (TPD H₂).

7.1 Εισαγωγή

Όπως είναι εμφανές από τα προηγούμενα κεφάλαια, η αποθήκευση υδρογόνου, σε νανοςωλήνες άνθρακα, είναι μεν εφικτή αλλά δεν είναι εμπορικά εκμεταλλεύσιμη, καθώς τα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου είναι εξαιρετικά μικρά και δεν πληρούν τους στόχους του DOE [1]. Για το λόγο αυτόν, σε αυτό το κεφάλαιο θα εξετασθεί η αποθήκευση υδρογόνου σε νανοςωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια.

Πρώτος ο Chen et al. [2] έδειξε πειραματικά ότι οι ενισχυμένοι με αλκάλια νανοςωλήνες άνθρακα εμφάνιζαν εξαιρετικά μεγάλα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, ο Chen δημοσίευσε το 1999 ότι οι ενισχυμένοι με λίθιο νανοςωλήνες άνθρακα, αποθήκευαν 20 wt.% ποσοστό σε υδρογόνο, σε πίεση 1 atm και θερμοκρασίες 473-673 K και 14 wt.% οι ενισχυμένοι με κάλιο νανοςωλήνες, σε θερμοκρασία δωματίου. Αντίθετα για τους καθαρούς νανοςωλήνες, βρήκαν ότι αποθήκευαν μόνο 0.4 wt.%. Αυτό το οξύμωρο αποτέλεσμα, αποδείχθηκε αργότερα από άλλες ερευνητικές ομάδες [3, 4], ότι οφειλόταν στην παρουσία υγρασίας στα πειράματα του Chen. Ο Yang [3] έδειξε ότι οι ενισχυμένοι με αλκάλια νανοςωλήνες άνθρακα αποθηκεύουν 2 wt.% παραπάνω υδρογόνο από τους καθαρούς νανοςωλήνες, αποτέλεσμα που επιβεβαιώθηκε πειραματικά και από άλλες ερευνητικές ομάδες [5]. Αρκετές ήταν και οι θεωρητικές εργασίες που επιβεβαίωσαν ότι η παρουσία αλκαλίων ευνοεί την αποθήκευση υδρογόνου, αυξάνοντας τα ποσοστά αποθήκευσης [6-9].

Σε αυτό το κεφάλαιο θα μελετηθεί η αποθήκευση υδρογόνου σε ενισχυμένους με αλκάλια νανοςωλήνες άνθρακα καθώς και θα διερευνηθεί η αλληλεπίδραση των αλκαλίων με τους νανοςωλήνες, αφού επηρεάζει και το φαινόμενο της αποθήκευσης. Τα αποτελέσματα έχουν μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον για την εφαρμογή των επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου.

7.2 Μηχανισμός.

Οι ενισχυμένοι με αλκάλια νανοςωλήνες άνθρακα, εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου από τους μη εμπλουτισμένους [10]. Αυτή η συμπεριφορά έχει αποδοθεί στη δημιουργία επιπλέον θέσεων δέσμευσης του H₂ και στη δημιουργία δίπολου πάνω στο μόριο του υδρογόνου, λόγω της ύπαρξης

σημειακών φορτίων στα αλκάλια. Το τελευταίο δίνει μεγαλύτερη σταθεροποίηση στη δέσμευση του υδρογόνου στα τοιχώματα των ενισχυμένων με αλκάλια νανοσωλήνων άνθρακα.

Η ενίσχυση των νανοσωλήνων άνθρακα με αλκάλια είναι μια διαδικασία στην οποία λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου [11-13]. Αυτή η μεταφορά φορτίου παίζει το ρόλο κλειδί στην αποθήκευση ενέργειας γενικότερα. Οι νανοσωλήνες αποτελούνται από εκτεταμένα π συστήματα ηλεκτρονίων με τα οποία αλληλεπιδρούν ισχυρά τα αλκάλια. Τα αλκάλια μπορεί να είναι είτε φορτισμένα (κατιοντική μορφή, Alkali Metal Ion-AMI), δηλαδή να έχουν χάσει το s ηλεκτρόνιο της εξωτερικής στιβάδας, είτε αφόρτιστα (Alkali Metal Atom-AMA). Η αλληλεπίδραση αλκαλίου-νανοσωλήνα άνθρακα έχει ισχυρά ιοντικό χαρακτήρα. Το ηλεκτρόνιο από το εξωτερικό s ημικατελημένο τροχιακό των αλκαλίων, μεταπηδά στο νανοσωλήνα, με αποτέλεσμα το αλκάλιο να φορτίζεται θετικά και ο νανοσωλήνας να απεντοπίζει το αρνητικό φορτίο. Κατά ανάλογο τρόπο εξετάζεται και η αλληλεπίδραση κατιόντων αλκαλίων (AMI) με τα συστήματα των νανοσωλήνων. Δηλαδή αλκαλίων που έχουν ήδη χάσει το εξωτερικό τους ηλεκτρόνιο και έχουν φορτίο +1. Τα φορτισμένα αλκάλια έχουν πλέον ως εξωτερική στιβάδα ηλεκτρονίων τα πλήρη κατελημμένα p τροχιακά τους. Σε αυτή τη περίπτωση αλλάζει η κατεύθυνση ροής ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να μεταφέρεται ηλεκτρονιακή πυκνότητα από το σωλήνα στα αλκάλια. Οι ενέργειες δέσμευσης των ατομικών αλκαλίων είναι μικρότερες από αυτές των κατιόντων, όταν αλληλεπιδρούν με τις διάφορες περιοχές των νανοσωλήνων άνθρακα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στην πρώτη περίπτωση όλα τα συστήματα έχουν κατάσταση spin doublet (λόγω του s ηλεκτρονίου των αφόρτιστων αλκαλίων) ενώ στη δεύτερη, η κατάσταση είναι singlet. Η παρουσία του παραπάνω ηλεκτρονίου αποσταθεροποιεί τα συστήματα μειώνοντας τις ενέργειες των δεσμών.

Η ύπαρξη σημειακών φορτίων, κοντά σε επιφάνεια προσρόφησης του υδρογόνου ευνοεί τη δέσμευσή του. Πιο συγκεκριμένα, η ενίσχυση των νανοσωλήνων με αλκάλια εισάγει σημειακά φορτία τόσο στα τοιχώματα του νανοσωλήνα λόγω της μεταφοράς του εξωτερικού ηλεκτρονίου από τα αλκάλια στο νανοσωλήνα, όσο και στα αλκάλια που δεσμεύονται στα τοιχώματα του νανοσωλήνα και φορτίζονται θετικά. Τα σημειακά φορτία, επάγουν ένα δίπολο στο υδρογόνο, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η δέσμευση. Με αυτόν τον τρόπο εισάγονται επιπλέον ασθενούς τύπου ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (επαγόμενο δίπολο) μεταξύ υδρογόνου και νανοσωλήνα στις καθαρά van der Waals τύπου αλληλεπιδράσεις, που

υπάρχουν στην περίπτωση των καθαρών νανοςωλήνων. Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι ακόμα και στην αλληλεπίδραση του ατομικού υδρογόνου με νανοςωλήνα άνθρακα αυτή η μεταφορά φορτίου από τα αλκάλια στο νανοςωλήνα, παίζει σημαντικό ρόλο, μειώνοντας το φράγμα δυναμικού, ώστε να δεσμευτεί το ατομικό υδρογόνο στα τοιχώματα του νανοςωλήνα [14].

Σχήμα 7.1: Μεταφορά φορτίου κατά την αλληλεπίδραση νανοςωλήνα άνθρακα και αλκαλίου
Α)AMA , Β) AMI .

7.3 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Νανοςωλήνων Άνθρακα ενισχυμένων με Αλκάλια.

Η μέθοδος παρασκευής νανοςωλήνων άνθρακα ενισχυμένων με αλκάλια έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4. Οι νανοςωλήνες άνθρακα έχουν υποστεί όξινη επεξεργασία σε HNO₃. Τα άλατα των αλκαλίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ήταν NaNO₃, KNO₃ και LiNO₃. Η περιεκτικότητα των αλκαλίων Na, K και Li κυμαίνεται από 0-10 wt.%. Η ειδική επιφάνεια των νανοςωλήνων ενισχυμένων με αλκάλια προσδιορίστηκε μέσω φυσικής ρόφηση N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (μέθοδος B.E.T.) και οι τιμές της παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1. Παρατηρείται μια μικρή αύξηση των τιμών της ολικής ειδικής επιφάνειας των νανοςωλήνων άνθρακα, μετά την ενίσχυσή τους με αλκάλια, γεγονός που δηλώνει ότι η παρουσία τους δεν επηρεάζει σημαντικά τα δομικά χαρακτηριστικά των νανοςωλήνων άνθρακα.

Πίνακας 7.1: Τιμές ολικής ειδικής επιφάνειας για διαφορετικούς τύπους νανοςωλήνων άνθρακα που έχουν ενισχυθεί με αλκάλια (Li, Na, K) περιεκτικότητας 1, 5, 7 και 10 wt.%.

	Alkali Loading (wt. %)	Ειδ. Επιφάνεια (m²/g) MWCNTs-95.7%	Ειδ. Επιφάνεια (m²/g) MWCNTs-99%	Ειδ. Επιφάνεια (m²/g) thinMWCNTs-95%	Ειδ. Επιφάνεια (m²/g) SWCNTs-85%
	0	268	298	355	877
Na	1	270	302	368	887
	5	275	307	368	890
	7	274	305	369	888
	10	278	305	366	885
K	1	274	313	374	895
	5	277	314	374	898
	7	279	312	375	895
	10	270	313	374	899
Li	1	272	319	381	905
	5	281	319	381	908
	7	282	321	379	909
	10	278	320	382	901

4. Επίδραση της περιεκτικότητας αλκαλίων στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια.

Σε αυτήν την παράγραφο εξετάζεται αφενός η επίδραση της προσθήκης αλκαλίων στην αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα, αφετέρου αν υπάρχει κάποια βέλτιστη περιεκτικότητα αλκαλίου για την οποία το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου περνάει από μέγιστο. Η επίδραση της περιεκτικότητας αλκαλίων στους MWCNTs-95.7% εξετάστηκε για τα αλκάλια Li, K, Na, μεταβάλλοντας τις περιεκτικότητες τους από 0-10 wt%. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου στους 298 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr σε MWCNTs-95.7% ενισχυμένους με Li, K, Na περιεκτικότητας 1,5,7 και 10 wt%. Οι καμπύλες ρόφησης αυτών των δειγμάτων καθώς και η μεταβολή του ποσοστού αποθήκευσης παρουσιάζονται στα σχήματα 7.2A, 7.2B και 7.2Γ.

Από τα σχήματα 7.2A, 7.2B και 7.2Γ παρατηρείται ότι η προσθήκη αλκαλίων στους MWCNTs-95.7% ενισχύει την αποθήκευση υδρογόνου, σύμφωνα με το μηχανισμό που περιγράφηκε σε προηγούμενη παράγραφο του κεφαλαίου. Είναι εμφανές ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα των αλκαλίων Li, K, Na, για την οποία το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου περνάει από μέγιστο είναι 5 wt%. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας των αλκαλίων, οδηγεί σε μείωση του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου στους MWCNTs-95.7%. Παρόμοια συμπεριφορά έχει αναφερθεί και από τους Challet et al[15], η οποία αποδίδεται στη δημιουργία σταθερότερων αλκαλικών υδριδίων κατά τη διάρκεια της ρόφησης. Πρέπει να σημειωθεί ότι το ποσοστό αποθήκευσης που έχει υπολογιστεί, είναι το συνολικό αποτέλεσμα που προκύπτει τόσο από την παρουσία των αλκαλίων στους νανοσωλήνες, όσο και από την αποθηκευτική ικανότητα των ίδιων. Συνεπώς περαιτέρω αύξησης της περιεκτικότητας των αλκαλίων έχει ως πιθανό αποτέλεσμα την κάλυψη ενεργών προς ρόφηση θέσεων της επιφάνειας του νανοσωλήνα. Και στις τρεις περιπτώσεις ενίσχυσης με αλκάλια περιεκτικότητας 5 wt%, το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου (υπολογισμένο βάσει του τελικού ροφημένου όγκου) σχεδόν διπλασιάζεται. Το μεγαλύτερο ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου, παρουσιάζεται στους MWCNTs-95.7% ενισχυμένους με Li (0.293 wt %), ακολουθούν οι MWCNTs-95.7% ενισχυμένοι με K (0.259 wt %) και τέλος οι νανοσωλήνες που έχουν ενισχυθεί με Na (0.236 wt %). Παρόμοια συμπεριφορά έχει αναφερθεί από εργασίες ερευνητικών ομάδων [7-10], σύμφωνα με τις οποίες το Li δημιουργεί ισχυρότερους

δεσμούς με τους άνθρακες των νανοςωλήνων (131 kJ/mol) συγκριτικά με αυτούς που δημιουργεί το Κ (102 kJ/mol).

Σχήμα 7.2Α: Άνω: Ρόφηση H₂ σε Li(%)- MWCNTs-95.7% στους 298K και 800 Torr. Κάτω: Μεταβολή του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου, αυξανόμενης της συγκέντρωσης Li στους MWCNTs-95.7% .

Σχήμα 7.2B: Άνω: Ρόφηση H₂ σε Na(%)- MWCNTs-95.7% στους 298K και 800 Torr. Κάτω: Μεταβολή του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου, αυξανόμενης της συγκέντρωσης Na στους MWCNTs-95.7% .

Σχήμα 7.2Γ: Άνω: Ρόφηση H₂ σε K(%)- MWCNTs-95.7% στους 298K και 800 Torr. Κάτω: Μεταβολή του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου, αυξανόμενης της συγκέντρωσης K στους MWCNTs-95.7% .

7.5 Επίδραση της φύσης των νανοςωλήνων στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε νανοςωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια

Τα δείγματα που εξετάστηκαν για αποθήκευση υδρογόνου μέσω ρόφησης περιελάμβαναν πολυφλοιϊκούς νανοςωλήνες άνθρακα (MWCNTs) καθαρότητας 99%, thinMWCNTs καθαρότητας 95% και μονοφλοιϊκούς νανοςωλήνες άνθρακα (SWCNTs) καθαρότητας 85%. Οι νανοςωλήνες άνθρακα έχουν υποστεί όξινη επεξεργασία σε HNO₃, προτού ενισχυθούν με Li, K, Na περιεκτικότητας 5 wt.%. Τα πειράματα ρόφησης υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 298 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr. Οι καμπύλες ρόφησης υδρογόνου αυτών των δειγμάτων παρουσιάζονται στα σχήματα 7.3Α, 7.3Β και 7.3Γ, συγκριτικά με τις καμπύλες ρόφησης υδρογόνου των μη ενισχυμένων νανοςωλήνων.

Σχήμα 7.3: Καμπύλες ρόφηση H₂ για νανοςωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια (Na, K, Li), σε περιεκτικότητα 5 wt. %, σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. **A)** MWCNTs-99%, **B)** thinMWCNTs-95%, **Γ)** SWCNTs-85%

Όπως παρατηρείται από τα σχήματα 7.3Α, 7.3Β και 7.3Γ η ρόφηση υδρογόνου για τους νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια ακολουθεί την εξίσωση Langmuir. Στον πίνακα 7.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για τα διαφορετικά είδη νανοσωλήνων άνθρακα ενισχυμένων με αλκάλια (Li, K, Na) περιεκτικότητας 5 wt.%. σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου (2^η στήλη) έχει υπολογιστεί βάσει του μέγιστου τελικού ροφημένου όγκου. Ο πίνακας 7.2 περιλαμβάνει επίσης και τη ποσότητα αποθηκευμένου υδρογόνου ανά μονάδα επιφάνειας υλικού (4^η στήλη). Στην 3^η στήλη παρουσιάζονται οι τιμές του παράγοντα *a*, ο οποίος δηλώνει την αύξηση του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου στους νανοσωλήνες που έχουν ενισχυθεί με αλκάλια (alkali-CNTs), συγκριτικά με τους μη ενισχυμένους (CNTs), σύμφωνα με τη σχέση:

$$a = \frac{\text{alkali - CNTs}}{\text{CNTs}} \quad (7.1)$$

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 7.2, είναι φανερό, ότι το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι σχεδόν 1.5 με 2 φορές μεγαλύτερο, όταν αυτοί ενισχυθούν με αλκάλια. Είναι εμφανές επίσης, ότι τα αποτελέσματα είναι όμοια ποιοτικά, με τα αποτελέσματα των ροφήσεων υδρογόνου στους 298 K (Κεφάλαιο 5^ο, πίνακας 5.3, σχήμα 5.5) στους μη ενισχυμένους με αλκάλια νανοσωλήνες άνθρακες. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι η σειρά στην ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου, SWCNTs-85% (0.451-0.526 wt.%) > thinMWCNTs-95% (0.323-0.374 wt.%) > MWCNTs-99% (0.268-0.313 wt.%) > MWCNTs-95.7%, παραμένει ίδια και στην περίπτωση ενίσχυσης των νανοσωλήνων και με τα τρία διαφορετικά αλκάλια Li, K, Na. Έτσι λοιπόν, οι μονοφλοϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης (ανά μονάδα μάζας υλικού) υδρογόνου συγκριτικά με τους πολυφλοϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα. Επίσης όμοια ποιοτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται όσον αφορά και στην αποθηκευτική ικανότητα των MWCNTs ανά μονάδα επιφάνειας υλικού (~0.045 cm³/m²), η οποία παρουσιάζεται πάλι μεγαλύτερη συγκρινόμενη με αυτή των SWCNTs (~0.025 cm³/m²). Συμπερασματικά, μεγάλη ειδική επιφάνεια στερεού δε σημαίνει απαραίτητα και μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα.

Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για διαφορετικούς τύπους νανοςωλήνων άνθρακα ενισχυμένων με αλκάλια (Na, K, Li), σε περιεκτικότητα 5 wt. %, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

T=298 K	H₂ wt. %	a	$\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2}$
<i>MWCNTs-99%</i>	0.168	1	0.025
Na(5%)-MWCNTs-99%	0.268	1.6	0.039
K(5%) -MWCNTs-99%	0.292	1.7	0.042
Li(5%)-MWCNTs-99%	0.313	1.9	0.044
<i>thinMWCNTs-95%</i>	0.216	1	0.027
Na(5%)- thinMW-95%	0.323	1.5	0.039
K(5%) - thinMW-95%	0.346	1.6	0.042
Li(5%)- thinMW-95%	0.374	1.7	0.044
<i>SWCNTs-85%</i>	0.360	1	0.018
Na(5%)- SWCNTs-85%	0.451	1.3	0.023
K(5%) - SWCNTs-85%	0.492	1.4	0.025
Li(5%)- SWCNTs-85%	0.526	1.5	0.026

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 7.2, παρατηρείται επίσης, ότι και για τα τρία διαφορετικά είδη νανοςωλήνων άνθρακα (SWCNTs-85% , thinMWCNTs-95%, MWCNTs-99%), παρουσιάζεται μεγαλύτερο ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου, όταν αυτοί ενισχυθούν με Li, ενώ ακολουθεί το K και μετά το Na. Σύμφωνα με το μέγεθος και την ηλεκτραρνητικότητα των αλκαλίων Li, K, και Na, θα ήταν αναμενόμενο η ενίσχυση των νανοςωλήνων άνθρακα με Na να δίνει μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου συγκριτικά με τους νανοςωλήνες που έχουν ενισχυθεί με K. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην ενέργεια δέσμευσης των αλκαλίων με τους νανοςωλήνες άνθρακα. Δηλαδή, το Li δεσμεύεται πιο ισχυρά από τα υπόλοιπα αλκάλια, ακολουθεί το K εν αντιθέσει από το αναμενόμενο, ενώ το Na εμφανίζεται να δεσμεύεται ασθενέστερα.

Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί από τους Zhu & Lu [16] για την αλληλεπίδραση αλκαλίων με εξάγωνο γραφίτη. Η συγκεκριμένη θεωρητική μελέτη,

εξηγεί τη συμπεριφορά του Na με τη σύγκριση των εξωτερικών ενεργειακών επιπέδων των αλκαλίων με αυτά του γραφίτη. Πιο συγκεκριμένα, το μονά κατειλημμένο μοριακό τροχιακό του νατρίου (Single Occupied Molecular Orbital-SOMO) βρίσκεται μεταξύ του ενεργειακά υψηλότερα κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (Highest Occupied Molecular Orbital-HOMO) και του ενεργειακά χαμηλότερου μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (Lowest Unoccupied Molecular Orbital-LUMO) του γραφίτη, με αποτέλεσμα να μη σταθεροποιείται η μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Επιπλέον βρήκαν ότι το SOMO του Li προτιμά να αλληλεπιδρά με το HOMO του γραφίτη (βρίσκονται πιο κοντά ενεργειακά), ενώ το SOMO του K με το LUMO του γραφίτη. Οι Pitarch-Ruiz [17], χρησιμοποιώντας υψηλού επιπέδου υπολογισμούς, έδειξαν ότι το νάτριο εμφανίζει εξαιρετικά ασθενή δέσμευση σε φουλερένιο.

Οι Froudakis et al. [18] έδειξαν ότι τα SOMO των αλκαλίων βρίσκονται πιο κοντά ενεργειακά με τα LUMO των νανοςωλήνων και παρόλα αυτά, εξακολουθεί να εμφανίζεται αυτή η συμπεριφορά του νατρίου. Πιο συγκεκριμένα, η αναφερθείσα ερευνητική ομάδα, εξέτασε τα πιο βαθιά p ενεργειακά τροχιακά του νατρίου και καλίου, και την ικανότητά τους να συνδυαστούν με τα π μοριακά τροχιακά του νανοςωλήνα και να δημιουργήσουν νέα μοριακά τροχιακά με αυτόν (το νάτριο είναι το πρώτο αλκάλιο που εισάγει p τροχιακά στις στιβάδες του).

Στο σχήμα 7.4 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι ιδιοενέργειες των μοριακών τροχιακών του νανοςωλήνα άνθρακα σε σχέση με τα ατομικά τροχιακά των αλκαλίων. Παρατηρείται ότι το SOMO τροχιακό του λιθίου βρίσκεται περίπου μεταξύ των HOMO και LUMO των νανοςωλήνων, ενώ του νατρίου και καλίου βρίσκονται πιο κοντά με το LUMO των νανοςωλήνων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα πιο βαθιά 2p τροχιακά του νατρίου βρίσκονται σε ενεργειακή περιοχή, όπου δεν υπάρχουν μοριακά τροχιακά των νανοςωλήνων, με αποτέλεσμα να μη μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους. Σε αντίθεση, στην ενεργειακή περιοχή όπου βρίσκονται τα 3p τροχιακά του καλίου, βρίσκονται και τα π μοριακά τροχιακά των νανοςωλήνων με αποτέλεσμα να μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους και να ενισχύσουν τη δέσμευση του καλίου σε σχέση με του νατρίου.

Σχήμα 7.4: Ιδιοτιμές μοριακών τροχιακών νανοςωλήνων άνθρακα και ατομικών τροχιακών Li,Na,K.

7.6 Επίδραση της προσθήκης πλατίνας στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια – Συγκριτική Μελέτη.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, την καλύτερη αποθηκευτική ικανότητα έχουν παρουσιάσει οι CNTs που έχουν ενισχυθεί με Li, φόρτισης 5 wt.%. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μεταφορά φορτίου από τα αλκάλια στο νανοσωλήνα άνθρακα, μέσω της οποίας πραγματοποιείται η αποθήκευση υδρογόνου, παίζει σημαντικό ρόλο και στην αλληλεπίδραση του ατομικού υδρογόνου με αυτόν, μειώνοντας το φράγμα δυναμικού, ώστε να δεσμευτεί το ατομικό υδρογόνο στα τοιχώματα του νανοσωλήνα. Επομένως, η παρουσία ενός καταλύτη θα βοηθούσε στη διάσπαση του μορίου του υδρογόνου στα άτομα του και εν προκειμένω θα ενίσχυε την αποθηκευτική ικανότητα των νανοσωλήνων άνθρακα ενισχυμένων με αλκάλια. Με γνώμονα την αποθηκευτική ικανότητα των καταλυτών Pt/CNTs που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 6, εναποτέθηκε Pt, φόρτισης 0.5 wt. %, στους νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με Li (5%), με ανάμιξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης H₂PtCl₆·6H₂O (μέθοδος B), προκειμένου να ελεγχθεί αν η παρουσία Pt ενισχύει την αποθηκευτική τους ικανότητα σε υδρογόνο.

Τα δείγματα που εξετάστηκαν για αποθήκευση υδρογόνου μέσω ρόφησης περιελάμβαναν Li(5%)-MWCNTs-99%, Li(5%)-thinMWCNTs-95% και Li(5%)-SWCNTs-85%. στους οποίους έχει εναποτεθεί Pt φόρτισης 0.5 wt%, με τη μέθοδο B. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν υποστεί όξινη προεργασία σε HNO₃. Οι διασπορές της Pt και οι τιμές της ολικής ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 7.3.

Πίνακας 7.3: Τιμές Διασποράς Pt και Ολικής Ειδικής Επιφάνειας καταλυτών 0.5%Pt/Li(5%)CNTs.

Δείγματα	Ειδ. Επιφάνεια (m ² /g)	Διασπορά Pt (%)
0.5 % Pt/ Li(5%)-MWCNTs-99%	303	65.71
0.5 % Pt/ Li(5%)-thinMWCNTs-95%	377	69.45
0.5 % Pt/ Li(5%)-SWCNTs-85%	898	74.56

Τα πειράματα ρόφησης υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 298 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr και οι καμπύλες ρόφησης των δειγμάτων παρουσιάζονται στα σχήματα 7.5Α, 7.5Β και 7.5Γ.

Σχήμα 7.5: Καμπύλες ρόφησης H₂ για CNTs, (5%Li)-CNTs, 0.5%Pt/CNTs και για 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs σε θερμοκρασία 298K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. Α) MWCNTs-99%, Β) thinMWCNTs-95%, Γ) SWCNTs-85%

Στα σχήματα 7.5Α, 7.5Β και 7.5Γ παρουσιάζονται οι καμπύλες ρόφησης στους 298 K, των καταλυτών 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs, συγκριτικά με τις καμπύλες ρόφησης των CNTs, (5%Li)-CNTs και 0.5%Pt/CNTs. Στον πίνακα 7.4 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου (2^η στήλη) έχει υπολογιστεί βάσει του μηχανισμού που αναφέρθηκε στην παράγραφο 6.2 (εξισώσεις (6.2) και (6.3)). Ο πίνακας 6.2 περιλαμβάνει επίσης, τις τιμές του παράγοντα α (3^η στήλη – εξισώσεις (6.1) και (7.1) – ο παράγοντας α έχει υπολογιστεί βάσει του ποσοστού αποθήκευσης των CNTs απουσία πλατίνας και αλκαλίων), το λόγο H/M (4^η στήλη – εξίσωση (6.4)) καθώς και τη ποσότητα αποθηκευμένου υδρογόνου ανά μονάδα επιφάνειας υλικού (6^η στήλη).

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του πίνακα 7.4, η προσθήκη Pt ενισχύει την αποθήκευση υδρογόνου στους (5%Li)-CNTs, αυξάνοντας το ποσοστό από 0.53 wt. % για τους (5%Li)-SWCNTs-85%, σε 0.70 wt. % για τους 0.5%Pt/Li(5%)-SW-85%. Η αύξηση αυτή του ποσοστού αποθήκευσης οφείλεται στο

ατομικό υδρογόνο που ροφάται στην επιφάνεια του νανοσωλήνα και προκύπτει από τη διάσπαση του μορίου του υδρογόνου που λαμβάνει χώρα στον καταλύτη πλατίνας. Άρα αυτή η αύξηση, είναι αποτέλεσμα τόσο του φαινομένου “spillover” όσο και της μεταφοράς φορτίου λόγω της παρουσίας του Li.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι από τη συγκριτική μελέτη προκύπτει, πως το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου για τους ενισχυμένους με Li νανοσωλήνες άνθρακα (0.31-0.53 wt.%) είναι σχεδόν ίσο με αυτό για τους διεσπαρμένους με Pt νανοσωλήνες (0.33-0.59 wt.%) . Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό, αφού το κόστος της Pt είναι πολύ μεγαλύτερο από το κόστος του Li. Συγκρίνοντας τώρα τους καταλύτες 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs, παρατηρείται ότι αυξανόμενη της διασποράς του καταλύτη αυξάνεται και το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου. Ίδια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και κατά τη ρόφηση υδρογόνου στους καταλύτες Pt/CNTs. Όμοιες ποιοτικά παρατηρήσεις εξάγονται και για τους καταλύτες 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs όσον αφορά στην αποθήκευση υδρογόνου συναρτήσει του είδους των νανοσωλήνων και στην αποθήκευση ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

Πίνακας 7.4: Συγκριτικά αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για CNTs, (5%Li)-CNTs, 0.5%Pt/CNTs και για 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs, σε θερμοκρασία 298 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

T=298 K	wt. % H₂	a	H/M	$\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2}$
MWCNTs-99%	0.17	-	-	0.053
Li(5%)-MW-99%	0.31	1.9	-	0.044
0.5%Pt /MW-99% Method B	0.33	2.0	32	0.051
0.5%Pt /Li(5%)-MW-99% Method B	0.42	2.5	22	0.090
thinMWCNTs-95%	0.22	-	-	0.027
Li(5%)- thinMW-95%	0.37	1.7	-	0.044
0.5%Pt / thinMW-95% Method B	0.39	1.8	36	0.054
0.5%Pt /Li(5%)- thinMW-95% Method B	0.51	2.3	28	0.083
SWCNTs-85%	0.36	-	-	0.018
Li(5%)- SW-85%	0.53	1.5	-	0.026
0.5%Pt / SW-85% Method B	0.59	1.7	48	0.028
0.5%Pt /Li(5%)- SW-85% Method B	0.70	1.9	34	0.044

7.7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην Αποθήκευση Υδρογόνου σε νανοςωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου στους 77 K και σε εύρος πίεσης 0-800 Torr σε πολυφλοιϊκούς νανοςωλήνες άνθρακα (MWCNTs) καθαρότητας 99%, thinMWCNTs καθαρότητας 95% και μονοφλοιϊκούς νανοςωλήνες άνθρακα (SWCNTs) καθαρότητας 85%, οι οποίοι είχαν ενισχυθεί με αλκάλια Li, K, Na περιεκτικότητας 5 wt.% και σε (5%Li)-CNTs στους οποίους έχει εναποτεθεί Pt φόρτισης 0.5 wt%, με τη μέθοδο B. Οι καμπύλες ρόφησης των δειγμάτων παρουσιάζονται στα σχήματα 7.6Α, 7.6Β και 7.6Γ συγκριτικά με τις καμπύλες ρόφησης των καθαρών νανοςωλήνων στους 77 K.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 7.5. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου (2^η στήλη) έχει υπολογιστεί βάσει του μηχανισμού που αναφέρθηκε στην παράγραφο 6.2 (εξισώσεις (6.2) και (6.3)). Ο πίνακας 7.5 περιλαμβάνει επίσης, τις τιμές του παράγοντα α (3^η στήλη – εξισώσεις (6.1) και (7.1)) καθώς και τη ποσότητα αποθηκευμένου υδρογόνου ανά μονάδα επιφάνειας υλικού (4^η στήλη).

Σχήμα 7.6: Καμπύλες ρόφηση H₂ για νανοςωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια (Na, K, Li), σε περιεκτικότητα 5 wt. % και για καταλύτες 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs, σε θερμοκρασία 77 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr. Α) MWCNTs-99%, Β) thinMWCNTs-95%, Γ) SWCNTs-85%

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα αποθήκευσης υδρογόνου, για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα ενισχυμένων με αλκάλια (Na, K, Li), σε περιεκτικότητα 5 wt. % και για καταλύτες 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs, σε θερμοκρασία 77 K και εύρος πίεσης 0-800 Torr, ανά μονάδα μάζας και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού.

T=77 K	H₂ wt. %	a	$\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^2}$
<i>MWCNTs-99%</i>	2.00	1	0.301
Na(5%)-MWCNTs-99%	2.67	1.3	0.389
K(5%) -MWCNTs-99%	2.86	1.4	0.408
Li(5%)-MWCNTs-99%	3.10	1.6	0.436
0.5%Pt /Li(5%)-MW-99% Method B	4.95	2.5	0.731
<i>thinMWCNTs-95%</i>	2.28	1	0.288
Na(5%)- thinMW-95%	2.95	1.3	0.359
K(5%) - thinMW-95%	3.17	1.4	0.380
Li(5%)- thinMW-95%	3.50	1.5	0.411
0.5%Pt /Li(5%)- thinMW-95% Method B	5.09	2.2	0.605
<i>SWCNTs-85%</i>	3.10	1.3	0.159
Na(5%)- SWCNTs-85%	3.97	1.3	0.188
K(5%) - SWCNTs-85%	4.64	1.5	0.202
Li(5%)- SWCNTs-85%	4.87	1.6	0.211
0.5%Pt /Li(5%)- SW-85% Method B	5.99	1.9	0.299

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του πίνακα 7.5, με αντίστοιχα στους 298 K, παρατηρείται ότι ο ροφημένος όγκος υδρογόνου στα δείγματα σχεδόν δεκαπλασιάζεται. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι χαμηλές θερμοκρασίες ενισχύουν το φαινόμενο αλληλεπίδρασης αερίου-προσροφητή. Στους 77 K η ρόφηση υδρογόνου προχωράει πέραν της μονοστιβαδικής κάλυψης, αφού οι δυνάμεις Van der Waals είναι ισχυρότερες, συγκρινόμενες με αυτές στους 298 K.

Τόσο για τους νανοσωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια όσο και για τους CNTs, παρατηρούνται όμοια ποιοτικά αποτελέσματα όσον αφορά στην αποθήκευση υδρογόνου στους 77 K, συναρτήσει του είδους των νανοσωλήνων και της καθαρότητά τους καθώς και στην αποθήκευση υδρογόνου ανά μονάδα επιφάνειας υλικού. Τέλος, παρατηρείται επίσης ότι και για τα τρία διαφορετικά είδη

νανοσωλήνων άνθρακα (SWCNTs-85% , thinMWCNTs-95%, MWCNTs-99%), παρουσιάζεται μεγαλύτερο ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου, όταν αυτοί ενισχυθούν με Li, ενώ ακολουθεί το K και μετά το Na.

7.8 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης H₂ (TPD H₂)

Τα δείγματα που εξετάστηκαν με την τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) με H₂, περιελάμβαναν πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) καθαρότητας 99%, thinMWCNTs καθαρότητας 95% μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs) καθαρότητας 85% οι οποίοι είχαν ενισχυθεί με αλκάλια Li, K, Na περιεκτικότητας 5 wt.% και σε (5%Li)-SWCNTs-85% στους οποίους έχει εναποτεθεί Pt φόρτισης 0.5 wt%, με τη μέθοδο B. Τα φάσματα TPD που ελήφθησαν μετά από ρόφηση καθαρού H₂ (40 cc/min) στους 25 °C για 1h, και ακόλουθη εκρόφηση με γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας ($\beta = 30$ °C/min) μέχρι τους 400 °C παρουσιάζονται στο σχήματα 7.7A, 7.7B και 7.7Γ.

Σχήμα 7.7: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) μετά από ρόφηση H₂ , για 1 h, στους 25 °C, για νανοςωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια (Li, K, Na) και για 0.5%Pt/ (5%Li)-SWCNTs-85%. **A)** MWCNTs-99%, **B)** thinMWCNTs-95%, **Γ)** SWCNTs-85%

Πίνακας 7.6: Χαρακτηριστικά Εκρόφησης H₂ για νανοςωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια (Li, K, Na) και για 0.5%Pt/ (5%Li)-SWCNTs-85% που προκύπτουν από τα πειράματα TPD με H₂: Ποσοστά Εκρόφησης (ανά μονάδα μάζας), Μέγιστα κορυφών θερμοκρασίας, Τιμές ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης.

T=298 K	H₂ %wt TPD H₂	T_m (°C)	E_d (kJ/mol)
Na(5%)-MWCNTs-99%	0.24	122	20.51
K(5%) -MWCNTs-99%	0.27	120	20.37
Li(5%)-MWCNTs-99%	0.30	118	20.23
0.5%Pt /Li(5%)-MW-99% Method B	0.49	118	20.23
Na(5%)- thinMW-95%	0.31	120	20.37
K(5%) - thinMW-95%	0.36	120	20.37
Li(5%)- thinMW-95%	0.39	117	20.16
0.5%Pt /Li(5%)- thinMW-95% Method B	0.58	118	20.23
Na(5%)- SWCNTs-85%	0.43	120	20.37
K(5%) - SWCNTs-85%	0.47	117	20.16
Li(5%)- SWCNTs-85%	0.50	112	19.82
0.5%Pt /Li(5%)- SW-85% Method B	0.77	113	19.89

Στον πίνακα 7.6 παρουσιάζονται τα ποσοστά υδρογόνου που εκροφούνται από τους νανοςωλήνες άνθρακα ενισχυμένους με αλκάλια (Li, Na, K) και από τους 0.5% Pt / (5%Li)-SWCNTs-85%. Τα ποσοστά που προκύπτουν κυμαίνονται στα 0.24-0.30 wt.% για τους MWCNTs ενισχυμένους με αλκάλια, 0.31-0.39 wt.% για τους thinMWCNTs ενισχυμένους με αλκάλια και 0.43-0.50 wt.% για τους SWCNTs ενισχυμένους με αλκάλια, ενώ για τους 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs κυμαίνονται στα 0.49-0.77 wt.%. Τα ποσοστά για τους 0.5%Pt/(5%Li)-CNTs αντιπροσωπεύουν τη ποσότητα υδρογόνου που εκροφάται από το σύστημα Pt-Li-CNTs, δηλαδή στο ποσοστό αυτό, δεν έχει αφαιρεθεί η ποσότητα του υδρογόνου που έχει ροφηθεί στην πλατίνα.

Συγκρίνοντας αυτά τα αποτελέσματα, με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις ροφήσεις H₂ στους 298 K (πίνακες 7.2 και 7.4), παρατηρείται πως τα ποσοστά που προκύπτουν από τα TPD πειράματα είναι όμοια τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά. Η ποσότητα υδρογόνου που ροφήθηκε στα εξεταζόμενα δείγματα στους 298 K,

εκροφήθηκε από αυτά στην ίδια θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διαθέσιμη προς ρόφηση υδρογόνου επιφάνεια των υλικών είναι ομοιόμορφη. Επίσης και από τα αποτελέσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου προκύπτει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου παρουσιάζεται στους νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν ενισχυθεί με Li. Οι κορυφές που προκύπτουν από τα φάσματα TPD H₂, ξεκινούν στους 60 °C περίπου και ολοκληρώνονται στους 300 °C. Τα μέγιστα των κορυφών βρίσκονται μεταξύ των 110-125 °C περίπου. Από το μέγιστο της κορυφής εκρόφησης, μπορεί να προσδιορισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης, σύμφωνα με τη σχέση (5.4). Οι μέγιστες θερμοκρασίες κορυφής για τα δείγματα που εξετάζονται. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης που προκύπτουν (~20 kJ/mol) οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου των νανοσωλήνων άνθρακα δεν είναι αποτέλεσμα μόνο φυσικής ρόφησης, αλλά και φαινόμενα χημικής ρόφησης λαμβάνουν χώρα.

7.9 Συμπεράσματα

Το παρόν κεφαλαίο περιλαμβάνει μια συστηματική μελέτη του φαινομένου της αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν ενισχυθεί με αλκάλια. Οι εμπλουτισμένοι με αλκάλια νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου από τους μη εμπλουτισμένους. Η συμπεριφορά αυτή έχει αποδοθεί στη δημιουργία δίπολου πάνω στο μόριο του υδρογόνου, λόγω της ύπαρξης σημειακών φορτίων στα αλκάλια.

Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων δείχνουν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν ενισχυθεί με Li παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό αποθήκευσης και ακολουθούν αυτοί που έχουν ενισχυθεί με K και μετά με Na. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην ενέργεια δέσμευσης των αλκαλίων με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου για τους ενισχυμένους με Li νανοσωλήνες άνθρακα είναι σχεδόν ίσο με αυτό για τους διεσπαρμένους με Pt νανοσωλήνες. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό, αφού το κόστος της Pt είναι πολύ μεγαλύτερο από το κόστος του Li.

Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου έδειξαν ότι η διαθέσιμη προς ρόφηση επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα ενισχυμένων με

αλκάλια είναι ομοιόμορφη, αφού το ποσό υδρογόνου που ροφήθηκε σε αυτούς στους 298 K, εκροφήθηκε στην ίδια θερμοκρασία. . Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης που προκύπτουν δηλώνουν ότι η αποθήκευση υδρογόνου είναι αποτέλεσμα φυσικής και χημικής ρόφησης.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Hynek S., Fuller W., Bentley J., Int. J. Hydrogen Energy 22, 6, 601, (1997).
- [2] Chen P., Wu X., Lin J., Tan K., Science 285, 91, (1999).
- [3] Yang R. T., Carbon 38, 623, (2000).
- [4] Pinkerton F. E., Wicke B. G., Olk C. H., Tibbetts G. G., Meisner G. P., Meyer M. S., Herbst J. F., J. Phys. Chem. B 104, 9460, (2000).
- [5] Ding R. G., Lu G. Q., Yan Z. F., Wilson M.A., J. Nanosci. Nanotech. 1,7-29, (2001).
- [6] Cabria I., Lopez M. J., Alonso J. A., J. Chem. Phys. 123, 204721, (2005).
- [7] Maresca O., Pellenq R.J.M., Marinelli F., Conard J., J. Chem. Phys. 121, 12548-12558, (2004).
- [8] Zhu Z.H., Lu G.Q., Smith S.C., Carbon 42, 2509-2514, (2004).
- [9] Deng W.Q., Xu X. and Coddard W.A., Phys. Rev Lett. 92, 166103 (2004).
- [10] Froudakis G. E., Nano Lett. 1, 10, 531-533, (2001)
- [11] Fischer J.E., Acc. Chem. Res. 35, 1079 (2002)
- [12] Gao. G., Cagin T., Goddard III W.A., Phys. Rev, Lett. 80, 5556, (1998)
- [13] Zhao J. Buldum A., Han J., Lu J.P., Phys. Rev, Lett. 85, 1706, (2000)
- [14] Lee E. C., Kim Y. S., Jin Y. G., Chang K. J., Phys. Rev. B. 66, 073415 (2002).
- [15] S. Challet, P. Azais, R.J.-M. Pellenq, O. Isnard, J.-L. Soubeyroux, L. Dclaux, Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004) 541-544.
- [16] Zhu Z.H and Lu G.Q. , Langmuir 20, 10751 (2004)
- [17] Pitarch-Ruiz, Evagelisti S. and Maynau D.J., Chem. Theory Comput. 1, 1079 (2005)
- [18] Phd Thesis, Theoretical Study of Hydrogen Storage in Nanomaterials, G. Mpourmpakis, Heraclion July 2006

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

8^ο

Μελέτη Νανοσωλήνων Άνθρακα

ως

Καταλυτικών Υποστρωμάτων

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετάται η συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα ως καταλυτικών υποστρωμάτων σε ηλεκτρόδια κελιών καυσίμου τύπου Μεμβράνης Ανταλλαγής Πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cells – PEMFCs). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα αξιολόγησης των καταλυτών λευκόχρυσου - νανοσωλήνων άνθρακα (Pt/CNTs) ως ηλεκτροδίων στοιχείων καυσίμου τύπου PEM. Μέσω των παραπάνω πειραματικών διαδικασιών πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη των νανοσωλήνων άνθρακα (SWCNTs και MWCNTs) με τον άνθρακα Vulcan-XC72, ως καταλυτικών υποστρωμάτων και της μεθόδου εναπόθεσης της πλατίνας στους νανοσωλήνες άνθρακα για την παρασκευή των ηλεκτροδίων.

8.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, τα κελιά καυσίμου έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, λόγω της ικανότητάς τους να μετατρέπουν την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική, με αποδοτικό τρόπο και χωρίς να προκαλούν περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις. Η έρευνα πάνω στις κυψέλες καυσίμου, ιδιαίτερα όσον αφορά εφαρμογές τους στην τροφοδότηση οχημάτων, αυτή τη στιγμή είναι επικεντρωμένη κυρίως στα κελιά καυσίμου τύπου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFCs).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένα από τα σημαντικά μειονεκτήματα στη χρήση του υδρογόνου ως φορέα ενέργειας είναι το αυξημένο κόστος των διαφόρων ενεργειακών διατάξεων που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίησή του. Πιο συγκεκριμένα, στα κελιά καυσίμου PEM, το μεγάλο κόστος λόγω της παρουσίας του καταλύτη λευκόχρυσου στα ηλεκτρόδια τους, αποτελεί τον κυριότερο περιορισμό για την εμπορευματοποίηση τους. Ως εκ τούτου, στόχος της επιστημονικής κοινότητας είναι η αποδοτικότερη χρήση του καταλύτη Pt με ταυτόχρονη μείωση της ποσότητας του, στα κελιά καυσίμου τύπου PEM [1]. Έρευνες, οδηγούμενες από τον προαναφερθέντα στόχο, έχουν επικεντρωθεί στην εύρεση ενός υποστρώματος της Pt, έτσι ώστε να μειωθεί η φόρτιση της στο ηλεκτρόδιο του κελιού καυσίμου, με ταυτόχρονη αύξηση της καταλυτικής του συμπεριφοράς, λόγω αύξησης της καταλυτικής ενεργής επιφάνειάς του [2-3].

Πιθανή προτεινόμενη λύση στον προαναφερθέντα στόχο είναι η δημιουργία υποστηριγμένων καταλυτών Pt σε υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, όπως λόγου χάρη σωματίδια άνθρακα. Έτσι κάθε ηλεκτρόδιο αποτελείται από πορώδες άνθρακα πάνω στο οποίο βρίσκονται σωματίδια Pt. Το πορώδες του ηλεκτροδίου βοηθάει στην ομοιογενή διάχυση του αερίου. Τόσο ο άνθρακας όσο και ο λευκόχρυσος αποτελούν ηλεκτρικά αγωγικά υλικά έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να κινούνται ελεύθερα μέσα στο ηλεκτρόδιο. Το μέγεθος των σωματιδίων του Pt είναι της τάξης των 2 νανόμετρων, κάτι το οποίο συνεπάγεται μεγάλη ολική επιφάνεια Pt προσβάσιμη από τα αέρια ακόμα και σε μικρή μάζα καταλύτη. Αυτά τα σωματίδια βρίσκονται διεσπαρμένα πάνω σε άλλα μεγαλύτερα σωματίδια άνθρακα μεγέθους περίπου 30 nm όπου με τη σειρά τους αποτελούν μέρη της μακροδομής του καταλύτη. Η οξείδωση του υδρογόνου λαμβάνει χώρα σε όλη την έκταση του καταλύτη, δηλαδή σε παραπάνω από ένα ενεργό κέντρο του

ταυτόχρονα. Στη μεγάλη αυτή διασπορά, στην ουσία οφείλεται η ύπαρξη αξιολογικής ροής ρεύματος. Ο πιο συνήθης άνθρακας που έχει χρησιμοποιηθεί ως καταλυτικό υπόστρωμα σε κελιά καυσίμου τύπου PEM είναι ο Vulcan-XC72 και πειραματικές έρευνες έχουν δείξει την αποτελεσματικότερη χρήση του έναντι των μη υποστηριγμένων καταλυτών [2, 3].

Η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα καθώς και οι μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των νανοςωλήνων άνθρακα (CNTs) [4-5], έκαναν τους τελευταίους ιδανικούς υποψήφιους για καταλυτικά υποστρώματα Pt. Συγκρίνοντας τον άνθρακα Vulcan-XC72 με τους CNTs, οι τελευταίοι έχουν ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της τάξης των 10^4 S/cm ενώ η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του Vulcan-XC72 μετρήθηκε ίση με 4 S/cm [6-7]. Όσον αφορά στην ειδική επιφάνεια των συγκρινόμενων αυτών υλικών, τόσο άλλες ερευνητικές μετρήσεις [6-8] όσο και οι πειραματικές μετρήσεις της παρούσας διδακτορικής διατριβής έδειξαν ότι οι CNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (200-900 m²/g) συγκριτικά με τον Vulcan-XC72 (237-254 m²/g). Επιπλέον, ο άνθρακας Vulcan-XC72 παρουσιάζει μικροπορώδες μικρότερο των 2 nm, σε αντίθεση με τους νανοςωλήνες άνθρακα [6]. Κατά την εναπόθεση Pt στον άνθρακα Vulcan-XC72, τα νανοςωματίδια της Pt πιθανόν να εισέρχονται στο μικροπορώδες του άνθρακα, μειώνοντας έτσι τα ενεργά σημεία της τριεπιφάνειας και επομένως και την αποδοτική χρήση της Pt [9,10].

Πειραματικές μελέτες [11- 15] έχουν δείξει πως οι μέθοδοι εναπόθεσης της Pt στους νανοςωλήνες άνθρακα επηρεάζουν τη διασπορά της σε αυτούς και ως αποτέλεσμα την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των καταλυτών στα κελιά καυσίμου PEM. Οι πιο συνήθεις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την εναπόθεση της Pt στους νανοςωλήνες άνθρακα είναι: conventional impregnation method, sonication, sonochemical technique, microwave heated polyol process, electrodeposition [16]. Επιπλέον, η επεξεργασία – ενεργοποίηση των νανοςωλήνων άνθρακα σε HNO₃ δημιουργεί κοιλότητες και ατέλειες στην επιφάνεια τους, με αποτέλεσμα την αύξηση της διασποράς πλατίνας σε αυτούς [16,17].

Η ερευνητική ομάδα των Carmo et al. [18] εναπόθεσε Pt (20 wt. % metal/C) σε MWCNTs και SWCNTs με τη μέθοδο εμποτισμού σε συσκευή υπερήχων, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση H₂PtCl₆.6H₂O. Η πολυμερική μεμβράνη που χρησιμοποίησαν ήταν Nafion® 115. Τα διαγράμματα τάσης – έντασης των πειραματικών τους μετρήσεων, σε θερμοκρασία κελιού PEM 80 °C, για

ηλεκτροκαταλύτες Pt/SWCNTs, Pt/MWCNTs και Pt/Vulcan-XC72 (ηλεκτρόδια ανόδου φόρτισης 0.4 mg Pt/cm^2) έδωσαν πυκνότητες ρεύματος 0.8 A/cm^2 , 0.75 A/cm^2 και 0.5 A/cm^2 στα 0.5 V , αντίστοιχα.

Τα διαγράμματα τάσης – έντασης των ηλεκτροδίων 0.4 mg Pt/cm^2 της ερευνητικής ομάδας των Liu et al. [19] έδωσαν πυκνότητα ρεύματος 0.65 A/cm^2 σε δυναμικό 0.7 V , σε θερμοκρασία λειτουργίας κελιού PEM 50°C . Οι ηλεκτροκαλύτες που παρασκευάστηκαν από τη προαναφερθείσα ερευνητική ομάδα ήταν Pt/CNTs (20 wt. % metal/C), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο εμποτισμού σε συσκευή υπερήχων, από πρόδρομη ένωση $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ενώ η πολυμερική μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Nafion® 117.

Οι Gangeri et al. [20] πραγματοποίησαν ηλεκτροχημικά πειράματα σε καταλύτες Pt/νανοϊνες άνθρακα. Η εναπόθεση της Pt (5-40 wt. %) έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, από πρόδρομη ένωση $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ενώ η πολυμερική μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Nafion® 112. Τα διαγράμματα τάσης – έντασης των ηλεκτροδίων έδωσαν πυκνότητα ρεύματος 0.5 A/cm^2 σε δυναμικό 0.5 V .

Η ερευνητική ομάδα των Wang et al. [21] ερεύνησαν τη χρήση των MWCNTs ως καταλυτικά υποστρώματα Pt σε κελιά καυσίμου PEM. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είχαν παραχθεί στο ύφασμα άνθρακα με τη μέθοδο CVD. Η πολυμερική μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Nafion® 115 και η φόρτιση του ηλεκτροδίου που επιτεύχθηκε ήταν ίση με 0.2 mg Pt/cm^2 . Τα διαγράμματα τάσης – έντασης των ηλεκτροδίων, στους 70°C , έδωσαν πυκνότητα ρεύματος ίση με 0.15 A/cm^2 σε δυναμικό 0.5 V .

Το παρόν κεφάλαιο παρουσιάζει αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων σε καταλύτες Pt/MWCNTs και Pt/SWCNTs, συγκριτικά με την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροκαταλύτη Pt/Vulcan XC-72. Οι καταλύτες Pt/CNTs παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις μετάλλου Pt, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4. Στόχος της παρούσας μελέτης είναι μια βαθύτερη κατανόηση στους παράγοντες που επηρεάζουν τη διασπορά πλατίνας στους νανοσωλήνες άνθρακα και ως εκ τούτου την ηλεκτροχημική δραστηριότητα των παραγόμενων καταλυτών σε κελιά καυσίμου τύπου PEM.

8.2 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός CNTs, Pt/CNTs και ηλεκτροδίων

8.2.1 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός CNTs

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που εξετάστηκαν για την ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά σε κελί καυσίμου PEM ήταν MWCNTs καθαρότητας 95.7% και SWCNTs καθαρότητας 85%. Η παραγωγή αυτών των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της χημικής απόθεσης ατμών (CVD). Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιήθηκε το C_2H_4 για την παραγωγή των MWCNTs και το C_2H_2 για την παραγωγή των SWCNTs ενώ ο καταλύτης ήταν μικτά οξείδια Fe_2O_3 και Al_2O_3 . Οι θερμοκρασίες απόθεσης του άνθρακα κυμαίνονται περίπου στους $700\text{ }^{\circ}C$ για τους MWCNTs και στους $800\text{ }^{\circ}C$ για τους SWCNTs [22-25]. Για τον χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές SEM, Raman, TEM και TGA ενώ η ολική ειδική επιφάνεια τους πριν και μετά την όξινη επεξεργασία τους σε HNO_3 μετρήθηκε με τη τεχνική BET μέσω φυσικής ρόφησης N_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Περισσότερες πληροφορίες για τον την παρασκευή και τον χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων άνθρακα παρατίθενται στο Κεφάλαιο 5 (Παράγραφος 5.2 – Πίνακας 5.1).

8.2.2 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός καταλυτών Pt/CNTs

Η εναπόθεση της πλατίνας φόρτιση 10 wt.%, στους νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν υποστεί όξινη επεξεργασία HNO_3 , πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους που έχουν περιγραφεί στο κεφάλαιο 4, οι οποίες θα περιγράφονται ως Μέθοδος Α και Μέθοδος Β, χάριν συντομίας.

- **Μέθοδος Α:** Εμποτισμός των νανοσωλήνων άνθρακα σε υδατικό διάλυμα της πρόδρομης ένωσης **(1)** $(NH_3)_2Pt(NO_2)_2$ ή της πρόδρομης ένωσης **(2)** $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.
- **Μέθοδος Β:** Ανάμιξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ [26].

Η εκτιθέμενη μεταλλική επιφάνεια των καταλυτών μετρήθηκε με εκλεκτική χημειορόφηση υδρογόνου σε συνθήκες 298 K και 80 Torr, ενώ η ολική ειδική επιφάνεια των καταλυτών Pt/CNTs μετρήθηκε με τη τεχνική BET μέσω φυσικής ρόφησης N_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Στον πίνακα 8.1 παρουσιάζονται η μέθοδος παρασκευής καθώς και η πρόδρομη ένωση μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε και η διασπορά του λευκόχρυσου στους νανοσωλήνες άνθρακα. Ο υπολογισμός της διασποράς (D_{total}) του μετάλλου έγινε με χρήση της σχέσης (4.6).

Πίνακας 8.1: Μέθοδος Παρασκευής, Διασπορά Pt , Ολική Ειδική Επιφάνεια καταλυτών Pt/CNTs και Φόρτιση Ηλεκτροδίων.

Καταλύτης 10% Pt /	Μέθοδος Εναπόθεσης Pt	Πρόδρομη Ένωση Μετάλλου Pt	Διασπορά Pt	Ειδική Επιφάνεια Καταλύτη (m ² /g)	Φόρτιση Ηλεκτροδίου (mg Pt/cm ²)
MWCNT-95.7%	A	(NH ₃) ₂ Pt(NO ₂) ₂	3.46%	201	0.485
MWCNT-95.7%	A	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	7.95%	208	0.482
MWCNT-95.7%	B	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	12.11%	211	0.460
SWCNT-85%	B	H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	13.82%	797	0.492

8.2.3 Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Ηλεκτροδίων

Η μέθοδος παρασκευής των ηλεκτροδίων καθώς και ο υπολογισμός της φόρτισης του, περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4 (Παράγραφος 4.7). Στον πίνακα 8.1 παρατίθενται οι τιμές φόρτισης Pt για κάθε ηλεκτρόδιο.

8.3 Μελέτη ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου Pt/Vulcan XC72.

Ο καταλύτης Pt/Vulcan-XC72 αποτέλεσε το ηλεκτρόδιο αναφοράς στο κελί καυσίμου, σε όλα τα ηλεκτροχημικά πειράματα που θα περιγραφούν σε αυτό το κεφάλαιο. Για λόγους σύγκρισης, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί και ως ηλεκτρόδιο εργασίας σε συμμετρικό κελί Pt/Vulcan-XC72| Nafion® | Pt/Vulcan-XC72. Η ειδική επιφάνεια του άνθρακα Vulcan-XC72 μετρήθηκε μέσω φυσικής ρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (μέθοδος B.E.T.). Στον πίνακα 8.2 παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου που παρασκευάστηκε από τον καταλύτη Pt/Vulcan-XC72.

Πίνακας 8.2: Χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου που παρασκευάστηκε από τον καταλύτη Pt/Vulcan-XC72.

Καταλύτης	Ειδ. Επιφάνεια Φορέα (m ² /g)	Επιφάνεια Ηλεκτροδίου (cm ²)	Φόρτιση Ηλεκτροδίου (mg Pt/cm ²)
Pt/Vulcan-XC72	254	5.06	0.5

8.3.1 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72| Nafion® 115 με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας.

Στο σχήμα 8.1 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου Pt/Vulcan-XC72 και της μεμβράνης Nafion® 115 σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C. Η παροχή των αερίων ρυθμίζεται μέσω των ροόμετρων μάζας στα 40 cc/min. Τα παραγόμενα ρεύματα (ή φορτία) οφείλονται στη διάσπαση των μορίων του νερού και στη δημιουργία ειδών υδρογόνου και οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στα κυκλικά βολταμογραφήματα του σχήματος 8.1 διακρίνονται οι κορυφές της ανοδικής οξείδωσης και καθοδικής αναγωγής του ηλεκτροδίου εργασίας Pt/Vulcan-XC72. Στην οξειδική περιοχή οι ρίζες OH⁻ (από το H₂O) ροφούνται και

οξειδώνονται αποδίδοντας το ρεύμα της ηλεκτροχημικής ρόφησης του οξυγόνου. Το ροφημένο οξυγόνο ανάγεται σε ρίζες $\text{OH}^\cdot$ (δηλαδή σε H_2O) οδηγώντας στην εμφάνιση του ρεύματος της ηλεκτροχημικής εκρόφησης του οξυγόνου. Καθώς η περιοχή βολταμετρίας εκτείνεται θετικά, το ροφημένο οξυγόνο αυξάνεται όπως επίσης και το πάχος του οξειδικού στρώματος με αποτέλεσμα την ενίσχυση του ρεύματος της καθοδικής αναγωγής σε συνδυασμό με την αρνητική μετατόπιση της κορυφής της αναγωγής.

Στο εύρος των καθοδικών δυναμικών μεταξύ 0.4 – 0.01 V, τα άτομα του υδρογόνου ροφούνται στην επιφάνεια δημιουργώντας ροφημένα είδη υδρογόνου σύμφωνα με την αντίδραση:

και προσεγγίζοντας τη θερμοδυναμική τιμή του δυναμικού του ημιστοιχείου $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιείται η παραγωγή H_2 . Καθώς το δυναμικό αλλάζει κατεύθυνση το υπάρχον αέριο υδρογόνο οξειδώνεται αλλά και τα ροφήμενα είδη υδρογόνου εκροφούνται σύμφωνα με την αντίδραση:

Η περιοχή της διπλοστοιβάδας, στην οποία η επιφάνειας της Pt είναι καθαρή χωρίς ροφημένο είδος, εκτείνεται από 0.4-0.7 V, και το ρεύμα που καταγράφεται είναι αποτέλεσμα της μη Φαρανταϊκής διαδικασίας φόρτισης της διπλοστοιβάδας. Εν συνεχεία δημιουργείται το υδροξειδικό και οξειδικό στρώμα στην καταλυτική επιφάνεια σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

Στο δυναμικό ~1.0 V, λαμβάνει χώρα η παραγωγή αερίου οξυγόνου, και σε μεγαλύτερα ανοδικά δυναμικά δημιουργούνται οξείδια και υδροξείδια Pt πάχους μεγαλύτερου του μονοστρώματος. Καθώς το δυναμικό μεταβαίνει σε καθοδικές τιμές το υπάρχον αέριο οξυγόνο αλλά και τα ροφημένα οξείδια ανάγονται. Πρέπει να σημειωθεί ότι ως κλίμακα αναφοράς των δυναμικών έχει επιλεγεί το δυναμικό

αναφοράς του υδρογόνου (Reference Hydrogen Electrode, RHE), 1 atm H₂, στον ίδιο ηλεκτρολύτη, εφόσον τα φαινόμενα ρόφησης του υδρογόνου και οξυγόνου μεταβάλλονται κατά τον ίδιο τρόπο με το pH του ηλεκτροδίου του H₂.

Σχήμα 8.1: Κυκλικό βολταμογράφημα της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72|Nafion®115 σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C.

Με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας υπολογίζεται η ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια της πλατίνας του ηλεκτροδίου (Electrochemical Active Surface – EAS). Η μέτρηση του αριθμού των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται κατά την οξείδωση της Pt σε μικρές υπερτάσεις, δίνει τον αριθμό των ατόμων υδρογόνου που εκροφούνται και τον αριθμό των ροφημένων θέσεων που υπάρχουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το ολικό φορτίο, Q_H , που αντιστοιχεί στην εκρόφηση του υδρογόνου ισούται με το ολοκλήρωμα της περιοχής εκρόφησης στο βολταμογράφημα και ισοδυναμεί με την ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια του μετάλλου (σε mCb/cm²) παράμετρο άμεσα συνυφασμένη με την εκμεταλλευσιμότητα της μεταλλικής

επιφάνειας. Η ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια (σε m^2/g) δίνεται από την ακόλουθη σχέση [27]:

$$\text{EAS} = \frac{Q_H}{[Pt] \times 0.21} \quad (8.4)$$

όπου Q_H : εμβαδόν εκρόφησης υδρογόνου ($=I \cdot t$ · ρυθμό σάρωσης δυναμικού) (mCb/cm^2), $[Pt]$ η φόρτιση Pt στο ηλεκτρόδιο (mg/cm^2) και η τιμή των 0.21 (mC/cm^2) ορίζεται ως η θεωρητική πυκνότητα του ηλεκτρικού φορτίου που συνδέεται με την ρόφηση ή την εκρόφηση ενός μονοστρώματος υδρογόνου σε επίπεδο ηλεκτρόδιο Pt [28-31].

Στον πίνακα 8.3 παρουσιάζονται τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου Pt/Vulcan-XC72. Η ηλεκτροενεργή επιφάνεια της Pt εκφράζει την δυνατότητα ηλεκτροκατάλυσης με γνώμονα την εκρόφηση του υδρογόνου και όπως φαίνεται μειώνεται (από 73.33 σε 45.10 m^2/g) καθώς αυξάνεται ο ρυθμός της εκρόφησης με την θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην μείωση του Q_H και στις εξαρτώμενες ηλεκτροχημικές παραμέτρους καθώς αυξάνεται ο ρυθμός ρόφησης και εκρόφησης υδρογόνου. Περαιτέρω αύξηση της εκμεταλλευσιμότητας της επιφάνειας επιτυγχάνεται με την άμεση εναπόθεση του καταλυτικού στρώματος στον ηλεκτρολύτη ή με την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής του μετάλλου ώστε να επιτευχθεί η ίδια φόρτιση σε μικρότερου πάχους καταλυτικό στρώμα [32].

Πίνακας 8.3: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου Pt/Vulcan-XC72.

T ($^{\circ}\text{C}$)	EAS (m^2/g)
25	73.33
40	56.72
60	45.10

8.3.2 Διαγράμματα τάσης – έντασης της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72|Nafion®115

Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του συστήματος Pt/Vulcan-XC72|Nafion®115 | Pt/Vulcan-XC72 παρουσιάζεται στα διαγράμματα τάσης – έντασης σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 $^{\circ}\text{C}$, 40 $^{\circ}\text{C}$, 60 $^{\circ}\text{C}$ και 80 $^{\circ}\text{C}$, στο σχήμα 8.2. Η

ατμόσφαιρα στο τμήμα της ανόδου και της καθόδου είναι 10% H₂/He και 21% O₂/He αντίστοιχα. Η παροχή των αερίων ρυθμίζεται μέσω των ροόμετρων μάζας στα 40 cc/min. Η ένταση του ρεύματος έχει αναχθεί ως προς τη γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ οι καμπύλες δεν έχουν διορθωθεί ως προς την ωμική υπέρταση. Η πυκνότητα ρεύματος της αναγωγής αυξάνεται από 0.069 σε 0.139 A/cm² στο δυναμικό των 0.5 V από τους 25 °C στους 80 °C αντίστοιχα, ενώ παρουσιάζεται συμπεριφορά οριακού ρεύματος για δυναμικά μικρότερα των 0.3 V σε όλες τις θερμοκρασίες.

Σχήμα 8.2: Διαγράμματα τάσης-έντασης του ηλεκτροχημικού κελίου Pt/Vulcan-XC72| Nafion® 115 | Pt/Vulcan-XC72 σε 4 θερμοκρασίες, 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C. Η ένταση του ρεύματος έχει αναχθεί ως προς την γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού, μειώνεται η κλίση της γραμμικής περιοχής, ενδεικτική της μείωσης της ωμικής αντίστασης του κελιού που οφείλεται κυρίως στην ελάττωση της ωμικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη. Επίσης η αύξηση της θερμοκρασίας του κελιού επιφέρει μείωση των φαινομένων μεταφοράς

μάζας εξαιτίας της διάχυσης των αντιδρώντων στις ενεργές θέσεις του καταλύτη, αύξηση της κινητικότητας των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο και στην ταχύτερη απομάκρυνση του παραγόμενου νερού από το χώρο της καθόδου συμβάλλοντας έτσι στην συνολικά βελτιωμένη απόδοση του κελιού.

Η θερμοκρασία των κορεστών νερού της ανόδου και της καθόδου υπερέχουν της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού κατά $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$, εκτός της περίπτωσης μετρήσεων στη θερμοκρασία περιβάλλοντος όπου οι θερμοκρασίες κελιού και κορεστών ταυτίζονται, με σκοπό την αύξηση της απόδοσης του κελιού.

Στο σχήμα 8.2 παρουσιάζονται επίσης τα διαγράμματα ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, ενώ στον πίνακα 8.4 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα από τα διαγράμματα τάσης – έντασης του συστήματος Pt/Vulcan-XC72| Nafion®115 | Pt/Vulcan-XC72. Η παραγόμενη ισχύς του κελιού αυξάνεται από 0.045 σε 0.073 W/cm^2 από τους $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ στους $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ αντίστοιχα.

Πίνακας 8.4: Αποτελέσματα των διαγραμμάτων τάσης – έντασης του συστήματος Pt/Vulcan-XC72| Nafion®115 | Pt/Vulcan-XC72 σε θερμοκρασίες λειτουργίας $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pt/Vulcan-XC72	$25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$60\text{ }^{\circ}\text{C}$	$80\text{ }^{\circ}\text{C}$
j (A/cm²) στα 0.5V	0.069	0.077	0.117	0.139
Ισχύς (W/cm²)	0.045	0.049	0.064	0.073

8.3.3 Πειράματα ηλεκτροχημικής εμπίδησης της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72| Nafion®115

Η μέτρηση του συνόλου των ωμικών υπερτάσεων (που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις ηλεκτροδίων, ηλεκτρολύτη και ηλεκτρικών επαφών) γίνεται με την τεχνική της ηλεκτροχημικής εμπίδησης. Στο σχήμα 8.3 παρουσιάζονται τυπικά διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπίδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Η ατμόσφαιρα στο τμήμα της ανόδου και της καθόδου είναι $10\%\text{ H}_2/\text{He}$ και $21\%\text{ O}_2/\text{He}$ αντίστοιχα. Η τιμή της αντίστασης που αντιστοιχεί στην τομή των αξόνων των πραγματικών (άξονας x) και μιγαδικών (άξονας y) τιμών αποτελεί την ωμική αντίσταση της εξεταζόμενης επιφάνειας (υψηλές συχνότητες: $-Z_{\text{img}} \rightarrow 0$, $Z_{\text{real}} \rightarrow R_{\Omega}$).

Για χαμηλές συχνότητες (εκεί που κλείνει το ημικύκλιο) ισχύει ότι: $-Z_{\text{img}} \rightarrow 0$, $Z_{\text{real}} \rightarrow R_{\Omega} + R_p$, όπου $R_{\Omega} + R_p$ η αντίσταση στη μεταφορά φορτίου. Οι τιμές της ωμικής αντίστασης και της αντίστασης στη μεταφορά φορτίου στις τέσσερις θερμοκρασίες λειτουργίας παρουσιάζονται στον πίνακα 8.5 και έχουν αναχθεί ως προς τη γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Παρατηρείται πως η αντίσταση στη μεταφορά φορτίου μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, από 315.4 σε 222.9 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ από τους 25 $^{\circ}\text{C}$ στους 80 $^{\circ}\text{C}$ αντίστοιχα.

Πίνακας 8.5: Τιμές ωμικής αντίστασης και αντίστασης στη μεταφορά φορτίου για τη διεπιφάνεια Pt/Vulcan-XC72| Nafion®115 σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 $^{\circ}\text{C}$, 40 $^{\circ}\text{C}$, 60 $^{\circ}\text{C}$ και 80 $^{\circ}\text{C}$.

Pt/Vulcan-XC72	25 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$
R_{Ω} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.30	0.2898	0.2464	0.2072
$R_{\Omega} + R_p$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	315.4	287.9	257.5	222.9

Σχήμα 8.3: Διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπέδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 $^{\circ}\text{C}$, 40 $^{\circ}\text{C}$, 60 $^{\circ}\text{C}$ και 80 $^{\circ}\text{C}$, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

8.3.4 Πειράματα αξιολόγησης της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72| Nafion®115

Στο σχήμα 8.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72| Nafion®115 σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C, σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Η τροφοδοσία του CO διέρχεται μέσα από θερμαινόμενη στήλη που λειτουργεί ως παγίδα των σχηματιζόμενων καρβονυλίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας τροφοδοτείται με 120 ppm CO για 10 min, και κατόπιν η τροφοδοσία αλλάζει σε He για 5 min για να πραγματοποιηθεί γραμμική σάρωση του δυναμικού με ρυθμό 10 mV/sec, για εύρος δυναμικού από 0.05 ως 1.1 V. Με αύξηση της θερμοκρασίας οι κορυφές οξείδωσης του CO για τη διεπιφάνεια Pt/Vulcan-XC72| Nafion®115 μετακινούνται σε χαμηλότερα δυναμικά, γεγονός που δηλώνει την ασθενέστερη ισχύ του δεσμού Pt – CO σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα στους 25 °C η κορυφή του δυναμικού οξείδωσης CO παρουσιάζεται στα 0.8 V, στους 40 °C στα 0.76 V, ενώ στους 60 °C στα 0.70 V.

Για λόγους σύγκρισης (με CV διαγράμματα), υπολογίζεται η ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια (σε m²/g) που προκύπτει από το φορτίο Q_{CO} το οποίο υπολογίζεται από την ολοκλήρωση της καμπύλης οξείδωσης CO, σύμφωνα με τη σχέση [27]:

$$EAS_{CO} = \frac{Q_{CO}}{[Pt] \times 0.484} \quad (8.5)$$

όπου Q_{CO}: εμβαδόν οξείδωσης CO (mCb/cm²), [Pt] η φόρτιση Pt στο ηλεκτρόδιο (mg/cm²) και η τιμή των 0.484 (mC/ cm²) ορίζεται ως η θεωρητική πυκνότητα του ηλεκτρικού φορτίου που συνδέεται με την οξείδωση ενός μονοστρώματος CO σε επίπεδο ηλεκτρόδιο Pt [33]. Στον πίνακα 8.6 παρουσιάζονται οι κορυφές των δυναμικών οξείδωσης CO και οι τιμές της ηλεκτροχημική ενεργής επιφάνειας για τις θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C.

Πίνακας 8.6: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά οξείδωσης CO του ηλεκτροδίου Pt/Vulcan-XC72.

Pt/Vulcan-XC72	T=25 °C	T=40 °C	T=60 °C
E (Volt) οξείδωσης CO	0.80	0.76	0.70
EAS _{CO} (m ² /g)	74.54	57.88	47.22

Σχήμα 8.4: Γραμμική σάρωση του δυναμικού με τροφοδοσία He + CO για αξιολόγηση της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO στο καύσιμο (H_2) της διεπιφάνειας Pt/Vulcan-XC72| Nafion®115, σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C, σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s

8.4 Μελέτη ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου Pt/MWCNTs-95.7%.

Σε αυτό το σημείο θα εξετασθεί η ηλεκτροχημική συμπεριφορά της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7%| Nafion®115. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς στις πειραματικές μετρήσεις που ακολουθούν, χρησιμοποιείται ο καταλύτης Pt/Vulcan-XC72.

Αρχικός σκοπός είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των CNTs ως καταλυτικών υποστρωμάτων Pt, συγκριτικά με την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του άνθρακα Vulcan-XC72. Όπως έχει αναφερθεί οι καταλύτες Pt που έχουν ως υποστρώματα νανοςωλήνες άνθρακα, παρουσιάζουν καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά σε

κελιά καυσίμου PEM, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της υψηλής αγωγιμότητας ηλεκτρονίων των τελευταίων.

Η εναπόθεση της Pt στους MWCNTs-95.7% πραγματοποιήθηκε με τις δυο διαφορετικές μεθόδους (Α και Β), χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις ($(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), όπως περιγράφονται στο Κεφάλαιο 4. Από τις τιμές της διασποράς για τους τρεις ηλεκτροκαταλύτες 10%Pt/MWCNTs-95.7% που προκύπτουν (Πίνακας 8.1), παρατηρείται ότι ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Β, από πρόδρομη ένωση $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ παρουσιάζει μεγαλύτερη διασπορά Pt (12.11%) συγκριτικά με τους καταλύτες της Α μεθόδου (7.95% και 3.46%). Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί, ότι κατά τη μελέτη αποθήκευσης υδρογόνου σε καταλύτες Pt/CNTs, όσον αφορά στη διασπορά Pt, παρατηρήθηκε ακριβώς η ίδια συμπεριφορά. Οι πιθανοί λόγοι για τους οποίους, η μέθοδος Β εναπόθεσης Pt ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), δίνει υψηλότερες τιμές διασποράς, έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 6.

Βάσει των παραπάνω, ο καταλύτης 10%Pt/MWCNTs-95.7%, που έχει παρασκευασθεί με ανάμιξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, έχει παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές διασποράς Pt και ως εκ τούτου αναμένεται να παρουσιάσει καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά, συγκριτικά με τους άλλους δύο καταλύτες

8.4.1 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7%|Nafion® 115 με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας.

Στα σχήματα 8.5Α και 8.5Β παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογράφηματα της διεπιφάνειας των ηλεκτροδίων 10%Pt/MWCNTs-95.7% και της μεμβράνης Nafion® 115 σε θερμοκρασίες 25 °C και 60 °C. Η παροχή των αερίων ρυθμίζεται μέσω των ροόμετρων μάζας στα 40 cc/min. Τα παραγόμενα ρεύματα (ή φορτία) οφείλονται στη διάσπαση των μορίων του νερού και στη δημιουργία ειδών υδρογόνου και οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Στο εύρος των καθοδικών δυναμικών μεταξύ 0.4 – 0.05 V, τα άτομα του υδρογόνου ροφούνται στην επιφάνεια δημιουργώντας ροφημένα είδη υδρογόνου και προσεγγίζοντας τη θερμοδυναμική τιμή του δυναμικού του ημιστοιχείου $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ πραγματοποιείται η παραγωγή H_2 . Καθώς το δυναμικό αλλάζει κατεύθυνση το υπάρχον αέριο υδρογόνο οξειδώνεται αλλά και τα ροφήμενα είδη υδρογόνου

εκροφούνται. Η περιοχή της διπλοστοιβάδας, στην οποία η επιφάνεια της Pt είναι καθαρή χωρίς ροφημένο είδος, εκτείνεται από 0.4-0.6 V, και το ρεύμα που καταγράφεται είναι αποτέλεσμα της μη Φαρανταϊκής διαδικασίας φόρτισης της διπλοστοιβάδας. Στο δυναμικό 1.1 V, λαμβάνει χώρα η παραγωγή αερίου οξυγόνου, και σε μεγαλύτερα ανοδικά δυναμικά δημιουργούνται οξείδια και υδροξείδια Pt πάχους μεγαλύτερου του μονοστρώματος. Καθώς το δυναμικό μεταβαίνει σε καθοδικές τιμές το υπάρχον αέριο οξυγόνο αλλά και τα ροφημένα οξείδια ανάγονται. Πρέπει να σημειωθεί ότι ως κλίμακα αναφοράς των δυναμικών έχει επιλεγεί το δυναμικό αναφοράς του υδρογόνου (Reference Hydrogen Electrode, RHE), 1 atm H₂, στον ίδιο ηλεκτρολύτη.

Με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας υπολογίζεται η ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια της πλατίνας του ηλεκτροδίου (Electrochemical Active Surface – EAS) (σε m²/g), με τη βοήθεια της σχέσης (8.4).

Στον πίνακα 8.7 παρουσιάζονται τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου 10%Pt/MWCNTs-95.7%. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην μείωση του Q_H και στις εξαρτώμενες ηλεκτροχημικές παραμέτρους καθώς αυξάνεται ο ρυθμός ρόφησης και εκρόφησης υδρογόνου.

Πίνακας 8.7: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου 10%Pt/MWCNTs-95.7%.

Ηλεκτροκαταλύτης	Μέθοδος Εναπόθεσης Pt	EAS (m ² /g) T=25 °C	EAS (m ² /g) T=60 °C
10%Pt/MWCNTs-95.7%	A1	101.35	62.25
10%Pt/MWCNTs-95.7%	A2	122.43	80.52
10%Pt/MWCNTs-95.7%	B	138.11	99.78

Από τις τιμές του πίνακα 8.7 είναι εμφανές ότι ο καταλύτης της B μεθόδου (H₂PtCl₆·6H₂O), με τη μεγαλύτερη διασπορά Pt, έχει μεγαλύτερη ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια (138.11 m²/g στους 25 °C), συγκριτικά με τους άλλους δύο καταλύτες (100-120 m²/g στους 25 °C), λόγω του μικρότερου μεγέθους σωματιδίων Pt, που έχουν εναποτεθεί στην επιφάνεια των MWCNTs-95.7%. Συγκρίνοντας τώρα τις EAS των καταλυτών Pt σε υποστρώματα πολυφλοϊκών νανοσωλήνων άνθρακα, με τις αντίστοιχες για τον καταλύτη Pt/Vulcan-X72 (Πίνακας 8.3) παρατηρείται ότι η ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια των πρώτων είναι μεγαλύτερη.

Σχήμα 8.5: Κυκλικά βολταμογράφηματα της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7%|Nafion®115 σε θερμοκρασίες **(A)** 25 °C και **(B)** 60 °C.

8.4.2 Διαγράμματα τάσης – έντασης της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7%|Nafion®115

Στα σχήματα 8.6(A,B,Γ) και 8.7(A,B,Γ) παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις για την εύρεση της σχέσης του δυναμικού του στοιχείου καυσίμου με την πυκνότητα ρεύματος σε 4 θερμοκρασίες (25^οC, 40^οC, 60^οC, 80^οC), με χρήση κατά περίπτωση του ηλεκτροδίου λευκόχρυσου-πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα καθαρότητας 95.7% (ηλεκτροδίου εργασίας) ως ανόδου και καθόδου του ηλεκτροχημικού στοιχείου, αντίστοιχα.

Η ατμόσφαιρα στο τμήμα της ανόδου και της καθόδου είναι 10% H₂/He και 21% O₂/He αντίστοιχα. Η παροχή των αερίων ρυθμίζεται μέσω των ροόμετρων μάζας στα 40 cc/min. Η ένταση του ρεύματος έχει αναχθεί ως προς τη γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ οι καμπύλες δεν έχουν διορθωθεί ως προς την ωμική υπέρταση. Η θερμοκρασία των κορεστών νερού της ανόδου και της καθόδου υπερέχουν της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού κατά +5 ^οC, εκτός της περίπτωσης μετρήσεων στη θερμοκρασία περιβάλλοντος όπου οι θερμοκρασίες κελιού και κορεστών ταυτίζονται, με σκοπό την αύξηση της απόδοσης του κελιού.

Σχήμα 8.6: Διαγράμματα τάσης-έντασης των ηλεκτροκαταλυτών 10%Pt/MWCNTs-95.7%, σε 4 θερμοκρασίες, $25^\circ C$, $40^\circ C$, $60^\circ C$ και $80^\circ C$, με χρήση του ηλεκτρόδιο ως ανόδου. Συγκριτική μελέτη της εναπόθεσης Pt στους MWCNTs-95.7%. (Α) Μέθοδος A1, (Β) Μέθοδος A2, (Γ) Μέθοδος B.

Στους πίνακες 8.8 και 8.9 παρουσιάζονται αντίστοιχα, τα αποτελέσματα της πυκνότητας ρεύματος στα 0.5 V και της μέγιστης παραγόμενης ισχύος, για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% ως ηλεκτρόδια ανόδου, που παρασκευάστηκαν από διαφορετικές μεθόδους, χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις. Από τα αποτελέσματα αυτά, είναι εμφανές ότι οι MWCNTs ως καταλυτικά υποστρώματα παρουσιάζουν καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά, συγκριτικά με τον άνθρακα Vulcan-XC72. Επίσης, συγκρίνοντας τους τρεις καταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7%, στους 80 °C μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος στα 0.5 V (0.361 A/cm^2) και μεγαλύτερη μέγιστη ισχύ (0.181 W/cm^2) παρουσιάζει εκείνος στον οποία η Pt εναποτέθηκε με τη μέθοδο B (μεγαλύτερη διασπορά).

Πίνακας 8.8: Πυκνότητας ρεύματος στα 0.5 V για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (άνοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Ηλεκτροκαταλύτης (Άνοδος)	j (A/cm^2) στα 0.5V			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A1	0.102	0.139	0.151	0.169
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A2	0.151	0.192	0.236	0.299
10%Pt/MWCNTs-95.7% - B	0.224	0.258	0.302	0.361

Πίνακας 8.9: Μέγιστη παραγόμενη ισχύς για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (άνοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Ηλεκτροκαταλύτης (Άνοδος)	Ισχύς (W/cm^2)			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A1	0.058	0.071	0.077	0.087
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A2	0.078	0.101	0.120	0.146
10%Pt/MWCNTs-95.7% - B	0.115	0.132	0.157	0.181

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για τη χρήση των προαναφερθέντων ηλεκτροδίων κυμαίνεται στα 0.9 με 1 V. Αυτή η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος είναι μικρότερη από την θεωρητική (1.23 V). Η μείωση του δυναμικού σε πυκνότητες ρεύματος από 0 to 5 mA/cm^2 , οφείλεται στην υπέρταση ενεργοποίησης. Παρατηρείται ότι οι απώλειες δυναμικού, λόγω υπέρτασης

ενεργοποίησης είναι εντονότερες για τον καταλύτη Pt/Vulcan-XC72, συγκριτικά με τους καταλύτες Pt/MWCNTs-95.7%. Επομένως η ενέργεια ενεργοποίησης οξείδωσης υδρογόνου είναι χαμηλότερη για τους Pt/MWCNTs-95.7%. Ο παράγοντας που επηρεάζει αυτό το φαινόμενο είναι η διεπιφάνεια Pt/C. Η διεπιφάνεια επαφής Pt και MWCNTs αυξάνεται και επομένως η πτώση του δυναμικού δεν είναι τόσο έντονη. Η μείωση δυναμικού που παρατηρείται για πυκνότητα ρεύματος από 5 mA/cm² σε μια τιμή που διαφέρει από στα δείγματα μας - 220 mA/cm² για Pt/Vulcan-XC72 και Pt/MWCNTs-A1, περίπου 400 mA/cm² για Pt/MWCNTs -A2 και περίπου 550 mA/cm² για Pt/MWCNTs-B οφείλεται στην ωμική υπέρταση. Οι χαμηλότερες ωμικές αντιστάσεις παρουσιάζονται για τον καταλύτη Pt/MWCNTs-B. Παρατηρείται ότι καθώς αυξάνει η διασπορά της Pt στους MWCNTs μειώνονται οι ωμικές αντιστάσεις των καταλυτών, επειδή ευννοείται η μεταφορά ηλεκτρονίων από το καταλύτη στον αγωγίμο νανοςωλήνα. Τέλος, η έντονη μείωση δυναμικού που ξεκινάει από τις προαναφερθέντες πυκνότητες ρεύματος για κάθε ηλεκτρόδιο οφείλεται στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας από την αέρια φάση στο όριο τριών φάσεων, αλλά και σε αργή διάχυση των αντιδρώντων αλλά και των προϊόντων της αντίδρασης προς και από τις ενεργές θέσεις.

Σχήμα 8.7: Διαγράμματα τάσης-έντασης των ηλεκτροκαταλυτών 10%Pt/MWCNTs-95.7%, σε 4 θερμοκρασίες, 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, με χρήση του ηλεκτροδίου ως καθόδου. Συγκριτική μελέτη της εναπόθεσης Pt στους MWCNTs-95.7%. (Α) Μέθοδος Α1, (Β) Μέθοδος Α2, (Γ) Μέθοδος Β.

Στους πίνακες 8.10 και 8.11 παρουσιάζονται αντίστοιχα, τα αποτελέσματα της πυκνότητας ρεύματος στα 0.5 V και της μέγιστης παραγόμενης ισχύος, για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% ως ηλεκτρόδια καθόδου. Τα αποτελέσματα είναι όμοια ποιοτικά και όσον αφορά στη σύγκριση CNTs και Vulcan-XC72 και στη σύγκριση των ηλεκτροκαταλυτών μεταξύ τους. Στους 80 °C μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος στα 0.5 V (0.219 A/cm^2) και μεγαλύτερη μέγιστη ισχύ (0.123 W/cm^2) παρουσιάζει εκείνος στον οποίο η Pt εναποτέθηκε με τη μέθοδο B (μεγαλύτερη διασπορά).

Πίνακας 8.10: Πυκνότητας ρεύματος στα 0.5 V για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (κάθοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Ηλεκτροκαταλύτης (Κάθοδος)	j (A/cm^2) στα 0.5V			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A1	0.070	0.094	0.112	0.144
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A2	0.081	0.111	0.143	0.182
10%Pt/MWCNTs-95.7% - B	0.097	0.125	0.172	0.219

Πίνακας 8.11: Μέγιστη παραγόμενη ισχύς για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (κάθοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Ηλεκτροκαταλύτης (Κάθοδος)	Ισχύς (W/cm^2)			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A1	0.042	0.054	0.062	0.072
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A2	0.045	0.066	0.082	0.102
10%Pt/MWCNTs-95.7% - B	0.061	0.079	0.096	0.123

8.4.3 Πειράματα ηλεκτροχημικής εμπίδησης της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7%|Nafion® 115

Η μέτρηση του συνόλου των ωμικών υπερτάσεων (που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις ηλεκτροδίων, ηλεκτρολύτη και ηλεκτρικών επαφών) γίνεται με την τεχνική της ηλεκτροχημικής εμπίδησης. Στα σχήματα 8.8(A, B, Γ) και 8.9(A, B, Γ) παρουσιάζονται τυπικά διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής

εμπέδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με χρήση κατά περίπτωση του ηλεκτροδίου λευκόχρυσου-πολυφλοιϊκών νανοςωλήνων άνθρακα καθαρότητας 95.7% (ηλεκτροδίου εργασίας) ως ανόδου και καθόδου του ηλεκτροχημικού στοιχείου, αντίστοιχα. Η ατμόσφαιρα στο τμήμα της ανόδου και της καθόδου είναι 10% H₂/He και 21% O₂/He αντίστοιχα. Για χαμηλές συχνότητες (εκεί που κλείνει το ημικύκλιο) ισχύει ότι: $-Z_{\text{img}} \rightarrow 0$, $Z_{\text{real}} \rightarrow R_{\Omega} + R_p$, όπου $R_{\Omega} + R_p$ η αντίσταση στη μεταφορά φορτίου.

Σχήμα 8.8: Διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπέδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με χρήση του ηλεκτροδίου 10%Pt/MWCNTs-95.7% ως ανόδου. Συγκριτική μελέτη της εναπόθεσης Pt στους MWCNTs-95.7%. (Α) Μέθοδος Α1, (Β) Μέθοδος Α2, (Γ) Μέθοδος Β.

Σχήμα 8.9: Διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπέδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με χρήση του ηλεκτροδίου 10%Pt/MWCNTs-95.7% ως καθόδου. Συγκριτική μελέτη της εναπόθεσης Pt στους MWCNTs-95.7%. **(Α)** Μέθοδος Α1, **(Β)** Μέθοδος Α2, **(Γ)** Μέθοδος Β.

Πίνακας 8.12: Τιμές αντίστασης στη μεταφορά φορτίου για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (άνοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Ηλεκτροκαταλύτης (Άνοδος)	$R_{\Omega} + R_p$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A1	248.6	187.5	120.9	108.3
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A2	232.7	160.1	118.4	100.8
10%Pt/MWCNTs-95.7% - B	215.7	137.3	118.4	88.8

Πίνακας 8.13: Τιμές αντίστασης στη μεταφορά φορτίου για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (κάθοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Ηλεκτροκαταλύτης (Κάθοδος)	$R_{\Omega} + R_p$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A1	292.9	259.1	186.2	122.9
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A2	288.1	201.7	166.8	118.6
10%Pt/MWCNTs-95.7% - B	284.7	181.7	146.2	110.8

Από τα αποτελέσματα που παρατίθενται στους πίνακες 8.12 και 8.13, είναι εμφανές ότι οι MWCNTs ως καταλυτικά υποστρώματα παρουσιάζουν μικρότερη αντίσταση στη μεταφορά φορτίου στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, τόσο ως ηλεκτρόδια ανόδου όσο και ως καθόδου, συγκριτικά με τον άνθρακα Vulcan-XC72. Επίσης, συγκρίνοντας τους τρεις καταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7%, μικρότερη αντίσταση στη μεταφορά φορτίου παρουσιάζει εκείνος στον οποία η Pt εναποτέθηκε με τη μέθοδο B (μεγαλύτερη διασπορά). Η αντίσταση στη μεταφορά φορτίου μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 °C στους 80 °C, από 248.6 σε 108.3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, από 232.7 σε 100.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ και από 215.7 σε 88.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, για χρήση των καταλυτών 10% Pt/MWCNTs με μεθόδους εναπόθεσης Pt, A1, A1 και B αντίστοιχα, ως ηλεκτρόδια ανόδου.

8.4.4 Πειράματα αξιολόγησης της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7%| Nafion® 115

Στα σχήματα 8.10Α, 8.10Β και 8.10Γ παρουσιάζονται τα διαγράμματα ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7%| Nafion® 115 σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C, σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Η τροφοδοσία του CO διέρχεται μέσα από θερμαινόμενη στήλη που

λειτουργεί ως παγίδα των σχηματιζόμενων καρβονυλίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας τροφοδοτείται με 120 ppm CO για 10 min, και κατόπιν η τροφοδοσία αλλάζει σε He για 5 min για να πραγματοποιηθεί γραμμική σάρωση του δυναμικού με ρυθμό 10 mV/sec, για εύρος δυναμικού από 0.05 ως 1.1 V.

Σχήμα 8.10: Γραμμική σάρωση του δυναμικού με τροφοδοσία He + CO για αξιολόγηση της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO στο καύσιμο (H_2) της διεπιφάνειας 10%Pt/MWCNTs-95.7%|Nafion®115, σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C, σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s. Συγκριτική μελέτη της εναπόθεσης Pt στους MWCNTs-95.7%. (A) Μέθοδος A1, (B) Μέθοδος A2, (Γ) Μέθοδος B.

Με αύξηση της θερμοκρασίας οι κορυφές οξείδωσης του CO για τη διεπιφάνεια 10%Pt/MWCNTs-95.7%|Nafion®115 (και για τους τρεις ηλεκτροκαταλύτες) μετακινούνται σε χαμηλότερα δυναμικά, γεγονός που δηλώνει την ασθενέστερη ισχύ του δεσμού Pt – CO σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ανάμεσα στους τρεις καταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7%, αυτός που δίνει τα χαμηλότερα δυναμικά οξείδωσης CO, 0.6 V στους 60 °C, είναι εκείνος στον οποίο η Pt εναποτέθηκε με τη μέθοδο B. Στους 60 °C, οι καταλύτες της A μεθόδου, παρουσιάζουν την οξείδωση του CO στα 0.62-0.64 V. Αυξάνοντας τη διασπορά Pt στην επιφάνεια των MWCNTs, αυξάνονται οι ενεργές θέσεις για οξείδωση CO. Παρατηρείται επίσης ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα οξειδώνουν το CO σε χαμηλότερα δυναμικά και στις τρεις πειραματικές θερμοκρασίες, συγκριτικά με τον άνθρακα Vulcan-XC72. Οι CNTs περιέχουν μέταλλα καταλυτών που έχουν παραμείνει στη

δομή τους, κατά τη διεργασία της παραγωγής τους, που πιθανόν βοηθούν στην οξείδωση του CO. Η ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια (σε m²/g) που προκύπτει από το φορτίο Q_{CO} το οποίο υπολογίζεται από την ολοκλήρωση της καμπύλης οξείδωσης CO, υπολογίζεται από την εξίσωση (8.5). Παρατηρείται πως η ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια που προκύπτει από την οξείδωση του CO είναι μεγαλύτερη από την EAS που έχει υπολογιστεί από τα διαγράμματα CV. Τα μέταλλα των καταλυτών που παραμένουν στη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα κατά την παραγωγή τους, πιθανόν είναι ενεργά για ρόφηση CO, δεν ροφούν όμως H₂.

Πίνακας 8.14: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά οξείδωσης CO των ηλεκτροδίων 10%Pt/MWCNTs-95.7%.

Ηλεκτροκαταλύτης	E (Volt) οξείδωσης CO			EAS _{CO} (m ² /g)	
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	60 °C
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A1	0.78	0.72	0.64	104.49	65.43
10%Pt/MWCNTs-95.7% - A2	0.76	0.70	0.62	128.54	85.65
10%Pt/MWCNTs-95.7% - B	0.74	0.68	0.60	144.89	104.57

8.5 Μελέτη ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου Pt/SWCNTs-85%.

Με τη ηλεκτροχημική μελέτη των καταλυτών 10%Pt/MWCNTs-95.7%, καταλήξαμε σε δύο βασικά συμπεράσματα τα οποία είναι : α) οι MWCNTs έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα ως καταλυτικά υποστρώματα Pt από τον άνθρακα Vulcan-XC72 και β) η διασπορά της Pt παίζει σημαντικό ρόλο, αφού όσο μεγαλύτερη ήταν η τιμή της τόσο καλύτερα ηλεκτροχημικά αποτελέσματα έδιναν οι ηλεκτροκαταλύτες όσον αφορά στη μέγιστη παραγόμενη ισχύ, στη δυνατότητα οξείδωσης CO, στην αντίσταση στη μεταφορά φορτίου και στην εκμεταλλευσιμότητα της ηλεκτροχημικής ενεργής επιφάνειας. Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, η συγκριτική μελέτη της μεθόδου εναπόθεσης Pt σε MWCNTs έδωσε ότι μεγαλύτερη διασπορά Pt παρουσιάζεται όταν λάβει χώρα ανάμιξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των MWCNTs στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης H₂PtCl₆.6H₂O (Μέθοδος B). Το επόμενο βήμα είναι να ελέγξουμε τη μεταβολή της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς

των καταλυτών, όταν χρησιμοποιώντας τη προαναφερθείσα μέθοδο, εναποθέσουμε Pt σε ένα διαφορετικό καταλυτικό υπόστρωμα, τους SWCNTs.

8.5.1 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85%|Nafion®115 με τη χρήση κυκλικής βολταμετρίας.

Στο σχήμα 8.11 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημ της διεπιφάνειας των ηλεκτροδίων 10%Pt/SWCNTs-85% και της μεμβράνης Nafion® σε θερμοκρασίες 25 °C και 60 °C. Τα παραγόμενα ρεύματα (ή φορτία) οφείλονται στη διάσπαση των μορίων του νερού και στη δημιουργία ειδών υδρογόνου και οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Στο εύρος των καθοδικών δυναμικών μεταξύ 0.4 – 0.05 V, πραγματοποιείται η παραγωγή H₂. Καθώς το δυναμικό αλλάζει κατεύθυνση το υπάρχον αέριο υδρογόνο οξειδώνεται αλλά και τα ροφήμενα είδη υδρογόνου εκροφούνται. Η περιοχή της διπλοστοιβάδας, στην οποία η επιφάνειας της Pt είναι καθαρή χωρίς ροφημένο είδος, εκτείνεται από 0.4-0.6 V. Στο δυναμικό 1.1 V, λαμβάνει χώρα η παραγωγή αερίου οξυγόνου, και σε μεγαλύτερα ανοδικά δυναμικά δημιουργούνται οξειδία και υδροξείδια Pt πάχους μεγαλύτερου του μονοστρώματος. Καθώς το δυναμικό μεταβαίνει σε καθοδικές τιμές το υπάρχον αέριο οξυγόνο αλλά και τα ροφημένα οξειδία ανάγονται. Ως κλίμακα αναφοράς των δυναμικών έχει επιλεγεί το δυναμικό αναφοράς του υδρογόνου (Reference Hydrogen Electrode, RHE). Με τη βοήθεια της κυκλικής βολταμετρίας υπολογίζεται η ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια της πλατίνας του ηλεκτροδίου (Electrochemical Active Surface – EAS) (σε m²/g), με τη βοήθεια της σχέσης (8.4). Στον πίνακα 8.15 παρουσιάζονται τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου 10%Pt/ SWCNTs-85%. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην μείωση του Q_H και στις εξαρτώμενες ηλεκτροχημικές παραμέτρους καθώς αυξάνεται ο ρυθμός ρόφησης και εκρόφησης υδρογόνου.

Πίνακας 8.15: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου 10%Pt/SWCNTs-85%.

Ηλεκτροκαταλύτης	Μέθοδος Εναπόθεσης Pt	EAS (m ² /g) T=25 °C	EAS (m ² /g) T=60 °C
10%Pt/SWCNTs-85%	B	148.87	109.08

Ο καταλύτης 10%Pt/SWCNTs-85% (μέθοδος B), με τη μεγαλύτερη διασπορά Pt, παρουσιάζει μεγαλύτερη ηλεκτροχημική ενεργή επιφάνεια ($148.87 \text{ m}^2/\text{g}$ στους 25°C) από τον καταλύτη 10%Pt/MWCNTs-95.7-B ($138.11 \text{ m}^2/\text{g}$ στους 25°C). Οι SWCNTs έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από τους MWCNTs και επομένως ενισχύεται η διασπορά της Pt στην επιφάνεια των πρώτων.

Σχήμα 8.11: Κυκλικό βολταμογράφημα της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85%|Nafion®115 σε θερμοκρασίες 25°C και 60°C .

8.5.2 Διαγράμματα τάσης – έντασης της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85%|Nafion®115

Στα σχήματα 8.12 και 8.13 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις για την εύρεση της σχέσης του δυναμικού του στοιχείου καυσίμου με την πυκνότητα ρεύματος σε 4 θερμοκρασίες (25°C , 40°C , 60°C , 80°C), με χρήση κατά περίπτωση του ηλεκτροδίου λευκόχρυσου-μονοφλοιϊκών νανοςωλήνων άνθρακα καθαρότητας 85% (ηλεκτροδίου εργασίας) ως ανόδου και καθόδου του ηλεκτροχημικού στοιχείου, αντίστοιχα. Η ατμόσφαιρα στο τμήμα της ανόδου και της καθόδου είναι 10% H_2/He και 21% O_2/He αντίστοιχα. Η παροχή των αερίων ρυθμίζεται μέσω των ροόμετρων

μάζας στα 40 cc/min. Η ένταση του ρεύματος έχει αναχθεί ως προς τη γεωμετρική επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενώ οι καμπύλες δεν έχουν διορθωθεί ως προς την ωμική υπέρταση.

Στους πίνακες 8.16 και 8.17 παρουσιάζονται αντίστοιχα, τα αποτελέσματα της πυκνότητας ρεύματος στα 0.5 V και της μέγιστης παραγόμενης ισχύος, για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/SWCNTs-85% ως ηλεκτρόδια ανόδου και ως ηλεκτρόδια καθόδου.

Πίνακας 8.16: Πυκνότητας ρεύματος στα 0.5 V και Μέγιστη παραγόμενη ισχύς για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/SWCNTs-85% (άνοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Ηλεκτροκαταλύτης (Άνοδος)	j (A/cm ²) στα 0.5V			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
10%Pt/SWCNTs-85% Method B	0.283	0.317	0.379	0.427
	Ισχύς (W/cm ²)			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
	0.145	0.167	0.190	0.214

Πίνακας 8.17: Πυκνότητας ρεύματος στα 0.5 V και Μέγιστη παραγόμενη ισχύς για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/SWCNTs-85% (κάθοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Ηλεκτροκαταλύτης (Κάθοδος)	j (A/cm ²) στα 0.5V			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
10%Pt/SWCNTs-85% Method B	0.118	0.153	0.193	0.253
	Ισχύς (W/cm ²)			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
	0.067	0.093	0.111	0.135

Σχήμα 8.12: Διαγράμματα τάσης-έντασης των ηλεκτροκαταλυτών 10%Pt/SWCNTs-85%, σε 4 θερμοκρασίες, 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, με χρήση του ηλεκτρόδιο ως ανόδου.

Σχήμα 8.13: Διαγράμματα τάσης-έντασης των ηλεκτροκαταλυτών 10%Pt/SWCNTs-95.7%, σε 4 θερμοκρασίες, 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, με χρήση του ηλεκτρόδιο ως καθόδου.

Από τα αποτελέσματα αυτά, είναι εμφανές ότι οι SWCNTs ως καταλυτικά υποστρώματα παρουσιάζουν καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά, συγκριτικά με τους MWCNTs. Μέγιστη ισχύ της τάξης των 0.214 W/cm^2 παράγεται με χρήση του ηλεκτροδίου 10% Pt/SWCNTs-85% (Μέθοδος B) – (Πίνακας 8.16) ως ανόδου, ενώ η αντίστοιχη τιμή για τους 10% Pt/MWCNTs-95.7% (Μέθοδος B) ανέρχεται στα 0.181 W/cm^2 – (Πίνακας 8.9). Η πυκνότητα ρεύματος για χρήση του ηλεκτροδίου 10% Pt/SWCNTs-85%-B ως ανόδου, αυξάνεται από 0.283 σε 0.427 A/cm^2 στο δυναμικό των 0.5 V από τους 25°C στους 80°C αντίστοιχα, ενώ για χρήση του ως καθόδου, αυξάνεται από 0.118 σε 0.253 A/cm^2 στο δυναμικό των 0.5 V από τους 25°C στους 80°C αντίστοιχα.

Συγκρίνοντας τα σχήματα 8.12 και 8.6Γ, παρατηρείται ότι οι απώλειες δυναμικού, λόγω υπέρτασης ενεργοποίησης είναι εντονότερες για τον καταλύτη 10% Pt/MWCNTs-95.7%, συγκριτικά με τον 10% Pt/SWCNTs-85% και επομένως η ενέργεια ενεργοποίησης οξείδωσης υδρογόνου είναι χαμηλότερη για τον τελευταίο. Παρατηρείται επίσης, ότι οι χαμηλότερες ωμικές αντιστάσεις παρουσιάζονται για τον καταλύτη 10% Pt/SWCNTs-85%, επομένως ευνοείται η μεταφορά ηλεκτρονίων από το καταλύτη στον αγωγίμο νανοσωλήνα.

8.5.3 Πειράματα ηλεκτροχημικής εμπίδησης της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85%|Nafion®115

Η μέτρηση του συνόλου των ωμικών υπερτάσεων (που περιλαμβάνει τις αντιστάσεις ηλεκτροδίων, ηλεκτρολύτη και ηλεκτρικών επαφών) γίνεται με την τεχνική της ηλεκτροχημικής εμπίδησης και τα τυπικά διαγράμματα Nyquist της τεχνικής αυτής παρουσιάζονται στα σχήματα 8.14 και 8.15 με χρήση κατά περίπτωση του ηλεκτροδίου λευκόχρυσου-μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα καθαρότητας 85% (ηλεκτροδίου εργασίας) ως ανόδου και καθόδου του ηλεκτροχημικού στοιχείου, αντίστοιχα. Η ατμόσφαιρα στο τμήμα της ανόδου και της καθόδου είναι 10% H_2/He και 21% O_2/He αντίστοιχα. Για χαμηλές συχνότητες (εκεί που κλείνει το ημικύκλιο) ισχύει ότι: $-Z_{\text{img}} \rightarrow 0$, $Z_{\text{real}} \rightarrow R_{\Omega} + R_p$, όπου $R_{\Omega} + R_p$ η αντίσταση στη μεταφορά φορτίου.

Από τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον πίνακα 8.18, είναι εμφανές ότι οι SWCNTs ως καταλυτικά υποστρώματα παρουσιάζουν μικρότερη αντίσταση στη μεταφορά φορτίου στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, τόσο ως ηλεκτρόδια ανόδου όσο και ως καθόδου, συγκριτικά με τους MWCNTs. Η αντίσταση στη μεταφορά φορτίου

μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, από 201.7 σε 70.7 Ω.cm² από τους 25 °C στους 80 °C αντίστοιχα, για χρήση του ηλεκτροδίου 10%Pt/ SWCNTs-B ως ανόδου, ενώ για χρήση του ως καθόδου, από 248.9 σε 89.5 Ω.cm² από τους 25 °C στους 80 °C αντίστοιχα

Πίνακας 8.18: Τιμές αντίστασης στη μεταφορά φορτίου για τους ηλεκτροκαταλύτες 10% Pt/MWCNTs-95.7% (άνοδος και κάθοδος), σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C.

Ηλεκτροκαταλύτης 10%Pt/SWCNTs-85%	R _Ω + R _p (Ω.cm ²)			
	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Άνοδος	201.7	122.9	101.3	70.7
Κάθοδος	248.9	160.1	120.9	89.5

Σχήμα 8.14: Διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπίδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με χρήση του ηλεκτροδίου 10%Pt/SWCNTs-85% ως ανόδου.

Σχήμα 8.15: Διαγράμματα Nyquist της τεχνικής ηλεκτροχημικής εμπέδησης, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 25 °C, 40 °C, 60 °C και 80 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, με χρήση του ηλεκτροδίου 10%Pt/SWCNTs-85% ως καθόδου.

8.5.4 Πειράματα αξιολόγησης της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85%| Nafion®115

Στο σχήμα 8.16 παρουσιάζεται το διάγραμμα ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85%| Nafion®115 σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Η τροφοδοσία του CO διέρχεται μέσα από θερμαινόμενη στήλη που λειτουργεί ως παγίδα των σχηματιζόμενων καρβονυλίων. Το ηλεκτρόδιο εργασίας τροφοδοτείται με 120 ppm CO για 10 min, και κατόπιν η τροφοδοσία αλλάζει σε He για 5 min για να πραγματοποιηθεί γραμμική σάρωση του δυναμικού με ρυθμό 10 mV/sec, για εύρος δυναμικού από 0.05 ως 1.1 V.

Σχήμα 8.16: Γραμμική σάρωση του δυναμικού με τροφοδοσία He + CO για αξιολόγηση της δυνατότητας ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO στο καύσιμο (H₂) της διεπιφάνειας 10%Pt/SWCNTs-85%|Nafion®115, σε θερμοκρασίες 25 °C, 40 °C και 60 °C, σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, με ρυθμό σάρωσης 10 mV/s.

Πίνακας 8.19: Ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά οξείδωσης CO των ηλεκτροδίων 10%Pt/SWCNTs-85%.

Ηλεκτροκαταλύτης	E (Volt) οξείδωσης CO			EAS _{CO} (m ² /g)	
	25 °C	40 °C	60 °C	25 °C	60 °C
10%Pt/SWCNTs-95.7% - B	0.70	0.64	0.55	155.32	112.79

Με αύξηση της θερμοκρασίας οι κορυφές οξείδωσης του CO για τη διεπιφάνεια 10%Pt/SWCNTs-85%|Nafion®115 μετακινούνται σε χαμηλότερα δυναμικά, γεγονός που δηλώνει την ασθενέστερη ισχύ του δεσμού Pt – CO σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Από τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον πίνακα 8.19 φανερώνουν ότι οι SWCNTs οξειδώνουν το CO σε χαμηλότερα δυναμικά (0.55 V στους 60 °C) συγκριτικά με τους MWCNTs (0.60 V στους 60 °C), όταν σε αυτούς

εναποτεθεί Pt με τη μέθοδο B. Οι καταλύτες 10% Pt/SWCNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερη διασπορά Pt από τους 10% Pt/MWCNTs και επομένως και περισσότερες ενεργές θέσεις για οξείδωση CO.

8.6 Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετήθηκε η συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα ως καταλυτικά υποστρώματα Pt σε ηλεκτρόδια κελιών καυσίμου τύπου PEM. Οι CNTs, λόγω της δομής και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας τους, παρουσίασαν καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά από τον άνθρακα Vulcan-XC72. Ειδικότερα μέσα από τις πειραματικές διαδικασίες, τα ηλεκτρόδια των Pt/CNTs, έδωσαν μεγαλύτερα ποσά μέγιστης παραγόμενης ισχύς, μεγαλύτερη εκμεταλλευσιμότητα της ενεργής ηλεκτροχημικής επιφάνειας Pt, μικρότερες αντιστάσεις στη μεταφορά φορτίου και μεγαλύτερη δυνατότητα ηλεκτροχημικής οξείδωσης ιχνών CO.

Είναι φανερό, πως σημαντικό ρόλο σε αυτά τα ηλεκτροκαταλυτικά αποτελέσματα, παίζει η διασπορά της Pt στους CNTs. Για το λόγο αυτό, έγινε προσπάθεια μέσω των ηλεκτροχημικών πειραμάτων, να βρεθεί η μέθοδος που θα δώσει καλύτερες τιμές διασποράς του μετάλλου Pt στους CNTs. Η μέθοδος που έδωσε αυτό το αποτέλεσμα είναι η ανάμιξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, που έρχεται σε συμφωνία με τη μελέτη των καταλυτών Pt/CNTs πάνω στην αποθήκευση υδρογόνου.

8.7 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] S. Srinivasan, O. A. Velev, A. Parthasarathy, D. J. Manko, A. I. J. Appleby, J. Power Sources 36, 299 (1991).
- [2] T.R. Ralph and M.P. Hogarth, Platinum Metals Rev. 46, 3 (2002).
- [3] T. Tada, in W. Vielstich and H.A. Gasteiger (eds), Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3, Chapter 38 (John Wiley & Sons, New York, 2003), pp. 481–488.
- [4] S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- [5] H. Dai, Surface Sci. 500, 218 (2002).
- [6] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun and Q. Xin, J. Phys. Chem. B 107, 6292 (2003).
- [7] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robet, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A. Rinzler, D.T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer and R. Smalley, Science 273, 483 (1996).
- [8] P. Serp, M. Corrias and P. Kalck, Appl. Catal. A: Gen. 253, 337 (2003).
- [9] S.D. Thompson, L.R. Jordan and M. Forsyth, Electrochim. Acta 46, 1657 (2001).
- [10] T. Matsumoto, T. Komatsu, H. Nakano, K. Arai, Y. Nagashima, E. Yoo, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu, Y. Takasawa and J. Nakamura, Catal. Today 90, 277 (2004).
- [11] N.M. Rodriguez, J. Mater. Res. 8, 3233 (1993).
- [12] M.M. Waje, X. Wang, W. Li, Y. Yan, Nanotechnology 16 (2005) 395-400.
- [13] C.C. Chen, C.F. Chen, C.H. Hsu, I.H. Li, Diamond & Related Materials 14 (2005) 770-773.
- [14] Y. Liang, H. Zhang, B. Yi, Z. Zhang, Z. Tan, Carbon 43 (2005) 3144-3152.
- [15] T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima, Physica B 323 (2002) 124-126.
- [16] K. Lee, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, Journal of Applied Electrochemistry 36, 507 (2006).
- [17] Z. Liu, X. Lin, J.Y. Lee, W. Zhang, M. Han, L.M. Gan, Langmuir 18 (2002) 4054-4060.

- [18] M. Carmo, V.A. Paganin, J.M. Rosolen, E.R. Gonzalez, *Journal of Power Sources* 142 (2005) 169.
- [19] Z. Liu, L.M. Gan, L. Hong, W. Chen, J.Y. Lee, *Journal of Power Sources* 139 (2005) 73.
- [20] M. Gangeri, G. Genti, A. La Malfa, S. Perathoner, R. Vieira, C.P. Huu, M.J. Ledoux, *Catalysis Today* 102-103 (2005) 50.
- [21] C. Wang, M. Waje, X. Wang, J.M. Tang, R.C. Haddon and Y. Yan, *Nano Letters* vol.4, No. 2 (2004) 345.
- [22] Διαδίκτυο: www.nanotubesx.com
- [23] V. Raffa, G. Ciofani, S. Nitodas, T. Karachalios, D. D'Alessandro, M. Masini, A. Cuschieri, Can the properties of carbon nanotubes influence their internalization by living cells?, *Carbon* 46 (2008) 1600-1610.
- [24] S. Nitodas, T. Karachalios, Low-cost Production and Applications of High Purity Carbon Nanotubes, to be published in the *International Journal of Nanomanufacturing (IJNM)-Special Issue of ISNM-06"* (2008).
- [25] K.B. Kouravelou, S.V. Sotirchos, X.E. Verykios, Catalytic effects of production of carbon nanotubes in a thermo-gravimetric CVD reactor, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 9226-9231.
- [26] Xuguang Li, Sahnahai Ge, C. L. Hui, I-Ming Hsing, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2004, 7 (9) A286-A289
- [27] A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, *Journal of Power Sources* 105 (2002) 13-19.
- [28] T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 29, 269 (1971).
- [29] E.A Ticianelli, J.G. Beery, S. Srinivasan, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 597.
- [30] M. Ciureanu, H. Wang, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4031.
- [31] E.A. Ticianelli, C.R. Derouin and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* 251, 275 (1988).
- [32] R. Woods in A.J. Bard (Ed), *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*, Marcel Dekker Inc.9,1 (1976).
- [33] M.J. Weaver, S.C. Chang, L.W.H. Leung, X. Jiang, M. Rubel, M. Szklarczyk, D. Zurawski, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 247.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Συμπεράσματα & Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν δύο εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα: 1) η χρήση τους ως μέσων αποθήκευσης υδρογόνου και 2) η χρήση τους ως καταλυτικών υποστρωμάτων Pt σε ηλεκτρόδια κελιού καυσίμου τύπου PEM. Για την πρώτη εφαρμογή πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης υδρογόνου και πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου ενώ για τη δεύτερη, ηλεκτροχημικά πειράματα σε PEM κελί καυσίμου. Στο κεφάλαιο αυτό συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα στα οποία καταλήξαμε, μέσω των πειραμάτων αυτών και τέλος παρατίθεται μια σειρά πιθανών εργασιών, που επιπρόσθετα θα μπορούσαν να λάβουν χώρα για την περαιτέρω εξέλιξη των αποτελεσμάτων.

9.1 Συμπεράσματα για την Αποθήκευση Υδρογόνου σε Νανοσωλήνες Άνθρακα.

Η ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα εξετάστηκε μέσω δύο πειραματικών μεθόδων, τη ρόφηση υδρογόνου σε πίεση ως 800 Torr και την θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υδρογόνου. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν, όσον αφορά στους παράγοντες που επηρεάζουν την αποθήκευση υδρογόνου σε αυτά τα νανοϋλικά άνθρακα, καθώς και στις προσπάθειες ενίσχυσης του ποσοστού αποθήκευσής τους, συνοψίζονται παρακάτω:

Αποθήκευση H_2 σε CNTs

- Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποθηκεύουν περισσότερο υδρογόνο, τόσο ανά μονάδα μάζας υλικού όσο και ανά μονάδα επιφάνειας υλικού, από ένα στρώμα γραφίτη αφενός επειδή η διαθέσιμη εξωτερική επιφάνεια για ρόφηση υδρογόνου είναι μεγαλύτερη σε αυτούς, αφετέρου λόγω της καμπυλότητάς τους, τα πεδία από τα αντικρινά άτομα άνθρακα αλληλεπικαλύπτονται κι έτσι η ελκτική δύναμη των προς ρόφηση μορίων υδρογόνου είναι μεγαλύτερη.
- Η όξινη επεξεργασία σε HNO_3 βοηθά αποτελεσματικά στην απομάκρυνση ακαθαρσιών από την επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα. Κατά την απομάκρυνση αυτή, πιθανόν να δημιουργούνται ατέλειες ή κοιλότητες στην επιφάνεια των νανοσωλήνων που αφενός επιτρέπουν την είσοδο του ατομικού υδρογόνου στο εσωτερικό τους, αφετέρου αυξάνουν την ολική ειδική επιφάνεια των νανοσωλήνων γεγονός που δηλώνει την αύξηση των ενεργών προς ρόφηση κέντρων και εν προκειμένω την αύξηση του ποσοστού αποθήκευσης.
- Σε μεγαλύτερο εύρος πιέσεων, το υδρογόνο λόγω της υψηλής συμπιεστότητάς του και των ελκτικών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων του, μπορεί να δημιουργήσει πυκνότερες διαμορφώσεις αυξάνοντας έτσι το ποσοστό αποθήκευσης του στους νανοσωλήνες άνθρακα.
- Οι χαμηλές θερμοκρασίες ενισχύουν το φαινόμενο αλληλεπίδρασης αερίου-προσροφητή. Στους 77 K η ρόφηση υδρογόνου προχωράει πέραν της μονοστιβαδικής κάλυψης, αφού οι δυνάμεις Van der Waals είναι ισχυρότερες, συγκρινόμενες με αυτές στους 298 K. Αυτός είναι ο λόγος που το ποσοστό του προσροφημένου υδρογόνου βρίσκεται πολύ μεγάλο (σχεδόν

δεκαπλασιάζεται) σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά ταυτόχρονα μη κατάλληλες για πρακτική εφαρμογή.

- Από τα αποτελέσματα είναι εμφανές ότι οι SWCNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου (ανά μονάδα μάζας υλικού) συγκριτικά με τους MWCNTs. Η εξήγηση αυτών των αποτελεσμάτων βρίσκεται πιθανά στη γεωμετρική δομή των υλικών. Η ρόφηση υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια τους και στην εσωτερική, εφόσον το υδρογόνο μπορεί να φτάσει σε αυτήν. Στους MWCNTs η ρόφηση υδρογόνου λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα με τη μεγαλύτερη διάμετρο και στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα με τη μικρότερη διάμετρο. Οι σωλήνες ενδιάμεσα δεν λαμβάνουν μέρος στη διαδικασία αποθήκευσης υδρογόνου. Για το λόγο αυτό η σχέση μεταξύ ενεργού επιφάνειας και βάρους των SWCNTs είναι μικρότερη σε σύγκριση με τους MWCNTs. Επίσης από τον υπολογισμό της ενθαλπίας ρόφησης των δύο αυτών τύπων νανοσωλήνων άνθρακα, παρατηρείται ότι η αλληλεπίδραση των μορίων υδρογόνου με τα άτομα άνθρακα των νανοσωλήνων είναι ισχυρότερη για την περίπτωση των SWCNTs. Αν και η αποθηκευτική ικανότητα ανά μονάδα μάζας υλικού των SWCNTs είναι μεγαλύτερη από τους MWCNTs, η αποθηκευτική ικανότητα ανά μονάδα επιφάνειας υλικού είναι μεγαλύτερη στους MWCNTs από ότι στους SWCNTs. Ο μηχανισμός ρόφησης των δύο μορίων, H_2 και N_2 (που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα) είναι διαφορετικός. Συμπερασματικά, μεγάλη ειδική επιφάνεια στερεού δε σημαίνει απαραίτητα και μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα.
- Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς της ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης των TPD πειραμάτων οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αποθηκευτική ικανότητα υδρογόνου των νανοσωλήνων άνθρακα δεν είναι αποτέλεσμα μόνο φυσικής ρόφησης, αλλά και φαινόμενα χημικής ρόφησης λαμβάνουν χώρα.
- Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της ρόφησης υδρογόνου στους 298 K με τα αποτελέσματα των TPD πειραμάτων, παρατηρείται ότι είναι όμοια τόσο ποσοτικά όσο και ποιοτικά αφού και οι δύο πειραματικές τεχνικές φανερώνουν την ίδια αποθηκευτική συμπεριφορά ανάμεσα στους

διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων άνθρακα. Ως εκ τούτου, η ποσότητα υδρογόνου που ροφήθηκε στους νανοσωλήνες άνθρακα στους 298 K, εκροφήθηκε από αυτούς στην ίδια θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διαθέσιμη προς ρόφηση υδρογόνου επιφάνεια των νανοσωλήνων είναι ομοιόμορφη και δεν υπάρχουν σημεία ρόφησης στα οποία να δημιουργούνται πολύ ασθενείς ή πολύ ισχυροί δεσμοί των μορίων του υδρογόνου με τα άτομα άνθρακα των νανοσωλήνων.

Αποθήκευση H_2 σε Διεσπαρμένους με Pt CNTs

- Η εναπόθεση Pt σε νανοσωλήνες άνθρακα ενισχύει την αποθήκευση υδρογόνου σε αυτούς, μέσω φαινομένου “spillover”. Το μοριακό υδρογόνο διασπάται στα άτομα του, όταν έρθει σε επαφή με το μεταλλικό σωματίδιο της Pt και διαχέεται στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των νανοσωλήνων. Σημαντικό ρόλο σε αυτή τη διεργασία παίζουν οι ατέλειες και οι κοιλότητες που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα από την όξινη επεξεργασία τους σε HNO_3 . Στους νανοσωλήνες άνθρακα που εξετάστηκαν, η παρουσία Pt στην επιφάνεια τους, σχεδόν διπλασίασε την αποθηκευτική τους ικανότητα σε υδρογόνο.
- Η διασπορά της Pt στην επιφάνεια των CNTs παίζει σημαντικό ρόλο στην αποθήκευση υδρογόνου σε αυτούς. Από τις πειραματικές μετρήσεις που έλαβαν χώρα, η μέθοδος που έδωσε τις μεγαλύτερες τιμές διασποράς Pt και ως εκ τούτου μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου είναι η ανάμιξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$.
- Από τα πειράματα ρόφησης υδρογόνου σε καταλύτες Pt/CNTs, στους 298 και 77 K εξάγονται όμοια ποιοτικά συμπεράσματα, με εκείνα των CNTs (απουσία Pt), που προέκυψαν από πειράματα ρόφησης υδρογόνου στις ίδιες θερμοκρασίες. Ειδικότερα, οι SWCNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο συγκριτικά με τους MWCNTs και ότι το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου αυξάνεται καθώς αυξάνεται η καθαρότητα των δειγμάτων, για τα ίδιο είδος νανοσωλήνων.
- Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου έδειξαν ότι η διαθέσιμη προς ρόφηση επιφάνεια των καταλυτών Pt/CNTs είναι ομοιόμορφη, αφού το ποσό υδρογόνου που ροφήθηκε σε αυτούς στους 298 K,

εκροφήθηκε στην ίδια θερμοκρασία. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης έδειξαν ότι τα φαινόμενα χημικής ρόφησης είναι εντονότερα στους καταλύτες Pt/CNTs, αφού απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες για την εκρόφηση του ατομικού υδρογόνου από αυτούς.

Αποθήκευση H₂ σε Ενισχυμένους με αλκάλια CNTs

- Οι εμπλουτισμένοι με αλκάλια νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου από τους μη εμπλουτισμένους. Η συμπεριφορά αυτή έχει αποδοθεί στη δημιουργία δίπολου πάνω στο μόριο του υδρογόνου, λόγω της ύπαρξης σημειακών φορτίων στα αλκάλια.
- Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων δείχνουν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν ενισχυθεί με Li παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό αποθήκευσης και ακολουθούν αυτοί που έχουν ενισχυθεί με K και μετά με Na. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην ενέργεια δέσμευσης των αλκαλίων με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου για τους ενισχυμένους με Li νανοσωλήνες άνθρακα είναι σχεδόν ίσο με αυτό για τους διεσπαρμένους με Pt νανοσωλήνες. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό, αφού το κόστος της Pt είναι πολύ μεγαλύτερο από το κόστος του Li.
- Από τα πειράματα ρόφησης υδρογόνου στους ενισχυμένους με αλκάλια CNTs, στους 298 και 77 K εξάγονται όμοια ποιοτικά συμπεράσματα, με εκείνα των CNTs (απουσία αλκαλίων), που προέκυψαν από πειράματα ρόφησης υδρογόνου στις ίδιες θερμοκρασίες. Ειδικότερα, οι SWCNTs παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποθηκευτική ικανότητα σε υδρογόνο συγκριτικά με τους MWCNTs και ότι το ποσοστό αποθήκευσης υδρογόνου αυξάνεται καθώς αυξάνεται η καθαρότητα των δειγμάτων, για τα ίδιο είδος νανοσωλήνων.
- Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου έδειξαν ότι η διαθέσιμη προς ρόφηση επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα ενισχυμένων με αλκάλια είναι ομοιόμορφη, αφού το ποσό υδρογόνου που ροφήθηκε σε αυτούς στους 298 K, εκροφήθηκε στην ίδια θερμοκρασία. . Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης εκρόφησης που προκύπτουν δηλώνουν ότι η αποθήκευση υδρογόνου είναι αποτέλεσμα φυσικής και χημικής ρόφησης.

Στα σχήματα 9.1, 9.2 και 9.3 που ακολουθούν, παρουσιάζεται μια συγκριτική μελέτη της μεταβολής του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου για MWCNTs-99%, thinMWCNTs-95% και SWCNTs-85% αντίστοιχα. Τα ποσοστά αποθήκευσης υδρογόνου προκύπτουν από πειράματα ροφήσεων στους 298 K, με τα δείγματα να έχουν υποστεί επεξεργασία σε HNO_3 , να έχουν ενισχυθεί με αλκάλια (Li, K, Na), να έχει εναποτεθεί Pt σε αυτά, με ανάμιξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και τέλος να έχει εναποτεθεί Pt με την προαναφερθείσα μέθοδο, όταν έχουν ενισχυθεί με Li.

Το μέγιστο ποσοστό αποθήκευσης που επιτεύχθηκε στην παρούσα εργασία είναι το 0.7 wt.%, στους 298 K, για το υλικό 0.5% Pt/ Li(5%)-SWCNTs-85%. Το αποτέλεσμα αυτό, απέχει από το στόχο που έχει θέσει το Τμήμα Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (Department of Energy, USA) - 6.5 wt.%. Όμως, μέσω της παρούσας διατριβής, έλαβε χώρα μια συστηματική μελέτη σχετικά με τους παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της αποθήκευσης υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα, και ως εκ τούτου μπορεί να αποτελέσει σημαντική βάση για περαιτέρω έρευνα, με σκοπό την επίτευξη του προαναφερθέντα στόχου.

Σχήμα 9.1: Συγκριτική μελέτη της μεταβολής του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου για MWCNTs-99%.

Σχήμα 9.2: Συγκριτική μελέτη της μεταβολής του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου για thinMWCNTs-95%.

Σχήμα 9.3: Συγκριτική μελέτη της μεταβολής του ποσοστού αποθήκευσης υδρογόνου για SWCNTs-85%.

9.2 Συμπεράσματα για τη Μελέτη Νανοσωλήνων Άνθρακα ως Καταλυτικά Υποστρώματα σε Ηλεκτρόδια Κελιού Καυσίμου PEM.

Μελετήθηκε η συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα ως καταλυτικά υποστρώματα Pt σε ηλεκτρόδια κελιών καυσίμου τύπου PEM. Οι CNTs, λόγω της δομής και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας τους, παρουσίασαν καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά από τον άνθρακα Vulcan-XC72. Ειδικότερα μέσα από τις πειραματικές διαδικασίες, τα ηλεκτρόδια των Pt/CNTs, έδωσαν μεγαλύτερα ποσά μέγιστης παραγόμενης ισχύς, μεγαλύτερη εκμεταλλευσιμότητα της ενεργής ηλεκτροχημικής επιφάνειας Pt, μικρότερες αντιστάσεις στη μεταφορά φορτίου και μεγαλύτερη δυνατότητα ηλεκτροχημικής οξειδωσης ιχνών CO.

Είναι φανερό, πως σημαντικό ρόλο σε αυτά τα ηλεκτροκαταλυτικά αποτελέσματα, παίζει η διασπορά της Pt στους CNTs. Για το λόγο αυτό, έγινε προσπάθεια μέσω των ηλεκτροχημικών πειραμάτων, να βρεθεί η μέθοδος που θα δώσει καλύτερες τιμές διασποράς του μετάλλου Pt στους CNTs. Η μέθοδος που έδωσε αυτό το αποτέλεσμα είναι η ανάμιξη στη συσκευή υπερήχων του αιωρήματος των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, που έρχεται σε συμφωνία με τη μελέτη των καταλυτών Pt/CNTs πάνω στην αποθήκευση υδρογόνου.

9.3 Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Η παρούσα εργασία ολοκληρώνεται με κάποιες προτάσεις, από μέρους του συγγραφέα για πιθανές εργασίες που μπορούν να λάβουν χώρα, προκειμένου να εμπλουτιστούν αλλά και να εξελιχθούν στα συμπεράσματα στα οποία καταλήξαμε μέσα από αυτά τα πειράματα.

Για την Αποθήκευση H_2 σε Νανοσωλήνες Άνθρακα:

- Επεξεργασία των νανοσωλήνων άνθρακα με άλλα οξέα όπως HCl ή γενικότερα με άλλες μεθόδους καθαρισμού/ενεργοποίησης για να εξετασθεί αν οι αλλαγές στη δομή των νανοσωλήνων που προκύπτουν με αυτές τις μεθόδους επιδρούν στην αποθήκευση υδρογόνου.
- Εξέταση αποθηκευτικής ικανότητας σε εύρος πίεσης άνω των 760 Torr.

- Εξέταση για αποθήκευση υδρογόνου άλλων μορφών/ ειδών νανοσωλήνων άνθρακα, όπως νανοπάπυρους άνθρακα, νανοσωλήνες πυριτίου/ κοβαλτίου/ νικελίου άνθρακα, με σκοπό να εξετασθεί αφενός πως επιδρά η γεωμετρική δομή του νανοσωλήνα στην αποθήκευση υδρογόνου, αφετέρου την επίδραση του φαινομένου “spillover”, παρουσία άλλων μετάλλων.

Για τη μελέτη των Νανοσωλήνων Άνθρακα ως Καταλυτικών Υποστρωμάτων

- Η επίδραση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς καταλύτη Pt/CNTs, όταν αυτός παρασκευασθεί με τη μέθοδο CVD κατευθείαν στο carbon cloth του ηλεκτροδίου.
- Η εναπόθεση Pt-Pd σε νανοσωλήνες άνθρακα και έλεγχος της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των παραγόμενων καταλυτών.
- Παρασκευή υδρόφοβου υποστρώματος με νανοσωλήνες άνθρακα, αντί σκόνης άνθρακα SAB.