

**ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ Pt, Pt-Ru, Pt-Sn ΓΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ PEM****Π. Βιτωράτου<sup>1</sup>, Ε. Μαρτίνο<sup>1</sup>, Μ. Χάσα<sup>1</sup>, Α. Κατσαούνης<sup>1,\*</sup>**<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504, Πάτρα, Ελλάδα(\*[alex.katsaounis@chemeng.upatras.gr](mailto:alex.katsaounis@chemeng.upatras.gr))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας αυξάνεται συνεχώς, δεδομένου ότι ο πληθυσμός του πλανήτη μας διαρκώς πολλαπλασιάζεται. Τα ορυκτά καύσιμα που καλούνται να καλύψουν τις ενεργειακές ανάγκες, αναμένεται να εξαντληθούν μέσα στα επόμενα 50 χρόνια<sup>[1]</sup>. Για τον λόγο αυτό, η επιστημονική κοινότητα στράφηκε στην τεχνολογία των κυψελών καυσίμου, οι οποίες αξιοποιούν τη χημική ενέργεια του υδρογόνου και τη μετατρέπουν σε ηλεκτρική ή θερμική.

Ένας σημαντικός περιορισμός στην αποδοτική λειτουργία των κυψελών καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών τύπου μεμβράνης πρωτονιακής αγωγιμότητας (proton exchange membrane-PEM) είναι η έντονη ευαισθησία που παρουσιάζουν τα ανοδικά ηλεκτρόδια στο μονοξείδιο του άνθρακα που συνήθως προέρχεται ως παραπροϊόν της αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων ή αλκοολών προς παραγωγή υδρογόνου<sup>[2]</sup>.

Στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη των κυψελών καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας τύπου PEM με χρήση υδρογόνου ως καύσιμο απουσία και παρουσία CO. Για τις ανόδους αυτών των κυψελών παρασκευάστηκαν καταλύτες Pt, Pt-Ru, Pt-Sn σε δύο ανθρακικούς φορείς, Vulcan και γραφένιο.

Το Vulcan αποτελεί έναν από τους πιο ευρέως διαδεδομένους φορείς μετάλλων για χρήση σε ανοδικά ή καθοδικά ηλεκτρόδια<sup>[3]</sup> και χρησιμοποιήθηκε στην προκειμένη περίπτωση ως μέτρο σύγκρισης για τη μελέτη του καινοτόμου φορέα, γραφενίου. Το γραφένιο από την άλλη αποτελεί ένα ενδιαφέρον υλικό ως φορέας καταλύτη για τη χρήση του σε κυψέλες καυσίμου, λόγω της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας ( $10^8 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ), της μεγάλης μηχανικής αντοχής του (αντοχή θραύσης  $42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  και συντελεστή Young  $1.0 \text{ TPa}$ ), της εγγενούς ευελιξίας, και της υψηλής ειδικής επιφάνειας (έως και  $2.6 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>.

Η χρήση του κασιτέρου ως δεύτερο μέταλλο στον καταλύτη πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη μείωση της ποσότητας του ευγενούς μετάλλου με ταυτόχρονη μελέτη της αντοχής του ηλεκτροδίου σε συνθήκες συνύπαρξης μονοξειδίου του άνθρακα στο ρεύμα του καυσίμου<sup>[5]</sup>.

Ο φυσικοχημικός έλεγχος των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM), της ρόφησης εκρόφησης αζώτου και τη χρήση της εξίσωσης Brunauer–Emmett–Teller (BET), την περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA). Για τον έλεγχο των ανοδικών ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκε κυψέλη καυσίμου τύπου PEM και ελήφθησαν καμπύλες τάσης-έντασης (IU polarization curves) καθώς επίσης πραγματοποιήθηκαν και πειράματα χρονοαμπερομετρίας.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Μια κυψέλη καυσίμου ορίζεται ως μία ηλεκτροχημική διάταξη η οποία μετατρέπει την χημική ενέργεια μιας αντίδρασης σε ηλεκτρική. Αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, ανάμεσα από τα οποία παρεμβάλλεται ένας ηλεκτρολύτης. Η άνοδος, στην οποία τροφοδοτείται το καύσιμο, το υδρογόνο (στην προκειμένη περίπτωση), αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο, ενώ η κάθοδος στην οποία τροφοδοτείται το οξειδωτικό μέσο (συνήθως οξυγόνο), το θετικό<sup>[6]</sup>.

Οι κυψελίδες καυσίμου κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη και του καυσίμου που χρησιμοποιούν. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane, PEM) ή αλλιώς κυψέλη

καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC).

Οι άνοδοι των κυψελών καυσίμου τύπου PEM είναι ευαίσθητες στην παρουσία CO, αέριο το οποίο ροφάται ανταγωνιστικά με το H<sub>2</sub> στην επιφάνεια του καταλύτη, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ισχύος του παραγόμενου ρεύματος<sup>[2]</sup>. Στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκε η απόδοση κυψέλης καυσίμου τόσο με τροφοδοσία καθαρού υδρογόνου όσο και με αέριο μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, προκειμένου να εξεταστεί η υποβάθμιση της αποτελεσματικότητας των δειγμάτων και να συγκριθούν τα αποτελέσματα μεταξύ τους.

Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά προκειμένου να επιβεβαιωθεί η φόρτιση σε μέταλλο (TGA) και να εκτιμηθούν το μέγεθος των σωματιδίων του μετάλλου πάνω στον φορέα (TEM), η ειδική επιφάνεια (BET) καθώς και η δομή, η σύσταση και οι φυσικές ιδιότητες του υλικού (XRD).

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αρχικά παρασκευάστηκαν όλοι οι προς μελέτη καταλύτες με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> και RuCl<sub>3</sub> (από την Alfa Aesar) και SnCl<sub>2</sub> (από την Sigma Aldrich). Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν καταλύτες Pt, Pt-Ru (50/50 mol/mol) και Pt-Sn (80/20 mol/mol) σε φορέα Vulcan XC-72 της εταιρίας Cabot και αντίστοιχα Pt, Pt-Ru (50/50 mol/mol) και Pt-Sn (80/20 mol/mol) σε φορέα Γραφένιο (xGnP<sup>®</sup> Graphene Nanoplatelets - Grade C). Τα έξι δείγματα τοποθετήθηκαν επάνω σε υδρόφοβο carbon cloth διαστάσεων 2.3cm × 2.3cm (δηλ., εμβαδού 5.29cm<sup>2</sup>) με φόρτιση 0.5mg μετάλλου/cm<sup>2</sup>, αποτελώντας την άνοδο της κυψέλης. Για την κάθοδο χρησιμοποιήθηκε εμπορικό (E-ETEK) ηλεκτρόδιο Pt σε carbon cloth διαστάσεων 2.3cm × 2.3cm, με την ίδια φόρτιση. Τα δύο ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν εκατέρωθεν της πολυμερικής μεμβράνης (Nafion 117 της εταιρίας Dupont), η οποία είχε διαστάσεις 4.5cm × 4.5cm. Η συγκόλληση των ηλεκτροδίων με την πολυμερική μεμβράνη για την παρασκευή της συστοιχίας ηλεκτροδίων ηλεκτρολύτη (MEA) έγινε μηχανικά μέσω πίεσης 1 μετρικού τόνου για 3 λεπτά στους 120°C.

Τα αέρια τροφοδοσίας της κυψέλης ήταν μίγματα υψηλής καθαρότητας και αυστηρά καθορισμένης σύστασης και τροφοδοτούνταν από φιάλες υψηλής πίεσης μέσω κατάλληλων βαλβίδων και ροομέτρων. Σε όλα τα πειράματα, η συνολική παροχή της ανόδου ήταν ίδια με αυτή της καθόδου (200 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>). Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τροφοδοσία καθαρού H<sub>2</sub> (από φιάλη της εταιρίας Linde) στην άνοδο, απουσία και παρουσία CO (20, 50, 120 ppm, Air Liquid), ενώ η κάθοδος τροφοδοτούνταν με συνθετικό αέρα (της εταιρίας Air Liquid). Το αέριο μίγμα εξόδου στην άνοδο της κυψέλης, προτού οδηγηθεί στην μονάδα ανάλυσης, διέρχονταν από μία παγίδα εφοδιασμένη με SiO<sub>2</sub> για την κατακράτηση του νερού και αποφυγή συμπίκνωσής του στα συστήματα ανάλυσης.

Η θερμοκρασία της κυψέλης, T<sub>cell</sub>, των κορεστών, T<sub>sat</sub>, και των γραμμών, T<sub>lines</sub>, καταγράφονταν μέσω θερμοστοιχείων τύπου K και ρυθμιζόνταν ηλεκτρονικά (Iae Electronic LTW15). Η ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης διασφαλιζόταν μέσω των κορεστών, οι οποίοι παρείχαν νερό στην τροφοδοσία της αέριας φάσης της ανόδου και της καθόδου.

Η συστοιχία ενεργοποιήθηκε για 4 ώρες σε σταθερό δυναμικό ίσο με 0.4 V και εν συνεχεία πραγματοποιήθηκε σάρωση του δυναμικού της κυψέλης από 0 V έως 1 V με βήμα σάρωσης 20 mVsec<sup>-1</sup> για περίπου 6h σε θερμοκρασία κυψέλης, T<sub>cell</sub>, ίση με 80°C και ίδια θερμοκρασία κορεστών.

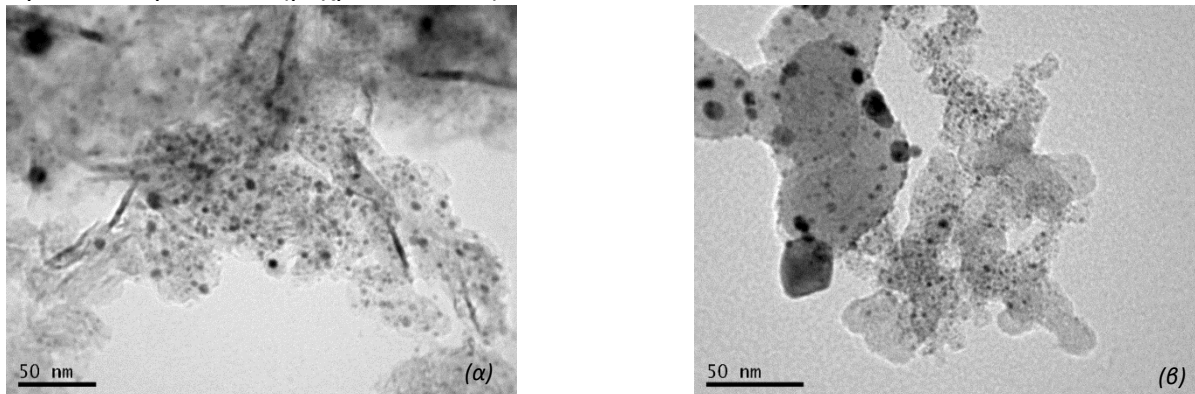
Οι θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψέλης κατά τη διάρκεια λήψης των καμπυλών IU, ήταν 25 °C. Η λήψη των καμπυλών τάσης-έντασης έγινε με χρήση γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη (AMEL 2053). Με τη βοήθεια ηλεκτρονικού προγράμματος ελήφθησαν καμπύλες τάσης-έντασης (IU) και πραγματοποιήθηκαν πειράματα χρονοαμπερομετρίας.

Για τη λήψη εικόνων TEM χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (τύπου JEM-2100 της εταιρίας JEOL). Η λήψη των φασμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση ενός

περιθλασίμετρου Philips P (PW 1830/40). Η περιοχή γωνιών σάρωσης ήταν  $2\theta (=20-80^\circ)$ , ενώ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ήταν  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154046 \text{ nm}$ .

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

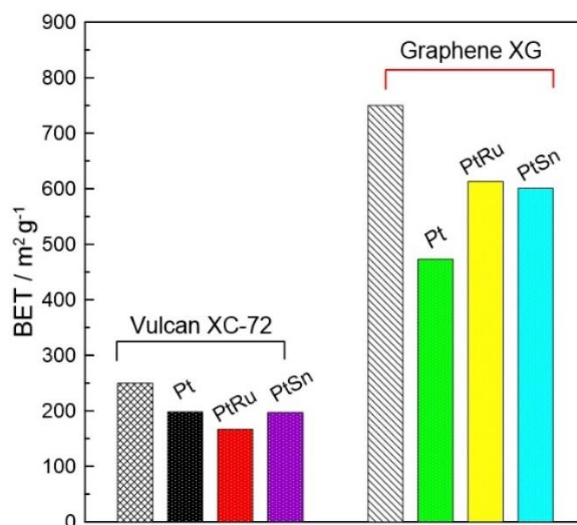
Το μέγεθος των σωματιδίων εκτιμήθηκε από τη μέθοδο TEM. Στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται ενδεικτικές φωτογραφίες TEM των δειγμάτων Pt-Ru/Vulcan και Pt-Ru/Graphene, όπου παρατηρείται και στις δύο περιπτώσεις, η συνύπαρξη πολύ μικρών ( $\sim 3 \text{ nm}$ ) καθώς και πιο μεγάλων σωματιδίων (μέχρι και  $30 \text{ nm}$ ).



**Σχήμα 1.** Εικόνες TEM για τα δείγματα (α) Pt-Ru/Vulcan και (β) Pt-Ru/Graphene.

Η παρουσία Pt, Ru και Sn στη μεταλλική τους φάση καθώς και η δημιουργία κράματος Pt-Sn παρατηρήθηκε στα φάσματα XRD. Επίσης, η θερμοβαρυμετρική ανάλυση έδειξε ότι η πραγματική φόρτιση σε μέταλλο ήταν αρκετά κοντά στην ονομαστική (20%).

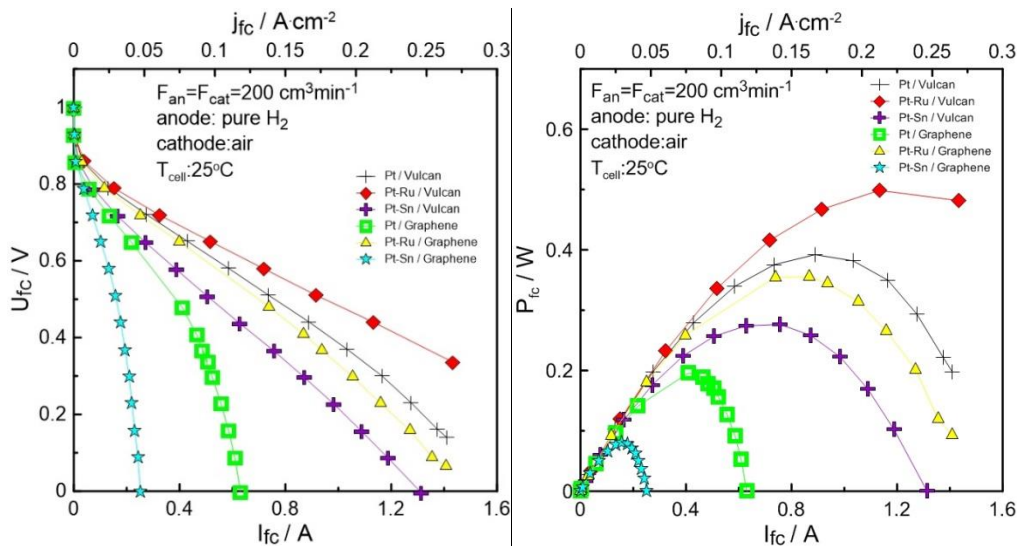
Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας των δειγμάτων όπως αυτή υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης BET. Οι τιμές αφορούν στο σκέτο υπόστρωμα Vulcan και γραφένιου, καθώς και στους καταλύτες που παρασκευάστηκαν με τους αντίστοιχους φορείς. Παρατηρείται πως το γραφένιο και οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με βάση αυτό εμφανίζουν τη τριπλάσια ειδική επιφάνεια ( $500-600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) σε σχέση με τους καταλύτες που έχουν ως φορέα το Vulcan ( $150-200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ).



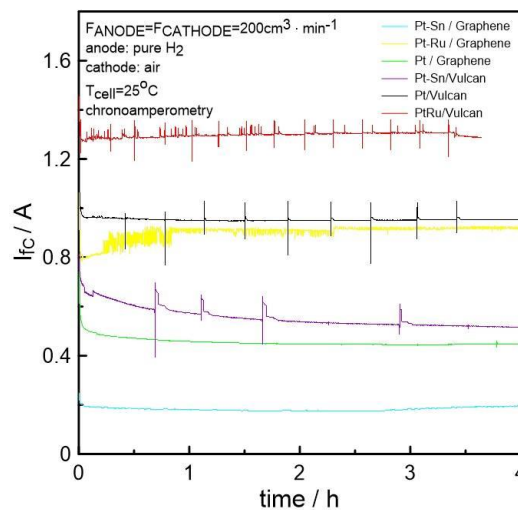
**Σχήμα 2.** Τιμές ειδικής επιφάνειας για τους δύο φορείς (Vulcan και Γραφένιο) και τα δείγματα Pt, Pt-Ru, Pt-Sn.

Η μικρή μείωση της ειδικής επιφάνειας μετά την εναπόθεση της μεταλλικής φάσης αποδόθηκε στην μερική κατάληψη των πόρων του φορέα από τα μεταλλικά σωματίδια.

Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται τα διαγράμματα τάσης-έντασης και ισχύος-έντασης, που προέκυψαν από τα έξι δείγματα με τροφοδοσία  $200 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  καθαρού  $\text{H}_2$  στην άνοδο και  $200 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  αέρα στην κάθοδο, σε θερμοκρασία δωματίου. Παρατηρείται πως τη μεγαλύτερη απόδοση σε συνθήκες τροφοδοσίας καθαρού υδρογόνου είχαν κατά σειρά τα Pt-Ru/Vulcan, Pt/Vulcan και Pt-Ru/Graphene φτάνοντας σε ένταση ρεύματος μέχρι και περίπου 1.4 A. Πολύ μικρότερη ένταση εμφανίζει η συστοιχία με άνοδο Pt-Sn/Graphene φτάνοντας λίγο παραπάνω από 0.2 A. Η ίδια σειρά απόδοσης εμφανίζεται και στα πειράματα χρονοαμπερομετρίας (Σχήμα 4).



**Σχήμα 3.** Διαγράμματα Τάσης-Έντασης (αριστερά) και Ισχύος-Έντασης (δεξιά) με  $200 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  καθαρού  $\text{H}_2$  στην άνοδο και  $200 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  αέρα στην κάθοδο, στους  $25^\circ\text{C}$  για τα έξι δείγματα που παρασκευάστηκαν.

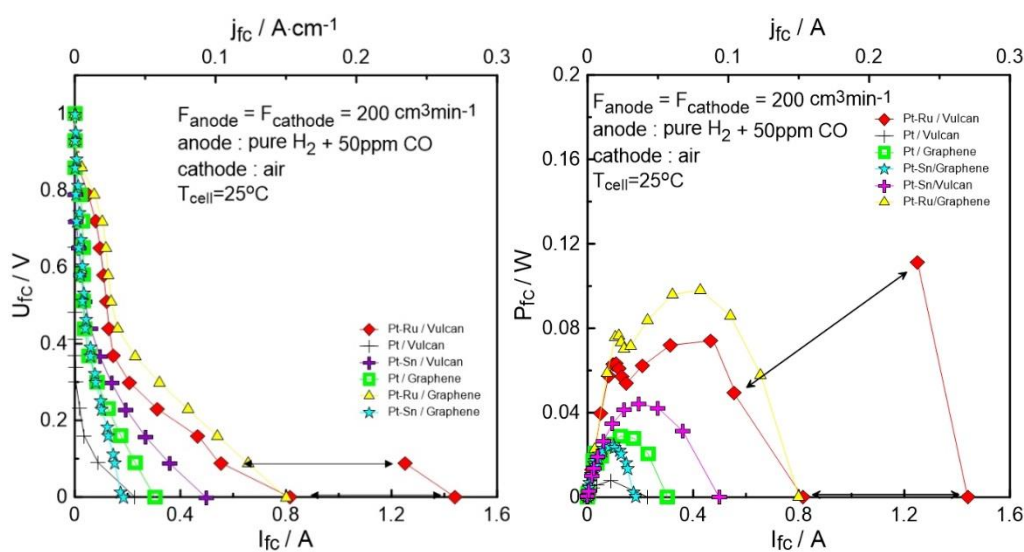


**Σχήμα 4.** Διάγραμμα έντασης-χρόνου (χρονοαμπερομετρία) με  $200 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  καθαρού  $\text{H}_2$  στην άνοδο και  $200 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$  αέρα στην κάθοδο, στους  $25^\circ\text{C}$ .

Στο σχήμα 5 φαίνεται το διάγραμμα τάσης-έντασης και το αντίστοιχο διάγραμμα ισχύος-έντασης που αφορά συνθήκες δηλητηρίασης του ανοδικού ρεύματος αερίου από 50 ppm  $\text{CO}$ . Η συστοιχία με ανοδικό ηλεκτρόδιο Pt-Ru/Vulcan παραμένει μία από τις πιο αποδοτικές παρόλο που το μονοξείδιο του άνθρακα έχει υποβαθμίσει σημαντικά τη λειτουργία της κυψέλης. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά σε υψηλότερα ρεύματα (0.6-1.2 A) όπου εμφανίζονται ταλαντώσεις, κάτι που οφείλεται στη ρόφηση και εκρόφηση του  $\text{CO}$  στην επιφάνεια του μετάλλου.

Χαρακτηριστική είναι επίσης και η αυξημένη απόδοση της συστοιχίας με ανοδικό ηλεκτρόδιο Pt-Sn/Graphene, η οποία φαίνεται να έχει μεγαλύτερη απόδοση σε υψηλότερα δυναμικά στο διάγραμμα IU ακόμη και από τη συστοιχία Pt-Ru/Vulcan. Λιγότερο ανθεκτικοί στην παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα φαίνεται να είναι όλοι οι υπόλοιποι καταλύτες.

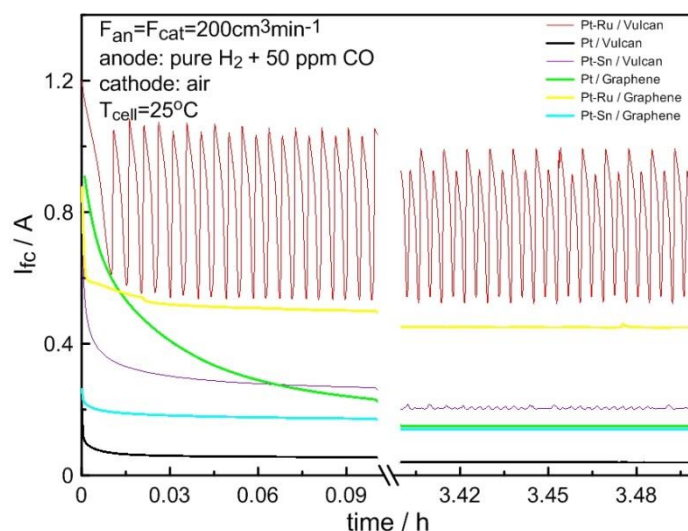
Για την μέτρηση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας των καταλυτών πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης-οξειδωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO stripping) σε όλους τους ανοδικούς καταλύτες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν πως η έναρξη οξειδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα στα δείγματα Pt-Ru/Vulcan, Pt-Ru/Graphene και Pt-Sn/Vulcan βρίσκεται σε μικρότερα δυναμικά (κοντά στα 0.2V vs. SCE) από τις περιπτώσεις των Pt/Vulcan Pt/Graphene και Pt-Sn/Graphene (κοντά στα 0.4V vs. SCE). Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγήσει τη συμπεριφορά που παρατηρήθηκε στις καμπύλες IU και στα πειράματα χρονοαμπερομετρίας (Σχήμα 6) όπου οι συστοιχίες με ανοδικά ηλεκτρόδια Pt-Ru/Vulcan και Pt-Ru/Graphene παρουσίασαν μεγαλύτερη απόδοση υπό συνθήκες δηλητηρίασης με CO.



**Σχήμα 5:** Διαγράμματα τάσης-έντασης (αριστερά) και ισχύος-έντασης (δεξιά) με δηλητηρίαση 50 ppm CO στην άνοδο και  $200 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  στην κάθοδο.

Στο σχήμα 6 παρουσιάζεται η δυναμική απόκριση του ρεύματος της κυψέλης όταν το δυναμικό λειτουργίας βρίσκεται στα 0.150 V για όλα τα δείγματα. Σε συμφωνία με το σχήμα 5 η χρήση Pt-Ru/Vulcan οδήγησε σε ταλαντωτική συμπεριφορά (0.6-1A). Παρατηρείται πως για αρκετές ώρες η συμπεριφορά είναι σταθερή και το φαινόμενο της ταλάντωσης λόγω της ρόφησης-εκρόφησης του CO επαναλαμβάνεται χωρίς σημαντικές διαφορές. Ενδιαφέρουσα επίσης είναι και η συμπεριφορά της συστοιχίας με Pt-Ru/Graphene η οποία παρουσιάζει επίσης σταθερή συμπεριφορά με την πάροδο του χρόνου.





**Σχήμα 6:** Διάγραμμα έντασης χρόνου (χρονοαμπερομετρία) με δηλητηρίαση 50 ppm CO στην άνοδο και  $200 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  στην κάθοδο.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρασκευάστηκαν ηλεκτροκαταλύτες Pt, Pt-Ru και Pt-Sn σε φορείς Vulcan XC-72 και Graphene XG (με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού) προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε κυψέλες καυσίμου τύπου PEM.

Οι καταλύτες σε φορέα Graphene XG είχαν διπλάσια ειδική επιφάνεια από τους καταλύτες σε φορέα Vulcan XC-72. Οι εικόνες TEM έδειξαν ομοιόμορφη διασπορά των μεταλλικών σωματιδίων και σχηματισμούς πολύ μικρών σωματιδίων (1-10 nm) αλλά και μεγαλύτερων κρυσταλλιτών (μέχρι και 30 nm).

Οι καμπύλες τάσεως-εντάσεως (IU) έδειξαν πως στην περίπτωση τροφοδοσίας καθαρού υδρογόνου, η συστοιχία με Pt-Ru/Vulcan είχε την υψηλότερη απόδοση. Στην περίπτωση όμως συντροφοδοσίας με CO, η συστοιχία με Pt-Ru/Graphene παρουσίασε εφάμιλλη απόδοση και μάλιστα σε συγκεκριμένη περιοχή δυναμικών η ισχύς υπερέβαινε αυτή της συστοιχίας με ανοδικό ηλεκτρόδιο Pt-Ru/Vulcan. Η απόδοση των λοιπών ηλεκτροδίων ήταν αρκετά πιο χαμηλή, γεγονός που συνδέθηκε με τις υψηλότερες τιμές δυναμικού έναρξης οξειδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα στα πειράματα ρόφησης-εκρόφησης CO.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J.J. Siirola, Curr. Opin. Chem. Eng. 5 (2014) 96–100. doi:10.1016/j.coche.2014.07.002.
- [2] A. Moradi Bilondi, M. Abdollahzadeh, M.J. Kermani, H. Heidary, P. Havaej, Energy Convers. Manag. 177 (2018) 519–534. doi:10.1016/j.enconman.2018.09.076.
- [3] Y. Xia, C. Bonnet, S. Fontana, A. Desforges, G. Maranzana, F. Lopicque, J. Electroanal. Chem. 767 (2016) 1–6. doi:10.1016/j.jelechem.2016.01.024.
- [4] L. Dong, R.R.S. Gari, Z. Li, M.M. Craig, S. Hou, Carbon N. Y. 48 (2010) 781–787. doi:10.1016/j.carbon.2009.10.027.
- [5] F. Maillard, N. Job, M. Chatenet, in: New Futur. Dev. Catal. Batter. Hydrog. Storage Fuel Cells, 2013: pp. 407–428. doi:10.1016/B978-0-444-53880-2.00019-3.
- [6] S. Litster, G. McLean, J. Power Sources. 130 (2004) 61–76. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.12.055.