

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΦΟΡΕΑ ΣΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ Μ/С (M: Pt, Ru, Sn, PtRu, PtSn) ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ

Αικ. Παπαμάρκου¹, Μ. Χάσα¹, Αλ. Κατσαούνης^{1,*}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα

(*alex.katsaounis@chemeng.upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη παρασκευάστηκαν μονομεταλλικοί και διμεταλλικοί καταλύτες Pt, Ru, Sn, PtRu και PtSn χρησιμοποιώντας ως φορείς Vulcan XC-72 και Graphene XG, με στόχο να μελετηθεί η επίδραση του φορέα στη συμπεριφορά ανοδικών ηλεκτροδίων κατά την αντίδραση οξείδωσης της μεθανόλης. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά με τις μεθόδους ρόφησης - εκρόφησης N₂ (ανάλυση με την εξίσωση BET - Brunauer, Emmett και Teller), Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM), Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) και Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA). Για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυκλικής βολταμετρίας σε όξινο περιβάλλον και ρόφηση - οξείδωση CO (CO stripping), από τα οποία υπολογίστηκε η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια του καταλύτη και η ενεργότητά του στην αντίδραση οξείδωσης της μεθανόλης. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε μελέτη της υποβάθμισης του καταλύτη στη διάρκεια 2500 συνεχόμενων κύκλων κυκλικής βολταμετρίας (CV).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας η χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας κρίνεται αναγκαία εξαιτίας της εξάντλησης των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων, αλλά και των επιπτώσεων που επιφέρει η καύση τους στο περιβάλλον. Μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία με ελάχιστες έως μηδενικές εκπομπές είναι οι κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών^[1]. Σε αυτές εντάσσονται και οι κυψελίδες καυσίμου αλκοολών (DAFCs), η άνοδος των οποίων αποτελείται κυρίως από ηλεκτρόδια βασισμένα στον λευκόχρυσο (Pt). Το μέταλλο αυτό εμφανίζει υψηλή ενεργότητα αλλά παρουσιάζει και μειονεκτήματα που αποτελούν τροχοπέδη για την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων αυτού του τύπου^[2]. Συγκεκριμένα τα μειονεκτήματα αυτά είναι το υψηλό κόστος του Pt, η ανεπιθύμητη απενεργοποίησή του εξαιτίας της ρόφησης μονοξειδίου του άνθρακα (CO) που παράγεται κατά την οξείδωση της μεθανόλης καθώς και η αργή κινητική της αντίδρασης αυτής^[3,4]. Ένας από τους στόχους πολλών εργασιών είναι η τροποποίηση του Pt με άλλα μέταλλα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται διατήρηση ή/και βελτίωση της ενεργότητας αλλά και της σταθερότητας με ταυτόχρονη μείωση του κόστους του καταλύτη^[5-7]. Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη σταθερότητα των καταλυτών είναι και ο χρησιμοποιούμενος φορέας, ο οποίος μπορεί να επηρεάσει την ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων του καταλύτη, αντιστέκεται στην τάση που έχουν τα νανοσωματίδια για συσσώρευση και δημιουργεί μία ηλεκτρική συνέχεια^[8,9].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

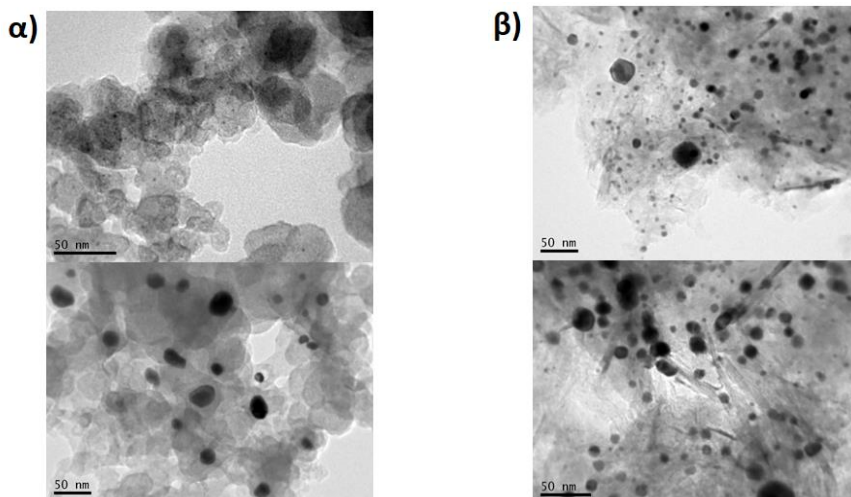
Αρχικά παρασκευάστηκαν τρία πρόδρομα διαλύματα συγκέντρωσης 100 mM το καθένα, από τις πρόδρομες ενώσεις H₂PtCl₆, RuCl₃ και SnCl₂, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των καταλυτών με τη μέθοδο του διαδοχικού υγρού εμποτισμού. Η ονομαστική φόρτιση του μετάλλου στον φορέα ήταν 20% κατά βάρος και η γραμμομοριακή αναλογία στους διμεταλλικούς καταλύτες PtRu και PtSn ήταν 1:1 και 4:1, αντίστοιχα. Η διαδικασία περιελάμβανε ξήρανση στους 110°C για δώδεκα ώρες και αναγωγή υπό ροή υδρογόνου στους 400°C για δύο ώρες. Στο τελικό στάδιο γινόταν διήθηση και έκπλυση των καταλυτών για την απομάκρυνση τυχόν εναπομείναντος χλωρίου.

Τα ηλεκτροχημικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε κλειστό γυάλινο δοχείο με υποδοχή τριών ηλεκτροδίων, τα οποία συνδέονταν με έναν ποτενσιοστάτη-γαλβανοστάτη (OrigaStat OGS200). Το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελούνταν από τον εκάστοτε καταλύτη, διαλυμένο σε 3-D νερό και ισοπροπανόλη, εναποθετημένο σε επιφάνεια υαλώδους άνθρακα (glassy carbon) γεωμετρικής επιφάνειας 0.196 cm^2 . Ένα ηλεκτρόδιο καλομέλανος (SCE, με δυναμικό $+0.241 \text{ V}$ ως προς το SHE) χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και σύρμα λευκόχρυσου ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Οι καταλύτες υποβλήθηκαν σε 2500 κύκλους κυκλικής βολταμετρίας (CV) προκειμένου να ερευνηθεί η υποβάθμισή τους. Κάθε 500 κύκλους πραγματοποιούνταν πειράματα ρόφησης – οξείδωσης CO (CO stripping), υπό σταθερό δυναμικό $E = -0.1 \text{ V vs SCE}$, προκειμένου να υπολογιστεί η ενεργή επιφάνεια του καταλύτη. Μετά το πέρας των 2000 κύκλων παρατηρήθηκε σταθερή ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια για τους εναπομείναντες 500 κύκλους. Μετά τους 2500 κύκλους κυκλικής βολταμετρίας (CV) διεξήχθησαν τα πειράματα ηλεκτροχημικής οξείδωσης της μεθανόλης.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός

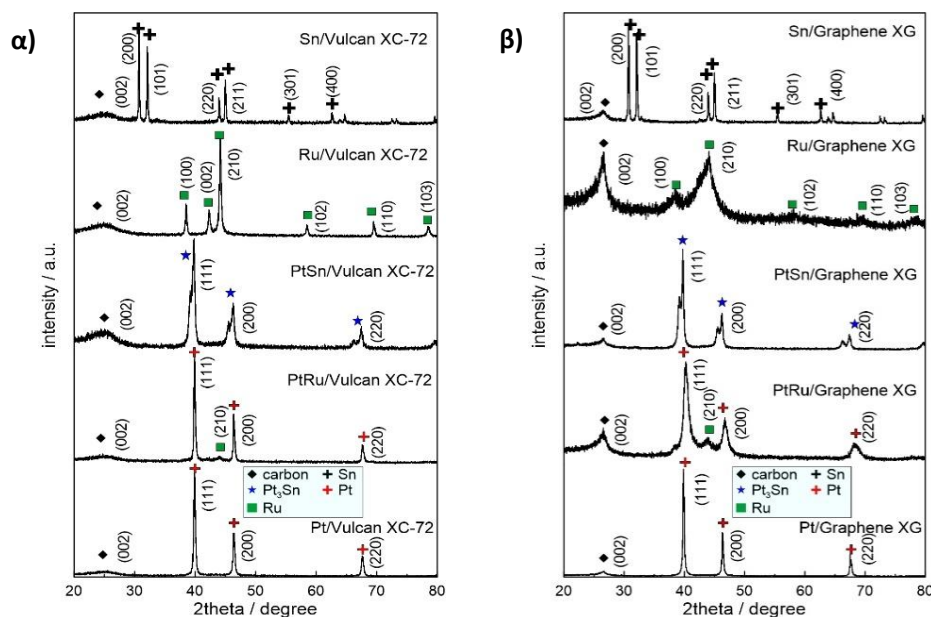
Πολλές φορές η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα συνδέεται με το μέγεθος σωματιδίων και τη διασπορά. Μέσω της ανάλυσης των πειραμάτων ρόφησης – εκρόφησης N_2 είναι δυνατόν να ληφθεί μία εκτίμηση για το μέσο μέγεθος των σωματιδίων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1 οι καταλύτες Pt/Vulcan XC-72 και Pt/Graphene XG εμφάνισαν περιοχές με μικρά και με μεγάλα σωματίδια. Παρόμοια συμπεριφορά επέδειξαν και οι υπόλοιποι καταλύτες των δύο φορέων. Το εύρος του μεγέθους των σωματιδίων για όλους τους καταλύτες κυμάνθηκε μεταξύ 2 και 20 nm.



Σχήμα 1. Εικόνες TEM για τον καταλύτη Pt με φορέα α) Vulcan XC-72 και β) Graphene XG.

Στο Σχήμα 2 φαίνονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X για όλους τους καταλύτες που παρασκευάστηκαν. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, ανεξαρτήτως τους φορέα που χρησιμοποιήθηκε, στον διμεταλλικό καταλύτη PtSn παρατηρήθηκε διπλή κορυφή για $2\theta=40^\circ$, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη κράματος. Αντίθετα, στην περίπτωση του διμεταλλικού καταλύτη PtRu οι κορυφές που εμφανίζονται είναι όμοιες με εκείνες των μονομεταλλικών καταλυτών Pt και Ru, κάτι που αποκλείει τον σχηματισμό κράματος μεταξύ των δύο μετάλλων. Από τις κορυφές που φαίνονται στα φάσματα (για παράδειγμα Pt (111) για $2\theta=40^\circ$) και την εξίσωση

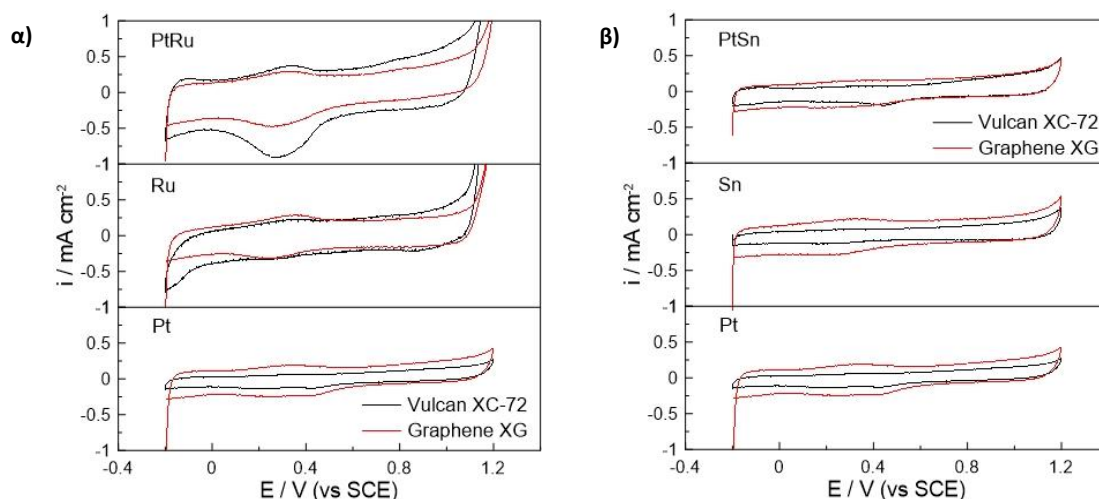
Scherrer υπολογίστηκαν οι τιμές του μέσου μεγέθους των σωματιδίων, οι οποίες ήταν ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνες που βρέθηκαν από την ανάλυση των εικόνων TEM.



Σχήμα 2. Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για τους παρασκευασμένους καταλύτες με φορέα α) Vulcan XC-72 και β) Graphene XG.

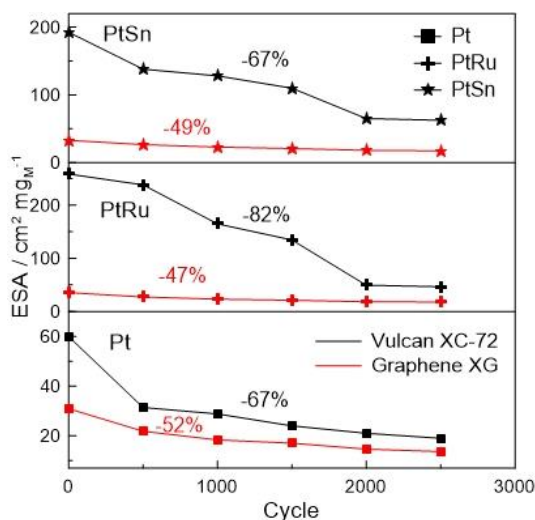
Ηλεκτροχημικός Χαρακτηρισμός

Από τα διαγράμματα κυκλικής βολταμετρίας (CV) υπό σταθερό ρυθμό σάρωσης (20 mV s^{-1}) σε όξινο περιβάλλον (0.1 M HClO_4) παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση των καταλυτών με φορέα Graphene XG οι οξειδοαναγωγικές κορυφές είναι λίγο μεγαλύτερες συγκριτικά με αυτές των καταλυτών με φορέα Vulcan XC-72 (Σχήμα 3). Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση του καταλύτη PtRu.



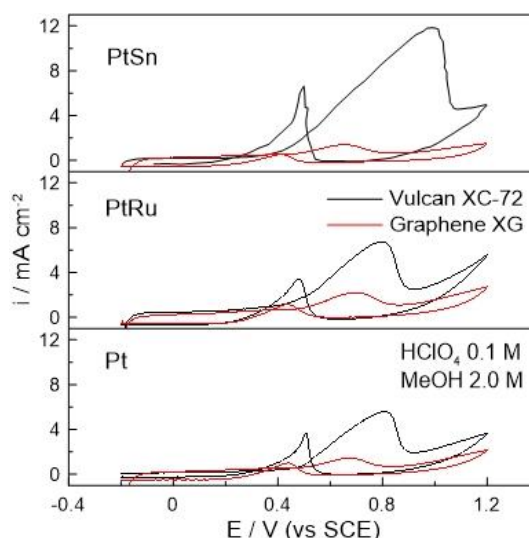
Σχήμα 3. α) Σύγκριση καταλυτών Pt, Ru και PtRu σε φορέα Vulcan XC-72 και Graphene XG. β) Σύγκριση καταλυτών Pt, Sn και PtSn σε φορέα Vulcan XC-72 και Graphene XG. Συνθήκες: scan rate = 20 mV s^{-1} , 0.1 M HClO_4 , $T = 25^\circ \text{C}$.

Σημαντικές παράμετροι για έναν καταλύτη είναι η σταθερότητά του και η ηλεκτροχημικά ενεργή του επιφάνεια. Για τον λόγο αυτό διεξήχθησαν πειράματα υποβάθμισης των καταλυτών μέχρι τους 2500 κύκλους κυκλικής βολταμετρίας (CV) όπου και σταθεροποιήθηκαν. Στο Σχήμα 4 φαίνεται η μείωση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας για τους καταλύτες Pt, PtRu και PtSn με φορέα Vulcan XC-72 και φορέα Graphene XG κατά τη διάρκεια των κύκλων αυτών. Παρόλο που οι καταλύτες με φορέα Vulcan XC-72 εμφάνισαν μεγαλύτερη τιμή ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας παρατηρήθηκε μεγαλύτερη υποβάθμιση κατά τη διάρκεια των 2500 κύκλων βολταμετρίας σε σχέση με τους καταλύτες σε φορέα Graphene XG. Η υποβάθμιση των καταλυτών με φορέα Graphene XG ήταν περίπου στο 50% και για τα τρία δείγματα, ενώ στην περίπτωση των καταλυτών με φορέα Vulcan XC-72 η υποβάθμιση έφτασε έως και 82% (περίπτωση PtRu). Η παρατήρηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην κρυσταλλική δομή του γραφενίου που είναι αδιαμφισβήτητα σταθερότερη από την άμορφη δομή του Vulcan XC-72.



Σχήμα 4. Μείωση ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας για τους καταλύτες Pt, PtRu και PtSn σε φορέα Vulcan XC-72 και φορέα Graphene XG κατά τη διάρκεια 2500 κύκλων βολταμετρίας (CV).

Πειράματα οξειδωσης της μεθανόλης διεξήχθησαν μετά τους 2500 κύκλους σάρωσης του δυναμικού (CV) και παρουσιάζονται για την περίπτωση των καταλυτών Pt, PtRu και PtSn σε φορέα Vulcan XC-72 και φορέα Graphene XG. Η ενεργότητα των μονομεταλλικών καταλυτών Ru και Sn ήταν μικρή έως μηδενική, ανεξάρτητα από τον χρησιμοποιούμενο φορέα ενώ ο διμεταλλικός καταλύτης PtSn/Vulcan XC-72 φαίνεται να είναι ο πιο ενεργός (Σχήμα 5). Ακόμα παρατηρήθηκε ότι για μεγάλες ενεργότητες η οξείδωση της μεθανόλης μετατοπίστηκε προς υψηλότερα δυναμικά στους διμεταλλικούς καταλύτες. Ο συντελεστής διάχυσης της μεθανόλης βρέθηκε να είναι μία τάξη μικρότερος στους καταλύτες με φορέα Graphene XG συγκριτικά με εκείνους με φορέα Vulcan XC-72. Η μικρή ενεργότητα των καταλυτών με φορέα Graphene XG αποδόθηκε τόσο στην ενεργή επιφάνεια όσο και στον συντελεστή διάχυσης της μεθανόλης, οι τιμές των οποίων ήταν αρκετά μικρότερες για τον φορέα Graphene XG συγκριτικά με τον φορέα Vulcan XC-72.



Σχήμα 5. Σύγκριση καταλυτών Pt, PtRu και PtSn σε φορέα Vulcan XC-72 και φορέα Graphene XG κατά την οξείδωση της μεθανόλης. Συνθήκες: scan rate = 50 mV s^{-1} , 0.5 M MeOH , 0.1 M HClO_4 , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη μελέτη αυτή παρασκευάστηκαν μονομεταλλικοί και διμεταλλικοί καταλύτες με χρήση δύο φορέων, Vulcan XC-72 και Graphene XG, με στόχο να μελετηθεί η επίδραση του φορέα στη σταθερότητα του καταλύτη. Η συνεχόμενη σάρωση δυναμικών (CV) είχε ως συνέπεια την υποβάθμιση των καταλυτών, όχι όμως στον ίδιο βαθμό, και την τελική τους σταθεροποίηση. Η υποβάθμιση των καταλυτών συγκριτικά με τους φορείς στους οποίους ήταν υποστηριγμένοι φαίνεται να κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για τον φορέα Graphene XG, ενώ δεν παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά για τον φορέα Vulcan XC-72. Επιπλέον, όσον αφορά την τροποποίηση της μεταλλικής φάσης παρατηρήθηκε ότι ο καταλύτης PtSn είναι αρκετά πιο σταθερός από τον καταλύτη PtRu, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη κράματος Pt-Sn. Κατά την οξείδωση της μεθανόλης, οι καταλύτες με φορέα Vulcan XC-72 εμφάνισαν μεγαλύτερη ενεργότητα, γεγονός που οφείλεται στην μεγαλύτερη ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια αλλά και στον μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης της μεθανόλης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

“Η παρούσα μελέτη υλοποιήθηκε στα πλαίσια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής του Μ. Χάσα, που χρηματοδοτείται από την Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ) και το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛΙΔΕΚ)”.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Edition S, Virginia W. Fuel cell handbook. Choice Rev Online 2013;26:26-6292-26-6292. doi:10.5860/choice.26-6292.
- [2] Lamy C, Lima A, LeRhun V, Delime F, Coutanceau C, Léger JM. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). J. Power Sources, vol. 105, 2002, p. 283–96. doi:10.1016/S0378-7753(01)00954-5.
- [3] Shrivastava NK, Harris TAL. Direct Methanol Fuel Cells. Encycl. Sustain. Technol., 2017. doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.10121-6.
- [4] Aricò AS, Baglio V, Antonucci V. Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives. Electrocatal. Direct Methanol Fuel Cells From Fundam. to Appl., 2009, p. 1–78. doi:10.1002/9783527627707.ch1.
- [5] McGovern MS, Waszczuk P, Wieckowski A. Stability of carbon monoxide adsorbed on nanoparticle Pt and Pt/Ru electrodes in sulfuric acid media. Electrochim Acta 2006;51:1194–8. doi:10.1016/j.electacta.2005.06.010.
- [6] Leger J-M, Lamy C, Rousseau S, Coutanceau C, Vigier F. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. Top. Catal., vol. 40, 2006, p. 111–21. doi:10.1007/s11244-006-0113-7.
- [7] Calcerrada AB, de la Osa AR, Dole HAE, Dorado F, Baranova EA, de Lucas-Consuegra A. Stability Testing of PtxSn1 – x/C Anodic Catalyst for Renewable Hydrogen Production Via Electrochemical Reforming of Ethanol. Electrocatalysis 2018;9:293–301. doi:10.1007/s12678-017-0428-0.
- [8] Seselj N, Engelbrekt C, Zhang J. Graphene-supported platinum catalysts for fuel cells. Sci Bull 2015;60:864–76. doi:10.1007/s11434-015-0745-8.
- [9] Antolini E. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. Appl Catal B Environ 2012;123–124:52–68. doi:10.1016/j.apcatb.2012.04.022.