

ΒΑΣΙΣΜΕΝΟΙ ΣΕ Pd ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ O₂ ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Γ. Μπάμπος^{1*}, Φ. Ζερβός¹, Λ. Συγκέλλου², Σ. Μπεμπέλης¹

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

²Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Πάτρα, Ελλάδα

(*geoba@chemeng.upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού μία σειρά διμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών 10 wt.% Pd-M (M: Ag, Ca, Co, Cu, Fe, Ni, Sn, Zn)/C με αναλογία μάζας Pd:M ίση με 3:1, καθώς και δύο ηλεκτροκαταλύτες αναφοράς 10 wt.% Pd/C και 10 wt.% Pt/C^[4]. Οι ηλεκτροκαταλύτες αυτοί χαρακτηρίστηκαν ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες (BET, XRD, TEM/SAED, XPS) και ως προς την ηλεκτροκαταλυτική τους δραστηριότητα για αναγωγή οξυγόνου (Oxygen Reduction Reaction, ORR) σε υδατικό διάλυμα 0.1 M KOH, με τη μορφή εναποθεμάτων μικρού πάχους σε ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου από υαλώδη άνθρακα ($15\mu\text{g}_{\text{met}}\text{ cm}^{-2}_{\text{disk}}$). Για κάθε ηλεκτροκαταλύτη, προσδιορίστηκε το κινητικό ρεύμα I_k ως συνάρτηση του δυναμικού, η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (ECSA) και, στη συνέχεια, η ειδική δραστηριότητα (I_k/ECSA) και η δραστηριότητα μάζας (I_k/m_{met} , όπου m_{met} η μάζα του Pd ή του Pt). Τη μεγαλύτερη ειδική δραστηριότητα και δραστηριότητα μάζας ως προς ORR επέδειξε ο ηλεκτροκαταλύτης 7.5Pd – 2.5Cu. Η μεγάλη αυτή δραστηριότητα συσχετίστηκε κυρίως με μια βέλτιστη τιμή της τάσης στο πλέγμα του Pd. Υψηλή ειδική δραστηριότητα εμφάνισαν και οι ηλεκτροκαταλύτες 7.5Pd – 2.5Zn, 7.5Pd – 2.5Sn και 7.5Pd – 2.5Ni, ενώ την μικρότερη δραστηριότητα επέδειξε ο ηλεκτροκαταλύτης 10Pd.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πραγματοποίηση της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου (ORR) σε αλκαλικό αντί σε όξινο μέσο προσφέρει πλεονεκτήματα μεταξύ των οποίων τα σημαντικότερα είναι το λιγότερο διαβρωτικό περιβάλλον και η ταχύτερη εγγενής κινητική, που επιτρέπουν τη χρήση ενός μεγαλύτερου αριθμού ηλεκτροκαταλυτών συμπεριλαμβανομένων και μη ευγενών μετάλλων^[1]. Ηλεκτροκαταλύτες βασισμένοι σε Pd χαρακτηρίζονται από υψηλή δραστηριότητα ως προς ORR σε αλκαλικό περιβάλλον, σχετιζόμενη κυρίως με τη θέση του κέντρου της d-στοιβάδας δεδομένου ότι αυτή έχει επίδραση στην ενέργεια σύνδεσης των προσροφημένων ειδών που συμμετέχουν στην ORR^[2].

Σημειώνεται ότι τα τελευταία 10 χρόνια το μέσο κόστος του Pd ήταν σημαντικά χαμηλότερο από αυτό του λευκόχρυσου. Ωστόσο, αυτό έχει αλλάξει από το 2018, με την τρέχουσα τιμή του Pd να υπερβαίνει την τιμή του Pt. Με στόχο τη μείωση του κόστους των ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Pd και ταυτόχρονα την αύξηση της δραστηριότητας ως προς ORR, οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στο συνδυασμό του Pd με ένα δεύτερο μέταλλο μετάπτωσης^[1,3]. Με τον τρόπο αυτό, παράλληλα με τη μείωση του κόστους, είναι δυνατό να ενισχυθεί η δραστηριότητα των ηλεκτροκαταλυτών ως προς την ORR λόγω της μεταβολής των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων της μεταλλικής φάσης^[1,3].

Προς αυτή την κατεύθυνση, στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκε μία σειρά βασισμένων σε Pd διμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών 10 wt.% Pd:M (M= Ag, Ca, Co, Cu, Fe, Ni, Sn, Zn)/C. Οι ηλεκτροκαταλύτες χαρακτηρίστηκαν φυσικοχημικά με τις μεθόδους BET, TEM, XRD και XPS, καθώς και ηλεκτροχημικά, ως προς τη δραστηριότητά τους για αναγωγή οξυγόνου σε αλκαλικό περιβάλλον (0.1 M KOH), με την τεχνική του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE). Μονομεταλλικοί ηλεκτροκαταλύτες 10 wt.% Pt/C και 10 wt.% Pd/C χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά αναφοράς.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η παρασκευή των καταλυτικών κόνεων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού με χρήση κατάλληλων πρόδρομων μεταλλικών ενώσεων^[4]. Η ειδική τους επιφάνεια προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET σε συσκευή τύπου Micromeritics (Gemini III 2375), με φυσική ρόφηση N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Η μελέτη του μεγέθους, της μορφολογίας αλλά και της κατανομής των καταλυτικών σωματιδίων έγινε με ανάλυση εικόνων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπέρασης (Transmission Electron Microscopy, TEM), που ελήφθησαν σε συσκευή JEOL JEM-2100 με τάση επιτάχυνσης 200 kV. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν ως προς τη δομή τους με χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD), σε περιθλασίμετρο τύπου Brucker D8 Advance εξοπλισμένο με λυχνία Cu και φίλτρο Ni ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54046 \text{ \AA}$). Η λυχνία λειτουργούσε στα 40 kV και 30 mA, η περιοχή γωνιών σάρωσης 2θ ήταν 10 - 80° και η ταχύτητα σάρωσης 0.01° s⁻¹. Η δομή των κρυσταλλικών ενώσεων προσδιορίστηκε μετά από σύγκριση με δεδομένα της βιβλιογραφίας (JCPDS cards). Τα χαρακτηριστικά των ηλεκτροκαταλυτών παρατίθενται στον Πίνακα 1. Ο επιφανειακός χαρακτηρισμός των ηλεκτροκαταλυτών έγινε με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες Χ (XPS), σε θάλαμο υπερυψηλού κενού ($P \approx 5 \times 10^{-10} \text{ mbar}$) και σε θερμοκρασία δωματίου. Στις μετρήσεις XPS χρησιμοποιήθηκε μη-μονοχρωματική ακτινοβολία MgKα και ένας ημισφαιρικός αναλυτής ηλεκτρονίων SPECS LHS-10 υπό βελτιστοποιημένες συνθήκες για μέγιστο σήμα, δηλαδή σταθερή λειτουργία ΔΕ με ενέργεια διέλευσης ίση με 97 eV, δίνοντας πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) ίσο με 1.7 eV για την κορυφή Ag3d_{5/2}. Τα δείγματα είχαν τη μορφή δισκίων που παρασκευάστηκαν με συμπίεση των αντίστοιχων ηλεκτροκαταλυτικών κόνεων.

Η μελέτη της δραστηρότητας των καταλυτών για την ηλεκτροχημική οξείδωση O₂ έγινε με χρήση της τεχνικής του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE)^[4,5], το οποίο ήταν ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (glassy carbon, GC) επιφάνειας 0.19 cm². Πάνω στο ηλεκτρόδιο αυτό γινόταν εναπόθεση του καταλύτη με τη μορφή λεπτού στρώματος, με προσθήκη αιωρήματός του σε μίγμα προπανόλης - H₂O και ακόλουθη ξήρανση^[4]. Τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων, με βοηθητικό ηλεκτρόδιο φύλλο Pt (0.5 x 0.8 cm) και ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl (KCl 3M). Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα 0.1 M KOH. Η πειραματική διαδικασία περιλάμβανε αρχικά ενεργοποίηση του ηλεκτροκαταλυτικού εναποθέματος (ηλεκτροδίου εργασίας) με κυκλική μεταβολή του δυναμικού του στην περιοχή -1 έως 0.8 V vs. Ag/AgCl σε απαερωμένο (με διοχέτευση He) διάλυμα ηλεκτρολύτη. Η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (ECSA) υπολογίστηκε και με τη μέθοδο ηλεκτροχημικής οξείδωσης προ-ροφημένου CO (CO stripping)^[4], με βάση το φορτίο που αντιστοιχεί σε ηλεκτροχημική οξείδωση ενός στρώματος προ-ροφημένου CO (0.420 mC cm⁻²) κατά τη γραμμική σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροκαταλύτη σε απαλλαγμένο από CO διάλυμα KOH, κατόπιν προηγούμενου κορεσμού του διαλύματος με CO. Στη συνέχεια, σε κορεσμένο με O₂ ηλεκτρολυτικό διάλυμα (συνθήκες ORR), γινόταν μέτρηση του ρεύματος συναρτήσεως του δυναμικού του ηλεκτροκαταλύτη στην περιοχή -1 έως 0.4 V vs. Ag/AgCl, για διάφορες ταχύτητες περιστροφής του ηλεκτροδίου (830 - 3000 rpm), και, με ακόλουθη επεξεργασία των αποτελεσμάτων, προσδιορισμός του κινητικού ρεύματος I_k για διάφορα δυναμικά. Το κινητικό ρεύμα I_k, δηλαδή το ρεύμα απουσία περιορισμών μεταφοράς μάζας, αντιστοιχεί στον εγγενή ρυθμό της αντίδρασης ORR και, για σύγκριση μεταξύ των διαφόρων ηλεκτροκαταλυτών, κανονικοποιήθηκε τόσο ως προς την ECSA (ειδική ενεργότητα, specific activity), όσο και ως προς τη μάζα του Pd ή του Pt (δραστηρότητα μάζας, mass activity).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών (Πίνακας 1) υπολογίστηκαν μεταξύ 62 m² g⁻¹_{cat} (7.5Pd-2.5Ca) και 171 m² g⁻¹_{cat} (7.5Pd-2.5Ag). Η εναπόθεση της μεταλλικής φάσης στο φορέα (Vulcan XC72R) οδήγησε σε σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας, η οποία μπορεί να

αποδοθεί σε φράξιμο πόρων του από τα σωματίδια του μετάλλου^[4]. Το μέσο μέγεθος σωματιδίων, όπως υπολογίστηκε από την ανάλυση φωτογραφιών TEM (Πίνακας 1), ήταν μεταξύ 2.1 nm (10Pt) και 8.5 nm (7.5Pd-2.5Sn). Οι ηλεκτροκαταλύτες 7.5Pd-2.5Ca, 7.5Pd-2.5Cu και 7.5Pd-2.5Zn είχαν παρόμοιο μέγεθος κρυσταλλιτών (περίπου 5 nm).

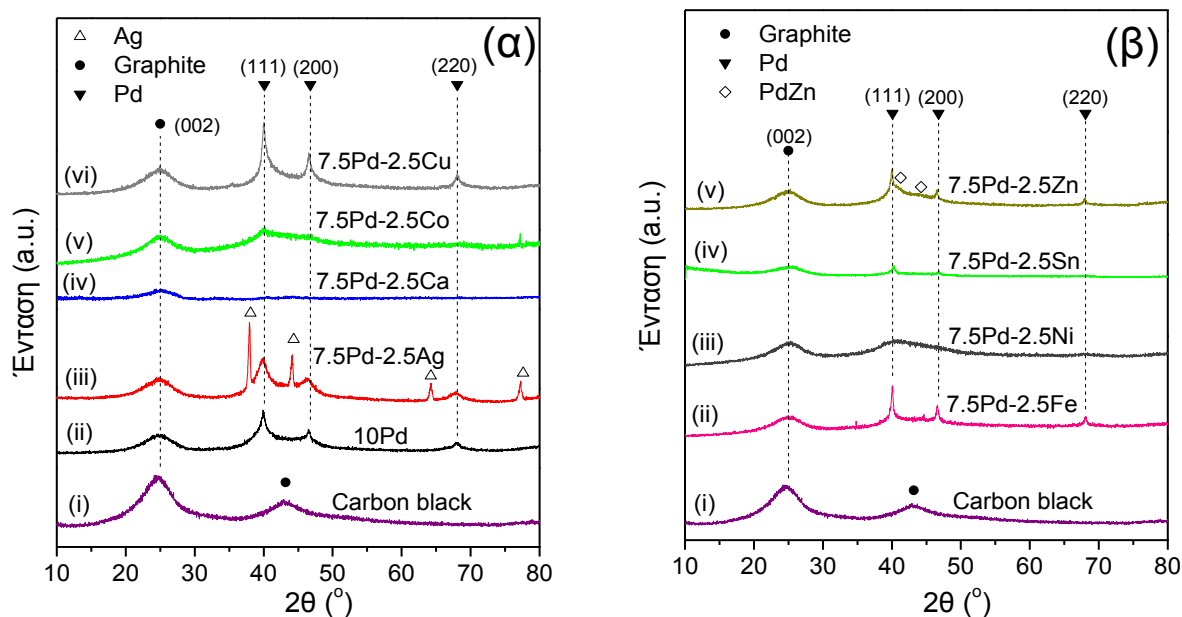
Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των ηλεκτροκαταλυτών.

Συμβολισμός	Σύσταση	Ειδική επιφάνεια (m ² g ⁻¹)	Μέσο μέγεθος σωματιδίων (XRD) (nm)	Pd lattice strain, ε (%)
C	Vulcan XC72R	216 ± 4.0	-	-
10Pd	10% Pd/C	143 ± 1.6	4.0 ± 1.6	0.82
7.5Pd – 2.5Ag	7.5 wt.% Pd – 2.5 wt.% Ag/C	171 ± 2.7	5.0 ± 2.0	1.1
7.5Pd – 2.5Ca	7.5 wt.% Pd – 2.5 wt.% Ca/C	62 ± 0.2	-	-
7.5Pd – 2.5Co	7.5 wt.% Pd – 2.5 wt.% Co/C	104 ± 0.4	-	-
7.5Pd – 2.5Cu	7.5 wt.% Pd – 2.5 wt.% Cu/C	119 ± 0.8	5.2 ± 3.4	0.57
7.5Pd – 2.5Fe	7.5 wt.% Pd – 2.5 wt.% Fe/C	117 ± 0.8	-	0.3
7.5Pd – 2.5Ni	7.5 wt.% Pd – 2.5 wt.% Ni/C	118 ± 1.0	3.0 ± 0.7	0.63
7.5Pd – 2.5Sn	7.5 wt.% Pd – 2.5 wt.% Sn/C	141 ± 2.0	8.5 ± 5.2	0.315
7.5Pd – 2.5Zn	7.5 wt.% Pd – 2.5 wt.% Zn/C	102 ± 0.3	5.1 ± 1.9	0.315
10Pt	10 wt.% Pt/C	123 ± 0.9	2.1 ± 0.7	-

Από την ανάλυση των φασμάτων XRD (Σχήμα 1) και εικόνων περίθλασης ηλεκτρονίων από επιλεγμένη περιοχή (SAED-TEM) επιβεβαιώθηκε η παρουσία κρυστατοποιημένων φάσεων στην περίπτωση των ηλεκτροκαταλυτών 7.5Pd-2.5Sn (Pd₂Sn) και 7.5Pd-2.5Zn (PdZn). Επίσης, υπολογίστηκε η πλεγματική τάση, ε (lattice strain), για το Pd, με βάση την κορυφή περίθλασης σε γωνία 2θ ίση με 68°, η οποία αποδίδεται στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (220) του μεταλλικού Pd (JCPDS Card No. 46-1043), και με χρήση της εξίσωσης^[6]:

$$\varepsilon(\%) = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} 100 \quad (1)$$

όπου β_{hkl} είναι το πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο της κορυφής XRD (σε ακτίνια, rad). Με εξαίρεση την τιμή της ε για τον καταλύτη 7.5Pd - 2.5Ag, η μείωση της περιεκτικότητας σε Pd της μεταλλικής φάσης με την προσθήκη δεύτερου μετάλλου, οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές ε για τους διμεταλλικούς καταλύτες σε σύγκριση με τον 10Pd. Όπως αναφέρεται παρακάτω, οι μεταβολές της τάσης ε είναι δυνατό να συσχετιστούν με μεταβολές της δραστηκότητας ως προς ORR.



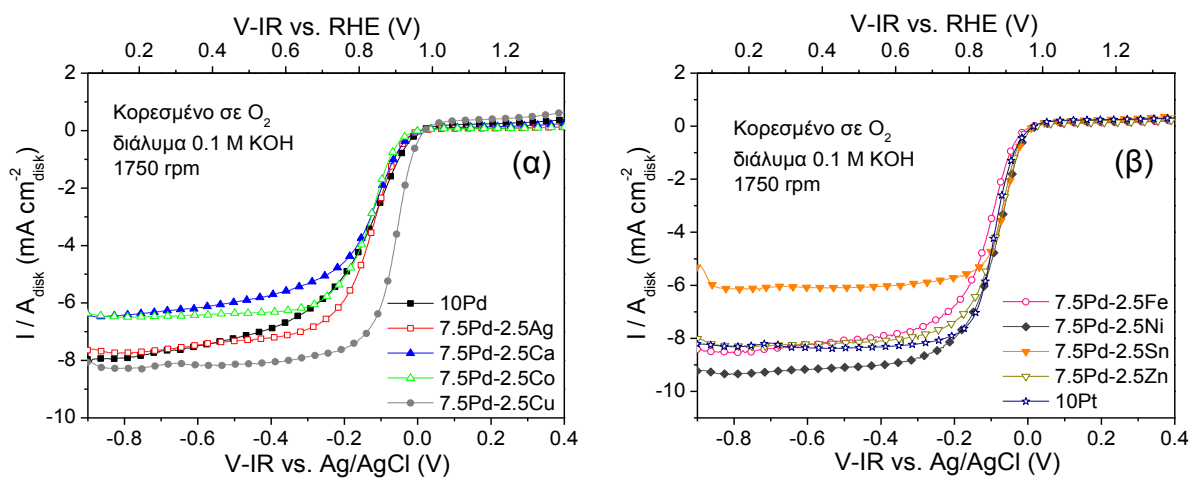
Σχήμα 1. Φάσματα περίθλασης ακτίνων -X για τους ηλεκτροκαταλύτες που μελετήθηκαν.

Η παρουσία κραμάτων δεν επιβεβαιώθηκε με την τεχνική XPS. Όμως, δεδομένου ότι το μέγιστο βάθος ανάλυσης αυτής της επιφανειακής τεχνικής δεν υπερβαίνει τα 10 nm, είναι δυνατή η ύπαρξη κραμάτων στην κυρίως μάζα του υλικού τα οποία δεν ανιχνεύονται με XPS. Από την ανάλυση των φασμάτων XPS επιβεβαιώθηκε η παρουσία CuO στην επιφάνεια του ηλεκτροκαταλύτη 7.5Pd-2.5Cu, η οποία, όπως συζητείται κατωτέρω, μπορεί να συσχετιστεί με την παρατηρηθείσα αυξημένη δραστηριότητα αυτού του ηλεκτροκαταλύτη.

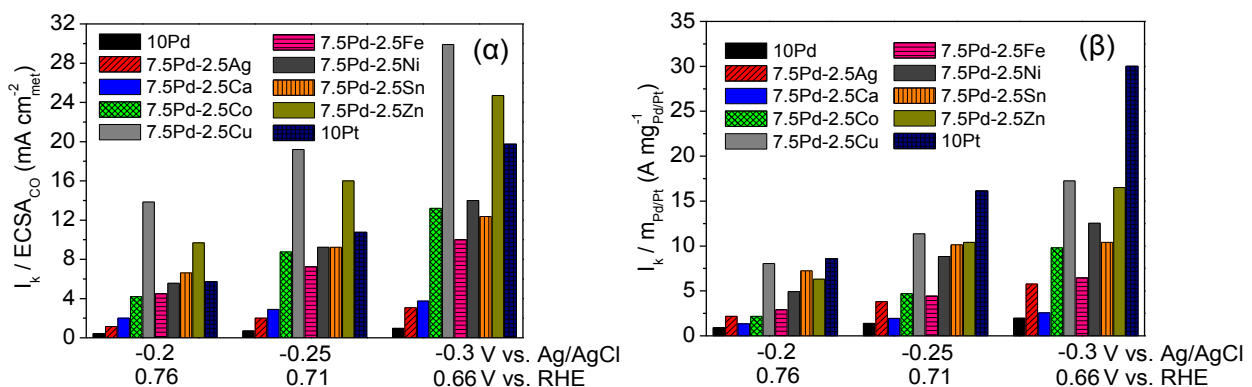
Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται, για όλους τους ηλεκτροκαταλύτες που παρασκευάστηκαν, οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού, διορθωμένου για την ωμική πτώση τάσης (IR), για ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου ίση με 1750 rpm. Από αυτά τα πειραματικά δεδομένα, υπολογίστηκε το κινητικό ρεύμα I_k με χρήση της εξίσωσης [7]:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{lim}} \quad (2)$$

όπου I και I_{lim} υποδηλώνουν το μετρούμενο ρεύμα και το οριακό ρεύμα, αντίστοιχα.



Σχήμα 2. Καμπύλες πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού (διορθωμένου για την ωμική πτώση τάσης IR), που ελήφθησαν για κορεσμένο με O_2 διάλυμα 0.1 M KOH, με ταχύτητα περιστροφής του ηλεκτροδίου ίση με 1750 rpm και ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού ίση με 5 mV s^{-1} .

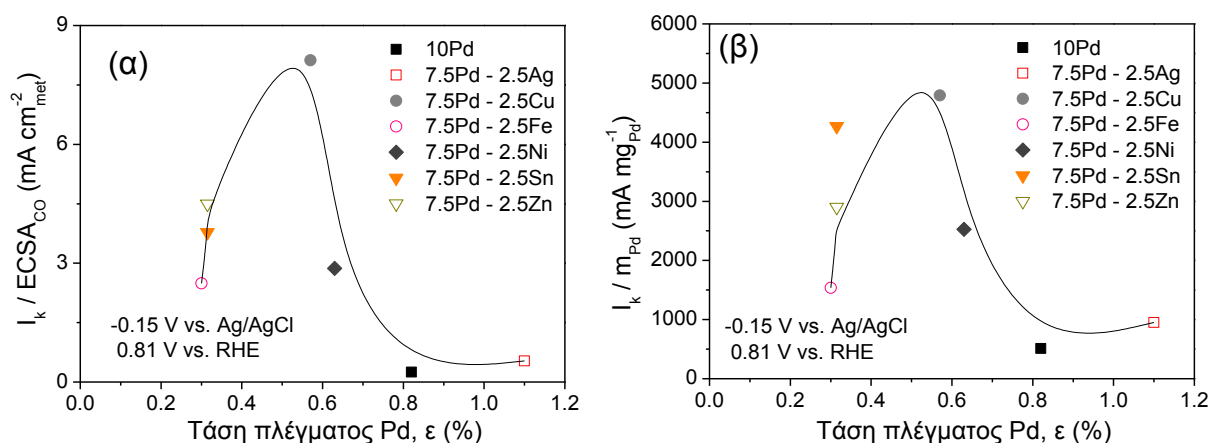


Σχήμα 3. Ειδική δραστηριότητα (α) και δραστηριότητα μάζας (β) σε επιλεγμένες τιμές δυναμικού.

Στο Σχήμα 3 συγκρίνονται η ειδική δραστηριότητα (Σχ. 3α) και η δραστηριότητα μάζας (Σχ. 3β) ως προς ORR των παρασκευασθέντων ηλεκτροκαταλυτών, σε επιλεγμένα δυναμικά. Όπως φαίνεται στο σχήμα, σε όλα τα δυναμικά τη μεγαλύτερη δραστηριότητα επέδειξε ο ηλεκτροκαταλύτης 7.5Pd-2.5Cu. Η ειδική δραστηριότητα του συγκεκριμένου ηλεκτροκαταλύτη ήταν υψηλότερη και από εκείνη του ηλεκτροκαταλύτη αναφοράς 10Pt που παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο. Κατά φθίνουσα σειρά, δεύτερος όσον αφορά την ειδική δραστηριότητα ήταν ο 7.5Pd-2.5Zn

ακολουθούμενος από τους 7.5Pd-2.5Sn και 7.5Pd-2.5Ni. Τη χαμηλότερη ειδική δραστηριότητα μεταξύ των διμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών επέδειξαν οι 7.5Pd-2.5Fe και 7.5Pd-2.5Co. Γενικά, οι παρατηρηθείσες διαφορές στη δραστηριότητα ως προς ORR μπορούν να εξηγηθούν με βάση φαινόμενα συνέργειας μεταξύ του Pd και του δεύτερου μετάλλου, συμπεριλαμβανομένων του σχηματισμού κράματος^[1,8], ιδιαίτερα στην περίπτωση των 7.5Pd - 2.5Zn^[4,9] και 7.5Pd - 2.5Sn^[10,11] όπου η παρουσία κραμάτων επιβεβαιώθηκε, ή/και της μεταφοράς φορτίου μεταξύ του Pd και του δεύτερου μετάλλου^[12]. Η δραστηριότητα ως προς ORR μπορεί να συσχετιστεί με την ισχύ του δεσμού O-μετάλλου και το ύψος του ενεργειακού φραγμού για προσρόφηση του οξυγόνου, τα οποία επηρεάζονται όταν το Pd συνδυάζεται με ένα άλλο μέταλλο μετάπτωσης^[3,13,14].

Η ισχύς προσρόφησης των ειδών οξυγόνου που συμμετέχουν στην ORR έχει αναφερθεί ότι μεταβάλλεται με μεταβολή της τάσης στο πλέγμα της μεταλλικής φάσης^[15], η οποία επηρεάζει τη θέση του ενεργειακού κέντρου της d-ζώνης του μετάλλου και, συνακόλουθα, τη δραστηριότητα ως προς την ORR^[2,15]. Η συσχέτιση της πλεγματικής τάσης με την ισχύ προσρόφησης των ειδών αυτών αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τη βελτίωση της δραστηριότητας ως προς ORR^[15-20]. Αναμένεται λοιπόν στην περίπτωση των των βασισμένων σε Pd συγκρινόμενων ηλεκτροκαταλυτών να υπάρχει μία τιμή τάσης πλέγματος του Pd για την οποία μεγιστοποιείται η ηλεκτροκαταλυτική δραστηριότητα. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται για τους ηλεκτροκαταλύτες 10Pd και 7.5Pd-2.5M (M: Ag, Cu, Fe, Ni, Sn, Zn) η συσχέτιση μεταξύ της υπολογισθείσας τάσης πλέγματος του Pd (Πίνακας 1) και της ειδικής δραστηριότητας (Σχ. 4α) και δραστηριότητας μάζας (Σχ. 4β), σε δυναμικό ίσο με -0.15 V vs. Ag / AgCl (0.81 V vs. RHE). Όπως φαίνεται στο σχήμα, η συσχέτιση αυτή αντιστοιχεί σε ένα ηφαιστειακού τύπου διάγραμμα με τη μέγιστη δραστηριότητα εμφανιζόμενη για μια τιμή πλεγματικής τάσης ίση με περίπου 0.6 %, η οποία αντιστοιχεί στον ηλεκτροκαταλύτη 7.5Pd-2.5Cu. Σημειώνεται ότι η αυξημένη δραστηριότητα του 7.5Pd-2.5Cu μπορεί σε κάποιο βαθμό να συσχετισθεί και με την παρουσία CuO στην καταλυτική επιφάνεια, η οποία έχει αναφερθεί ότι μπορεί να ενισχύσει τη δραστηριότητα ως προς ORR^[21].



Σχήμα 4. Εξάρτηση της ειδικής δραστηριότητας (α) και της δραστηριότητας μάζας (β) από την τάση πλέγματος του Pd, για δυναμικό ίσο με -0.15 V vs. Ag/AgCl (0.81 V vs. RHE).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των εξεταζόμενων ηλεκτροκαταλυτών επιβεβαιώθηκε η παρουσία κραμάτων στους 7.5Pd-2.5Zn και 7.5Pd-2.5Sn. Διαπιστώθηκε επίσης με XPS η παρουσία CuO στην επιφάνεια του ηλεκτροκαταλύτη 7.5Pd-2.5Cu.

Την μεγαλύτερη δραστηριότητα ως προς ORR σε διάλυμα 0.1 M KOH επέδειξε ο ηλεκτροκαταλύτης 7.5Pd - 2.5Cu. Η ειδική δραστηριότητά του ήταν μεγαλύτερη από εκείνη του ηλεκτροκαταλύτη αναφοράς 10Pt, του οποίου η σύνθεση έγινε με τον ίδιο τρόπο. Κατά φθίνουσα σειρά, υψηλή

ειδική δραστικότητα επεδείχθη επίσης από τους ηλεκτροκαταλύτες 7.5Pd-2.5Zn, 7.5Pd-2.5Sn και 7.5Pd-2.5Ni. Η ειδική τους δραστικότητα καθώς και η δραστικότητα μάζας για δυναμικά μεγαλύτερα από -0.15 V vs. Ag/AgCl ήταν μεγαλύτερη από εκείνη του ηλεκτροκαταλύτη 10Pt. Όλοι οι διμεταλλικοί ηλεκτροκαταλύτες με βάση το Pd παρουσίασαν υψηλότερη δραστικότητα σε σχέση με τον μονομεταλλικό ηλεκτροκαταλύτη αναφοράς 10Pd. Η αυξημένη δραστικότητα ως προς ORR του 7.5Pd-2.5Cu συσχετίστηκε κύρια με μια βέλτιστη τάση στο πλέγμα του Pd, αλλά και με την παρουσία CuO στην επιφάνεια του ηλεκτροκαταλύτη.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υποστηρίχθηκε από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (ΓΓΕΤ) και το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.Ι.Δ.Ε.Κ.) στο πλαίσιο της δράσης «1^η Προκήρυξη Υποτροφιών Υποψηφίων Διδασκτόρων από το ΕΛΙΔΕΚ» (Κωδικός Υποτροφίας: 827).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu et al. *ACS Catal.* 5(8) (2015) 4643-4667.
- [2] M. Mavrikakis, B. Hammer, J.K. Nørskov. *Phys. Rev. Lett.* 81(13) (1998) 2819-2822.
- [3] L. Zhang, Q. Chang, H. Chen et al. *Nano Energy* 29 (2016) 198 - 219.
- [4] G. Bampos, D.I. Kondarides, S. Bebelis et al. *Top. Catal.* 60 (15-16) (2017) 1260-1273.
- [5] K.J.J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B.B. Blizanac et al. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3181-3188.
- [6] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole. *J. Theor. Appl. Phys.* 6(6) (2012) 1-8.
- [7] E. Gileadi, *Physical Electrochemistry: Fundamentals, techniques and applications.* WILEY-VCH, Weinheim, 2011.
- [8] H. Yin, S. Liu, C. Zhang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6(3) (2014) 2086-2094.
- [9] G. Bampos, D.I. Kondarides, S. Bebelis, *J. Appl. Electrochem.* 48 (2018) 675-689.
- [10] J. Kim, J.-E. Park, T. Momma et al. *ECS Transactions* 11 (2008) 51-60.
- [11] S. Salomé, M.C. Oliveira, O. Savadogo et al. *ECS Transactions* 64 (2014) 97-106.
- [12] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir et al. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17886-17892.
- [13] M.V. Castegnaro, W.J. Paschoalino, M.R. Fernandes et al. *Langmuir* 33(11) (2017) 2734-2743.
- [14] X. Peng, T.J. Omasta, J.M. Roller et al. *Front. Energy* 11(3) (2017) 299-309.
- [15] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev et al. *Nat. Chem.* 2(6) (2010) 454-460.
- [16] C.-H. Kuo, L.K. Lamontagne, C.N. Brodsky et al. *ChemSusChem* 6 (2013) 1993-2000.
- [17] J. Wu, L. Qi, H. You et al. *J. Am. Chem. Soc.* 134(29) (2012) 11880-11883.
- [18] L. Gan, R. Yu, J. Luo et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 3(7) (2012) 934-938.
- [19] J. Yang, J. Yang, J.Y. Ying *ACS Nano* 6 (2012) 9373-9382.
- [20] J. Wu, P. Li, Y.T. Pan et al. *Chem. Soc. Rev.* 41(24) (2012) 8066-8074.
- [21] C. Goswami, K.K. Hazarika, P. Bharali. *Mater. Sci. Tech.-Lond.* 1(2) (2018) 117-128.