

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ Pt ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ O₂ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΣΕ ΟΞΙΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Γ. Μπάμπος^{1*}, Γ. Γυφτογιάννης¹, Σ. Μπεμπέλης¹

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(*geoba@chemeng.upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και ακόλουθη αναγωγή στους 300 °C υπό ροή H₂ μία σειρά διμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών 10 wt.% Pt – M (M: Ag, Co, Cu, Fe, Ni, Sn, Zn)/C, με ατομική αναλογία Pt:M ίση με 3:1, καθώς και ένας ηλεκτροκαταλύτης αναφοράς 10 wt.% Pt/C. Η δραστηριότητά των ηλεκτροκαταλυτών αυτών ως προς αντίδραση αναγωγής O₂ (Oxygen Reduction Reaction, ORR) μελετήθηκε σε υδατικό διάλυμα 0.1 M HClO₄, απουσία και παρουσία αιθανόλης (0.01 M και 0.1 M EtOH), και ποσοτικοποιήθηκε με χρήση της μεθόδου του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE). Για κάθε ηλεκτροκαταλύτη, ευρισκόμενο με τη μορφή εναποθέματος μικρού πάχους σε RDE από υαλώδη άνθρακα (15μg_{met} cm⁻²_{disk}), προσδιορίστηκαν το κινητικό ρεύμα I_k και η δραστηριότητα μάζας (I_k/μάζα Pt) ως συνάρτηση του δυναμικού του. Υψηλή δραστηριότητα μάζας επέδειξαν οι ηλεκτροκαταλύτες 10 wt.% Pt-Ag/C, 10 wt.% Pt-Ni/C και 10 wt.% Pt-Zn/C, με τον 10 wt.% Pt-Ag/C να εμφανίζεται δραστηριότερος ακόμη και από τον 10 wt.% Pt/C. Τη χαμηλότερη δραστηριότητα επέδειξε ο ηλεκτροκαταλύτης 10 wt.% Pt-Fe/C. Παρουσία EtOH η δραστηριότητα ως προς ORR μειώθηκε σημαντικά.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα στοιχεία καυσίμου με ηλεκτρολύτη πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (proton-exchange membrane fuel cells, PEMFC) αποτελούν μια εναλλακτική τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις θερμικές μηχανές, όπως η φιλικότητα προς το περιβάλλον και η δυναμικά υψηλότερη απόδοση. Στα στοιχεία αυτά, εκτός από H₂, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο και χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες (direct alcohol fuel cells, DAFC), όπως η αιθανόλη. Ως τυπικά υλικά ηλεκτροδίων χρησιμοποιούνται στηριγμένοι ηλεκτροκαταλύτες με βάση το λευκόχρυσο και φορέα αγωγίμο άνθρακα. Στην περίπτωση των DAFC, η διαπέραση (crossover) της πολυμερικής μεμβράνης από το καύσιμο, που έχει ως αποτέλεσμα η οξείδωση του καυσίμου που φθάνει στην κάθοδο να συμβαίνει παράλληλα με την ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου (ORR), είναι ιδιαίτερα σημαντικό πρόβλημα ^[1-3]. Προς αυτή την κατεύθυνση η παρούσα εργασία στοχεύει στην ανάπτυξη βασισμένων σε λευκόχρυσο διμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών με υψηλή δραστηριότητα ως προς ORR τόσο απουσία όσο και παρουσία αιθανόλης. Η μερική υποκατάσταση του Pt στη δραστική μεταλλική φάση από ένα δεύτερο μέταλλο μετάπτωσης οδηγεί σε μείωση του κόστους του ηλεκτροκαταλύτη αλλά και σε πιθανή αύξηση της δραστηριότητάς του λόγω μεταβολής των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων της μεταλλικής φάσης ^[4].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η σύνθεση των καταλυτικών κόνεων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού με χρήση κατάλληλων πρόδρομων μεταλλικών ενώσεων^[5]. Η ειδική επιφάνειά τους προσδιορίστηκε με τη μέθοδο BET σε συσκευή τύπου Micromeritics (Gemini III 2375), με φυσική ρόφηση N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν ως προς τη δομή τους με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), σε περιθλασίμετρο τύπου Brucker D8 Advance εξοπλισμένο με λυχνία Cu και φίλτρο Ni (λ_{CuKa} = 1.54046 Å). 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).

Η μελέτη της δραστηριότητας των καταλυτών για την ηλεκτροχημική οξείδωση του O₂ έγινε με χρήση της τεχνικής του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE) ^[5,6], το οποίο ήταν ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (glassy carbon, GC) επιφάνειας 0.19 cm² πάνω στο οποίο είχε εναποθεθεί ο ηλεκτροκαταλύτης με τη μορφή λεπτού στρώματος, με προσθήκη αιωρήματός του σε μίγμα προπανάλης - H₂O και ακόλουθη ξήρανση ^[5]. 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 HClO₄. Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε αρχικά ενεργοποίηση του ηλεκτροκαταλυτικού εναποθέματος (ηλεκτροδίου εργασίας) με κυκλική μεταβολή του δυναμικού του στην περιοχή -0.25 έως 1 V vs. Ag/AgCl, σε απαερωμένο (με διοχέτευση He) διάλυμα ηλεκτρολύτη. Η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (ECSA) προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής οξείδωσης προ-ροφημένου CO (CO stripping), με βάση το φορτίο που αντιστοιχεί σε ηλεκτροχημική οξείδωση ενός στρώματος προ-ροφημένου CO κατά τη γραμμική σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροκαταλύτη σε απαλλαγμένο από CO διάλυμα HClO₄, κατόπιν προηγούμενου κορεσμού του διαλύματος με CO. Στη συνέχεια, σε κορεσμένο με O₂ ηλεκτρολυτικό διάλυμα (συνθήκες ORR), γινόταν μέτρηση του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού του ηλεκτροκαταλύτη στην περιοχή -0.25 έως 1 V vs. Ag/AgCl, για διάφορες ταχύτητες περιστροφής του ηλεκτροδίου (400 - 3600 rpm) και, με ακόλουθη επεξεργασία των αποτελεσμάτων, προσδιορισμός του κινητικού ρεύματος I_k, δηλαδή του ρεύματος απουσία περιορισμών μεταφοράς μάζας, για διάφορα δυναμικά. Το κινητικό ρεύμα I_k 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 της μεταλλικής φάσης (δραστηριότητα μάζας, mass activity). Το κινητικό ρεύμα I_k υπολογίστηκε για ταχύτητα περιστροφής ίση με 1600 rpm με χρήση της εξίσωσης:

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

όπου I και I_{lim}, υποδηλώνουν το μετρούμενο και το οριακό ρεύμα, αντίστοιχα ^[7]. Η δραστηριότητα των ηλεκτροκαταλυτών μελετήθηκε επίσης σε κορεσμένο με O₂ ηλεκτρολυτικό διάλυμα (0.1 M HClO₄) παρουσία αιθανόλης, σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.01 M και 0.1 M EtOH).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

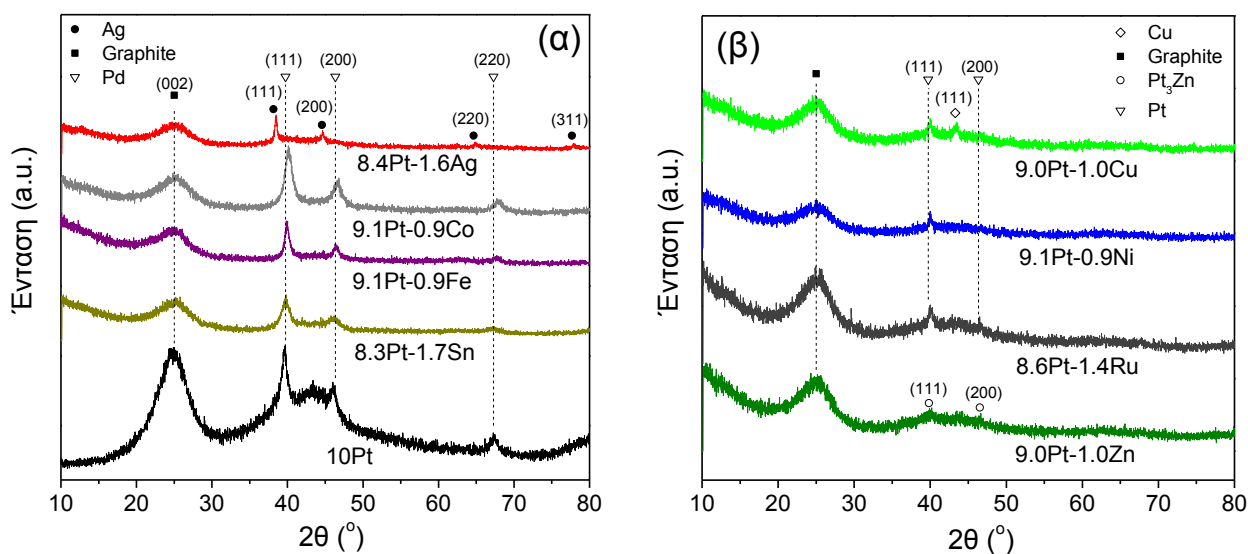
Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών (Πίνακας 1) κυμαίνονταν μεταξύ 91 m² g⁻¹_{cat} (8.3Pt-1.7Sn) και 170 m² g⁻¹_{cat} (9.0Pt-1.0Zn). Η εναπόθεση της μεταλλικής φάσης στο φορέα (Vulcan XC72R) οδήγησε σε σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας. Η μείωση αυτή μπορεί να αποδοθεί σε φράξιμο πόρων του φορέα από τα σωματίδια του μετάλλου ^[5].

Το μέσο μέγεθος σωματιδίων για τους καταλύτες που μελετήθηκαν (Πίνακας 1) υπολογίστηκε από τα φάσματα XRD (Σχήμα 1) με χρήση της εξίσωσης Scherrer για την κορυφή που εμφανίζεται σε γωνία περίθλασης 2θ ίση με περίπου 40° και αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (111) του μεταλλικού λευκόχρυσου (JCPDS Card No. 1-1190). Για τον καταλύτη 9.0Pt-1.0Cu (Σχήμα 1β) υπολογίστηκε και το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Cu από την κορυφή περίθλασης που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (111) του μεταλλικού Cu (JCPDS Card No. 2-1225). Στην περίπτωση του καταλύτη 8.4Pt-1.6Ag (Σχήμα 1α) ταυτοποιήθηκαν μόνο κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν σε μεταλλικό Ag (JCPDS Card No. 4-783). Δεδομένης της χαμηλής φόρτισής του σε Ag σε σχέση με Pt, τούτο πιθανά υποδηλώνει συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών Ag και επικάλυψη των κρυσταλλιτών Pt. Για τον καταλύτη 9.0Pt-1.0Zn (Σχήμα 1β) δεν κατέστη δυνατός ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών. Τη μεγαλύτερη τιμή μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών Pt εμφάνισε ο καταλύτης 9.0Pt-1.0Cu (14.6 ± 1.7 nm) και τη μικρότερη ο 8.3Pt-1.7Sn (6.8 ± 0.1 nm).

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά των ηλεκτροκαταλυτών.

Συμβολισμός	Σύσταση	Ειδική επιφάνεια ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (XRD) (nm)
C	Vulcan XC72R	216 ± 4.0	-
10Pt	10 wt.% Pt/C	123 ± 0.9	8.8 ± 0.7 (Pt)
8.4Pt – 1.6Ag	8.4 wt.% Pt – 1.6 wt.% Ag/C	150 ± 2.2	23.3 ± 0.8 (Ag)
9.1Pt – 0.9Co	9.1 wt.% Pt – 0.9 wt.% Co/C	110 ± 0.4	7.7 ± 0.1 (Pt)
9.0Pt – 1.0Cu	9.0 wt.% Pt – 1.0 wt.% Cu/C	105 ± 0.4	14.6 ± 1.7 (Pt) 12.8 ± 2.1 (Cu)
9.1Pt – 0.9Fe	9.1 wt.% Pt – 0.9 wt.% Fe/C	106 ± 0.4	11.9 ± 0.3 (Pt)
9.1Pt – 0.9Ni	9.1 wt.% Pt – 0.9 wt.% Ni/C	169 ± 3.2	14.0 ± 1.7 (Pt)
8.6Pt – 1.4Ru	8.6 wt.% Pt – 1.4 wt.% Ru/C	100 ± 0.3	13.9 ± 1.4 (Pt)
8.3Pt – 1.7Sn	8.3 wt.% Pt – 1.7 wt.% Sn/C	91 ± 0.3	6.8 ± 0.1 (Pt)
9.0Pt – 1.0Zn	9.0 wt.% Pt – 1.0 wt.% Zn/C	170 ± 3.2	-

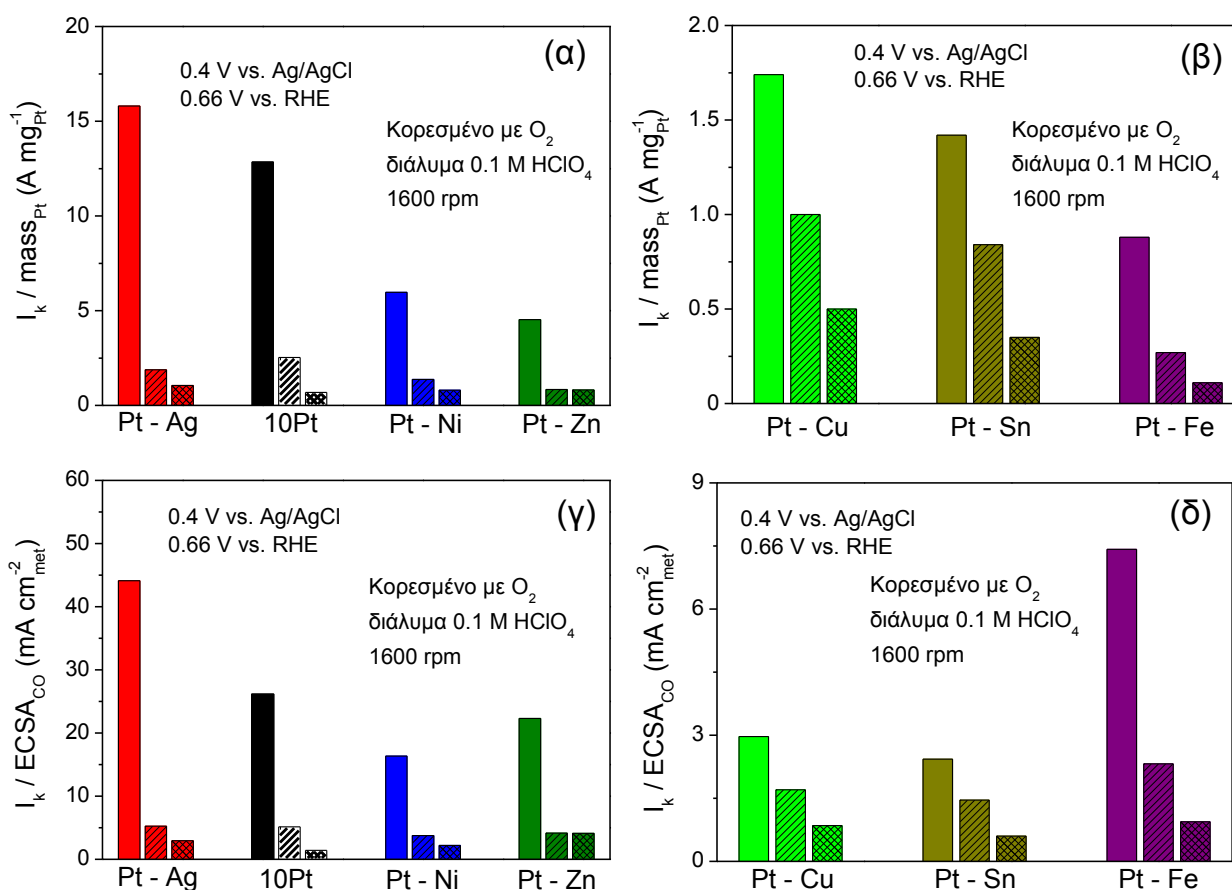
Από την ανάλυση των φασμάτων XRD ταυτοποιήθηκε η παρουσία της κραματοποιημένης φάσης Pt_3Zn στην περίπτωση του καταλύτη 9.0Pt-1.0Zn (Σχήμα 1β). Η παρουσία κράματος δεν επιβεβαιώθηκε στους υπόλοιπους διμεταλλικούς καταλύτες που μελετήθηκαν.

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

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2, η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (ECSA_{CO}) των μελετηθέντων ηλεκτροκαταλυτών κυμάνθηκε στην περιοχή από $10 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{met}}$ (9.1Pt – 0.9Fe) έως $52 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{met}}$ (9.0Pt–1.0Cu). Παραπλήσια ECSA_{CO} εμφάνισαν οι ηλεκτροκαταλύτες 9.1Pt–0.9Co, 9.1Pt–0.9Fe και 8.6Pt–1.4Ru, κυμαινόμενη μεταξύ 10 και $14 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{met}}$, οι ηλεκτροκαταλύτες 8.4Pt–1.6Ag ($30 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{met}}$) και 9.1Pt–0.9Ni ($33 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{met}}$), καθώς και οι ηλεκτροκαταλύτες 10Pt, 9.0Pt–1.0Cu και 8.3Pt–1.7Sn, περίπου ίση με $50 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{met}}$.

Πίνακας 2. Ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια ($ECSA_{CO}$) υπολογισμένη με την τεχνική του CO -stripping.

Ηλεκτροκαταλύτης	$ECSA_{CO}$ ($m^2 g^{-1}_{met}$)
10Pt	49
8.4Pt – 1.6Ag	30
9.1Pt – 0.9Co	12
9.0Pt – 1.0Cu	52
9.1Pt – 0.9Fe	10
9.1Pt – 0.9Ni	33
8.6Pt – 1.4Ru	14
8.3Pt – 1.7Sn	49
9.0Pt – 1.0Zn	18



Σχήμα 3. Δραστικότητα μάζας (α,β) και ειδική δραστικότητα (γ,δ) ως προς την ORR σε δυναμικό 0.4 V vs. Ag/AgCl απουσία EtOH (ράβδοι χωρίς γραμμές) και παρουσία 0.01 M και 0.1 M EtOH (ράβδοι με διαγώνιες και οριζόντιες γραμμές, αντίστοιχα).

Στο Σχήμα 3 γίνεται σύγκριση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστικότητας ως προς ORR των παρασκευασθέντων ηλεκτροκαταλυτών (εκτός των 9.1Pt–0.9Co και 8.6Pt–1.4Ru, για τους οποίους επαναληπτικά πειράματα βρίσκονται σε εξέλιξη), παρουσία και απουσία αιθανόλης, σε μία τιμή εφαρμοζόμενου δυναμικού ίση με 0.4 V vs. Ag/AgCl, η οποία είναι κοντά στην τιμή του δυναμικού ημίσεως κύματος (half-wave potential). Όπως φαίνεται στο σχήμα, δραστικότερος απουσία αιθανόλης ήταν ο διμεταλλικός ηλεκτροκαταλύτης 8.4Pt–1.6Ag. Τόσο η δραστικότητα μάζας (Σχήμα 3α) όσο και η ειδική δραστικότητα (Σχήμα 3γ) που επέδειξε ήταν μεγαλύτερη από εκείνη

του ηλεκτροκαταλύτη αναφοράς 10Pt. Σε όρους δραστηριότητας μάζας, απουσία αιθανόλης, μετά τον ηλεκτροκαταλύτη 10Pt ακολουθούν κατά φθίνουσα σειρά οι 9.1Pt–0.9Ni (Σχήμα 3α), 9.0Pt–1.0Zn (Σχήμα 3α), 9.0Pt–1.0Cu (Σχήμα 3β), 8.3Pt–1.7Sn (Σχήμα 3β) και 9.1Pt–0.9Fe (Σχήμα 3β). Όσον αφορά στην ειδική δραστηριότητα για την ORR, απουσία αιθανόλης, η σειρά ήταν η ακόλουθη (Σχήματα 3γ & 3δ): 8.4Pt–1.6Ag > 10Pt > 9.0Pt–1.0Zn > 9.1Pt–0.9Ni > 9.1Pt–0.9Fe > 9.0Pt–1.0Cu > 8.3Pt–1.7Sn. Η παρουσία αιθανόλης σε συγκέντρωση 0.01 M είχε ως αποτέλεσμα τη δραματική μείωση της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας όλων των ηλεκτροκαταλυτών (Σχήμα 3). Η μεγαλύτερη μείωση, τόσο της ειδικής δραστηριότητας όσο και της δραστηριότητας μάζας, παρουσιάστηκε στην περίπτωση των δύο δραστικότερων (απουσία αιθανόλης) ηλεκτροκαταλυτών 8.4Pt–1.6Ag και 10Pt. Αύξηση σε 0.1 M της συγκέντρωσης της αιθανόλης στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα 0.1 M HClO₄ οδήγησε σε επιπλέον μείωση της δραστηριότητας των ηλεκτροκαταλυτών, αλλά η μείωση αυτή ήταν μικρότερη από εκείνη που παρατηρήθηκε κατά την πρώτη προσθήκη αιθανόλης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τους ηλεκτροκαταλύτες 10 wt.% Pt–M (M: Ag, Co, Cu, Fe, Ni, Sn, Zn)/C και 10 wt.% Pt/C, τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια επέδειξαν οι ηλεκτροκαταλύτες 9.0Pt–1.0Zn και 9.1Pt–0.9Ni, τη μεγαλύτερη ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια, κατά φθίνουσα σειρά, οι ηλεκτροκαταλύτες 9.0Pt–1.0Cu, 8.3Pt–1.7Sn και 10Pt, ενώ το μικρότερο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Pt (όπως υπολογίστηκε από ανάλυση των φασμάτων XRD) επέδειξαν, κατά αύξουσα σειρά, οι ηλεκτροκαταλύτες 8.3Pt–1.7Sn, 9.1Pt–0.9Co και 10Pt.

Όσον αφορά στη δραστηριότητα για ORR σε 0.1 M HClO₄, την υψηλότερη δραστηριότητα μεταξύ των διμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών επέδειξε, τόσο απουσία όσο και παρουσία αιθανόλης, ο ηλεκτροκαταλύτης 8.4Pt–1.6Ag και τη χαμηλότερη ο ηλεκτροκαταλύτης 9.1Pt–0.9Fe. Απουσία αιθανόλης, ο 8.4Pt–1.6Ag εμφανίστηκε δραστικότερος και από τον ηλεκτροκαταλύτη αναφοράς 10Pt. Η παρουσία αιθανόλης στο διάλυμα οδήγησε σε σημαντική μείωση της δραστηριότητας ως προς ORR για όλους τους εξετασθέντες ηλεκτροκαταλύτες.

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 Διδασκόντων από το ΕΛΙΔΕΚ» (Κωδικός Υποτροφίας: 827).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M.A.F. Akhairi, S.K. Kamarudin. Int. J. Hydrog. Energy 41(7) (2016) 4214 – 4228.
- [2] M.Z.F. Kamarudin, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar et al. Int. J. Hydrog. Energy 38(22) (2013) 9438 – 9453.
- [3] A. Brouzgou, A. Podias, P. Tsiakaras P. Appl. Electrochem. 43(2) (2013) 119 – 136.
- [4] W. Tang, G. Henkelman. J. Chem. Phys. 130(19) (2009) Art. No. 194504.
- [5] G. Bamos, D.I. Kondarides, S. Bebelis et al. Top. Catal. 60 (15-16) (2017) 1260 - 1273.
- [6] K.J.J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B.B. Blizanac et al. Electrochim. Acta 53 (2008) 3181-3188.
- [7] E. Gileadi, Physical Electrochemistry: Fundamentals, techniques and applications. WILEY-VCH, Weinheim, 2011.