

Ηλεκτροχημική οξείδωση αλκοολών σε κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών Μπιρυν Χάσα, Ευάγγελος Καλαμαράς, Ιωάννης Βάκρος και Αλέξανδρος Κατσαούνης*

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Καραθεοδωρή 1, 26504 Ρίο, Πάτρα

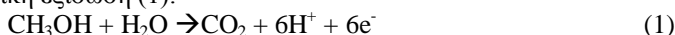
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή τη μελέτη τριμεταλλικά ηλεκτρόδια Pt-Ru-TiO₂ παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν κατά την οξείδωση της μεθανόλης, της αιθανόλης και της γλυκερόλης. Ο σκοπός αυτής της μελέτης ήταν η μείωση της περιεκτικότητας σε Pt του ανοδικού ηλεκτροδίου χωρίς απώλειες της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας. Το TiO₂ επιλέχθηκε λόγω της χημικής σταθερότητας και του πολύ χαμηλού κόστους. Το καλύτερο τροποποιημένο ηλεκτρόδιο Pt(25%)-Ru(25%)-TiO₂(50%) όπως και το ηλεκτρόδιο Pt(50%)-Ru(50%) χρησιμοποιήθηκαν ως άνοδοι σε κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM με τροφοδοσία μεθανόλης (0,2 M) και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε διάφορες εφαρμογές, οι κυψελίδες καυσίμου είναι ευρέως αναγνωρισμένες ως πολλά υποσχόμενες συσκευές για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση χημικών ενώσεων. Οι κυψελίδες καυσίμου έχουν το πλεονέκτημα ότι απελευθερώνουν ελάχιστες ή καθόλου επιβλαβείς εκπομπές κατά τη λειτουργία τους και σε μερικές περιπτώσεις, τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται για να τροφοδοτήσουν τις κυψελίδες καυσίμου μπορεί να θεωρηθούν ανανεώσιμα. Ειδικότερα οι κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιούν αλκοόλες ως απευθείας καύσιμο (Direct Alcohol Fuel Cell, DAFCs) προτείνονται ευρέως ως γεννήτριες για κινητές εφαρμογές όπως τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα [1]. Οι αλκοόλες είναι ιδανικά καύσιμα επειδή περιέχουν υψηλή πυκνότητα ενέργειας (ενέργεια ανά μονάδα όγκου) και υπάρχουν σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία δωματίου, πράγμα που κάνει εύκολο το χειρισμό, την μεταφορά και την αποθήκευσή του. Εκτεταμένες μελέτες έχουν γίνει με επίκεντρο τις κυψελίδες καυσίμου που χρησιμοποιούν ως απευθείας καύσιμο την μεθανόλη, μιας και έχει καλή κινητική της οξείδωσης σε σύγκριση με τις άλλες αλκοόλες σε χαμηλές θερμοκρασίες ενώ οξειδώνεται σε μεγάλο βαθμό σε CO₂, γεγονός που βοηθά στη μέγιστη αξιοποίηση των παραγόμενων ηλεκτρονίων [2]. Η τοξικότητα της μεθανόλης όμως καθώς και ο υψηλός ρυθμός διάχυσης μέσω της μεμβράνης στις κυψελίδες καυσίμου έχει οδηγήσει πολλούς ερευνητές να διερευνήσουν και άλλες αλκοόλες όπως η αιθανόλη [3-9]. Μεταξύ πολλών μεταλλικών καταλυτών, τα ηλεκτρόδια βασισμένα στην πλατίνα έχουν δείξει υψηλή ηλεκτροχημική ενεργότητα για την οξείδωση μεθανόλης και αιθανόλης [10-11]. Ωστόσο ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα της Pt είναι ότι το CO που παράγεται κατά την διαδικασία της οξείδωσης καταλαμβάνουν τα ενεργά κέντρα του καταλύτη με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή του [12-15].

Αν πάρουμε ως παράδειγμα την περίπτωση της οξείδωσης της μεθανόλης μία διαδικασία 6 ηλεκτρονίων σύμφωνα με την χημική εξίσωση (1):



δύο αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου: α) η αφυδρογόνωση της αλκοόλης σε CO και β) η αφυδρογόνωση του νερού σε οξυγόνο. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η Pt σε συνδυασμό με το Ir είναι τα πιο αποτελεσματικά ηλεκτρόδια για την πρώτη αντίδραση. Ωστόσο, η Pt είναι μεταξύ των χειρότερων μετάλλων για την αφυδρογόνωση του νερού καθώς την ίδια στιγμή το μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από την πρώτη αντίδραση δηλητηριάζει τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα. Επομένως, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιήσουμε ένα άλλο υλικό τόσο για την ενίσχυση της αντίδρασης β) όσο και για την απομάκρυνση του προσροφημένου CO κατά το βήμα της ηλεκτροχημικής οξείδωσης. Αυτό το ρόλο μπορεί να παίξει τέλεια το Ru το οποίο είναι ένας καλός καταλύτης για την αφυδρογόνωση του νερού. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι καταλύτες Pt-Ru είναι σήμερα οι καλύτερες διαθέσιμες εμπορικά άνοδοι για κυψελίδες καυσίμου με απευθείας καύσιμο την μεθανόλη. Γενικότερα, υπάρχουν τρία διαφορετικά φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν μέρος όταν διμεταλλικά ή τριμεταλλικά ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται ως άνοδοι στις DAFCs. Το πρώτο είναι το **φαινόμενο συνέργειας (cooperative effect)**: περίπτωση η οποία έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω για τα ηλεκτρόδια Pt-Ru. Υπάρχει μία διπλή συνεισφορά όπου το δεύτερο ή το τρίτο μέταλλο ενεργοποιεί το νερό σε χαμηλά δυναμικά και ενισχύει την ηλεκτροχημική οξείδωση του CO. Το δεύτερο είναι το **ηλεκτρονικό φαινόμενο (electronic effect)** όπου η προσθήκη του δεύτερου μετάλλου έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση της λειτουργίας της Pt. Δηλαδή, ο δεσμός Pt-CO αδυνατίζει εξαιτίας της μεταπήδησης του ηλεκτρονίου της στοιβάδας d από το δεύτερο μέταλλο στην Pt. Το τελευταίο φαινόμενο είναι το **γεωμετρικό (geometric effect)**. Σε αυτή την περίπτωση, το δεύτερο στοιχείο είναι γενικά ανενεργό και ο ρόλος του είναι να συνεισφέρει στην καλύτερη διασπορά της Pt με αποτέλεσμα να έχουμε μεγαλύτερη EAS.

Τις τελευταίες δεκαετίες πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων ηλεκτροκαταλυτών βασισμένους στην Pt [16-26]. Μέταλλα όπως Co, Os, Sn, Ir, Pd, W, Ni, Au, Fe κτλ. έχουν προταθεί για διμεταλλικά ή τριμεταλλικά ηλεκτρόδια με βάση την Pt με ενισχυμένη ηλεκτροκαταλυτική απόδοση κατά την οξείδωση αλκοολών [27-29]. Ωστόσο, το υψηλό κόστος αυτών των ηλεκτροδίων είναι ένα από τα κύρια μειονεκτήματα για την περαιτέρω εμπορευματοποίησή τους. Στη συγκεκριμένη μελέτη μελετήθηκε η προσθήκη ενός φθηνού υλικού (TiO₂) με παράλληλη μείωση της φόρτισης σε μέταλλα κατά την αντίδραση οξείδωσης αλκοολών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα ηλεκτρόδια Pt-Ru-TiO₂ παρασκευάστηκαν με θερμική διάσπαση των πρόδρομων χημικών ενώσεων H₂PtCl₆ (Fluka) RuCl₃ και TiCl₃ (Sigma-Aldrich) στους 500°C λαμβάνοντας υπόψη ότι η απόδοση της εναπόθεσης της Pt του Ru και του TiO₂ είναι περίπου 60% , 100% και 100% αντίστοιχα [30-32]. Και οι τρεις πρόδρομες ενώσεις διαλύθηκαν σε ισοπροπανόλη (Fluka, 99.5%) και κατόπιν τα διαλύματα αναδεύθηκαν με υπέρηχους για 15 λεπτά. Κατάλληλες αναλογίες χρησιμοποιήθηκαν για να παρασκευαστούν ηλεκτρόδια με διαφορετικές περιεκτικότητες σε Pt , Ru και TiO₂. Ένα μικρό ποσό (50 μL) του πρόδρομου διαλύματος εναποτέθηκε με μικροπιπέτα σε υπόστρωμα Ti (15x15 mm) το οποίο προηγουμένως είχε καθαριστεί σε διάλυμα οξαλικού οξέως (97% Fluka) συγκέντρωσης 1 M σε θερμοκρασία βρασμού και το δείγμα θερμάνθηκε πρώτα στους 70°C για 10 λεπτά και ύστερα στους 500°C για 10 λεπτά. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε για αρκετές φορές μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή τελική μάζα $1.9 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$. Τα δείγματα τελικά θερμάνθηκαν στους 500°C για 60 λεπτά. Επτά ηλεκτρόδια παρασκευάστηκαν με διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες Pt-Ru-TiO₂ (50:50:0, 42,5:42,5:15, 32,5:32,5:35, 25:25:50, 17,5:17,5:65, 7,5:7,5:85 και 0:0:100).

Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια συσκευής Siemens D-5000 XRD. Ο υπολογισμός του μεγέθους των σωματιδίων έγινε χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer. Οι μελέτες ανάλυσης επιφάνειας πραγματοποιήθηκαν σε θάλαμο υπερυψηλού κενού (P<10⁻⁹ mbar) εξοπλισμένο με ένα SPECS LHS-10 ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων. Οι μετρήσεις έλαβαν μέρος για δύο γωνίες κλίσης θ, 0° και 45° σε σχέση με την κανονική επιφάνεια του δείγματος ενώ η αναλυμένη περιοχή ήταν ένα ορθογώνιο με διαστάσεις 2.5x4.5 mm².

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κελί όγκου (50mL), μονού θαλάμου με τρία ηλεκτρόδια το οποίο ήταν συνδεδεμένο με ένα γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (μAutolab Type III, Eco Chemie). Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν τα ηλεκτρόδια Pt-Ru-TiO₂. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ήταν ένα σπυροειδές σύρμα Pt και το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο υδραργύρου MSE (REF 621, Radiometer Analytical) με δυναμικό +0.64 V σε σχέση με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE). Όλα τα ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν σαν άνοδοι για την οξείδωση μεθανόλης (Sigma-Aldrich), αιθανόλης (Merck) και γλυκερόλης υπό όξινες συνθήκες (1 M HClO₄).

Για τα πειράματα ρόφησης-οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO stripping), αέριο CO (5% σε He) προσροφήθηκε στον ηλεκτροκαταλύτη μέσω φυσαλίδων από τον ηλεκτρολύτη για κατάλληλο χρόνο (για το κορεσμό της επιφάνειας σε CO) σε δυναμικό -0.6V (vs MSE) σε 1 M HClO₄. Στην συνέχεια διοχετεύθηκε στο διάλυμα αέριο Ar για 10 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθεί το διαλυμένο στον ηλεκτρολύτη CO, και το προσροφημένο CO οξειδώθηκε κατά τη διάρκεια κυκλικού βολταμογραφήματος.

Η συμπεριφορά των ανόδων Pt(50%)-Ru(50%) και Pt(25%)-Ru(25%)-TiO₂(50%) μελετήθηκε επίσης σε κυψέλη καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών τύπου PEM σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

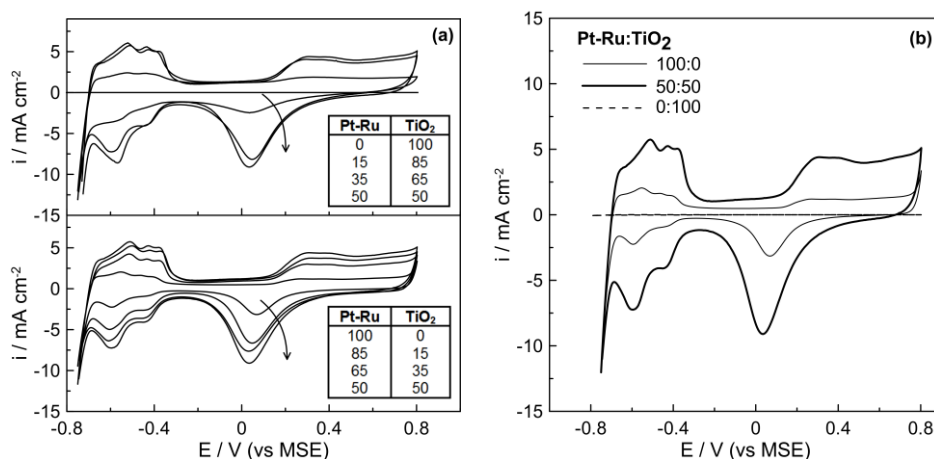
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD (δεν παρουσιάζονται εδώ) καλά καθορισμένες κορυφές παρατηρήθηκαν για τα δείγματα που περιέχουν Pt και Ru σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 17,5%. Το TiO₂ εντοπίστηκε με δομή ανατάση (anatase) συνέπεια τόσο της χαμηλής θερμοκρασίας (500°C) όσο και της διαδικασίας η οποία ακολουθήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων. Ο σχηματισμός κραμάτων αποκλείστηκε καθώς καμία αξιοσημείωτη μεταβολή δεν παρατηρήθηκε μεταξύ των κύριων κορυφών της Pt του Ru και του TiO₂.

Η εξίσωση Scherrer (για τις κορυφές της πλατίνας Pt(111) στις 39,5° και της Pt(200) στις 46° και για τις κορυφές του Ru(110) στις 27,5° και του Ru(101) στις 35°) εφαρμόστηκε έτσι ώστε να υπολογισθεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών της Pt και του Ru. Όσο μεγαλύτερη ήταν η περιεκτικότητα σε TiO₂ τόσο μικρότερο μετρήθηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών της Pt και του Ru. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του ηλεκτροδίου με περιεκτικότητα σε TiO₂ 50% το μέγεθος των κρυσταλλιτών της Pt και του Ru υπολογίστηκε περίπου τρεις φορές και δύο φορές αντίστοιχα μικρότερο σε σχέση με το δείγμα Pt(50%)-Ru(50%) . Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί [33-35] ότι το TiO₂ και ειδικά ως anatase [36] μπορεί να συμπεριφερθεί ως ένα πολύ καλό υπόστρωμα για τη διασπορά μετάλλων. Το παραπάνω

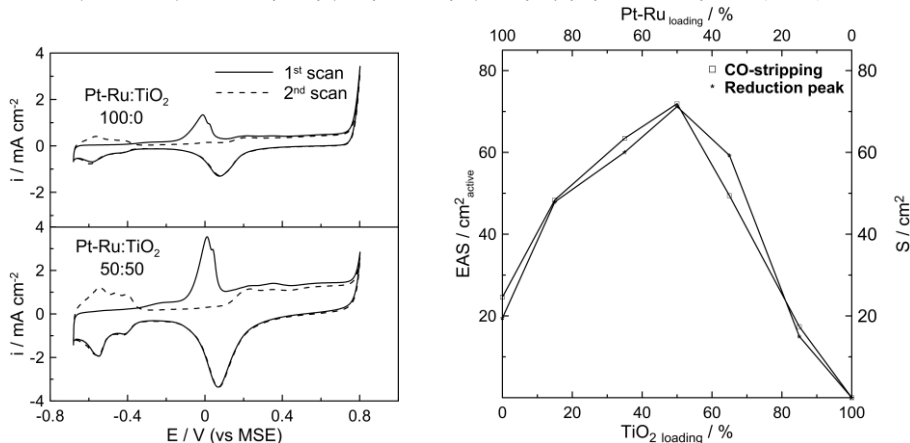
αποτέλεσμα είναι μια πρώτη ένδειξη ότι η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια των ηλεκτροδίων που περιέχουν TiO_2 είναι μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτροδίων που δεν περιέχουν TiO_2 .

Σχήμα 1: Κυκλικά βολταμογραφήματα για όλα τα ηλεκτρόδια (a) και για τα ηλεκτρόδια με περιεκτικότητες Pt(50%)-Ru(50%), Pt(25%)-Ru(25%)- TiO_2 (50%) (b) και καθαρού TiO_2 στην μόνιμη κατάσταση υπό όξινες συνθήκες (1M HClO_4) στους 25°C. Το ρεύμα κανονικοποιείται με τη γεωμετρική επιφάνεια. $u=50\text{mV/s}$.



Η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Το σχήμα 1α δείχνει το κυκλικό βολταμογράφημα για όλα τα δείγματα σε όξινο περιβάλλον (1M HClO_4) χωρίς αλκοόλη και $u=50\text{mV/s}$. Οι παρατηρούμενες πυκνότητες ρεύματος του καθαρού TiO_2 ήταν αμελητέες, όπως αναμενόταν υπό αυτές τις συνθήκες και χωρίς καμία ακτινοβολία [36-37]. Η ύπαρξη του TiO_2 (για τα δείγματα με περιεκτικότητα σε TiO_2 μέχρι 50%, σχήμα 1α) έχει σαν αποτέλεσμα την αξιοσημείωτη αύξηση του συνολικού φορτίου και πιο συγκεκριμένα μια μεγάλη αύξηση στις πυκνότητες ρεύματος που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια του σχηματισμού και της αναγωγής του οξειδίου της πλατίνας καθώς και στην περιοχή ρόφησης-εκρόφησης υδρογόνου. Έτσι, η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (EAS) αναμένεται να είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση των συγκεκριμένων δειγμάτων που περιέχουν TiO_2 . Ενίσχυση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας της Pt-Ru παρατηρήθηκε για τα δείγματα με περιεκτικότητα σε TiO_2 μέχρι 50% ενώ περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας του TiO_2 είχε το αντίθετο αποτέλεσμα. Η EAS υπολογίστηκε από τα πειράματα ρόφησης-οξείδωσης CO. Τα τελευταία παρουσιάζονται στο σχήμα 2 για το δείγμα Pt(50%)-Ru(50%) και για το δείγμα Pt(25%)-Ru(25%)- TiO_2 (50%).

Σχήμα 2: Κυκλικά βολταμογραφήματα (πρώτη και δεύτερη σάρωση) μετά από ρόφηση CO σε σταθερό δυναμικό, $E = -0.6\text{ V}$ (vs MSE) ηλεκτρόδια Pt(50%)-Ru(50%) (πάνω) και του Pt(25%)-Ru(25%)- TiO_2 (50%) (κάτω) υπό όξινες συνθήκες (1M HClO_4) στους 25°C. Το ρεύμα κανονικοποιείται με την γεωμετρική επιφάνεια. $u=30\text{mV/s}$ (αριστερά). Επίδραση της περιεκτικότητας του TiO_2 στην ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (EAS) και η επιφάνεια δια την συνολική μάζα των μετάλλων βασισμένη στα πειράματα ρόφησης οξείδωσης CO (δεξιά).



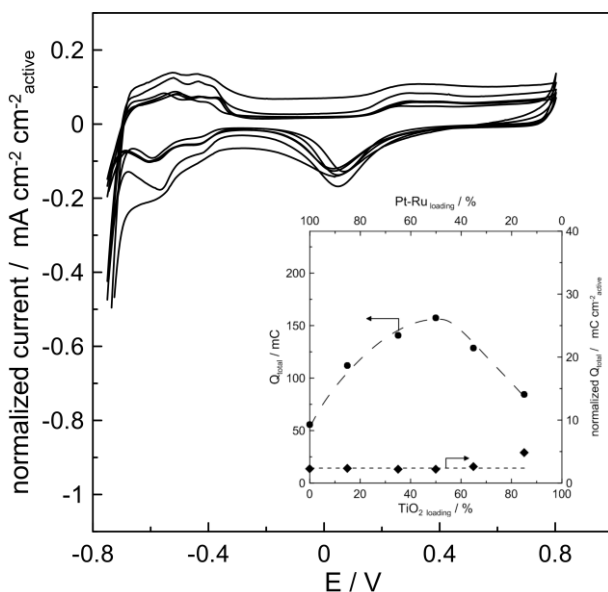
Η ποσότητα του ροφημένου CO ήταν πολύ μεγαλύτερη στη δεύτερη περίπτωση. Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα ηλεκτρόδια με περιεκτικότητα σε μέταλλο μικρότερη του 15% ήταν σχεδόν ανενεργά στην

ρόφηση CO, κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της κυκλικής βολταμετρίας. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί από την πιθανή ασυνέχεια των υμενίων με μεγάλη περιεκτικότητα σε TiO₂, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε μία επιφάνεια με αμελητέα αγωγιμότητα [38-40]. Επιπλέον οι πολύ μικροί κρυσταλλίτες της Pt και του Ru μπορούν να εσωκλειστούν από το TiO₂ με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα υμένα καθαρού TiO₂.

Σύμφωνα με το σχήμα 2 (δεξιά) η ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια ήταν τρεις φορές μεγαλύτερη μέχρι η περιεκτικότητα σε TiO₂ να φθάσει το 50%. Αυτή η ενίσχυση είναι αρκετά σημαντική εάν κανονικοποιήσουμε την EAS με την συνολική μάζα των μετάλλων, η οποία είναι αρκετά μικρότερη στην περίπτωση Pt(25%)-Ru(25%)-TiO₂(50%).

Η γνώση της ύπαρξης EAS βοηθάει στην εξήγηση του αποτελεσματικού ρόλου του TiO₂ σε αυτού του είδους τα τριμεταλλικά ηλεκτρόδια. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο εισαγωγικό μέρος, το φαινόμενο της συνέργειας, το ηλεκτρονικό και το γεωμετρικό φαινόμενο λαμβάνουν μέρος κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τριμεταλλικών ηλεκτροδίων βασισμένα στην Pt. Η συμμετοχή της Pt σε ένα ενδεχόμενο φαινόμενο συνέργειας αποκλείεται αφού το TiO₂ είναι εντελώς ανενεργό υπό τις δεδομένες συνθήκες διερεύνησης. Για να διερευνηθεί εάν υπάρχει ηλεκτρονικό φαινόμενο μεταξύ TiO₂ και Pt-Ru που έχει ως αποτέλεσμα τη τροποποίηση της λειτουργίας της πλατίνης σχεδιάσαμε τη κυκλική βολταμετρία= κανονικοποιημένο με την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια για κάθε δείγμα ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του TiO₂ (σχήμα 3). Οι τελικές κυκλικές βολταμετρίες ήταν σχεδόν ίδια για όλα τα δείγματα. Το εσωτερικό σχήμα δείχνει το φορτίο υπολογισμένο από την προς τα εμπρός σάρωση όπως επίσης το ίδιο φορτίο κανονικοποιημένο ως συνάρτηση της περιεκτικότητας TiO₂. Όπως παρατηρούμε στο σχήμα 3 μολονότι η περιεκτικότητα σε TiO₂ επιδρά στο συνολικό φορτίο, q_{total} , το κανονικοποιημένο φορτίο είναι σταθερό για όλα τα δείγματα. Αυτό είναι μία απόδειξη ότι ο ρόλος του TiO₂ συνδέεται περισσότερο με το γεωμετρικό φαινόμενο (αύξηση EAS) και λιγότερο με το ηλεκτρονικό. Το TiO₂ φαίνεται να δρα ως ένα δεύτερο και πιο αποτελεσματικό υπόστρωμα στο οποίο η Pt και το Ru έχει καλύτερη διασπορά και καλύτερη κατανομή αφού βρίσκεται στη μορφή μικρών μεταλλικών σωματιδίων με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας.

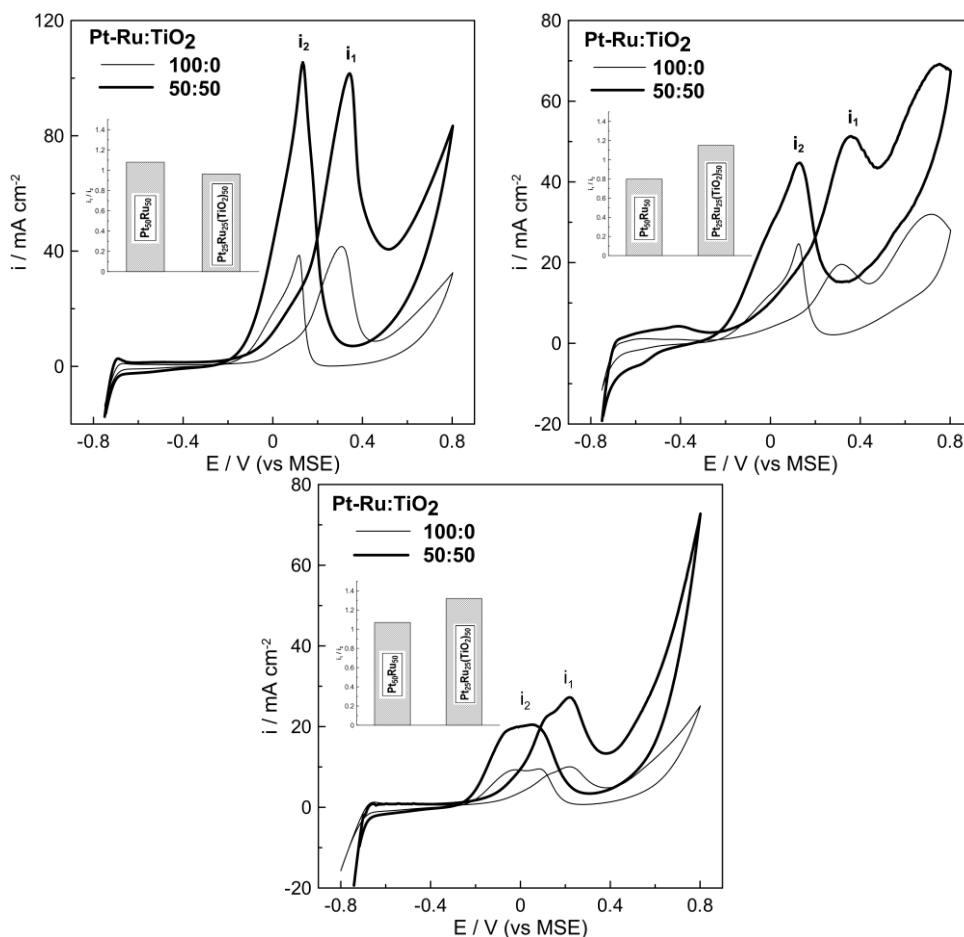
Σχήμα 3: Κυκλικά βολταμογραφήματα για όλα τα δείγματα με κανονικοποιημένες πυκνότητες ρεύματος (με την EAS).



Η ηλεκτροχημική ενεργότητα των ηλεκτροδίων αξιολογήθηκε κατά την οξείδωση μεθανόλης, αιθανόλης και γλυκερόλης. Γενικά η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε TiO₂ λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας. Το σχήμα 4 δείχνει κυκλικά βολταμογραφήματα παρουσία μεθανόλης 1M, αιθανόλης 1M και γλυκερόλης σε όξινο περιβάλλον χρησιμοποιώντας τα ηλεκτρόδια Pt(50%)-Ru(50%) και Pt(25%)-Ru(25%)-TiO₂(50%). Στην περίπτωση του ηλεκτροδίου Pt(50%)-Ru(50%) η οξείδωση αρχίζει στα -0.05 V (vs MSE) και ακολουθείται από μία μονότονη αύξηση του ηλεκτροκαταλυτικού ρυθμού μέχρι τα 0.3 V (vs MSE). Πάνω από αυτό το δυναμικό η πυκνότητα ρεύματος η οποία συνδέεται με το ρυθμό της ηλεκτροχημικής οξείδωσης της

αλκοόλης μειώνεται εξαιτίας του σχηματισμού PtOx . Μία δεύτερη κορυφή οξείδωσης παρατηρείται κατά την σάρωση προς τα πίσω στα 0.1 V (vs MSE) εξαιτίας της αναγωγής του PtOx και της εκ νέου διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων της πλατίνας. Αυτή η συμπεριφορά είναι σε πλήρη συμφωνία με προηγούμενες μελέτες για την οξείδωση της μεθανόλης με ανόδους βασισμένες στην Pt. Κατά την διάρκεια της οξείδωσης είναι δυνατός και ο σχηματισμός CO το οποίο ροφάται στην καταλυτική επιφάνεια δηλητηριάζοντας τα ενεργά της κέντρα.

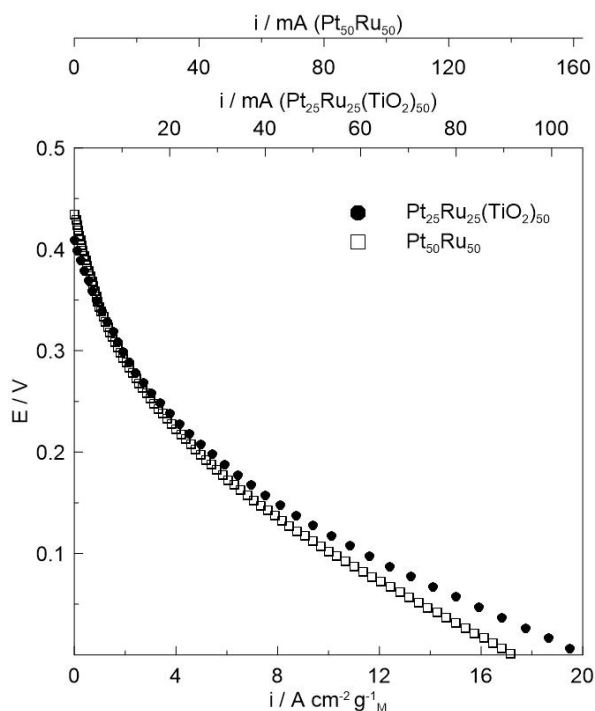
Σχήμα 4: Ηλεκτροχημική οξείδωση μεθανόλης 1M (πάνω αριστερά), αιθανόλης 1M (πάνω δεξιά) και γλυκερόλης 1M (κάτω) μόνο για τις περιεκτικότητες Pt(50%)-Ru(50%) και Pt(25%)-Ru(25%)-TiO₂(50%) υπό όξινες συνθήκες (1M HClO₄) στους 25°C. Το ρεύμα κανονικοποιείται με τη γεωμετρική επιφάνεια. $u=50\text{mV/s}$.



Παρόμοια συμπεριφορά είχαν και τα τροποποιημένα με TiO₂ ηλεκτρόδια μόνο που η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα των ανόδων αυτών φαίνεται να αυξάνεται δραματικά. Ο ρυθμός οξείδωσης της μεθανόλης είναι πολύ μεγαλύτερος στην περίπτωση της ανόδου Pt(25%)-Ru(25%)-TiO₂(50%) (σχήμα 4) σε σχέση με την άνοδο Pt(50%)-Ru(50%). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από το σχήμα 4, ο ρυθμός οξείδωσης της μεθανόλης αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε TiO₂ μέχρι την κρίσιμη τιμή 50%.

Το καλύτερο τροποποιημένο ηλεκτρόδιο Pt(25%)-Ru(25%)-TiO₂(50%) όπως και το ηλεκτρόδιο Pt(50%)-Ru(50%) χρησιμοποιήθηκαν ως άνοδοι σε κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM με τροφοδοσία μεθανόλης (0,2 M) και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Σχήμα 5: Καμπύλες τάσης-ρεύματος για τροφοδοσία μεθανόλης σε κυψέλη καυσίμου τύπου PEM στους 25 C. Άνοδος: 5 cm³/min (μεθανόλη 0.5 M), Κάθοδος 300 cm³/min (αέρας)



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ηλεκτρόδια Pt-Ru-TiO₂ παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν με XRD, XPS, ηλεκτροχημικές τεχνικές και πειράματα ρόφησης-οξειδωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO stripping). Από τη μελέτη τους προέκυψε ότι η περιεκτικότητα σε TiO₂ μέχρι 50% έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας (EAS). Η EAS του ηλεκτροδίου Pt(25%)-Ru(25%)-TiO₂(50%) όπως μετρήθηκε από πειράματα ρόφησης-οξειδωσης του CO ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από αυτήν του ηλεκτροδίου Pt(50%)-Ru(50%) ενώ για περιεκτικότητα σε TiO₂ μεγαλύτερη του 65% η EAS μειώνεται δραματικά.

Όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν ως άνοδοι για την ηλεκτροχημική οξείδωση της μεθανόλης, της αιθανόλης και της γλυκερόλης όπου το ηλεκτρόδιο Pt(25%)-Ru(25%)-TiO₂(50%) παρουσίασε τη μεγαλύτερη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα. Η αυξημένη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα των ηλεκτροδίων με περιεκτικότητα σε TiO₂ έως και 50% αποδόθηκε περισσότερο στην καλύτερη διασπορά της Pt και του Ru και στο σχηματισμό μικρότερων κρυσταλλιτών Pt και Ru με την πρόσθεση TiO₂ και λιγότερο σε ηλεκτρονιακά ή φαινόμενα συνέργειας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

“Η μελέτη υλοποιείται στα πλαίσια του προγράμματος Κ. Καραθεοδωρή και Αριστεία 2 και υποστηρίζεται οικονομικά από την Επιτροπή Ερευνών του Πανεπιστημίου Πατρών.”

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Fuel Cell Handbook, EG&G Technical Services, Inc., Morgantown, WV: US Department of Energy, 2006.
- [2] V. Rao, C. Cremers, U. Stimming, L. Cao, S. Sun, S. Yan, G. Sun, Q. Xin, Journal of the Electrochemical Society, 154 (2007) B1138-B1147.
- [3] I. Kim, O.H. Han, S.A. Chae, Y. Paik, S.H. Kwon, K.S. Lee, Y.E. Sung, H. Kim, Angewandte Chemie - International Edition, 50 (2011) 2270-2274.
- [4] S.C.S. Lai, S.E.F. Kleijn, F.T.Z. Öztürk, V.C. Van Rees Vellinga, J. Koning, P. Rodriguez, M.T.M. Koper, Catalysis Today, 154 (2010) 92-104.
- [5] C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, J.M. Léger, Electrochimica Acta, 49 (2004) 3901-3908.
- [6] J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, Fuel Cells, 9 (2009) 597-604.
- [7] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.M. Léger, Journal of Power Sources, 158 (2006) 18-24.
- [8] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, Journal of Applied

Electrochemistry, 34 (2004) 439-446.

[9] W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Pouliaitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, Journal of Power Sources, 131 (2004) 217-223.

[10] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.M. Léger, Journal of Power Sources, 105 (2002) 283-296.

[11] F. Vigier, S. Rousseau, C. Coutanceau, J.M. Leger, C. Lamy, Topics in Catalysis, 40 (2006) 111-121.

[12] M.S. McGovern, P. Waszczuk, A. Wieckowski, Electrochimica Acta, 51 (2006) 1194-1198.

[13] M. Hepel, I. Kumarihamy, C.J. Zhong, Electrochemistry Communications, 8 (2006) 1439- 1444.

[14] E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez, Applied Catalysis B: Environmental, 63 (2006) 137-149.

[15] A. Aramata, T. Kodaera, M. Masuda, Journal of Applied Electrochemistry, 18 (1988) 577- 582.

[16] L. Jiang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou, Q. Xin, Electrochimica Acta, 50 (2005) 5384-5389.

[17] Q. Yi, A. Chen, W. Huang, J. Zhang, X. Liu, G. Xu, Z. Zhou, Electrochemistry Communications, 9 (2007) 1513-1518.

[18] C.C. Shan, D.S. Tsai, Y.S. Huang, S.H. Jian, C.L. Cheng, Chemistry of Materials, 19 (2007) 424-431.

[19] L.X. Yang, C. Bock, B. MacDougall, J. Park, Journal of Applied Electrochemistry, 34 (2004) 427-438.

[20] S. Jayaraman, T.F. Jaramillo, S.H. Baeck, E.W. McFarland, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 22958-22966.

[21] Y.M. Wu, W.S. Li, J. Lu, J.H. Du, D.S. Lu, J.M. Fu, Journal of Power Sources, 145 (2005) 286-291.

[22] W.F. Lin, T. Iwasita, W. Vielstich, Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 3250-3257.

[23] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.R. MacDougall, Journal of the American Chemical Society, 126 (2004) 8028-8037.

[24] T.C. Deivaraj, W. Chen, J.Y. Lee, Journal of Materials Chemistry, 13 (2003) 2555-2560.

[25] J. Luo, M.M. Maye, N.N. Kariuki, L. Wang, P. Njoki, Y. Lin, M. Schadt, H.R. Naslund, C.J. Zhong, Catalysis Today, 99 (2005) 291-297.

[26] C. Coutanceau, S. Brimaud, C. Lamy, J.M. Léger, L. Dubau, S. Rousseau, F. Vigier, Electrochimica Acta, 53 (2008) 6865-6880.

[27] S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras, P.K. Shen, Applied Catalysis B: Environmental, 78 (2008) 381-387.

[28] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, Applied Catalysis B: Environmental, 46 (2003) 273-285.

[29] X. Zhao, M. Yin, L. Ma, L. Liang, C. Liu, J. Liao, T. Lu, W. Xing, Energy and Environmental Science, 4 (2011) 2736-2753.

[30] T. Panakoulis, P. Kalatzis, D. Kalderis, A. Katsaounis, Journal of Applied Electrochemistry, 40, 1759-1765, (2010).

[31] N. Papastefanakis, D. Mantzavinos, A. Katsaounis, Journal of Applied Electrochemistry, 40, 729-737, (2010).

[32] C. Comninellis, G.P. Vercesi, Journal of Applied Electrochemistry, 21, 136-142, (1991).

[33] A. Banu, N. Spataru, V. Teodorescu, A. Maraloiu, I. Voiculescu, A. Marcu, T. Spataru, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 12, 1189-1193, (2010).

[34] M.Y. Kim, S.B. Jung, M.G. Kim, Y.S. You, J.H. Park, C.H. Shin, G. Seo, Catalysis Letters, 129, 194-206, (2009).

[35] M.Y. Kim, J.H. Park, C.H. Shin, S.W. Han, G. Seo, Catalysis Letters, 133, 288-297, (2009).

[36] X. Guo, D.J. Guo, X.P. Qiu, L.Q. Chen, W.T. Zhu, Journal of Power Sources, 194, 281-285, (2009).

[37] Z. Frontistis, V.M. Daskalaki, A. Katsaounis, I. Poulis, D. Mantzavinos, Water Research, 45, 2996-3004, (2011).

[38] J.S. Moya, S. Lopez-Esteban, C. Pecharrmán, Progress in Materials Science, 52, 1017-1090, (2007).

[39] Z. Fan, Acta Metallurgica Et Materialia, 43, 43-49, (1995).

[40] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham, Journal of the American Ceramic Society, 73, 2187-2203, (1990).