

Ανοδικά ηλεκτρόδια Pt-RuO₂-TiO₂ για την ηλεκτροχημική οξείδωση αλκοολών σε κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών

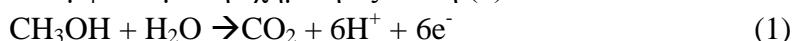
Μπιορν Χάσα, Ευάγγελος Καλαμαράς, Ιωάννης Βάκρος και Αλέξανδρος Κατσαούνης*

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

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 οξειδωσης. 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)** : αυτή η περίπτωση 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 οξειδωση 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 οξειδωση αλκοολών [27-29]. Ωστόσο, το υψηλό κόστος αυτών των ηλεκτροδίων είναι ένα από τα κύρια μειονεκτήματα για την περαιτέρω εμπορευματοποίησή τους.

Σε αυτή τη μελέτη τριμεταλλικά ηλεκτρόδια Pt-RuO₂-TiO₂ παρασκευάστηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν κατά την οξειδωση 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.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα ηλεκτρόδια Pt-RuO₂-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 RuO₂ 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 , RuO₂ και TiO₂. Ένα μικρό ποσό (50 μ L) 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 1.4 ± 0.1 mg/cm². Τα δείγματα τελικά θερμάνθηκαν στους

500°C για 60 λεπτά. Επτά ηλεκτρόδια παρασκευάστηκαν με διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες Pt-RuO₂-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-RuO₂-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).

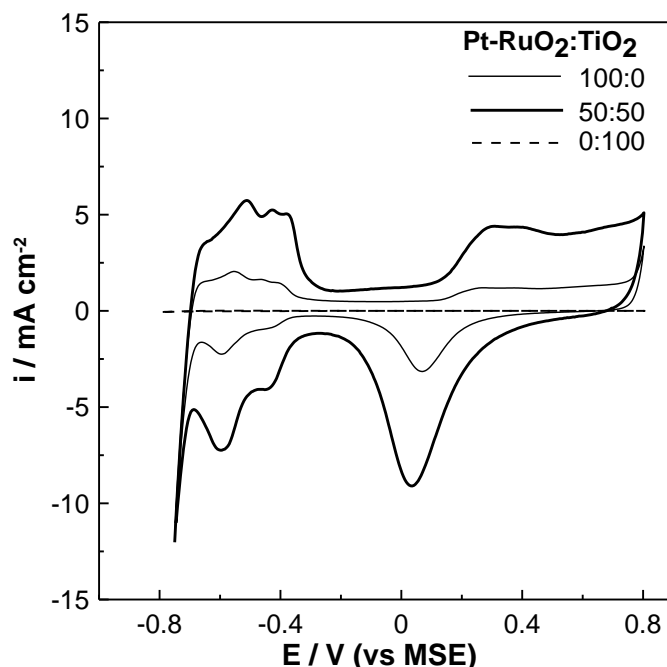
Για τα πειράματα ρόφησης-οξείδωσης μονοξειδίου του άνθρακα (CO stripping), αέριο CO (5% σε He) προσροφήθηκε στον ηλεκτροκαταλύτη μέσω φυσαλίδων από τον ηλεκτρολύτη για κατάλληλο χρόνο (για το κορεσμό της επιφάνειας σε CO) σε δυναμικό -0.6V (vs MSE) σε 1 M HClO₄. Στην συνέχεια διοχετεύθηκε στο διάλυμα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

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD (δεν παρουσιάζονται) καλά καθορισμένες κορυφές παρατηρήθηκαν για τα δείγματα που περιέχουν Pt και RuO₂ 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 RuO₂ και του TiO₂.

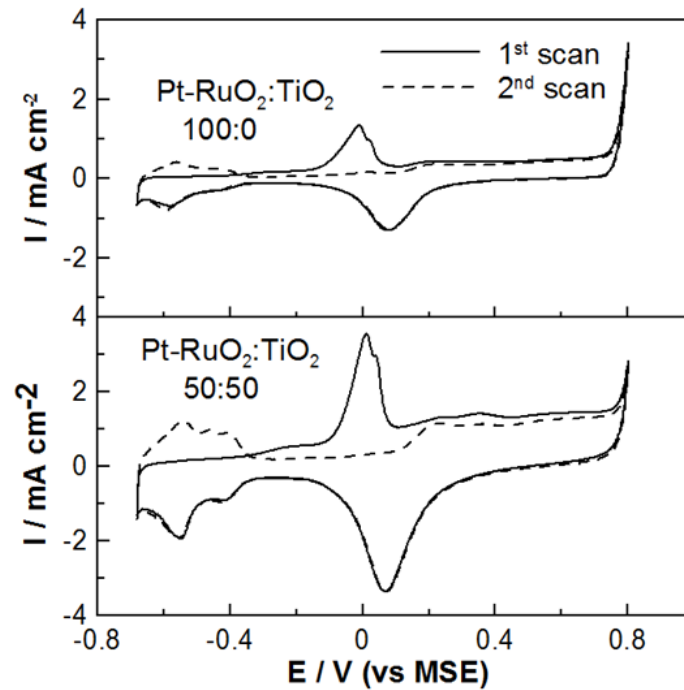
Η εξίσωση Scherrer (για τις κορυφές της πλατίνας Pt(111) στις 39,5° και της Pt(200) στις 46° και για τις κορυφές του RuO₂(110) στις 27,5° και της RuO₂(101) στις 35°) εφαρμόστηκε έτσι ώστε να υπολογισθεί το μέγεθος των κρυσταλλιτών της Pt και του RuO₂. Όσο μεγαλύτερη ήταν η περιεκτικότητα σε TiO₂ τόσο μικρότερο μετρήθηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών της Pt και του RuO₂. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του ηλεκτροδίου με περιεκτικότητα σε TiO₂ 50% το μέγεθος των κρυσταλλιτών της Pt και του RuO₂ υπολογίστηκε περίπου τρεις φορές και δύο φορές αντίστοιχα μικρότερο σε σχέση με το δείγμα Pt(50%)-RuO₂(50%) . Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί [33-35]

ότι το TiO_2 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 .



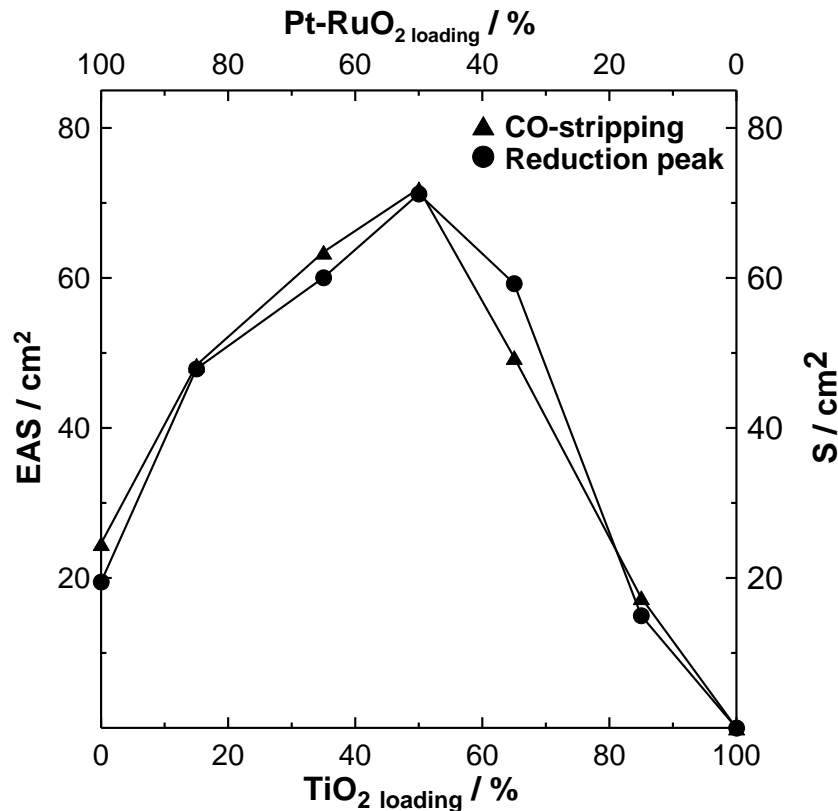
Σχήμα 1: Κυκλικά βολταμογραφήματα για τα ηλεκτρόδια με περιεκτικότητες $\text{Pt}(50\%)\text{-RuO}_2(50\%)$, $\text{Pt}(25\%)\text{-RuO}_2(25\%)\text{-TiO}_2(50\%)$ και καθαρού TiO_2 στην μόνιμη κατάσταση υπό όξινες συνθήκες (1M HClO_4) στους 25°C . Το ρεύμα κανονικοποιείται με τη γεωμετρική επιφάνεια. $u=50\text{mV/s}$.

Η κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Το σχήμα 1 δείχνει βολταμογραφήματα του $\text{Pt}(50\%)\text{-RuO}_2(50\%)$, του $\text{Pt}(25\%)\text{-RuO}_2(25\%)\text{-TiO}_2(50\%)$ και του καθαρού TiO_2 . 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 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 δειγμάτων που περιέχουν TiO_2 . Ενίσχυση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας της Pt-RuO_2 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 τόσο από το φορτίο της αναγωγικής κορυφής όσο και από τα πειράματα ρόφησης-οξείδωσης CO . Τα τελευταία παρουσιάζονται στο σχήμα 2 για το δείγμα $\text{Pt}(50\%)\text{-RuO}_2(50\%)$ και για το δείγμα $\text{Pt}(25\%)\text{-RuO}_2(25\%)\text{-TiO}_2(50\%)$.



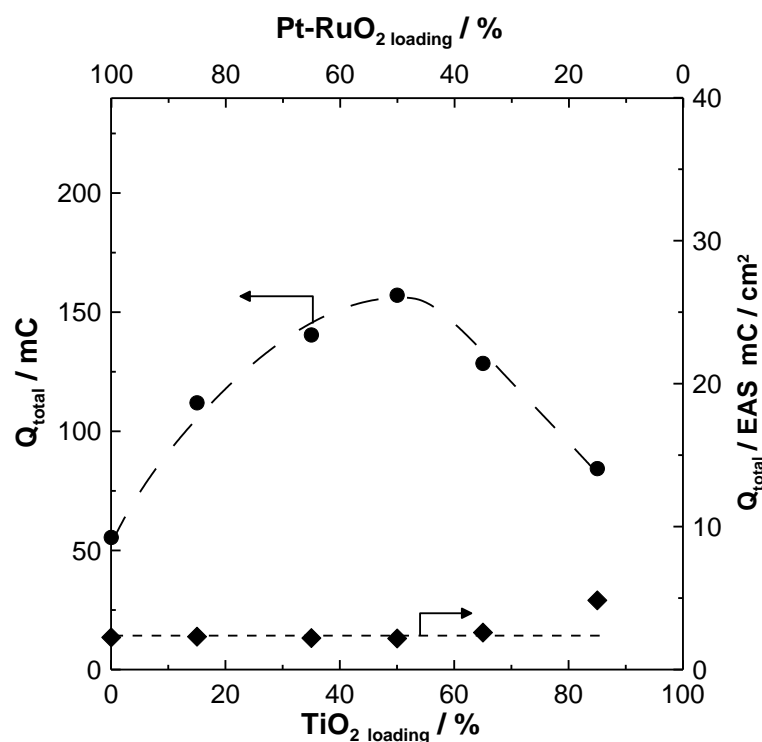
Σχήμα 2: Κυκλικά βολταμογραφήματα (πρώτη και δεύτερη σάρωση) μετά από ρόφηση CO σε σταθερό δυναμικό, $E = -0.6 \text{ V (vs MSE)}$ ηλεκτρόδια Pt(50%)-RuO₂(50%) (πάνω) και του Pt(25%)-RuO₂(25%)-TiO₂(50%) (κάτω) υπό όξινες συνθήκες (1M HClO₄) στους 25°C. Το ρεύμα κανονικοποιείται με την γεωμετρική επιφάνεια. $u = 20 \text{ mV/s}$.

Η ποσότητα του ροφημένου CO ήταν πολύ μεγαλύτερη στη δεύτερη περίπτωση. Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα ηλεκτρόδια με περιεκτικότητα TiO₂ μεγαλύτερη του 65% 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 RuO₂ μπορούν να εσωκλειστούν από το TiO₂ με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα υμένια καθαρού TiO₂. Το σχήμα 3 δείχνει την επίδραση της περιεκτικότητας του TiO₂ στην ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια βάσει της κυκλικής βολταμετρίας και των πειραμάτων CO stripping. Οι δύο μέθοδοι έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα. Παρουσιάστηκε σχεδόν μίας τάξης μεγέθους αύξηση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας μέχρι η περιεκτικότητα σε TiO₂ να φθάσει το 50%. Αυτή η ενίσχυση είναι αρκετά σημαντική και θα μπορούσε να εκτιμηθεί περαιτέρω αν συνυπολογισθεί το κόστος του ηλεκτροδίου ή εναλλακτικά η περιεκτικότητα του ηλεκτροδίου σε Pt.



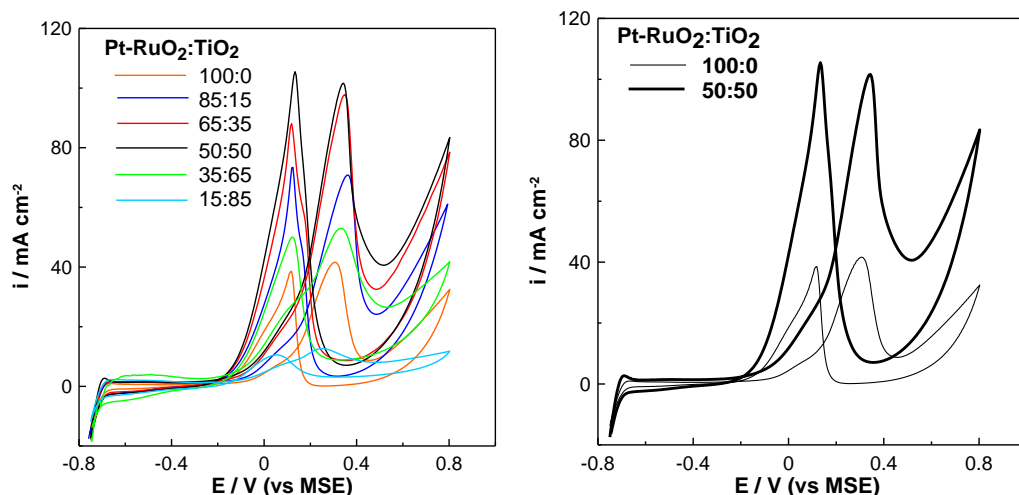
Σχήμα 3: Επίδραση της περιεκτικότητας σε TiO₂ στην ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια βάσει των αποτελεσμάτων της ρόφησης-οξείδωσης CO (τριγωνικά σύμβολα) και της επιφάνειας S βάσει των αναγωγικών κορυφών των κυκλικών βολταμογραφημάτων (κυκλικά σύμβολα).

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-RuO₂ που έχει ως αποτέλεσμα τη τροποποίηση της λειτουργίας της πλατίνης σχεδιάσαμε το συνολικό φορτίο της κυκλικής βολταμετρίας κανονικοποιημένο με την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια για κάθε δείγμα ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του TiO₂. Όπως παρατηρούμε στο σχήμα 4 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 RuO₂ έχει καλύτερη διασπορά και καλύτερη κατανομή αφού βρίσκεται στη μορφή μικρών μεταλλικών σωματιδίων με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας.



Σχήμα 4: Επίδραση της περιεκτικότητας σε TiO₂ στο συνολικό φορτίο, Q_{total} (αριστερός y-άξονας) και του κανονικοποιημένου με την EAS φορτίου, Q_{total}/EAS (δεξιός άξονας).

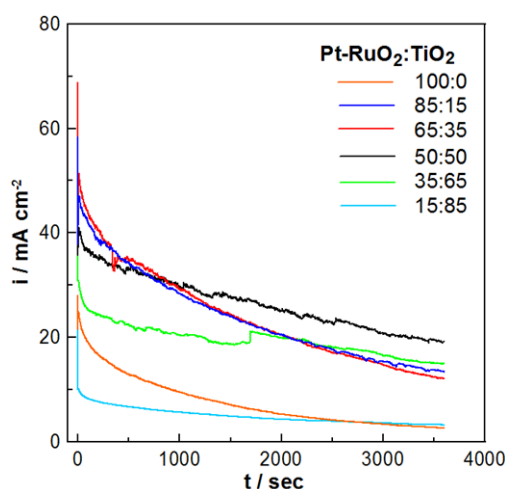
Η ηλεκτροχημική ενεργότητα των ηλεκτροδίων αξιολογήθηκε κατά την οξείδωση μεθανόλης, αιθανόλης και γλυκερόλης. Γενικά η ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε TiO₂ λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτροχημικά ενεργής επιφάνειας. Το σχήμα 5 δείχνει κυκλικά βολταμογραφήματα παρουσία μεθανόλης 1M σε όξινο περιβάλλον. Στην περίπτωση του ηλεκτροδίου Pt(50%)-RuO₂(50%) η οξείδωση αρχίζει στα 0 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 (σχήμα 5) 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 [87-90]. Κατά την διάρκεια της οξείδωσης είναι δυνατός και ο σχηματισμός CO το οποίο ροφάται στην καταλυτική επιφάνεια δηλητηριάζοντας τα ενεργά της κέντρα.



Σχήμα 5: Ηλεκτροχημική οξείδωση μεθανόλης 1M για όλα τα ηλεκτρόδια (αριστερά) και μόνο με περιεκτικότητες Pt(50%)-RuO₂(50%), Pt(25%)-RuO₂(25%)-TiO₂(50%) (δεξιά) 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%)-RuO₂(25%)-TiO₂(50%) (σχήμα 5, δεξιά) σε σχέση με την άνοδο Pt(50%)-RuO₂(50%). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από το σχήμα 5, (αριστερά) ο ρυθμός οξείδωσης της μεθανόλης αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε TiO₂ μέχρι την κρίσιμη τιμή 50%.

Τέλος, η συμπεριφορά των ηλεκτροδίων μελετήθηκε επίσης με χρήση αμπερομετρίας υπό σταθερό δυναμικό ($E=0.185\text{ V}$), λίγο μικρότερο δηλαδή από το δυναμικό της πρώτης κορυφής οξείδωσης (σχήμα 6). Σε όλα τα ηλεκτρόδια παρατηρήθηκε αρχικά μια απότομη πτώση της ενεργότητας ενώ την καλύτερη συμπεριφορά μετά από μία ώρα παρουσίασε πάλι το ηλεκτρόδιο Pt(25%)-RuO₂(25%)-TiO₂(50%) σε συμφωνία με τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας παρουσία μεθανόλης.



Σχήμα 6: Χρονοαμπερομετρία για όλα τα ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια οξείδωσης της μεθανόλης 1M υπό όξινες συνθήκες (1M HClO₄) στους 25°C. Το ρεύμα κανονικοποιείται από την γεωμετρική επιφάνεια.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ηλεκτρόδια Pt-RuO₂-TiO₂ παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν με XRD, XPS, ηλεκτροχημικές τεχνικές και πειράματα ρόφησης-οξείδωσης 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%)-RuO₂(25%)-TiO₂(50%) όπως μετρήθηκε από πειράματα ρόφησης-οξείδωσης του CO ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από αυτήν του ηλεκτροδίου Pt(50%)-RuO₂(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%)-RuO₂(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 RuO₂ 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. Poulitanitis, 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. Kodera, 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. Panakoulias, 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. Poulios, D. Mantzavinos, *Water Research*, 45, 2996-3004, (2011).
- [38] J.S. Moya, S. Lopez-Esteban, C. Pecharromán, *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).