

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**  
**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ**

*Μεταπτυχιακή Εργασία*

**ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ**  
**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ**  
**ΚΑΘΟΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ**  
**ΚΑΘΟΔΙΚΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ**

Υπό της

**ΒΑΣΙΛΙΚΗΣ ΜΑΡΑΓΚΟΥ**

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας Π.Θ, 2005

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για την απόκτηση του  
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης  
2008



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ  
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 7081/1  
Ημερ. Εισ.: 25-05-2009  
Δωρεά: Συγγραφέα  
Ταξιθετικός Κωδικός: Δ  
621.312 429  
ΜΑΡ

© 2008 Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Η έγκριση της μεταπτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

**Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Πενταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:**

Πρώτος Εξεταστής Δρ. Τσιακάρας Παναγιώτης  
(Επιβλέπων) Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Βλάχος Νικόλαος  
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας,  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Ανδρίτσος Νικόλαος  
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τέταρτος Εξεταστής Δρ. Σταπουντζής Ερρίκος  
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Πέμπτος Εξεταστής Δρ. Πετρόπουλος Γεώργιος  
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

## Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, είναι αποτέλεσμα προσωπικής προσπάθειας, αλλά φυσικά και συνεργασίας με ανθρώπους των οποίων τη συμβολή δε θα μπορούσα να παραλείψω.

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας μου, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρα, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της μεταπτυχιακής μου εργασίας, Καθηγητές κκ. Βλάχο Νικόλαο, Ανδρίτσο Νικόλαο, Πετρόπουλο Γεώργιο και Σταπουντζή Ερρίκο για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μου και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Είμαι ιδιαίτερα ευγνώμων στους Profs Pei Kang Shen και Shuqin Song και στον Dr Yi Wang από το State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, of Sun Yat-Sen University για την υπέροχη συνεργασία τους και τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Επίσης, ευχαριστώ τα μέλη του Εργαστηρίου Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας: Σωτηρία Κόντου, Βάιο Στεργιόπουλο, Δώρα Κεραμίδα, Χριστίνα Βίννη και Νικολέττα Σαχινίδου.

Ευχαριστώ με όλη μου την καρδιά, τον Γιώργο Ανδρεάδη για την πολύτιμη βοήθειά του, αλλά πάνω από όλα, για το γεγονός ότι τα τελευταία οχτώ χρόνια, μου έχει συμπαρασταθεί όσο κανείς άλλος, σε όλες τις φάσεις της ζωής μου.

Τέλος, είμαι ευγνώμων στους γονείς μου Πετρούλα και Γιάννη και στον αδερφό μου Αριστοτέλη, για την ολόψυχη αγάπη τους και την υποστήριξη τους.

Βασιλική Μαραγκού

## Περίληψη

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί η παρασκευή και η διερεύνηση των ιδιοτήτων νέων καθοδικών καταλυτών ( $Pd_xFe_y/C$ ) και υποστρωμάτων καθοδικών καταλυτών (TCMSs) για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Πιο αναλυτικά, στο 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο παρουσιάζονται διεξοδικά οι στόχοι και τα κίνητρα για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης εργασίας, ενώ στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο πραγματοποιείται μία σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνητικών προσπαθειών που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια στην κατεύθυνση της βελτιστοποίησης της απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης. Στη συνέχεια, στο 3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο παρουσιάζεται εν συντομία το θεωρητικό υπόβαθρο των τεχνικών που επιστρατεύθηκαν για το χαρακτηρισμό των παρασκευασθέντων υλικών και τη διερεύνηση της ηλεκτροχημικής τους ενεργότητας, ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.

Τα πειραματικά αποτελέσματα παρατίθενται στα Κεφάλαια 4 και 5. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρασκευάστηκε μία σειρά δι-μεταλλικών καταλυτών παλλαδίου-σιδήρου με υπόστρωμα άνθρακα ( $Pd_xFe_y/C$ ) και εξετάστηκε τόσο η ενεργότητά τους ως προς την αναγωγική αντίδραση, όσο και η ανθεκτικότητά τους ως προς την οξείδωση των αλκοολών (Κεφ. 4). Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν με την ίδια τεχνική καταλύτες λευκόχρυσου (Pt/C), οι οποίοι αποτελούν έως σήμερα τους πλέον διαδεδομένους καθοδικούς καταλύτες για τις κυψελίδες τύπου PEM. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι παρασκευασθέντες καταλύτες  $Pd_xFe_y/C$  αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη επιλογή ως καθοδικά υλικά σε διατάξεις DA-PEMFC, καθώς παρουσιάζουν αξιόλογη ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, όντας παράλληλα ανενεργοί ως προς την οξείδωση των αλκοολών, οι οποίες διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη.

Τέλος, παρασκευάστηκαν μικροσφαίρες καρβιδίων του βολφραμίου (*Tungsten Carbides Microspheres* - TCMSs) μεγάλης ηλεκτροχημικά ενεργούς επιφάνειας, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα καταλυτών λευκόχρυσου (Pt/TCMSs). Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν καταλύτες λευκόχρυσου με υπόστρωμα άνθρακα (Pt/C) και μικροσφαιρών άνθρακα (Pt/CMSs). Η διερεύνηση της ενεργότητάς τους και η μεταξύ τους σύγκριση παρουσιάζεται στο 5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι καταλύτες Pt/TCMSs παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Η παρατηρηθείσα βελτιωμένη συμπεριφορά αποδίδεται στη μεγάλη ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια των συγκεκριμένων καταλυτών και στη συνέργεια μεταξύ του λευκόχρυσου και των καρβιδίων του βολφραμίου. Για τους παραπάνω λόγους, οι μικροσφαίρες των καρβιδίων του βολφραμίου (TCMSs) αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο υπόστρωμα καθοδικών καταλυτών για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, ενώ σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του 4<sup>ου</sup> Κεφαλαίου, θα άξιζε να διερευνηθεί η χρήση τους ως υπόστρωμα για τους δι-μεταλλικούς καταλύτες παλλαδίου-σιδήρου.

**Κεφάλαιο 1:**

Αντικείμενο και Στόχοι της Εργασίας	1
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1	6

**Κεφάλαιο 2:**

Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μεμβράνης Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης: Βιβλιογραφική ανασκόπηση	7
Περίληψη	8
2.1 Εισαγωγή	8
2.2 Επιλογή καυσίμου	11
2.2.1 Μεθανόλη	11
2.2.2 Αιθανόλη	12
2.2.3 Άλλες αλκοόλες	13
2.3 Παρούσα ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης ( <i>state-of-the-art</i> )	14
2.3.1 Αποδόσεις μοναδιαίων κυψελίδων καυσίμου	14
2.3.2 Διάταξη μεμβράνης - Ηλεκτροδίων ( <i>Membrane Electrode Assembly - MEA</i> )	17
2.3.3 Διαπερατότητα της αλκοόλης	20
2.3.4 Αναγκαιότητα ανάπτυξης νέων καθοδικών καταλυτών	24
2.4 Συμπεράσματα και προτάσεις	25
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2	27

**Κεφάλαιο 3:**

Πειραματικές Τεχνικές	35
Περίληψη	36
3.1 Εισαγωγή	36
3.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)	36
3.3 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας - Μέθοδος Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.)	39
3.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία	41
3.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης ( <i>Transmission Electron Microscopy - TEM</i> )	42
3.4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης ( <i>Scanning Electron Microscopy - SEM</i> )	44
3.4.3 Φασματομετρία διασποράς ενέργειας ακτίνων X ( <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS ή EDX</i> )	46
3.5 Ηλεκτροχημικές τεχνικές	46

3.5.1 Τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού	48
3.5.2 Ηλεκτρολυτική κυψέλη	50
3.5.3 Κυκλική βολταμμετρία	52
3.5.3.1 Βολταμμογραφήματα επιφανειακά ροφημένων στιβάδων	53
3.5.4 Βολταμμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου ( <i>rotating disk electrode - RDE</i> )	55
3.5.4.1 Ανάλυση βολταμμογραφημάτων RDE μη αντιστρεπτών δράσεων	56
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3	58

#### **Κεφάλαιο 4:**

#### **Νέοι δι-μεταλλικοί καθοδικοί καταλύτες Pd<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>/C για Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης**

<b>Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης</b>	60
Περίληψη	61
4.1. Εισαγωγή	61
4.2. Πειραματική διαδικασία	63
4.2.1 Παρασκευή του καταλύτη	63
4.2.2 Χαρακτηρισμός των καταλυτών	64
4.3 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση	65
4.4 Συμπεράσματα	78
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4	80

#### **Κεφάλαιο 5:**

#### **Μικροσφαίρες καρβιδίων του βολφραμίου (W<sub>x</sub>C) σε ρόλο υποστρώματος καθοδικών καταλυτών για Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης**

Περίληψη	84
5.1 Εισαγωγή	84
5.2 Πειραματική διαδικασία	85
5.2.1 Παρασκευή των υλικών	85
5.2.2 Χαρακτηρισμός των δειγμάτων	87
5.3 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση	88
5.4 Συμπεράσματα	97
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5	98



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Σελίδα

<b>Πίνακας 1.1</b> Τύποι κυψελίδων καυσίμου	2
<b>Πίνακας 2.1</b> Τυπικές αποδόσεις κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης, αιθανόλης και ισο-προπανόλης αντίστοιχα.	15
<b>Πίνακας 2.2</b> Συνθήκες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου PEM των σχημάτων 2.5 και 2.6.	17
<b>Πίνακας 3.1</b> Ταξινόμηση των κυριότερων ηλεκτροχημικών τεχνικών.	48
<b>Πίνακας 4.1</b> Δομικές παράμετροι των εξεταζόμενων καταλυτών Pd <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> /C.	66
<b>Πίνακας 5.1</b> Σύγκριση της ενεργότητας των εξεταζόμενων καταλυτών ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.	94

<b>Σχήμα 2.1</b> Σύγκριση των αποδόσεων κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης ( <i>DA-PEMFCs</i> ) και εξωτερικής αναμόρφωσης αλκοόλης [1].	9
<b>Σχήμα 2.2</b> Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας μίας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης.	9
<b>Σχήμα 2.3</b> Πυκνότητα ενέργειας ανά μονάδα όγκου και μάζας για διαφορετικά καύσιμα [2, 21].	12
<b>Σχήμα 2.4</b> Ηλεκτρική απόδοση συναρτήσει της πυκνότητας ισχύος για κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας 2-προπανόλης και μεθανόλης [25].	14
<b>Σχήμα 2.5</b> Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας πυκνότητας ρεύματος - δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος - πυκνότητας ισχύος για PEM άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης, με ανοδικό καταλύτη PtRu/C στους 145°C [29]. Οι ακριβείς συνθήκες λειτουργίας αναφέρονται στον Πίνακα 2.2.	16
<b>Σχήμα 2.6</b> Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας πυκνότητας ρεύματος - δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος - πυκνότητας ισχύος για PEM άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης, με ανοδικό καταλύτη PtRu/C στους 90°C [15]. Οι ακριβείς συνθήκες λειτουργίας αναφέρονται στον Πίνακα 2.2.	16
<b>Σχήμα 3.1</b> Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [4].	37
<b>Σχήμα 3.2</b> Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X.	38
<b>Σχήμα 3.3</b> Σχηματική διάταξη συσκευής μέτρησης ειδικών επιφανειών [8].	40
<b>Σχήμα 3.4</b> Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης ( <i>Transmission Electron Microscope-TEM</i> ) [12].	43
<b>Σχήμα 3.5</b> Η πορεία των ηλεκτρονίων σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης [13].	43
<b>Σχήμα 3.6</b> Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ( <i>Scanning Electron Microscope-SEM</i> ).	45
<b>Σχήμα 3.7</b> Σχηματικό διάγραμμα κυκλώματος απλού ποτενσιοστάτη - ηλεκτρολυτικής κυψέλης.	49
<b>Σχήμα 3.8</b> Σχηματική αναπαράσταση διάταξης κυκλικής βολταμμετρίας.	52
<b>Σχήμα 3.9</b> (α) Ηλεκτρολυτική κυψέλη και ηλεκτρόδια (β) λεπτού φύλλου λευκόχρυσου (γ) κεκορεσμένου καλομέλανος και (δ) υαλώδους άνθρακα.	53
<b>Σχήμα 3.10</b> Βολταμμογράφημα απαεριωμένου διαλύματος 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> σε ηλεκτρόδιο Pt (vs. SHE) [16].	54

<b>Σχήμα 3.11</b> Σχηματική απεικόνιση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE). ET: Σύνδεση με μονάδα ελέγχου ταχύτητας περιστροφής, II: Σύνδεση με ποτενσιοστάτη, A: Εξαερίωση διαλύματος.	56
<b>Σχήμα 4.1</b> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών Pd <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> /C.	65
<b>Σχήμα 4.2</b> Αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) των καταλυτών (α) Pd <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /C και (β) Pt/C.	67
<b>Σχήμα 4.3</b> Βολταμμογραφήματα RDE των καταλυτών Pd <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> /C για την αντίδραση ORR σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> κορεσμένο σε οξυγόνο.	67
<b>Σχήμα 4.4</b> Πυκνότητα ρεύματος για τιμές δυναμικού 0.3 V και 0.4 V (vs. SCE) και πλεγματικές σταθερές συναρτήσεως της μοριακής αναλογίας Fe:Pd για τους εξεταζόμενους καταλύτες Pd <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> /C. (Φορτίο καταλύτη = 0.127 mg cm <sup>-2</sup> , 2500 rpm, ρυθμός σάρωσης: 5 mV s <sup>-1</sup> ).	68
<b>Σχήμα 4.5</b> Βολταμμογραφήματα RDE για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στον καταλύτη Pd <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /C, σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> κορεσμένο σε οξυγόνο.	69
<b>Σχήμα 4.6</b> Βολταμμογραφήματα RDE για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στον καταλύτη Pt/C, σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> κορεσμένο σε οξυγόνο.	70
<b>Σχήμα 4.7</b> Διαγράμματα <i>Koutechý-Levich</i> για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου για τους καταλύτες Pt/C και Pd <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /C, σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> κορεσμένο σε οξυγόνο.	72
<b>Σχήμα 4.8</b> Διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας για τον καταλύτη Pt/C σε υδατικά διαλύματα 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> κορεσμένα σε N <sub>2</sub> , κατά την απουσία ή την παρουσία 0.5 mol L <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> OH ή 0.5 mol L <sup>-1</sup> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH.	74
<b>Σχήμα 4.9</b> Διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας για τον καταλύτη Pd <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /C σε υδατικά διαλύματα 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> κορεσμένα σε N <sub>2</sub> , κατά την απουσία ή την παρουσία 0.5 mol L <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> OH ή 0.5 mol L <sup>-1</sup> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH.	74
<b>Σχήμα 4.10</b> Βολταμμογραφήματα RDE του καταλύτη Pt/C σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , κορεσμένο σε O <sub>2</sub> , απουσία και παρουσία 0.5 mol L <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> OH.	75
<b>Σχήμα 4.11</b> Βολταμμογραφήματα RDE του καταλύτη Pd <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /C σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , κορεσμένο σε O <sub>2</sub> , απουσία και παρουσία 0.5 mol L <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> OH.	76
<b>Σχήμα 4.12.</b> Βολταμμογραφήματα για τον καταλύτη Pd <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /C σε υδατικά διαλύματα 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> κορεσμένα σε άζωτο, κατά την παρουσία 0.5 mol L <sup>-1</sup> 2-προπανόλης ή αιθυλενογλυκόλης.	77
<b>Σχήμα 5.1</b> Μηχανισμός σχηματισμού των μικροσφαιρών καρβιδίων του βολφραμίου (TMCSs).	86

<b>Σχήμα 5.2</b> Μικρογραφίες SEM των μικροσφαιρών (α) άνθρακα (CMSs) και (β) των καρβιδίων του βολφραμίου (TCMSs).	88
<b>Σχήμα 5.3</b> Ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) των TCMSs.	88
<b>Σχήμα 5.4</b> Αναλύσεις φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDX) των δειγμάτων (α) CMSs και (β) TCMS, αντίστοιχα.	89
<b>Σχήμα 5.5</b> Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων TCMSs, Pt/CMSs, Pt/TCMSs και Pt/C. ○—W <sub>2</sub> C, ▽—WC, □—Pt.	90
<b>Σχήμα 5.6</b> Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τις μικροσφαίρες TCMSs.	91
<b>Σχήμα 5.7</b> Μικρογραφίες των αναλύσεων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) για τα δείγματα (α) Pt/CMSs (20 wt%Pt), (β) Pt/TCMSs (10 wt%Pt) και (γ) Pt/C (20 wt%Pt).	92
<b>Σχήμα 5.8</b> Αναλύσεις EDX των δειγμάτων (α) Pt/CMSs (20 wt%Pt), (β) Pt/TCMSs (10 wt%Pt) και (γ) Pt/C (20 wt%Pt).	92
<b>Σχήμα 5.9</b> Βολταμμογραφήματα RDE των διαφορετικών καθοδικών ηλεκτρο-καταλυτών.	93
<b>Σχήμα 5.10</b> Βολταμμογραφήματα RDE του καταλύτη Pt/TCMSs για διαφορετικούς ρυθμούς περιστροφής, σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> κορεσμένο σε O <sub>2</sub> , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.	95
<b>Σχήμα 5.11</b> Διαγράμματα <i>Koutecký-Levich</i> για τον καταλύτη Pt/TCMS. Οι διακεκομμένες ευθείες αντιστοιχούν στην εξίσωση <i>Koutecký-Levich</i> για την περίπτωση αναγωγής 2 και 4 e <sup>-</sup> , αντίστοιχα.	96
<b>Σχήμα 5.12</b> Χρονο-αμπερομετρικές καμπύλες για τους καταλύτες Pt/TCMSs, Pt/CMSs και Pt/C σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> σε δυναμικό 0.75V (vs. NHE).	96

# **Κεφάλαιο 1**

## **Αντικείμενο και στόχοι της εργασίας**

Αναμφίβολα, η παγκόσμια ενεργειακή κρίση σε συνδυασμό με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων, καθιστούν τη στροφή σε εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας και σε περιβαλλοντικά φιλικά καύσιμα πιο επιτακτική από ποτέ. Στο πλαίσιο αυτής της στροφής, τις τελευταίες δεκαετίες έχει πραγματοποιηθεί αξιοσημείωτη ερευνητική προσπάθεια για την ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου [1].

Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν ηλεκτροχημικές διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, κατά τη λειτουργία των οποίων η χημική ενέργεια ενός καυσίμου μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια, με θερμοδυναμικές αποδόσεις έως και 60% (με βάση την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου). Οι υψηλές αποδόσεις που επιτυγχάνονται στις εν λόγω διατάξεις, οφείλονται στο γεγονός ότι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας πραγματοποιείται δίχως τους εγγενείς θερμοδυναμικούς περιορισμούς Carnot των συμβατικών θερμικών συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής [2]. Η επιτυχής ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου και η βελτιστοποίηση της λειτουργίας τους εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση τόσο του ηλεκτρολύτη (ιοντική ή πρωτονιακή αγωγιμότητα), όσο και των ηλεκτρο-καταλυτών και της διεπιφάνειας τους (ηλεκτρο-καταλυτική δραστηριότητα) [3].

Πίνακας 1.1 Τύποι κυψελίδων καυσίμου.

Τύπος Κυψελίδας	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία Λειτουργίας	Καύσιμο	Οξειδωτικό	Απόδοση
Αλκαλική (AFC)	Καυστικό κάλιο	50-240°C	Καθαρό H <sub>2</sub> ή υδροζίνη	O <sub>2</sub> /αέρας	50-55%
Φωσφορικού οξέος (PAFC)	Φωσφορικό οξύ	150-220 °C	H <sub>2</sub> από H/C και αλκοόλη	O <sub>2</sub> /αέρας	40-50%
Πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC)	Πολυμερές	50-100°C	H <sub>2</sub> ή αλκοόλη	O <sub>2</sub> /αέρας	40-50%
Τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC)	Τηγμένα ανθρακικά άλατα	630-650°C	H <sub>2</sub> ,CO, φυσικό αέριο, προπάνιο, ντίζελ	O <sub>2</sub> /αέρας	50-60%
Στερεού οξειδίου (SOFC)	Στερεά οξείδια	600-1000°C	H/C, H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , αλκοόλη	O <sub>2</sub> /αέρας	45-60%

Ανάμεσα στους διάφορους τύπους των κυψελίδων καυσίμου (Πίνακας 1.1), οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel*

*Cells - PEMFCs*) έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της απλότητας, της ταχείας εκκίνησης και παύσης της λειτουργίας της συσκευής και του μεγάλου εύρους των εφαρμογών τους [4-7]. Το ιδανικό καύσιμο για τις κυψελίδες καυσίμου αποτελεί αναμφίβολα το υδρογόνο, καθώς κατά τη χρήση του επιτυγχάνονται υψηλότερες αποδόσεις, ενώ το μόνο προϊόν που παράγεται είναι το νερό [8]. Εξαιτίας όμως του κόστους παραγωγής του, αλλά κυρίως των προβλημάτων αποθήκευσης και διανομής του, τα τελευταία χρόνια, μέρος της ερευνητικής προσπάθειας έχει προσανατολιστεί στην απευθείας τροφοδοσία αλκοολών στις συγκεκριμένες διατάξεις [4].

Παράλληλα όμως, για τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης και την εμπορευματοποίηση τους, θα πρέπει να επιλυθεί μία σειρά προβλημάτων τα οποία ευθύνονται για το μικρό χρόνο ζωής των συγκεκριμένων διατάξεων και τη μειωμένη απόδοσή τους. Κάποια από τα κύρια προβλήματα που απαντώνται στις συγκεκριμένες διατάξεις αποτελούν: α) η αργή κινητική των επιτελούμενων στα ηλεκτροδία αντιδράσεων (ηλεκτρο-οξειδωση των αλκοολών και αναγωγή του οξειδωτικού), β) η διαπερατότητα του καυσίμου διαμέσου του ηλεκτρολύτη και γ) η αποκόλληση των ηλεκτροδίων [9]. Τα συγκεκριμένα προβλήματα αναλύονται διεξοδικά στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, όπου παρατίθεται και η σχετική βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι η βραδεία κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου (*oxygen reduction reaction - ORR*) έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη υπέρτασης που ξεπερνά τα 0.2 V, ακόμα και σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος [10]. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τη διαπερατότητα των αλκοολών διαμέσου του ηλεκτρολύτη, οι οποίες δύνανται να οξειδωθούν από τους πλέον διαδεδομένους καθοδικούς καταλύτες του λευκόχρυσου, υποβαθμίζουν τις αποδόσεις των συγκεκριμένων διατάξεων.

Τα εν λόγω προβλήματα αποτέλεσαν έναυσμα για την πραγματοποίηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, αντικείμενο μελέτης της οποίας αποτέλεσε η ανάπτυξη νέων καθοδικών καταλυτών και νέων υποστρωμάτων καθοδικών καταλυτών για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Ο χαρακτηρισμός των παρασκευασθέντων καταλυτών και η διερεύνηση της ενεργότητάς τους



πραγματοποιήθηκε με μία σειρά τεχνικών, το θεωρητικών υπόβαθρο των οποίων παρουσιάζεται στο 3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο.

Τα πειραματικά αποτελέσματα και ο σχολιασμός τους παρατίθενται στα Κεφάλαια 4 και 5. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρασκευάστηκε μία σειρά δι-μεταλλικών καταλυτών παλλαδίου-σιδήρου με υπόστρωμα άνθρακα ( $Pd_xFe_y/C$ ) και εξετάστηκε τόσο η ενεργότητά τους ως προς την αναγωγική αντίδραση, όσο και η ανθεκτικότητά τους ως προς την οξείδωση των αλκοολών (Κεφ. 4). Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν με την ίδια τεχνική καταλύτες λευκόχρυσου ( $Pt/C$ ), οι οποίοι αποτελούν έως σήμερα τους πλέον διαδεδομένους καθοδικούς καταλύτες για τις κυψελίδες τύπου PEM. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι παρασκευασθέντες καταλύτες  $Pd_xFe_y/C$  αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη επιλογή ως καθοδικά υλικά σε διατάξεις DA-PEMFC, καθώς παρουσιάζουν αξιόλογη ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, όντας παράλληλα ανενεργοί ως προς την οξείδωση των αλκοολών, οι οποίες διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη.

Τέλος, παρασκευάστηκαν μικροσφαίρες καρβιδίων του βολφραμίου (*Tungsten Carbides Microspheres - TCMSs*) μεγάλης ηλεκτροχημικά ενεργούς επιφάνειας, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα καταλυτών λευκόχρυσου ( $Pt/TCMSs$ ). Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν καταλύτες λευκόχρυσου με υπόστρωμα άνθρακα ( $Pt/C$ ) και μικροσφαιρών άνθρακα ( $Pt/CMSs$ ). Η διερεύνηση της ενεργότητάς τους και η μεταξύ τους σύγκριση παρουσιάζεται στο 5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι καταλύτες  $Pt/TCMSs$  παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Η παρατηρηθείσα βελτιωμένη συμπεριφορά αποδίδεται στη μεγάλη ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (*electrochemical surface area - ESA*) των συγκεκριμένων καταλυτών και στη συνέργεια (*synergistic effect*) μεταξύ του λευκόχρυσου και των καρβιδίων του βολφραμίου. Επιπλέον, η σφαιρική δομή των TCMSs ευνοεί τη μεταφορά μάζας και το σχηματισμό της τριεπιφάνειας, αυξάνοντας κατά συνέπεια την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια. Για τους παραπάνω



λόγους, οι μικροσφαίρες των καρβιδίων του βολφραμίου (TMCSs) αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο υπόστρωμα καθοδικών καταλυτών για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, ενώ σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του 4<sup>ου</sup> Κεφαλαίου, θα άξιζε να διερευνηθεί η χρήση τους ως υπόστρωμα για τους δι-μεταλλικούς καταλύτες παλλαδίου-σιδήρου.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1

- [1] Edited by: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger (2003), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, Vols 1-4, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England.
- [2] Edited by: N. Sammes (2006), *Fuel Cell Technology Reaching Towards Commercialization*, Springer-Verlag London Ltd, England.
- [3] J. Larminie, A. Dicks (2003), *Fuel Cell Systems Explained*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons Ltd, England.
- [4] E. Antolini (2007), *Catalysts for direct ethanol fuel cells*, J. Power Sources, Vol. 170, pp. 1-12.
- [5] S. Song, P. Tsiakaras (2006), *Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)*, App. Catal. B: Environ., Vol. 63, pp. 187-193.
- [6] C. Lamy, E.M. Belgsir, J.M. Léger (2007), *Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)*, J. App. Electrochem., Vol. 31, pp. 799-809.
- [7] E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon, A. Melman (2001), *New fuels as alternatives to methanol for direct oxidation fuel cells*, Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 4, pp. A38-A41.
- [8] F. Barbir (2005), *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, New York.
- [9] S. Song, V. Maragou, P. Tsiakaras (2007), *How far are direct alcohol fuel cells from our energy future?*, J. Fuel Cell Science and Technology, Vol. 4, pp. 203-209.
- [10] A.S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci (2001), *DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development*, Fuel Cells, Vol. 1, pp. 133-161.

## Κεφάλαιο 2

### Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης: Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

*How far are direct alcohol fuel cells from our energy future?*  
S. Song, V. Maragou, P. Tsiakaras (2007)  
Journal of Fuel Cell Science and Technology, ASME, Vol. 4, pp. 203-209.

## Περίληψη

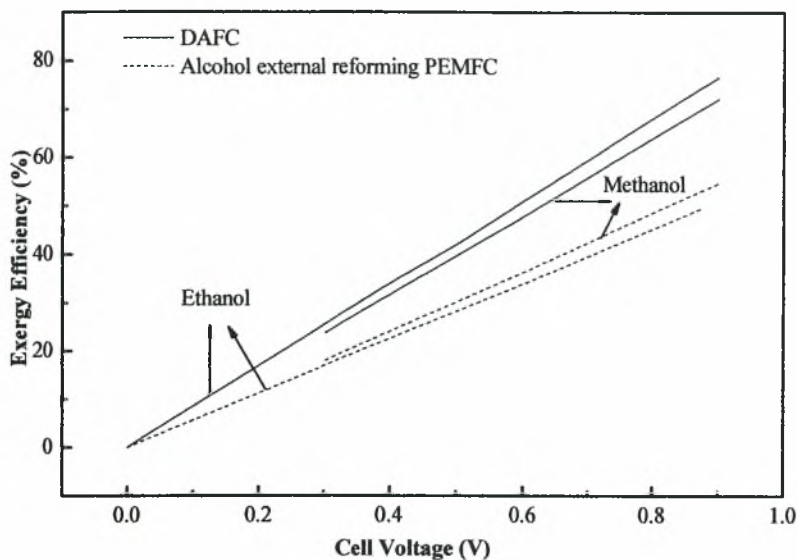
Την τελευταία δεκαπενταετία οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (*Direct Alcohol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells - DA-PEMFCs*) προσελκύουν όλο και περισσότερο το ερευνητικό ενδιαφέρον, αφενός λόγω της απλότητας και της ευκολίας χειρισμού των αλκοολών και αφετέρου λόγω του υψηλού ενεργειακού περιεχομένου που τις χαρακτηρίζει. Παρόλα αυτά, για τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας των DA-PEMFCs και την εμπορευματοποίηση τους, θα πρέπει να επιλυθεί μία σειρά προβλημάτων, τα οποία ευθύνονται για το μικρό χρόνο ζωής των συγκεκριμένων διατάξεων και τη μειωμένη απόδοσή τους, όπως: (α) η αργή κινητική της ηλεκτρο-οξειδωσης των αλκοολών και της αναγωγής του οξειδωτικού, (β) η διαπερατότητα του καυσίμου και (γ) η αποκόλληση των ηλεκτροδίων.

Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζεται η τρέχουσα κατάσταση (*state-of-the-art*) σε ότι αφορά τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης, εστιάζοντας στα προαναφερθέντα προβλήματα. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται μία σύνοψη των προσπαθειών που καταβάλλονται τα τελευταία χρόνια στην κατεύθυνση της παρασκευής και χρήσης καινοτόμων υλικών για την περαιτέρω ανάπτυξη της υπάρχουσας τεχνολογίας των DA-PEMFCs. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη την κρισιμότητα της επιλογής του καυσίμου, πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ διαφορετικών αλκοολών, ως πιθανών καυσίμων για τις κυψελίδες τύπου PEM.

### 2.1 Εισαγωγή

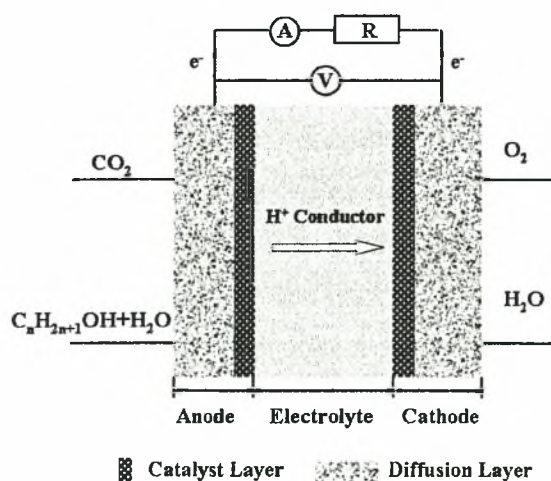
Τα τελευταία 15 χρόνια οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (*Direct Alcohol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells - DA-PEMFCs*) προσελκύουν το όλο και αυξανόμενο ενδιαφέρον επιστημόνων, λόγω του πλήθους των πλεονεκτημάτων που τις χαρακτηρίζουν. Αρχικά, πρόκειται για απλά και ελαφριά συστήματα, ενώ ταυτόχρονα το γεγονός ότι τα τροφοδοτούμενα καύσιμα είναι υγρά, διευκολύνει τόσο τον χειρισμό όσο και τη διανομή τους, καθώς είναι απολύτως συμβατά με το ήδη υπάρχον σύστημα υποδομής για την βενζίνη. Επιπλέον, οι κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης επιτυγχάνουν υψηλότερες εξεργειακές αποδόσεις συγκριτικά με τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (*PEMFCs*) με εξωτερική αναμόρφωση αλκοόλης (Σχήμα 2.1) [1]. Οι

χαμηλότερες εξεργειακές αποδόσεις στην τελευταία περίπτωση οφείλονται στις απώλειες που παρουσιάζονται κατά τη διεργασία της αναμόρφωσης του καυσίμου.



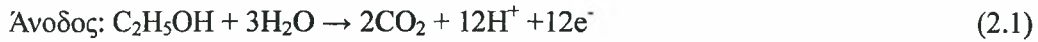
Σχήμα 2.1 Σύγκριση των αποδόσεων κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (DA-PEMFCs) και εξωτερικής αναμόρφωσης αλκοόλης [1].

Η αρχή λειτουργίας των DA-PEMFCs παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2. Το υδατικό διάλυμα της αλκοόλης τροφοδοτείται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, όπου η αλκοόλη οξειδώνεται προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα, απελευθερώνοντας ταυτόχρονα ηλεκτρόνια και πρωτόνια, τα οποία με τη σειρά τους μεταφέρονται στην κάθοδο. Η μεταφορά των πρωτονίων πραγματοποιείται διαμέσου του ηλεκτρολύτη, ενώ των ηλεκτρονίων διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος. Τέλος, στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια προς παραγωγή νερού.



Σχήμα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας μίας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης.

Για παράδειγμα, στην περίπτωση όπου η κυψελίδα τροφοδοτείται με υδατικό διάλυμα αιθανόλης στην άνοδο και οξυγόνο στην κάθοδο, οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:



Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί σημαντική πρόοδος ως προς την παρασκευή νέων ηλεκτρο-καταλυτικών και ηλεκτρολυτικών υλικών, την ανάπτυξη νέων τεχνικών παρασκευής ηλεκτροδίων και την τεχνολογία συστοιχιών κυψελίδων καυσίμου, ενώ παράλληλα έχουν προταθεί αρκετά υπολογιστικά μοντέλα που προσομοιάζουν τη λειτουργία των εν λόγω διατάξεων [2-12].

Ταυτόχρονα όμως, η ανάπτυξη των DA-PEMFCs παρεμποδίζεται από μια σειρά προβλημάτων τα οποία πρέπει να επιλυθούν, όπως: (α) οι χαμηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με τις τροφοδοτούμενες με υδρογόνο κυψελίδες, εξαιτίας της αργής κινητικής της οξείδωσης των αλκοολών και της αναγωγής του οξειδωτικού, (β) η δημιουργία μικτού δυναμικού (*mixed potential*) στην κάθοδο και η συνακόλουθη μειωμένη χρήση του καυσίμου (*fuel utilization*), ή ισοδύναμα μειωμένη απόδοση της κυψελίδας. Τα εν λόγω φαινόμενα, απορρέουν από την διαπερατότητα της αλκοόλης από την άνοδο προς την κάθοδο διαμέσου του ευρέως χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη Nafion® [13-14].

Επιπρόσθετα, η διαπερατότητα της αλκοόλης καθιστά το χειρισμό τόσο του καυσίμου, όσο του νερού και της παραγόμενης θερμότητας δυσκολότερο. (γ) Τέλος, ένα ακόμη σημαντικό πρόβλημα που απαντάται στις συγκεκριμένες διατάξεις, αποτελεί η αποκόλληση του καταλύτη (*detachment of the catalyst layer*) από τον ηλεκτρολύτη, λόγω της διόγκωσης (*swelling behavior*) του τελευταίου κατά την παρουσία υδατικών διαλυμάτων αλκοολών. Το φαινόμενο αυτό οδηγεί αναπόφευκτα στη μείωση της απόδοσης και της διάρκειας ζωής της κυψελίδας.

Στόχο του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η πραγματοποίηση μίας ανασκόπησης των προβλημάτων και της αντίστοιχης έρευνας που διεξάγεται στο πεδίο των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (*Direct alcohol polymer electrolyte membrane fuel cells - DA-PEMFCs*).

## 2.2 Επιλογή καυσίμου

Η έρευνα και η ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου, πέραν από τις κυψελίδες καθ' αυτές, περιλαμβάνει και τη διερεύνηση της κατάλληλης επιλογής καυσίμου, η οποία έως και σήμερα αποτελεί ένα διαφορούμενο θέμα. Γενικά, κατά την επιλογή του καυσίμου πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής: (i) η ηλεκτροχημική ενεργότητα των χρησιμοποιούμενων ανοδικών καταλυτών ως προς την οξείδωσή του [15-17], (ii) η διαθεσιμότητα, η παραγωγή, η αποθήκευση, η διανομή και η μεταφορά του καυσίμου, (iii) η ασφάλεια κατά την χρήση και οι επιπτώσεις της χρήσης του στο περιβάλλον, (iv) η ευκολία στον ανεφοδιασμό του καυσίμου και (v) η καταλληλότητά του όσον αφορά στις συνθήκες λειτουργίας της διάταξης. Επιπλέον, το γεγονός ότι ορισμένες από τις εκπομπές των ενδιάμεσων προϊόντων της καύσης του μπορούν να δράσουν εν δυνάμει ως δηλητήριο για τους χρησιμοποιούμενους καταλύτες, καθώς επίσης και τα προβλήματα των διαρροών, θα πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη κατά την επιλογή του καυσίμου. Στις ακόλουθες παραγράφους πραγματοποιείται μία σύνοψη των χαρακτηριστικών των αλκοολών, η απευθείας χρήση των οποίων σε κυψελίδες τύπου PEM έχει διερευνηθεί στη βιβλιογραφία.

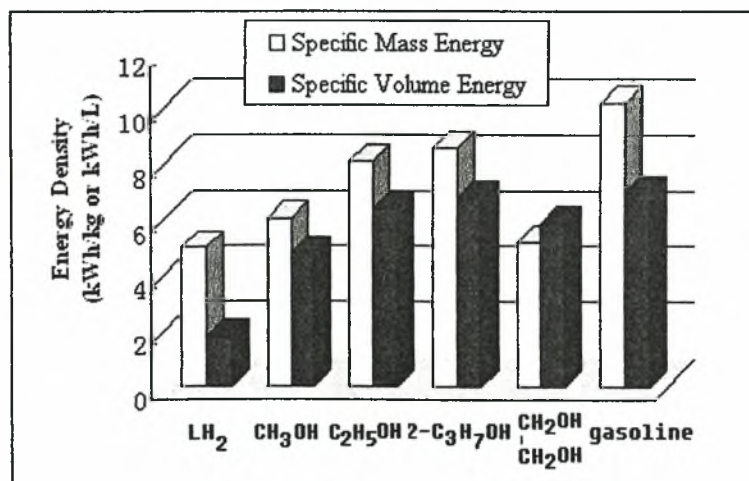
### 2.2.1 Μεθανόλη

Η μεθανόλη αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο καύσιμο για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (*PEMFCs*), καθώς αποτελεί την απλούστερη αλκοόλη, η οποία δεν εμπεριέχει τον δεσμό άνθρακα-άνθρακα (C-C), παρουσιάζοντας υψηλή ηλεκτροχημική αντιδραστικότητα στο χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των συγκεκριμένων διατάξεων [18]. Η μεθανόλη παράγεται κατά κύριο λόγο από το φυσικό αέριο και κατά συνέπεια η χρήση της οδηγεί στην εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου. Παρόλα αυτά, μπορεί επίσης να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ελαχιστοποιώντας την εκπομπή επιβλαβών για το περιβάλλον αερίων. Στο σημείο αυτό όμως, αξίζει να σημειωθεί ότι από πλευράς ασφάλειας, η μεθανόλη είναι τοξική και ιδιαίτερα επικίνδυνη για τα οπτικά νεύρα. Τέλος, κατά τη χρήση της σε κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης τα κυριότερα προβλήματα που συναντώνται έως σήμερα και αναστέλλουν την περαιτέρω ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση τους, είναι η αργή κινητική των επιτελούμενων στην άνοδο αντιδράσεων και η διαπερατότητα της μεθανόλης διαμέσου του ηλεκτρολύτη.



## 2.2.2 Αιθανόλη

Η αιθανόλη αποτελεί την απλούστερη αλυσίδα αλκοολών, η οποία συγκεντρώνει το διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον ως καύσιμο εξαιτίας των ακόλουθων χαρακτηριστικών: (i) Αρχικά, μπορεί να παραχθεί μαζικά από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας μέσω της ζύμωσης σακχαρούχων πρώτων υλών. Λόγω της φυσικής διαθεσιμότητας της αιθανόλης, πιστεύεται ότι η χρήση της θα έχει θετικό αντίκτυπο τόσο στο περιβάλλον, όσο και στην οικονομία [18-21]. Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με μια μερίδα επιστημόνων κατά τη χρήση της αιθανόλης στις συγκεκριμένες διατάξεις, πραγματοποιείται ένας κλειστός κύκλος μετατροπής του άνθρακα, κατά τον οποίο η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας από εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου είναι μηδαμινή. (ii) Συγκριτικά με τις υπόλοιπες αλκοόλες, η αιθανόλη και τα ενδιάμεσα παράγωγά της είναι λιγότερα τοξικά. (iii) Επιπρόσθετα, διακρίνεται από υψηλή πυκνότητα ενέργειας, όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο Σχήμα 2.3 [2, 21]. (iv) Τέλος, όσον αφορά στο σύστημα διανομής του εν λόγω καυσίμου, είναι ήδη εγκαθιδρυμένο.



Σχήμα 2.3 Πυκνότητα ενέργειας ανά μονάδα όγκου και μάζας για διαφορετικά καύσιμα [2, 21].

Ως καύσιμο για συστήματα τύπου PEMFC, η οξείδωσή της δεν ευνοείται θερμοδυναμικά, λόγω του περιορισμένου χαμηλού θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας (<100°C) των συγκεκριμένων διατάξεων - περιορισμός ο οποίος απορρέει από τον πλέον διαδεδομένο ηλεκτρολύτη, τις μεμβράνες Nafion®.

Ταυτόχρονα, η αιθανόλη δεν μπορεί να οξειδωθεί πλήρως βάσει των υπαρχόντων ηλεκτρο-καταλυτών, οδηγώντας σε χαμηλότερους συντελεστές χρήσης του καυσίμου (*fuel utilization coefficient*) και κατά συνέπεια σε χαμηλότερες αποδόσεις της



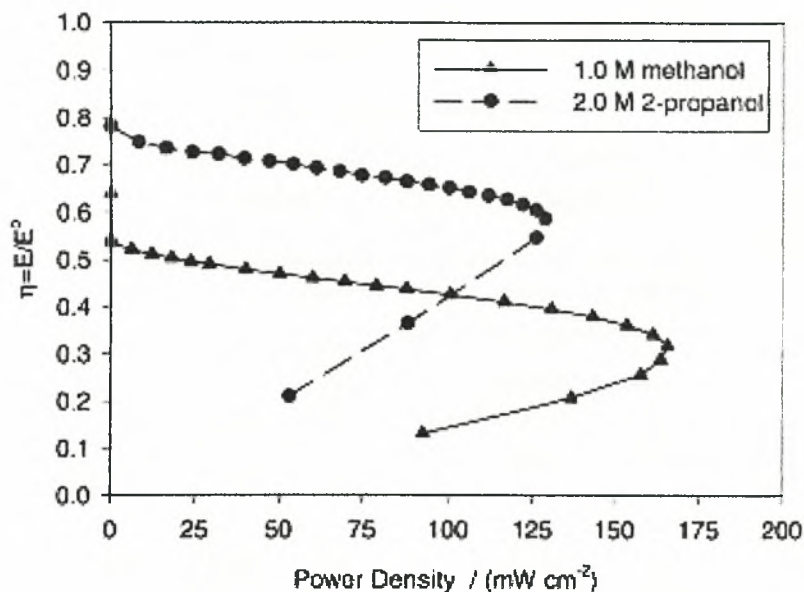
κυψελίδας. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι όπως η μεθανόλη, έτσι και η αιθανόλη μπορεί να διέλθει μέσω του ηλεκτρολύτη από το ηλεκτρόδιο της ανόδου στην κάθοδο. Επιπλέον, ο ηλεκτρολύτης παρουσιάζει υψηλότερα επίπεδα διόγκωσης κατά την παρουσία υδατικών διαλυμάτων αιθανόλης σε σύγκριση με τη μεθανόλη. Το γεγονός αυτό μπορεί να επηρεάσει δραματικά και σε ορισμένες περιπτώσεις μη αντιστρεπτά, τόσο την απόδοση όσο και τη σταθερότητα της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης (*Direct Ethanol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells - DE-PEMFCs*) [13, 22].

### 2.2.3 Άλλες αλκοόλες

Εκτός από τη μεθανόλη και την αιθανόλη, ως καύσιμα για την απευθείας τροφοδοσία σε κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης έχουν διερευνηθεί και άλλες αλκοόλες, όπως η 1-προπανόλη [23], η 2-προπανόλη [24, 25] και η γλυκόλη [26]. Στην εργασία των Qi et al. αναφέρεται ότι κατά την απευθείας τροφοδοσία της 2-προπανόλης, επιτυγχάνονται υψηλότερες αποδόσεις συγκριτικά με τη μεθανόλη, ιδίως στο χαμηλό εύρος των πυκνοτήτων ρεύματος. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη συνδυαστική δράση της ταχύτερης κινητικής της οξείδωσης της 2-προπανόλης και του μικρότερου ποσοστού διαπερατότητάς της [27].

Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα ενισχύονται από την εργασία των Cao et al., οι οποίοι βρήκαν ότι η απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας 2-προπανόλης (*DPFC*) είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με τη μεθανόλη, για πυκνότητες ρεύματος χαμηλότερες από  $\sim 200 \text{ mA cm}^{-2}$ . Πιο συγκεκριμένα, πέτυχαν ηλεκτρική απόδοση σχεδόν 1.5 φορές υψηλότερη, σε σχέση με την περίπτωση της απευθείας τροφοδοσίας μεθανόλης, σε πυκνότητες ισχύος κάτω από  $128 \text{ mW cm}^{-2}$ . Επίσης, αναφέρουν ότι η δηλητηρίαση της καθόδου κατά τη τροφοδοσία της 2-προπανόλης είναι μικρότερη σε σχέση με την προκαλούμενη από τη μεθανόλη [25].

Τέλος, η γλυκόλη αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά και ευρέως χρησιμοποιούμενα χημικά προϊόντα των αυτοκινητοβιομηχανιών. Οι Peled et al. [26] χρησιμοποίησαν νανο-πορώδεις μεμβράνες ως ηλεκτρολύτες για την αγωγή των πρωτονίων και διερεύνησαν την απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEM άμεσης τροφοδοσίας γλυκόλης. Βρέθηκε ότι στους  $130^\circ\text{C}$ , η γλυκόλη παρουσιάζει αποδόσεις συγκρίσιμες με της μεθανόλης.



Σχήμα 2.4 Ηλεκτρική απόδοση συναρτήσει της πυκνότητας ισχύος για κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας 2-προπανόλης και μεθανόλης [25].

## 2.3 Παρούσα ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (*state-of-the-art*).

### 2.3.1 Αποδόσεις μοναδιαίων κυψελίδων καυσίμου

Λαμβάνοντας υπόψη την παρούσα ανάπτυξη των ηλεκτρο-καταλυτών για την οξείδωση των αλκοολών, οι καταλύτες οι οποίοι έχουν ως βάση τον λευκόχρυσο (*Pt-based catalysts*) αποτελούν έως σήμερα την συνηθέστερη επιλογή για το ηλεκτρόδιο της ανόδου στις κυψελίδες καυσίμου PEM απευθείας τροφοδοσίας αλκοόλης. Ανάμεσα σε αυτούς, ο δι-μεταλλικός καταλύτης λευκόχρυσου-ρουθινίου (PtRu) είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος και ο πιο αποτελεσματικός όσον αφορά στην ηλεκτρο-οξείδωση της μεθανόλης. Για τον δι-μεταλλικό καταλύτη λευκόχρυσου-κασσίτερου (PtSn) έχει αναφερθεί πρόσφατα ότι παρουσιάζει εξαιρετική ενεργότητα για την ηλεκτρο-οξείδωση της αιθανόλης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επίδραση της ύπαρξης του Sn, αφενός στην ηλεκτρονιακή δομή του Pt και αφετέρου στο μηχανισμό προσρόφησης και διάσπασης του νερού [15-17]. Για την ηλεκτρο-οξείδωση της ισο-προπανόλης, χρησιμοποιείται ο PtRu επιδεικνύοντας ενδιαφέροντα αποτελέσματα [24, 27-28].

Στον Πίνακα 2.1 πραγματοποιείται μια σύγκριση των αποδόσεων μοναδιαίων κυψελίδων πολυμερικής μεμβράνης, κατά την άμεση τροφοδοσία τους με μεθανόλη (DMFC) [29-30], αιθανόλη (DEFC) [30-33] και ισο-προπανόλη (DPFC) [27] ως καύσιμο.

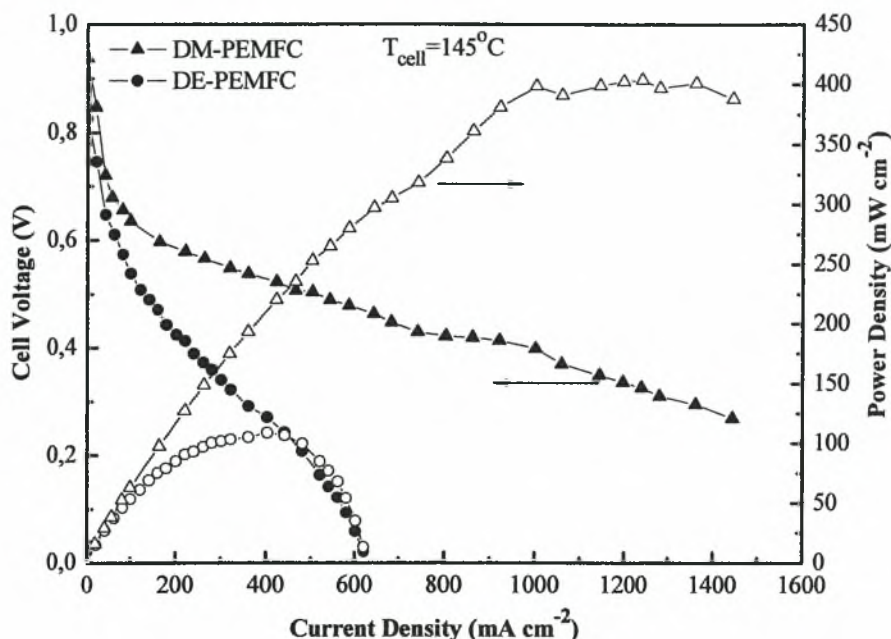
Πίνακας 2.1 Τυπικές αποδόσεις κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης, αιθανόλης και ισο-προπανόλης αντίστοιχα.

PEMFC άμεσης τροφοδοσίας:	Καταλύτης		Φορτίο Καταλύτη (mg cm <sup>-2</sup> )		T <sub>λεπ.</sub> (°C)	Συνθήκες Τροφοδοσίας		Μέγιστη Πυκνότητα Ισχύος (mW cm <sup>-2</sup> )	Αναφορά
	Ανόδου	Καθόδου	Ανόδου	Καθόδου		Ανόδου	Καθόδου		
Μεθανόλης	PtRu black	Pt black	3.7	2.3	75	1.0 mol/l 1.0 ml/min	O <sub>2</sub> 2.0 atm	265	[29]
Μεθανόλης	Pt <sub>1</sub> Ru <sub>1</sub> /C	Pt/C	2.0 Pt	2.0	145	1.0 mol/l 4.0 atm	O <sub>2</sub> 5.5 atm	110	[30]
Αιθανόλης	PtRu black	Pt black	1.5	2.0	110	-	-	26	[30]
Αιθανόλης	Pt <sub>2</sub> Sn <sub>1</sub> /C	Pt/C 20%	1.3 Pt	1.0	90	1.0 mol/l 1.0 ml/min	O <sub>2</sub> 2.0 atm	62	[31]
Αιθανόλης	Pt <sub>3</sub> Sn <sub>1</sub> /C	Pt/C	1.5 Pt	1.0	90	1.0 mol/l 1.0 ml/min	O <sub>2</sub> 2.0 atm	80	[32]
Αιθανόλης	PtRu black	Pt black	3.0	3.0	90	1.0 mol/l 1.0 ml/min	O <sub>2</sub> 2.0 atm	32	[33]
Ισο- Προπανόλης	PtRu black	Pt black	4.8	7.8	60	Ισο- Προπανόλη 6.5 ml/min	Αέρας -	100	[27]

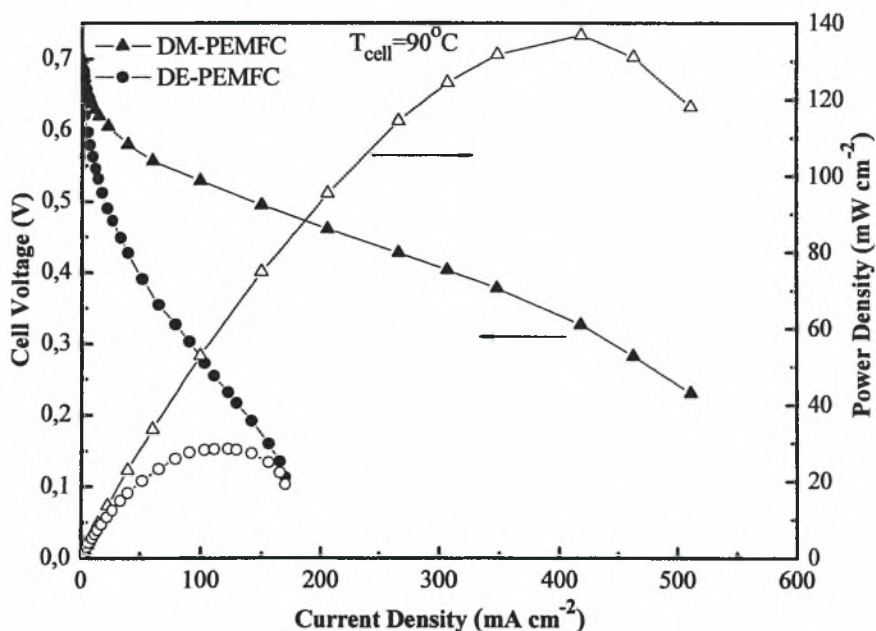
Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, οι πυκνότητες ισχύος στην περίπτωση της αιθανόλης και της ισο-προπανόλης είναι μικρότερες σε σχέση με αυτές της μεθανόλης. Το γεγονός αυτό αποδίδεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στην βραδεία κινητική των επιτελούμενων στην άνοδο αντιδράσεων, λόγω του δεσμού C-C που εμπεριέχεται τόσο στο μόριο της αιθανόλης, όσο και της ισο-προπανόλης. Ο τελευταίος δεν δύναται να διασπαστεί εύκολα από τους υπάρχοντες καταλύτες στο δεδομένο χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας. Στο σημείο αυτό αξίζει να τονιστεί, ότι η απόδοση της κυψελίδας δεν εξαρτάται μόνο από την ενεργότητα του καταλύτη, αλλά και από τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας.

Οι Wang et al. [23] χρησιμοποίησαν μια μεμβράνη πολυ-βενζιμιδαζόλης νοθευμένης με H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (*H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> doped polybenzimidazole - PBI*) προκειμένου να εξετάσουν την λειτουργία μίας κυψελίδας κατά την τροφοδοσία της με μεθανόλη, αιθανόλη, 1-προπανόλη και 2-προπανόλη, αντίστοιχα. Βρέθηκε ότι στην περίπτωση της αιθανόλης η απόδοση προσέγγιζε αυτή της μεθανόλης, καταδεικνύοντας ότι η πρώτη αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική έναντι της δεύτερης. Παρόλα

αυτά, όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει συγκρίνοντας τα Σχήματα 2.5 και 2.6, η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας επιφέρει αύξηση της διαφοράς των αποδόσεων μεταξύ των DE-PEMFCs και των DM-PEMFCs.



Σχήμα 2.5 Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας πυκνότητας ρεύματος - δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος - πυκνότητας ισχύος για PEM άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης, με ανοδικό καταλύτη PtRu/C στους 145°C [29]. Οι ακριβείς συνθήκες λειτουργίας αναφέρονται στον Πίνακα 2.2.



Σχήμα 2.6 Χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας πυκνότητας ρεύματος - δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος - πυκνότητας ισχύος για PEM άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης, με ανοδικό καταλύτη PtRu/C στους 90°C [15]. Οι ακριβείς συνθήκες λειτουργίας αναφέρονται στον Πίνακα 2.2.

Στους 145°C, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος στην περίπτωση της μεθανόλης είναι περίπου 3.7 φορές υψηλότερη σε σχέση με την αιθανόλη, ενώ στους 90°C (Σχήμα 2.6) 4.8 φορές [15, 30]. Επιπλέον, η μείωση αυτή της θερμοκρασίας λειτουργίας κατά 55°C, επιφέρει στην περίπτωση της μεθανόλης μείωση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος από 0.4 W cm<sup>-2</sup> στα 0.13 W cm<sup>-2</sup>.

Κατά συνέπεια, πέρα από την ανάπτυξη καινοτόμων, πιο ενεργών καταλυτών, κρίνεται απαραίτητη και η ταυτόχρονη ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτών, ικανών να λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, διατηρώντας την πρωτονιακή αγωγιμότητα στα επιθυμητά επίπεδα.

Πίνακας 2.2 Συνθήκες λειτουργίας των κυψελίδων PEM των σχημάτων 2.5 και 2.6.

Σχήμα	Καταλύτης		Φορτίο Καταλύτη (mg cm <sup>-2</sup> )		Συνθήκες Τροφοδοσίας		T <sub>cell</sub> / °C	Ηλεκτρολύτης
	Άνοδος	Κάθοδος	Άνοδος	Κάθοδος	Άνοδος	Κάθοδος		
2.5	PtRu/C (20-10%)	Pt/C (20%)	2.0	1.0	1.0 mol/L MeOH 1.0 mol/L EtOH	O <sub>2</sub> 2.0 atm	90	Nafion®115
2.6	PtRu/C (40-20%)	Pt/C (20%)	2.0	1.0	2.0 mol/L MeOH 1.0 mol/L EtOH	O <sub>2</sub> 5.5 atm	145	SiO <sub>2</sub> +Nafion Composite electrolyte

### 2.3.2 Διάταξη μεμβράνης - Ηλεκτροδίων (*Membrane Electrode Assembly - MEA*)

Το βασικό συστατικό στοιχείο μιας κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης αποτελεί η διάταξη μεμβράνης - ηλεκτροδίων (*membrane electrode assembly - MEA*). Ως γνωστό, η αύξηση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και η διεύρυνση του συνόρου της τριεπιφάνειας, επιφέρουν τόσο την αύξηση της απόδοσης, όσο και την επιμήκυνση του χρόνου ζωής της κυψελίδας. Στην περίπτωση όπου τροφοδοτείται αλκοόλη ως καύσιμο, κατά το σχεδιασμό και την ανάπτυξη της διάταξης MEA, οι ακόλουθοι παράγοντες θα πρέπει να λαμβάνονται επίσης υπόψη: (i) η φάση των αντιδρώντων και των προϊόντων, (ii) η διόγκωση της μεμβράνης (*swelling behavior*) και τέλος, (iii) η διαπερατότητα του καυσίμου.

Στο πλαίσιο της ικανοποίησης των παραπάνω κριτηρίων, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές προσπάθειες για τη βελτίωση τόσο της απόδοσης, όσο και της σταθερότητας των MEAs, εστιάζοντας κυρίως στο στρώμα του καταλύτη των DM-PEMFCs. Οι Surampudi et al. [34] τροποποίησαν τα συμβατικά ηλεκτρόδια διάχυσης αερίου



επικαλύπτοντάς τα με διάλυμα Nafion. Με αυτό τον τρόπο: (i) βελτίωσαν τις ιδιότητες διαβροχής τους (*wetting properties*), (ii) επέφεραν ιοντική συνοχή με την μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων, διευκολύνοντας τη μετακίνηση των παραγόμενων στην άνοδο πρωτονίων και επιπλέον, (iii) διευκόλυναν την απελευθέρωση του παραγόμενου διοξειδίου του άνθρακα από τους πόρους της ανόδου.

Οι Chun et al. [35] εφάρμοσαν την πάστα του καταλύτη απευθείας στην ηλεκτρολυτική μεμβράνη μέσω της ακόλουθης διαδικασίας: Αρχικά, πραγματοποιήθηκε προεπεξεργασία της μεμβράνης με φορείς διόγκωσης (*swelling agents*). Στη συνέχεια, η πάστα του καταλύτη εναποτέθηκε απευθείας στη μεμβράνη και τέλος, ακολούθησε η αργή εξάτμιση της. Η συγκεκριμένη μέθοδος πέραν του ότι παρέχει μεγαλύτερη χρήση του καταλύτη, καθώς αποφεύγεται ο εμποτισμός του καταλύτη στο υπόστρωμα του φορέα, βελτιώνει τη διεπιφάνεια καταλύτη/πολυμερικής μεμβράνης, εξαιτίας της πρωθύστερης διόγκωσης της τελευταίας. Επιπλέον, ακολουθώντας τη συγκεκριμένη μέθοδο με χαμηλά φορτία καταλύτη ( $2-3 \text{ mg cm}^{-2}$ ) μπορεί να επιτευχθεί μια αύξηση της πυκνότητας ισχύος κατά 50%.

Προκειμένου να μειωθεί το φορτίο του καταλύτη, διατηρώντας παράλληλα την απόδοση της κυψελίδας στα επιθυμητά επίπεδα, ο Kindler [36] ανέπτυξε μία διάταξη MEA χρησιμοποιώντας έναν υδρόφοβο καταλύτη για τα ηλεκτρόδια και υποβάλλοντας την μεμβράνη σε προ-επεξεργασία, για να βελτιωθεί η συνοχή μεταξύ του στρώματος του καταλύτη και της μεμβράνης.

Στο πλαίσιο της αύξησης του όγκου των πόρων και της βελτιστοποίησης της μεταφοράς μάζας των αντιδρώντων και των προϊόντων (για τη μείωση της υπέρτασης συγκέντρωσης και την αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας), κάποιιοι ερευνητές χρησιμοποίησαν ορισμένες προσμίξεις για τη δημιουργία πόρων στο στρώμα του καταλύτη [37]. Σε αυτή την κατεύθυνση οι Xie et al. παρασκεύασαν ένα νέο ηλεκτρόδιο με μεγάλους και μικρούς πόρους σε κλίμακα μικρομέτρου (σφαίρες πολυστυρενίου επικαλυμμένες με πολυπυρρόλιο), οι οποίοι διευκολύνουν τη διείσδυση της υγρής αλκοόλης στο στρώμα του καταλύτη [38]. Τέλος, οι Kim et al. [39] αναφέρουν ότι ο τύπος του διαλύτη στην πάστα του ανοδικού καταλύτη ασκεί επίσης επίδραση στην απόδοση της κυψελίδας.

Έναν από τους καθοριστικότερους παράγοντες για την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης, αποτελεί η επίτευξη ικανοποιητικών αποδόσεων. Σε αυτή την κατεύθυνση έχει πραγματοποιηθεί μεγάλη ερευνητική προσπάθεια [40-41]. Οι Liu et al. [42] ανέφεραν ότι μοναδιαία κυψελίδα

μεθανόλης με διάταξη MEA παρασκευασμένη με τη μέθοδο της ιζηματογένεσης (*sedimentation method*), μπορεί να επιτύχει μεγαλύτερες πυκνότητες ισχύος κατά 70%, σε σχέση με διατάξεις MEA παρασκευασμένες με τη συμβατική τεχνική της απόξεσης (*brushing technique*) στους 60°C. Προκειμένου να σταθεροποιηθεί το στρώμα του καταλύτη, οι Schonert et al. [43] προσθέσανε ανόργανα συστατικά και πολυμερή πηκτώματα (*gel forming polymer*) για τη ρύθμιση του ιξώδους της πάστας του καταλύτη. Με τον τρόπο αυτό υποβοήθησαν την σταθεροποίηση του στρώματος του καταλύτη, καθιστώντας τον τελευταίο μηχανικά σταθερό.

Όσον αφορά στην εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης απευθείας τροφοδοσίας αλκοολών, κρίνεται επίσης απαραίτητη η μαζική παραγωγή διατάξεων MEA χαμηλού κόστους. Η DLR [44-45] έχει αναπτύξει μια τεχνική ξηρού ψεκασμού (*dry spraying preparation technique*) για την προεπεξεργασία των MEAs, η οποία παρακάμπτει τελείως τη χρήση διαλύτη και την απαιτούμενη διεργασία ξήρανσης, όπως στη συνήθη διαδικασία παρασκευής τους. Οι Lindermeir et al. [46] έχουν επίσης παρουσιάσει μια ακόμη τεχνική μαζικής παρασκευής των MEAs για DM-PEMFCs, η οποία έχει αποδειχτεί ότι είναι υψηλής παραγωγικότητας για την παρασκευή στρωμάτων διάχυσης και καταλυτικών στρωμάτων.

Εκτός από το στρώμα του καταλύτη, το στρώμα διάχυσης αποτελεί επίσης ένα εξαιρετικά σημαντικό συστατικό στοιχείο της διάταξης MEA, το οποίο δεν εξυπηρετεί μόνο ως υπόστρωμα-στήριγμα για το στρώμα του καταλύτη, αλλά επιτρέπει ταυτόχρονα τη μεταφορά των αντιδρώντων και των προϊόντων προς και από το στρώμα του καταλύτη. Προφανώς, η βελτιστοποίηση του στρώματος διάχυσης ευνοεί την αύξηση της απόδοσης έως ένα βαθμό. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές δημοσιεύσεις σχετικά με την επίδραση των ιδιοτήτων του στρώματος του καταλύτη στην απόδοση των DM-PEMFCs. Οι Neergat et al. [47] βρήκαν ότι κατά την παρασκευή των στρωμάτων διάχυσης των αερίων με black-carbon Ketjen μεγάλης ενεργούς επιφάνειας, επιτυγχάνονται καλύτερες αποδόσεις σε σχέση με εκείνα που παρασκευάζονται με άνθρακα Vulcan XC-72 ή black carbon ακετυλενίου. Επιπλέον, αναφέρουν ότι όταν τα στρώματα διάχυσης χαρακτηρίζονται από υδρόφιλες ιδιότητες για την άνοδο και υδρόφοβες για την κάθοδο, αντίστοιχα, βελτιώνεται η απόδοση της κυψελίδας.

Οι Oedegaard et al. [48] διερεύνησαν την επίδραση των στρωμάτων διάχυσης με ίνες άνθρακα διαφορετικών περιεκτικοτήτων σε Teflon και για διαφορετικά μεγέθη

πόρων, σε DM-PEMFC χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη του Teflon και η αύξηση του μεγέθους των πόρων ασκούν θετική επίδραση στη μεταφορά της μάζας. Πρόσφατα, οι Park et al. [49] χρησιμοποίησαν RuO<sub>2</sub> ως άνοδο και ως στρώμα διάχυσης της καθόδου ενός DM-PEMFC, επιτυγχάνοντας ικανοποιητικές αποδόσεις κατά τη χρήση αέρα ως οξειδωτικού μέσου.

Τέλος, όσον αφορά στην απευθείας τροφοδοσία άλλων αλκοολών σε PEMFCs, υπάρχουν σχετικά πολύ λίγες εργασίες για την παρασκευή των διατάξεων MEA. Οι Song et al. [33] μελέτησαν την επίδραση της διαδικασίας παρασκευής των MEAs, τόσο στην απόδοση μίας μοναδιαίας κυψελίδας τροφοδοτούμενης απευθείας με αιθανόλη, όσο και στη διαπερατότητα της τελευταίας. Βρέθηκε ότι η παρασκευή της διάταξης MEA με τη μέθοδο της θερμικής αποτύπωσης, εξασφαλίζει καλύτερες αποδόσεις και μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά αποδίδεται τόσο στην καλύτερη επαφή μεταξύ του στρώματος του καταλύτη και της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης, όσο και στην αυξημένη χρηστικότητα του καταλύτη που επιτυγχάνεται στην πρώτη περίπτωση.

### 2.3.3 Διαπερατότητα της αλκοόλης

Όπως προαναφέρθηκε, στις κυψελίδες καυσίμου PEM άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης, η τελευταία δύναται να διαπεράσει στην κάθοδο μέσω της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης, ιδίως διαμέσου της πλέον διαδεδομένης μεμβράνης Nafion<sup>®</sup>. Το συγκεκριμένο φαινόμενο αποκαλείται στη βιβλιογραφία ως “διαπερατότητα της αλκοόλης” (“*alcohol crossover*”). Ανάμεσα σε όλες τις εξεταζόμενες αλκοόλες, η διαπερατότητα της μεθανόλης και τα συνακόλουθα φαινόμενα, έχουν μελετηθεί συστηματικά, καθώς θεωρείται ως ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα που θα πρέπει να επιλυθούν για την ταχεία ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση των εν λόγω κυψελίδων.

Γενικά, η διαπερατότητα του καυσίμου μπορεί να προκαλέσει τα ακόλουθα ανεπιθύμητα αποτελέσματα: (i) τη μείωση της απόδοσης χρήσης του καυσίμου (*fuel utilization efficiency*), εξαιτίας της αντίδρασης της μεθανόλης που διαπερνά με το οξυγόνο της καθόδου, η οποία δεν συνεισφέρει στην παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος, (ii) τη μείωση της απόδοσης της καθόδου, η οποία απορρέει από το βραχυκύκλωμα (*chemical short-circuit reaction*) κατά την προαναφερθείσα ηλεκτροχημική



αντίδραση [50] και επιπρόσθετα, (iii) μια σειρά δυσκολιών που σχετίζονται με τη διαχείριση του καυσίμου, του νερού και της παραγόμενης θερμότητας.

Από την άλλη πλευρά, ορισμένοι ερευνητές ισχυρίζονται ότι η διαπερατότητα της μεθανόλης μπορεί να ασκήσει και κάποια θετική επίδραση στην απόδοση της κυψελίδας. Πρόσφατα, οι Liu et al. [51] βρήκαν ότι η απόδοση μιας DM-PEMFC βελτιώθηκε σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης της μεθανόλης. Πιο συγκεκριμένα, επιτεύχθηκε μια μέγιστη πυκνότητα ισχύος της τάξεως των 20 mW cm<sup>-2</sup> κατά την τροφοδοσία ενός διαλύματος μεθανόλης 5.0 mol L<sup>-1</sup>. Η παρατηρηθείσα συμπεριφορά αποδόθηκε κυρίως στην αύξηση της θερμοκρασία λειτουργίας, η οποία προκλήθηκε από την εξώθερμη αντίδραση ανάμεσα στη μεθανόλη που είχε διαπεράσει στην κάθοδο και το οξυγόνο.

Στη βιβλιογραφία έχει επισημανθεί ότι οι συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας, συμπεριλαμβανομένων (α) της συγκέντρωσης των υδατικών διαλυμάτων της μεθανόλης, (β) της μερικής πίεσης του οξυγόνου, (γ) της θερμοκρασίας, (δ) του πάχους του ηλεκτρολύτη και (ε) της μορφολογίας του καταλύτη, μπορούν να επηρεάσουν την διαπερατότητα της μεθανόλης [52]. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι μεμβράνες Nafion<sup>®</sup> αποτελούν το ευρέως χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολυτικό υλικό για τις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM, εύλογο είναι το συμπέρασμα ότι αποτελούν και το κύριο αίτιο για τη διαπερατότητα της μεθανόλης.

Τα τελευταία χρόνια, αρκετές ερευνητικές προσπάθειες έχουν προσανατολιστεί στην τροποποίηση των μεμβρανών Nafion<sup>®</sup> με διάφορες μεθόδους, αν όχι για την αποφυγή, τουλάχιστον για τον περιορισμό σε κάποιο βαθμό της διαπερατότητας των αλκοολών. Οι Hobson et al. [53] υπέβαλαν τις εμπορικές μεμβράνες Nafion<sup>®</sup>117 σε χαμηλές δόσεις ηλεκτρονικής δέσμης (*low dose electron beam*), οδηγώντας στη μείωση του μεγέθους των πόρων του επιφανειακού στρώματος της μεμβράνης και περιορίζοντας έτσι την διαπερατότητα της μεθανόλης διαμέσου αυτών. Έχει αναφερθεί ότι κατά τη χρήση των συγκεκριμένων μεμβρανών επιτυγχάνεται βελτίωση της απόδοσης κατά 51%.

Οι Choi et al. [54] χρησιμοποίησαν τεχνικές αποτύπωσης πλάσματος (*plasma-etching techniques*) προκειμένου να επιφέρουν αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας της μεμβράνης και μείωση της διαπερατότητας της μεθανόλης. Επίσης, έχει προταθεί η χρήση προσμίξεων για την τροποποίηση των μεμβρανών Nafion<sup>®</sup> με την έμφραξη των πόρων ή με την διασπορά των προσμίξεων στην μεμβράνη, αποτρέποντας κατά αυτό τον τρόπο την έλευση της μεθανόλης στην κάθοδο. Σε μια

κυψελίδα όπου η μεμβράνη Nafion<sup>®</sup> είχε προσμίξεις λευκόχρυσου σε κλίμακα νάνο-μέτρου, η διαπερατότητα της μεθανόλης μειώθηκε κατά 30%, ενώ το δυναμικό της κυψελίδας αυξήθηκε κατά 50 mV, στα 100 mA cm<sup>-2</sup>, για τη θερμοκρασία λειτουργίας των 80°C [50, 55].

Είναι γνωστό, ότι το παλλάδιο (Pd) αποτελεί ένα αποτελεσματικό μέσο για την αποθήκευση του υδρογόνου, ενώ μπορεί να σχηματίσει εύκολα υδρίδια παλλαδίου. Οι Kim et al. [56] ανέφεραν τα σωματίδια του Pd διεσπαρμένα στη μεμβράνη Nafion μπορούν να μειώσουν την διαπερατότητα της μεθανόλης, διατηρώντας ταυτόχρονα την πρωτονιακή αγωγιμότητα σε παρόμοια επίπεδα με τις ανόθευτες μεμβράνες. Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση της μεμβράνης Nafion, εξαιτίας της ικανότητάς της να συγκρατεί το νερό. Όταν το περιεχόμενό της είναι 20 wt.%, ο ρυθμός διαπερατότητας της μεθανόλης μειώνεται αισθητά.

Άλλες προσμίξεις όπως η 1-μεθυλοπυρρόλη [57], ορισμένοι υδρογονάνθρακες [58] και το καίσιο (Cs<sup>+</sup>) [59] έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση της μεμβράνης Nafion και τον περιορισμό της διαπερατότητας της μεθανόλης. Αναμφίβολα, η τελευταία επιτυγχάνεται σε διαφορετικά επίπεδα, ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη τεχνική τροποποίησης και ανάλογα με το είδος των προσμίξεων. Εντούτοις, συνοδεύεται πάντα από τη μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας της μεμβράνης. Συνεπώς, προκειμένου να επιλυθεί αποτελεσματικά το πρόβλημα της διαπερατότητας της μεθανόλης, κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη καινοτόμων υλικών τα οποία θα είναι αδιαπέραστα από τις αλκοόλες, επιδεικνύοντας ταυτόχρονα ικανοποιητικά επίπεδα πρωτονιακής αγωγιμότητας.

Στην εργασία των Samms et al. βρέθηκε ότι οι μεμβράνες παρασκευασμένες από πολυβενζιμιδαζόλη νοθευμένη με φωσφορικό οξύ (*phosphoric acid-doped polybenzimidazole - PBI*) παρέχουν ικανοποιητική πρωτονιακή αγωγιμότητα και μηχανική ευελιξία σε υψηλότερες θερμοκρασίες, παρουσιάζοντας ταυτόχρονα εξαιρετική οξειδωτική και θερμική σταθερότητα [59]. Επιπλέον, οι μεμβράνες PBI παρουσιάζουν χαμηλά ποσοστά διαπερατότητας της μεθανόλης. Βάσει των πολλά υποσχόμενων χαρακτηριστικών τους, έχουν πραγματοποιηθεί πιο ενδελεχείς μελέτες σε κυψελίδες καυσίμου με τις συγκεκριμένες μεμβράνες, λαμβάνοντας υπόψη: (α) την επίδραση των συνθηκών λειτουργίας στη διαπερατότητα της μεθανόλης και την απόδοση της κυψελίδας [60, 61], (β) την αγωγιμότητα, (γ) την διαπερατότητα του νερού και της μεθανόλης [62], (δ) τον συντελεστή ηλεκτρο-ώσμωσης του νερού και

της μεθανόλης στο συγκεκριμένο πολυμερές κλπ. [63].

Οι Ren et al. [64] χρησιμοποίησαν διαλύματα Nafion για την τροποποίηση της επιφάνειας μεμβρανών από σουλφονική πολυαιθερική - αιθερική κετόνη (*sulfonated polyether-ether ketone* - SPEEK). Συνέκριναν την πρωτονιακή αγωγιμότητα, τη διαπερατότητα της μεθανόλης και την απόδοση της κυψελίδας ανάμεσα σε μεμβράνες SPEEK και σε μεμβράνες Nafion τροποποιημένες με SPEEK, στους 60°C με τροφοδοσία 1.0 mol L<sup>-1</sup> μεθανόλης. Σύμφωνα με τα πειραματικά τους αποτελέσματα, στη δεύτερη περίπτωση παρουσιάζεται υψηλότερη πρωτονιακή αγωγιμότητα και κατ' επέκταση επιτυγχάνονται υψηλότερες αποδόσεις. Οι τροποποιημένες όμως με SPEEK μεμβράνες παρουσίασαν υψηλότερα ποσοστά διαπερατότητας μεθανόλης. Τέλος, υπάρχουν και κάποιες δημοσιεύσεις σχετικά με τη χρήση σουλφονών αιθέρα (*sulfonated poly ethersulfone* - sPSU) [65] και σουλφονών αιθερο-αρυλενίου (*sulfonated poly arylene ether sulfone* - sPES) [66] ως πρωτονιακές μεμβράνες.

Ένα από τα πιο εντυπωσιακά επιτεύγματα στις οργανικές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται ως πρωτονιακοί ηλεκτρολύτες ανήκει στους Boysen et al. [67]. Η συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα πέτυχε τη συνεχή και σταθερή παραγωγή ισχύος σε κυψελίδες καυσίμου τροφοδοτούμενες τόσο με υδρογόνο, όσο και απευθείας με μεθανόλη στους 250°C, χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρολύτη στερεού οξέος CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Τα στερεά οξέα επιτρέπουν την άνυδρη μεταφορά πρωτονίων, παρουσιάζοντας σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, χαρακτηριστικά τα οποία τα καθιστούν υποψήφια για την χρήση τους σε κυψελίδες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας αλκοόλης.

Τα τελευταία χρόνια έχει πραγματοποιηθεί αξιοσημείωτη πρόοδος τόσο στην τροποποίηση των μεμβρανών Nafion, όσο και στην ανάπτυξη καινοτόμων ηλεκτρολυτικών υλικών [68-71]. Οι Tang et al. [68] παρασκεύασαν μια μεμβράνη Nafion<sup>®</sup> με διεσπαρμένα νανο-σωματίδια παλλαδίου. Ο ρυθμός διαπερατότητας της μεθανόλης ήταν της τάξεως των 1.3 × 10<sup>-15</sup> mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> διαμέσου της συγκεκριμένης μεμβράνης, σε αντίθεση με τα 1.4 × 10<sup>-7</sup> mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> στις ανόθευτες μεμβράνες Nafion<sup>®</sup>. Οι Jones et al. [71] χρησιμοποίησαν χαμηλά φορτία λευκοχρύσου (1.2 mg cm<sup>-2</sup>) και προσμίξεις σουλφονικής πολυαιθερο-αιθεροκετόνης και όξινου φωσφορικού ζirkόνιου (*zirconium hydrogen phosphate* - sPEEK-ZrP) για την παρασκευή μεμβρανών σε συστοιχία 30 κυψελίδων. Η συστοιχία λειτούργησε επιτυχώς στους 130°C για 8 h ημερησίως για πάνω από δύο μήνες, παρουσιάζοντας σταθερή πυκνότητα ισχύος και κανένα είδος υποβάθμισης.

Όσον αφορά στις μελέτες για τη διαπερατότητα των υπολοίπων αλκοολών, έως σήμερα δεν υπάρχουν αρκετές δημοσιευμένες εργασίες. Οι Song et al. [11] μελέτησαν τη διαπερατότητα της αιθανόλης και την επίδρασή της στην απόδοση μοναδιαίας κυψελίδας PEM και τη συνέκριναν με αυτή της μεθανόλης. Βρέθηκε ότι η αιθανόλη παρουσιάζει χαμηλότερα ποσοστά διαπερατότητας και μικρότερη επίδραση στην κάθοδο, συγκριτικά με την μεθανόλη. Επίσης, έχει διερευνηθεί η επίδραση της μεθόδου παρασκευής του MEA τόσο στη διαπερατότητα της αιθανόλης, όσο και στην απόδοση μοναδιαίας κυψελίδας [33].

Για την 2-προπανόλη, οι Qi et al. [24] έχουν αναφέρει ότι το ποσοστό της που διαπερνά την μεμβράνη αντιστοιχεί στο 1/7 της ποσότητας της μεθανόλης, ενώ σύμφωνα με τους Cao et al. [25] για πυκνότητες ισχύος κάτω από  $128 \text{ mW cm}^{-2}$ , η 2-προπανόλη παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τη μεθανόλη. Εντούτοις, έχει επίσης αναφερθεί ότι η αγωγιμότητα των μεμβρανών μειώνεται δραστικά παρουσία της πρώτης [72].

Έως σήμερα, δεν υπάρχουν ειδικές αναφορές για την τροποποίηση των μεμβρανών Nafion ή την ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτών για τη μείωση της διαπερατότητας άλλων αλκοολών πέραν της μεθανόλης. Πιθανότατα, εξαιτίας της συνάφειας μεταξύ των αλκοολών, οι μετρήσεις οι οποίες λαμβάνονται για τον περιορισμό της διαπερατότητας της μεθανόλης μπορούν να βρουν εφαρμογή και στις περιπτώσεις της διαπερατότητας των λοιπών αλκοολών.

#### **2.3.4 Αναγκαιότητα ανάπτυξης νέων καθοδικών καταλυτών**

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι η επίδραση της διαπερατότητας των αλκοολών μπορεί να περιοριστεί ή ακόμα και να αποφευχθεί, βελτιστοποιώντας τη διάταξη μεμβράνης - ηλεκτροδίου [37], με τη χρήση καθοδικών καταλυτών ανθεκτικών ως προς την οξείδωση των αλκοολών [60, 73-75].

Γενικά, η υπέρταση της καθόδου σε μία κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, αντιστοιχεί σε 0.2 V, εξαιτίας της υψηλής αναντιστρεπτότητας της αναγωγικής αντίδρασης [76]. Στην περίπτωση δε, όπου οι κυψελίδες τροφοδοτούνται με αλκοόλη, π.χ. μεθανόλη, η εν λόγω υπέρταση αυξάνεται ακόμη περισσότερο, καθώς η μεθανόλη η οποία διαπερνά τη μεμβράνη προς την καθοδικό καταλύτη προκαλεί σημαντικές απώλειες δυναμικού, της τάξεως του 0.1 V, ακόμα και σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος [77]. Το γεγονός αυτό οδηγεί αναπόφευκτα σε



απώλειες της τάξεως του 25% από τη μέγιστη θεωρητική απόδοση της κυψελίδας, μόνο για την κάθοδο μιας κυψελίδας καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης [78]. Ως αποτέλεσμα, τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται ερευνητικές προσπάθειες στην κατεύθυνση της ανάπτυξης καινοτόμων καθοδικών καταλυτών για τις συγκεκριμένες διατάξεις. Οι ερευνητικές προσπάθειες προσανατολίζονται σε δύο κατευθύνσεις: (α) στην ανάπτυξη νέων καταλυτών ανθεκτικών ως προς την οξείδωση των αλκοολών, οι οποίες θα χαρακτηρίζονται ταυτόχρονα από υψηλή ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, με τη χρήση μεταλλικών οξειδίων, καρβιδίων μετάλλων, μεταλλικών πορφυρινών και χαλκονιδίων, καθώς επίσης και κραμάτων παλλαδίου [79-87] και (β) στη σύνθεση δι-μεταλλικών και τρι-μεταλλικών καταλυτών με βάση τον λευκόχρυσο, όπως για παράδειγμα Pt-Co/C, Pt-Cr/C, Pt-Ni/C, Pt-Fe/C, Pt-Cr-Co/C [88-90]. Για το συγκεκριμένο ζήτημα πρόκειται να πραγματοποιηθεί εκτενέστερη αναφορά στα Κεφάλαια 4 και 5 της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

#### **2.4 Συμπεράσματα και προτάσεις**

Βάσει της βιβλιογραφικής ανασκόπησης που πραγματοποιήθηκε στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, τα κύρια εμπόδια για την περαιτέρω ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης αποτελούν: (i) η αργή κινητική της οξείδωσης των αλκοολών και της αναγωγής του οξειδωτικού από τους υπάρχοντες καταλύτες, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας η οποία επιβάλλεται από τον ευρέως χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολύτη Nafion® και (ii) το φαινόμενο της διαπερατότητας των αλκοολών από το συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό υλικό, με τις συνακόλουθες επιπτώσεις του. Όσον αφορά στην διαπερατότητα των συγκεκριμένων καυσίμων, παρά το γεγονός ότι έχει πραγματοποιηθεί σημαντική πρόοδος με την τροποποίηση των μεμβρανών Nafion® ή με τη χρήση νέων ηλεκτρολυτικών υλικών, οι αποδόσεις που επιτυγχάνονται δεν κυμαίνονται ακόμη σε ικανοποιητικά επίπεδα. Παρά τις προσπάθειες εταιρειών για προώθηση στην αγορά σε πιλοτική βάση κυψελίδων καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης [72, 91], λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω προβλήματα, η μαζική εμπορευματοποίηση των DA-PEMFCs απέχει ακόμα αρκετά από την πραγματοποίησή της.

Όλα τα προαναφερθέντα ζητήματα καθιστούν αναγκαίο το σχεδιασμό και την

ανάπτυξη καινοτόμων ηλεκτρολυτικών υλικών, ανθεκτικών τόσο κατά τη λειτουργία σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όσο και στη διαπερατότητα του καυσίμου, διατηρώντας ταυτόχρονα την πρωτονιακή αγωγιμότητα στα επιθυμητά επίπεδα. Παράλληλα, όμως θα πρέπει να αναπτυχθούν και νέοι ανοδικοί και καθοδικοί καταλύτες, οι οποίοι θα ευνοούν την επιτέλεση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στο δεδομένο θερμοκρασιακό εύρος. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη το φαινόμενο της διαπερατότητας των αλκοολών, οι καθοδικοί καταλύτες θα πρέπει επιπλέον να είναι ανθεκτικοί ως προς την οξειδωση των αλκοολών.

Τα παραπάνω αποτέλεσαν έναυσμα για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, αντικείμενο μελέτης της οποίας αποτελεί η παρασκευή και η διερεύνηση των ιδιοτήτων νέων καθοδικών καταλυτών ( $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$ ) και υποστρωμάτων καθοδικών καταλυτών (TCMSs) για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2

- [1] A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota (2004), *Exergy Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cell Systems Using Methanol*, J. Power Sources, Vol. 126, pp. 34-40.
- [2] C. Lamy, E. Belgsir, J. Legér (2001), *Electrocatalytic Oxidation of Aliphatic Alcohols: Application to the Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC)*, J. Appl. Electrochem., Vol. 31, pp. 799-809.
- [3] C. Lamy, A. Lima, V. Lerhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.M. Léger (2002), *Recent advances in the Development of Direct Alcohol Fuel Cells (DAFC)*, J. Power Sources, Vol. 105, pp. 283-296.
- [4] S. Wasmus, A. Küver (1999), *Methanol Oxidation and Direct Methanol Fuel Cells: A Selective Review*, J. Electroanal. Chem., Vol. 461, pp. 14-31.
- [5] A. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci (2001), *DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development*, Fuel Cells, Vol. 1, pp. 133-161.
- [6] R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Aricò, V. Antonucci (2004), *International Activities in DMFC R&D: Status of Technologies and Potential Applications*, J. Power Sources, Vol. 127, pp. 112-126.
- [7] S. Song, P. Tsiakaras (2005), *Recent Progress in Direct Ethanol Proton Exchange Membrane Fuel Cells (DE-PEMFCs)*, Appl. Catal. B, Vol. 63, pp. 187-193.
- [8] S.Q. Song, S. Douvartzides, P. Tsiakaras (2005), *Exergy Analysis of an Ethanol Fuelled Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell System for Automobile Applications*, J. Power Sources, Vol. 145, pp. 502-514.
- [9] I. Sarris, P. Tsiakaras, S. Song, N. Vlachos (2006), *A three-dimensional CFD model of direct ethanol fuel cells: Anode flow bed analysis*, Solid State Ionics, Vol. 177, pp. 2133-2138.
- [10] G. Andreadis, P. Tsiakaras (2006), *Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modelling and experimental validation*, Chemical Engineering Science, Vol. 61, pp. 7497-7508.
- [11] G. Andreadis, S. Song, P. Tsiakaras (2006), *Direct ethanol fuel cell anode simulation model*, Journal of Power Sources, Vol. 157, pp. 657-665.
- [12] G.M. Andreadis, A.K.M. Podias, P.E. Tsiakaras (2006), *The effect of the parasitic current on the Direct Ethanol PEM Fuel Cell Operation*, Journal of Power Sources Vol. 157, pp. 657-665.
- [13] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras

- (2005), *The Effect of Methanol and Ethanol Cross-over on the Performance of PtRu/C-based Anode DAFCs*, Appl. Catal. B, Vol. 55, pp. 65-72.
- [14] S.Q. Song, W.J. Zhou, W.Z. Li, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras (2004), *Direct Methanol Fuel Cells: Methanol Crossover and Its Influence on Single DMFC Performance*, Ionics, Vol.10, pp. 458-462.
- [15] W.J. Zhou, B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras (2004), *Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts*, J. Power Sources, Vol. 126, pp.16-22.
- [16] S.Q. Song, W.J. Zhou, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, V. Leontidis, S. Kontou, P. Tsiakaras (2005), *Direct Ethanol PEM Fuel Cells: The Case of Platinum Based Anodes*, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 30, pp. 995-1001.
- [17] W.J. Zhou, Z.H. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, G.Q. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin (2003), *Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*, Appl. Catal. B, Vol. 46, pp. 273-285.
- [18] S. Thomas, M. Zalbowitz (1999), *Fuel Cells-Green Power*, Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA.
- [19] D. Liguras, K. Goundani, X. Verykios (2004), *Production of Hydrogen for Fuel Cells by Catalytic Partial Oxidation of Ethanol over Structured Ru catalysts*, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 419-427.
- [20] S. Douvartzides, F. Coutelieris, A. Demin, P. Tsiakaras (2004), *Electricity from Ethanol Fed SOFCs: the Expectations for Sustainable Development and Technological Benefits*, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 375-379.
- [21] C.E. Borroni-Bird (1996), *Fuel Cell Commercialization Issues for Light-duty Vehicle Applications*, J. Power Sources, Vol. 61, pp. 33-48.
- [22] S. Song (2004), *Direct Ethanol Fuel Cells: Studies on Ethanol Crossover & MEA Preparation and Their Influence on Single DEFC's Performance*, Ph.D. thesis, Dalian Institute of Chemical Physics, CAS, China.
- [23] J. Wang, S. Wasmus, R. Savinell (1995), *Evaluation of Ethanol, 1-propanol, and 2-propanol in a Direct Oxidation Polymer-Electrolyte Fuel Cell-A Real-time Mass Spectrometry Study*, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, pp. 4218-4224.
- [24] Z. Qi, A. Kaufman (2002), *Performance of 2-propanol in Direct-oxidation Fuel Cells*, J. Power Sources, Vol. 112, pp. 121-129.
- [25] D. Cao, S. Bergens (2003), *A direct 2-propanol polymer electrolyte fuel cell*, J. Power Sources, Vol. 124, pp. 12-17.



- [26] E. Peled, V. Livshits, T. Duvdevani (2002), *High-power Direct Ethylene Glycol Fuel Cell (DEGFC) Based on Nanoporous Proton-conducting Membrane (NP-PCM)*, J. Power Sources, Vol. 106, pp. 245-248.
- [27] Z. Qi, A. Kaufman (2003), *Liquid-feed Direct Oxidation Fuel Cells Using Neat 2-propanol as Fuel*, J. Power Sources, Vol. 118, pp. 54-60.
- [28] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo (1987), *Preparation of Highly Dispersed Pt+Ru Alloy Clusters and the Activity for the Electrooxidation of Methanol*, J. Electroanal. Chem., Vol. 229, pp. 395-406.
- [29] S. Wang, G. Sun, G. Wang, Z. Zhou, X. Zhao, H. Sun, X. Fan, B. Yi, Q. Xin (2005), *Improvement of Direct Methanol Fuel Cell Performance by Modifying Catalyst Coated Membrane Structure*, Electrochem. Comm., Vol. 7, pp. 1007-1012.
- [30] A.S. Arico, P. Cretì, P.L. Antonucci, V. Antonucci (1998), *Comparison of Ethanol and Methanol Oxidation in a Liquid-feed Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell at High Temperature*, Electrochem. Solid-state Lett., Vol. 1, pp. 66-68.
- [31] W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, P. Tsiakaras (2005), *Direct Ethanol Fuel Cells Based on PtSn Anodes: the Effect of Sn Content on the Fuel Cell Performance*, J. Power Sources, Vol. 140, pp. 50-58.
- [32] V. Jiang, G. Sun, S. Sun, J. Liu, S. Tang, H. Li, B. Zhou, Q. Xin (2005), *Structure and Chemical Composition of Supported Pt-Sn Electrocatalysts for Ethanol Oxidation*, Electrochim. Acta, Vol. 50, pp. 5384-5389.
- [33] S. Song, G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras (2005), *The Effect of the MEA Preparation Procedure on both Ethanol Crossover and DEFC Performance*, J. Power Sources, Vol. 140, pp.103-110.
- [34] S. Surampudi, S. Narayanan, E. Vamos, H. Frank, G. Olah, G.S. Prakash (1993), *Aqueous Liquid Organic Fuel Cell Using Solid Polymer Electrolyte Membrane*, US 5 599 638.
- [35] W. Chun, S. Narayanan, T. Valdez, J. Linke (1999), *Direct Deposit of Catalyst on the Membrane of Direct Feed Fuel Cells*, US 6 277 447.
- [36] A. Kindler (1998), *Direct Methanol Feed Fuel Cell with Reduced Catalyst Loading*, US 5 992 008.
- [37] Z. Wei, S. Wang, B. Yi, J. Liu, L. Chen, W. Zhou, W. Li, Q. Xin (2002), *Influence of Electrode Structure on the Performance of a Direct Methanol Fuel Cell*, J. Power Sources, Vol. 106, pp. 364-369.
- [38] F. Xie, Z. Tian, H. Meng, P. Shen (2005), *Increasing the Three-phase Boundary by a*

- Novel Three-dimensional Electrode*, J. Power Sources, Vol. 141, pp. 211-215.
- [39] J. Kim, H. Ha, I. Oh, S. Hong, H. Lee (2004), *Influence of the Solvent in Anode Catalyst Ink on the Performance of a Direct Methanol Fuel Cell*, J. Power Sources, Vol. 135, pp. 29-35.
- [40] X. Ren, M. Wilson, S. Gottesfeld (1996), *High Performance Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cells*, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, pp. L12-L15.
- [41] S. Song, Z. Liang, W. Zhou, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras (2005), *Direct Methanol Fuel Cells: the Effect of Electrode Fabrication Procedure on MEAs Structural Properties and Cell Performance*, J. Power Sources, Vol. 145, pp. 495-501.
- [42] J. Liu, M. Jeon, W. Choi, S. Woo (2004), *Highly-optimized Membrane Electrode Assembly for Direct Methanol Fuel Cell Prepared by Sedimentation Method*, J. Power Sources, Vol. 137, pp. 222-227.
- [43] M. Schonert, K. Jakoby, C. Schlumbohm, A. Glüsen, J. Mergel, D. Stolten (2004), *Manufacture of Robust Catalyst Layers for the DMFC*, Fuel Cells, Vol. 4, pp. 175-179.
- [44] E. Gülzow, T. Kaz, R. Reissner, H. Sander, L. Schilling, M. van Bradke (2002), *Study of Membrane Electrode Assemblies for Direct Methanol Fuel Cells*, J. Power Sources, Vol. 105, pp. 261-266.
- [45] E. Gülzow, R. Reissner, S. Weisshaar, T. Kaz (2003), *Progress in DMFC Development Using the Dry Spraying Preparation Technique*, Fuel Cells, Vol. 3, pp. 48-51.
- [46] A. Lindermeir, G. Rosenthal, U. Kunz, U. Hoffmann (2004), *Improvement of MEAs for Direct-Methanol Fuel Cells by Tuned Layer Preparation and Coating Technology*, Fuel Cells, Vol. 4, pp. 78-85.
- [47] M. Neergat, A. Shukla (2002), *Effect of Diffusion-layer Morphology on the Performance of Solid-Polymer-Electrolyte Direct Methanol Fuel Cells*, J. Power Sources, Vol. 104, pp. 289-294.
- [48] A. Oedegaard, C. Hebling, A. Schmitz, S. Møller-Holst, R. Tunold (2004), *Influence of Diffusion Layer Properties on Low Temperature DMFC*, J. Power Sources, Vol. 127, pp. 187-196.
- [49] K. Park, B. Kwon, J. Choi, I. Park, Y. Kim, Y. Sung (2002), *New RuO<sub>2</sub> and Carbon-RuO<sub>2</sub> Composite Diffusion Layer for Use in Direct Methanol Fuel Cells*, J. Power Sources, Vol. 109, pp. 439-445.
- [50] H. Uchida, Y. Mizuno, M. Watanabe (2000), *Suppression of Methanol Crossover in Pt-dispersed Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells*, Chem. Lett., Vol. 11, pp. 1268-1269.

- [51] J. Liu, T. Zhao, R. Chen, C. Wong (2005), *The Effect of Methanol Concentration on the Performance of a Passive DMFC*, *Electrochem. Comm.*, Vol. 7, pp. 288-294.
- [52] A. Heinzl, V. Barragán (1999), *A Review of the State-of-the-art of the Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells*, *J. Power Sources*, Vol. 84, pp. 70-74.
- [53] L. Hobson, H. Ozu, M. Yamaguchi, S. Hayase (2001), *Modified Nafion 117 as an Improved Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, pp. A1185-A1190.
- [54] W. Choi, J. Kim, S. Woo (2001), *Modification of Proton Conducting Membrane for Reducing Methanol Crossover in a Direct-Methanol Fuel Cell*, *J. Power Sources*, Vol. 96, pp. 411-414.
- [55] H. Uchida, Y. Mizuno, M. Watanabe (2002), *Suppression of Methanol Crossover and Distribution of Ohmic Resistance in Pt-dispersed PEMs under DMFC Operation: Experimental analyses*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, pp. A682-A687.
- [56] Y. Kim, K. Park, J. Choi, I. Park, Y. Sung (2003), *A Pd-impregnated Nanocomposite Nafion Membrane for Use in High-concentration Methanol Fuel in DMFC*, *Electrochem. Comm.*, Vol. 5, pp. 571-574.
- [57] N. Jia, M. Lefebvre, J. Halfyard, Z. Qi, P. Pickup (2000), *Modification of Nafion Proton Exchange Membranes to Reduce Methanol Crossover in PEM Fuel Cells*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 3, pp. 529-531.
- [58] J. Feichtinger, R. Galm, M. Walker, K. Baumgärtner, A. Schulz, E. Räuichle, U. Schumacher (2001), *Plasma Polymerized Barrier Films on Membranes for Direct Methanol Fuel Cells*, *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 142, pp. 181-186.
- [59] V. Tricoli (1998), *Proton and Methanol Transport in Poly (perfluorosulfonate) Membranes Containing Cs<sup>+</sup> and H<sup>+</sup> Cations*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, pp. 3798-3801.
- [60] L. Gojković, S. Gupta, R. Savinell (1999), *Heat-treated Iron (III) Tetramethoxyphenyl Porphyrin Chloride Supported on High-area Carbon as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction: Part II. Kinetics of Oxygen Reduction*, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 462, pp. 63-72.
- [61] S. Wasmus, J. Wang, R. Savinell (1995), *Real-time Mass-spectrometric Investigation of the Methanol Oxidation in a Direct Methanol Fuel-Cell*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, pp. 3825-3833.
- [62] S. Wainright, J. Wang, D. Weng, R. Savinell, M. Litt (1995), *Acid-doped Polybenzimidazoles-A new Polymer Electrolyte*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, pp. L121-L123.

- [63] D. Weng, J. Wainright, U. Landau, R. Savinell (1996), *Electro-osmotic Drag Coefficient of Water and Methanol in Polymer Electrolytes at Elevated Temperatures*, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, pp. 1260-1263.
- [64] S. Ren, C. Li, X. Zhao, Z. Wu, S. Wang, G. Sun, Q. Xin, X. Yang (2005), *Surface Modification of Sulfonated Poly (ether ether ketone) Membranes Using Nafion Solution for Direct Methanol Fuel Cells*, J. Membr. Sci., Vol. 247, pp. 59-63.
- [65] J. Kerres, W. Cui, R. Disson, W. Neubrand (1998), *Development and Characterization of Crosslinked Ionomer Membranes Based upon Sulfinated and Sulfonated PSU Crosslinked PSU Blend Membranes by Disproportionation of Sulfinic Acid Groups*, J. Membr. Sci., Vol. 139, pp. 211-225.
- [66] R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, R. Mülhaupt (1993), *Partially Sulfonated Poly (arylene ether sulfone) - A Versatile Proton Conducting Membrane Material for Modern Energy Conversion Technologies*, J. Membr. Sci., Vol. 83, pp. 211-220.
- [67] D. Boysen, T. Uda, C. Chisholm, S. Haile (2004), *High Performance Solid Acid Fuel Cells through Humidity Stabilization*, Science, Vol. 303, pp. 68-70.
- [68] H.L. Tang, M. Pan, S.P. Jiang, R.Z. Yuan (2005), *Modification of Nafion<sup>TM</sup> Membrane to Reduce Methanol Crossover via Self-assembled Pd Nanoparticles*, Mater. Lett., Vol. 59, pp. 3766-3770.
- [69] K. Okamoto, Y. Yin, O. Yamada, M.N. Islam, T. Honda, T. Mishima, Y. Suto, K. Tanaka, H. Kita (2005), *Methanol Permeability and Proton Conductivity of Sulfonated Co-polyimide Membranes*, J. Membr. Sci., Vol. 258, pp. 115-122.
- [70] V. Baglio, A.D. Blasi, A.S. Aricò, V. Antonucci, P.L. Antonucci, F. Nannetti V. Tricoli (2005), *Investigation of the Electrochemical Behavior in DMFCs of Chabazite and Clinoptilolite-based Composite Membranes*, Electrochim. Acta, Vol. 50, pp. 5181-5188.
- [71] D.J. Jones, J. Rozière, M. Marrony, C. Lamy, C. Coutanceau, J.M. Léger, H. Hutchinson, M. Dupont (2005), *High-temperature DMFC Stack Operating with Non-fluorinated Membranes*, Fuel Cells Bulletin, Vol. 10, pp. 12-15.
- [72] A.M. Affoune, A. Yamada, M. Umeda (2005), *Conductivity and surface morphology of Nafion membrane in water and alcohol environments*, J. Power Sources, Vol. 148, pp.9-17.
- [73] G. Apanel, E. Johnson (2004), *Direct methanol fuel cells - Ready to Go Commercial?*, Fuel Cells Bulletin, Vol. 11, pp. 12-17.
- [74] S. Samms, S. Wasmus, R. Savinell (1996), *Thermal Stability of Proton Conducting Acid Doped Polybenzimidazole in Simulated Fuel Cell Environments*, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, pp. 1225-1232.

- [75] C. Fischer, N. Alonso-Vante, S. Fiechter, H. Tributsch (1995), *Electrocatalytic Properties of Mixed Transition-Metal Tellurides (Chevrel-Phases) for Oxygen Reduction*, J. Appl. Electrochem., Vol. 25, pp. 1004-1008.
- [76] W. Li, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, G. Sun, Q. Xin (2004), *Nano-structured Pt-Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell*, Electrochim. Acta, Vol. 49, pp. 1045-1055.
- [77] A.S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci (2001), *DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development*, Fuel Cells, Vol. 1, pp. 133-161.
- [78] EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation (2000), *Fuel Cell Handbook*, 5<sup>th</sup> edition, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia.
- [79] V. Trapp, P. Christensen, A. Hamnett (1996), *New catalysts for oxygen reduction based on transition-metal sulfides* J. Chem. Soc., Faraday Trans., Vol. 92, pp. 4311 - 4319.
- [80] R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. Hamnett, S. A. Haydock, S. C. Roy (1998), *Methanol Tolerant Oxygen Reduction Catalysts Based on Transition Metal Sulfides*, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, pp. 3463-3471.
- [81] H. Tributsch, M. Bron, M. Hilgendorff, H. Schulenburg, I. Dortbant, V. Eyert, P. Bogdanoff, S. Fiechter (2001), *Methanol-resistant cathodic oxygen reduction catalysts for methanol fuel cells*, J. Appl. Electrochem., Vol. 31, pp. 739-748.
- [82] M.H. Shao, K. Sasaki, R.R. Adzic (2006), *Pd-Fe Nanoparticles as Electrocatalysts for Oxygen Reduction*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 128, pp. 3526-3527.
- [83] W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou (2007), *Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*, J. Power Sources, Vol. 167, pp. 243-249.
- [84] J.L. Fernandez, D.A. Walsh, A.J. Bard (2005), *Thermodynamic Guidelines for the Design of Bimetallic Catalysts for Oxygen Electroreduction and Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au)*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 127, pp. 357-365.
- [85] J.L. Fernandez, V. Raghuvver, A. Manthiram, A.J. Bard (2005), *Pd-Ti and Pd-Co-Au Electrocatalysts as a Replacement for Platinum for Oxygen Reduction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 127, pp. 13100-13101.
- [86] V. Raghuvver, A. Manthiram, A.J. Bard (2005), *Pd-Co-Mo Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, J. Phys. Chem. B, Vol. 109, pp. 22909-22912.



- [87] V. Raghuvver, P.J. Ferreira, A. Manthiram (2006), *Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells*, *Electrochem. Commun.*, Vol. 8, pp. 807-814.
- [88] E. Antolini (2003), *Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review*, *Mat. Chem. and Phys.*, Vol. 78, pp. 563–573.
- [89] A.K. Shukla, M. Neergat, Parthasarathi Bera, V. Jayaram, M.S. Hegde (2001), *An XPS study on binary and ternary alloys of transition metals with platinumized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cells*, *J. of Electroanal. Chem.*, Vol. 504, pp. 111–119.
- [90] A.S. Arico, A.K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci (2001), *An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen*, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 172, pp. 33-40.
- [91] S. Barton, T. Patterson, E. Wang, T. Fuller, A. West (2001), *Mixed-reactant, Strip-cell Direct Methanol Fuel Cells*, *J. Power Sources*, Vol. 96, pp. 329-336.

## **Κεφάλαιο 3**

### **Πειραματικές Τεχνικές**

## Περίληψη

Όπως αναφέρθηκε στο 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, αντικείμενο μελέτης της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί η παρασκευή νέων καθοδικών καταλυτών ( $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{C}$ ) και υποστρωμάτων καθοδικών καταλυτών (TCMSs), για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Για τον χαρακτηρισμό των παρασκευασθέντων υλικών και τη διερεύνηση της ηλεκτροχημικής τους ενεργότητας ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, επιστρατεύτηκε μία σειρά τεχνικών. Στον παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο των συγκεκριμένων τεχνικών.

### 3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται το θεωρητικό υπόβαθρο των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της δομής και τη διερεύνηση της ηλεκτροχημικής ενεργότητας των καταλυτών που παρασκευάστηκαν. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφονται αρχικά οι τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X (*X-ray Diffraction - XRD*), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) και της φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS/EDX*). Οι εν λόγω τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής και της σύστασης των παρασκευασθέντων καταλυτών. Τέλος, πραγματοποιείται μια εισαγωγή στις ηλεκτροχημικές τεχνικές, με έμφαση σε εκείνες της κυκλικής βολταμετρίας (*cyclic voltammetry - CV*) και της βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (*rotating disk electrode - RDE*), οι οποίες επιστρατεύτηκαν για τη διερεύνηση της ενεργότητας των εξεταζόμενων καταλυτών ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και την ανθεκτικότητά τους ως προς την οξείδωση των αλκοολών.

### 3.2 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Οι ακτίνες X έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος και για το λόγο αυτό μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης τους στο χώρο (κρυσταλλογραφικό σύστημα), τις ενδοατομικές τους αποστάσεις και τη χημική σύσταση της στερεής φάσης. Η φασματοσκοπία XRD χρησιμοποιείται επίσης για τον υπολογισμό του μεγέθους



στερεών κρυστάλλων [1]. Ως περίθλαση ακτίνων X ορίζεται η ανελαστική σκέδαση φωτονίων (ακτίνες-X) από τα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος [2].

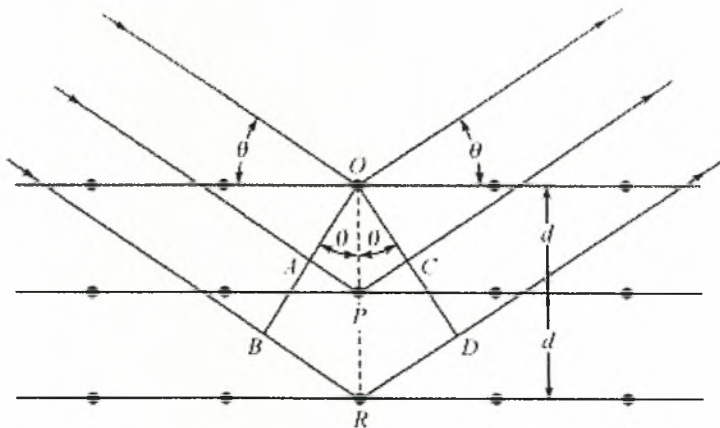
Το Σχήμα 3.1 εξηγεί τον τρόπο με τον οποίο η περίθλαση ακτίνων X από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω της εξίσωσης του Bragg. Αρχικά, η δέσμη των ακτίνων X προσκρούοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και η διαδικασία συνεχίζεται, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συμβολής [3]. Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από τον W.L. Bragg:

$$A \cdot P + P \cdot C = n \cdot \lambda \quad (3.1)$$

$$A \cdot P = P \cdot C = d \cdot \eta \mu \theta \quad (3.2)$$

$$\eta \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta \quad (3.3)$$

όπου η τάξη της ανάκλασης (ακέραιος αριθμός),  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X,  $d$  η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση και  $\theta$  η γωνία ανάμεσα στην προσπίπτουσα δέσμη και στο κρυσταλλικό επίπεδο που προκαλεί την ανάκλαση (γωνία Bragg).



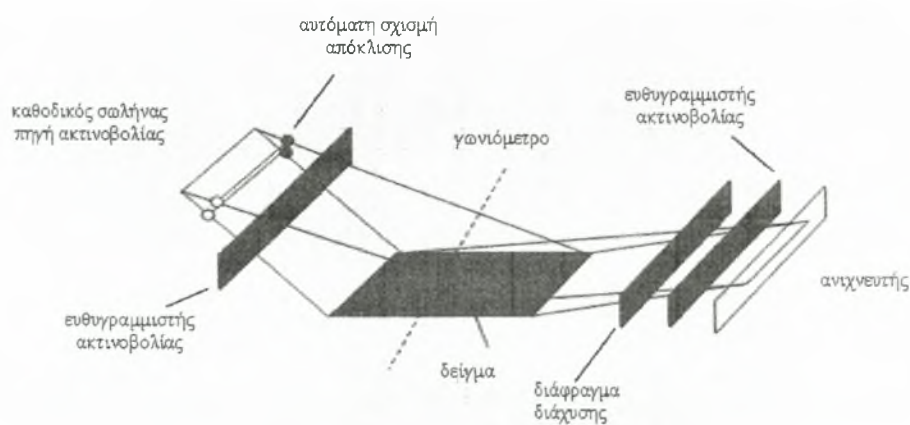
Σχήμα 3.1 Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο [4].

Από την εξίσωση του Bragg (3.3), είναι φανερό ότι η γωνία περίθλασης εξαρτάται από την απόσταση των δικτυωτών επιπέδων για την αντίστοιχη κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Διαφορετικές ομάδες επιπέδων σε ένα πλέγμα έχουν διαφορετικές τιμές της μεταξύ τους απόστασης. Η απόσταση  $d_{hkl}$  μεταξύ δύο επιπέδων, μετρημένη σε ορθή γωνία με τα επίπεδα, εξαρτάται από τους δείκτες Miller ( $h$   $k$   $l$ ) του επιπέδου και τις σταθερές πλέγματος ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ). Η ακριβής σχέση εξαρτάται από το κρυσταλλικό σύστημα. Η περίθλαση των ακτίνων X αποτελεί μια τεχνική η οποία μπορεί να

παρέχει τις συγκεκριμένες πληροφορίες, καθώς τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι να δρουν ως φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες X.

Το φάσμα XRD ενός στερεού (σε μορφή σκόνης) λαμβάνεται με τη χρήση μιας σταθερής πηγής ακτίνων-X (συνήθως  $\text{CuK}_\alpha$ ) και ενός κινητού ανιχνευτή, ο οποίος σαρώνει την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε σχέση με τη γωνία  $2\theta$  μεταξύ των εισερχόμενων και περιθλώμενων ακτίνων [2]. Στην περίπτωση δείγματος σκόνης, η λήψη φάσματος XRD είναι δυνατή, γιατί έστω και ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων σκόνης θα προσανατολιστεί με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε τα ατομικά επίπεδα του στερεού να βρίσκονται στην κατάλληλη γωνία  $\theta$  σε σχέση με την εισερχόμενη ακτινοβολία.

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των φάσεων των καταλυτών, καθώς επίσης και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους. Τα φάσματα XRD ελήφθησαν με χρήση του περιθλασίμετρου D/Max-III A (Rigaku Co., Japan) εξοπλισμένου με λάμπα Cu και φίλτρο Ni (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία  $\text{K}_\alpha$  του Cu,  $\lambda=1.54056$  nm). Η λάμπα λειτουργούσε στα 40 kV και 40 mA. Το περιθλασίμετρο παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.2, ενώ η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη λήψη των φασμάτων XRD περιγράφεται ακολούθως.



Σχήμα 3.2 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων X.

Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα από αλουμίνιο και πιέζεται με γυάλινη πλάκα για τη δημιουργία επίπεδης επιφάνειας. Στη συνέχεια, ο υποδοχέας με το δείγμα τοποθετείται με κατάλληλο προσανατολισμό στην υποδοχή ενός ειδικού

θαλάμου που κλείνει ερμητικά. Με τη χρήση υπολογιστή ρυθμίζεται η επιθυμητή περιοχή των γωνιών σάρωσης ( $2\theta=10-90^\circ$ ), καθώς και ο ρυθμός σάρωσης ( $5^\circ \text{ min}^{-1}$ ). Μια θυρίδα μέσα στο θάλαμο επιτρέπει την πρόσπτωση της ευθυγραμμισμένης ακτινοβολίας στο δείγμα. Το δείγμα περιστρέφεται με τη βοήθεια ενός γωνιόμετρου, δημιουργώντας κάθε φορά διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα διάφραγμα διάχυσης, από τη δευτερεύουσα διάταξη ευθυγράμμισης, και καταλήγει σε έναν ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται με κατάλληλο λογισμικό και δίνουν το φάσμα του υπό εξέταση δείγματος.

Η δομή της κρυσταλλικής ένωσης μπορεί να προσδιοριστεί με δεδομένα που παρέχονται από τη βιβλιογραφία, ενώ το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών των φορέων και του μετάλλου που εναποτίθεται σε αυτά υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer [5-7]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \times \cos\theta} \quad (3.4)$$

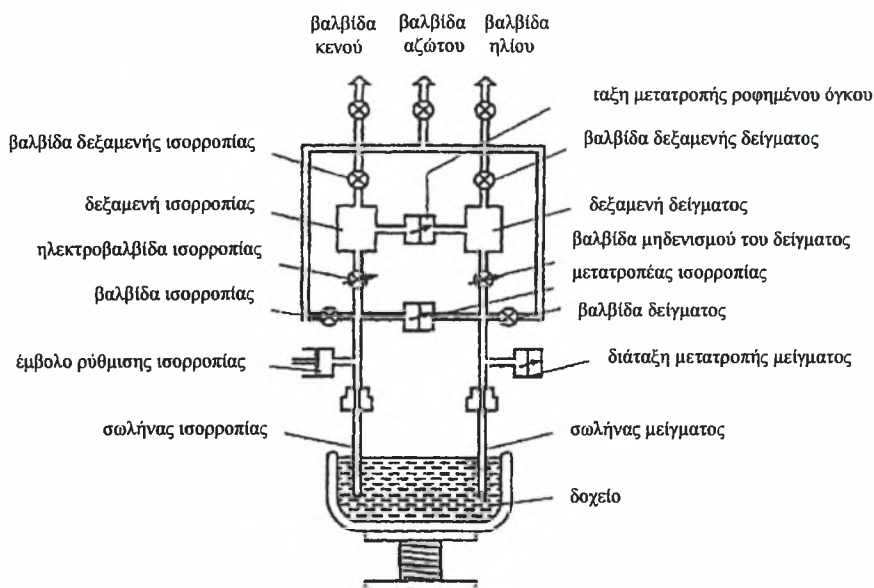
όπου  $d$  η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών του φορέα (nm),  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.54056 \text{ nm}$ ),  $B$  το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της ( $2\theta$ , rad) και  $\theta$  η γωνία Bragg.

### 3.3 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας - Μέθοδος Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.)

Ο προσδιορισμός της ολικής ειδικής επιφάνειας των φορέων και των καταλυτών έγινε με φυσική ρόφηση  $\text{N}_2$  σε θερμοκρασία υγρού αζώτου ( $-196^\circ\text{C}$ ), με τη μέθοδο Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ο ογκομετρικός αναλυτής προσρόφησης Quantachrome Nova1200, συνδεδεμένος απευθείας με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Τα βασικά μέρη της συσκευής παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, έχει ως εξής [8]: το προς ανάλυση δείγμα ξηραίνεται στους  $110^\circ\text{C}$  για περίπου 1 h. Ποσότητα αυτού ( $\sim 0.2-0.3\text{g}$ ) ζυγίζεται και τοποθετείται στο ένα από τα δύο δοχεία, τα οποία ταπώνονται ώστε να μην έρθουν σε επαφή με υγρασία. Τα δύο γυάλινα δοχεία, το ένα κενό και το άλλο που περιέχει το δείγμα, συνδέονται στις αντίστοιχες θύρες. Στον ηλεκτρονικό υπολογιστή εισάγονται οι διάφορες παράμετροι (π.χ. το βάρος του δείγματος, η πίεση κορεσμού κ.α.) για τη συλλογή των δεδομένων. Επίσης, δίνεται

εντολή μέτρησης του κενού όγκου, δηλαδή του όγκου στο δοχείο που περιέχει το δείγμα, με αέριο ήλιο. Στη συνέχεια, τίθεται σε λειτουργία η αντλία κενού, ανοίγονται οι παροχές των αερίων και ξεκινάει η μέτρηση, η οποία ελέγχεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Τα δοχεία βυθίζονται σε λουτρό υγρού αζώτου και το αέριο ανάλυσης (άζωτο) εισέρχεται στο εσωτερικό τους με ελεγχόμενη ροή. Η διαφορά πίεσης μεταξύ των δυο δοχείων οφείλεται στη ρόφηση του αζώτου στο δείγμα.



Σχήμα 3.3 Σχηματική διάταξη συσκευής μέτρησης ειδικών επιφανειών [8].

Οι μετρήσεις της σχετικής πίεσης συναρτήσει του όγκου του αερίου που ροφάται καταγράφονται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται με χρήση της εξίσωσης των τέλειων αερίων και ενός διορθωτικού παράγοντα, λόγω απόκλισης από τη ιδανική συμπεριφορά. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται για τις διάφορες τιμές των πιέσεων ισορροπίας,  $P$ , του  $N_2$ , οι αντίστοιχες τιμές των όγκων,  $V$ , του ροφημένου  $N_2$ . Τα αποτελέσματα αυτά αντικαθίστανται στην εξίσωση B.E.T [9]:

$$\frac{P}{V \times (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{(C - 1) \times P}{V_m \times C \times P_0} \quad (3.5)$$

όπου  $P$  η πίεση ισορροπίας του  $N_2$ ,  $P_0$  η πίεση κορεσμού του  $N_2$  στη θερμοκρασία του πειράματος,  $V$  ο όγκος του ροφημένου αερίου στην πίεση  $P$ ,  $V_m$  ο ροφημένος όγκος του αερίου που αντιστοιχεί σε μονοστιβαδική κάλυψη και  $C$  η σταθερά που εξαρτάται από τις θερμότητες ρόφησης,  $Q_1$ , και υγροποίησης,  $Q_2$ , του αερίου ( $C = \exp(Q_1 -$

$Q_2/RT$ ). Όταν η εξίσωση B.E.T. ικανοποιείται, το διάγραμμα του  $P/V(P_0-P)$  συναρτήσει του  $P/P_0$  παρέχει μια ευθεία με κλίση  $A=(C-1)/V_m C$  και αποτέμνουσα  $B=1/V_m C$ . Συνδυάζοντας τις δύο αυτές σχέσεις μπορεί να υπολογιστεί ο ροφημένος όγκος  $V_m$ :

$$V_m = \frac{1}{A+B} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)} \quad (3.6)$$

ενώ με τη βοήθεια της εξίσωσης (3.6) υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του υλικού από τη σχέση:

$$S_g = 4.36 \times 10^4 \times V_m \text{ (cm}^2 \text{ g}^{-1}\text{)} \quad (3.7)$$

### 3.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία

Το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο κατασκευάστηκε το 1933 από τον Γερμανό μηχανικό Ernst Ruska, ο οποίος τιμήθηκε για αυτήν του την ανακάλυψη με την απονομή του μισού βραβείου Νόμπελ Φυσικής το 1986. Το άλλο μισό βραβείο Νόμπελ, του ίδιου έτους, απονεμήθη στους Gerd Binnig και Heinrich Rohrer για την ανάπτυξη του Σαρωτικού Μικροσκοπίου Σήραγγας (*Scanning Tunneling Microscope*).

Οι πρόσφατες εξελίξεις στις μεθόδους της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για την *in-situ* μελέτη καταλυτών σε ατομικό επίπεδο, τις έχουν δικαιολογημένα καθιερώσει ως ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη των καταλυτικών διεργασιών. Η δυναμική δομή των στερεών καταλυτών κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας τους διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ετερογενή κατάλυση. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί σήμερα ένα σημαντικό μέσο για την άμεση μελέτη της τοπικής δομής και της χημείας πολύπλοκων καταλυτικών συστημάτων [10, 11].

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο επιτρέπει την μεγεθυσμένη απεικόνιση ενός αντικειμένου (δείγματος) με διακριτική ικανότητα της τάξης του nm, μέσω της αλληλεπίδρασής του με μία δέσμη ηλεκτρονίων [12]. Ο χειρισμός της δέσμης των ηλεκτρονίων που προσπίπτει στο δείγμα, όσο εκείνων που σκεδάζονται (περιθλώνται) από αυτό, πραγματοποιείται με τη χρήση μαγνητικών φακών. Ανάλογα με τον βασικό μηχανισμό αλληλεπίδρασης, τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διακρίνονται σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια (α) διέλευσης, (β) ανάκλασης, (γ) εκπομπής, (δ) σάρωσης, (ε) μικροσκόπιο υψηλής τάσης, κ.α.



Για τις ανάγκες της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) και της φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS/EDX*).

#### 3.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*)

Στα συμβατικά ηλεκτρονικά μικροσκόπια διέλευσης, ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Το δυναμικό επιτάχυνσης σε ένα τυπικό μικροσκόπιο είναι 80-120 kV. Μικροσκόπια υψηλότερης διακριτικής ικανότητας λειτουργούν με δυναμικά 200-500 kV, ενώ τα μικροσκόπια υψηλής τάσης φθάνουν μέχρι τα 3 MV [12].

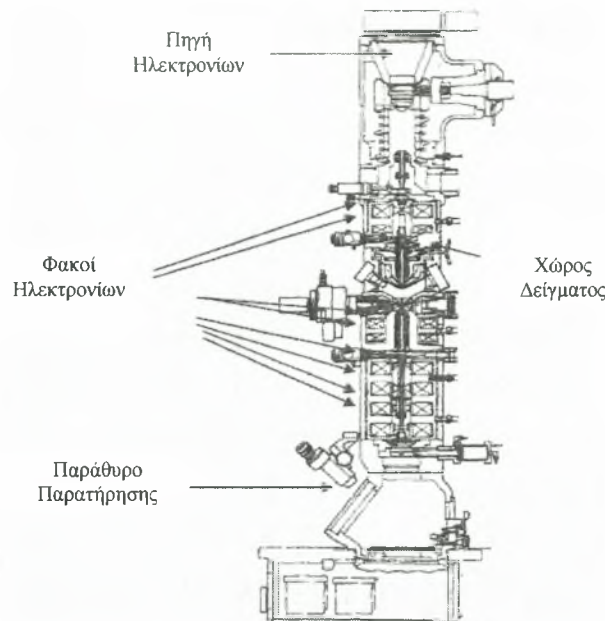
Η εκπομπή των ηλεκτρονίων πραγματοποιείται διαμέσου μίας καθόδου, είτε με θερμοϊονική εκπομπή, είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια συγκεντρωτικών μαγνητικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που φωτίζεται, καθώς και η εστίαση της δέσμης. Μετά το δείγμα, τα ηλεκτρόνια οδηγούνται με τη βοήθεια συγκεντρωτικών φακών (επίσης μαγνητικού τύπου) σε μία φθορίζουσα οθόνη. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί, ότι το δείγμα πρέπει να είναι αρκούντως λεπτό, ανάλογα βέβαια και με την πυκνότητα και τη στοιχειακή σύνθεσή του, εξαιτίας του γεγονότος ότι τα ηλεκτρόνια υφίστανται ισχυρή ελαστική και μη ελαστική σκέδαση από τα άτομα του δείγματος (π.χ. 5-100 nm για ηλεκτρόνια 100 kV).

Η μορφή ενός τυπικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης φαίνεται στο Σχήμα 3.4 όπου διακρίνονται τα βασικά μέρη του, ενώ στο Σχήμα 3.5 φαίνεται σε σχηματικό διάγραμμα η πορεία των ηλεκτρονίων και η λειτουργία των διαδοχικών μαγνητικών φακών.

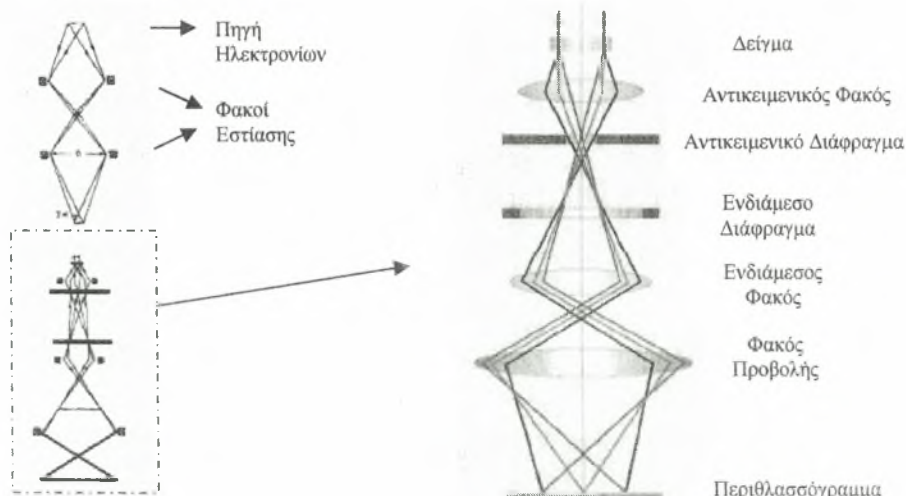
Στο επάνω μέρος μιας στήλης κενού, υπάρχει η πηγή ηλεκτρονίων (ή ηλεκτρικό πυροβόλο), το οποίο είναι είτε ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (περίπτωση θερμο-ηλεκτρονικής εκπομπής), είτε μια λεπτή μεταλλική ακίδα παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (περίπτωση εκπομπής πεδίου). Για την αποφυγή ασταθειών στην εκπομπή των ηλεκτρονίων, η πρώτη αυτή βαθμίδα βρίσκεται σε υπερυψηλό κενό (της



τάξης των  $10^{-10}$  mbar). Η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε υψηλή τάση (kV-MV).



Σχήμα 3.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (*Transmission Electron Microscope-TEM*) [12].



Σχήμα 3.5 Η πορεία των ηλεκτρονίων σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης [13].

Ακολουθούν συνήθως δύο συγκεντρωτικοί φακοί μαγνητικού τύπου, με τη βοήθεια των οποίων εστιάζεται η δέσμη ηλεκτρονίων. Οι μαγνητικοί φακοί είναι ηλεκτρομαγνητικά πηνία τοποθετημένα έτσι, ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να περνά κατά μήκος του άξονά τους. Στην περιοχή των μαγνητικών φακών το κενό είναι της τάξεως του  $10^{-7}$  έως  $10^{-4}$  mbar, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα. Οι συγκεντρωτικοί φακοί προκαλούν εστίαση της δέσμης των ηλεκτρονίων, σε μια περιοχή διαστάσεων ολίγων τετραγωνικών μικρομέτρων ( $\mu\text{m}^2$ ), στο επίπεδο που βρίσκεται το αντικείμενο.

Το αντικείμενο στην περίπτωση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, έχει τη μορφή λεπτού δίσκου, το πάχος του οποίου είναι από μερικές δεκάδες μέχρι εκατοντάδες nm. Για την προετοιμασία των δειγμάτων χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές όπως: (α) λέπτυνση με δέσμη ηλεκτρονίων, (β) χρήση μικρο-τομών υψηλής λεπτότητας, (γ) χημική λέπτυνση, (δ) σχισμός παράλληλα σε κρυσταλλικά επίπεδα, (ε) βομβαρδισμός με δέσμες ιόντων. Η πλευρική διάσταση του δείγματος, το οποίο έχει συνήθως τη μορφή δίσκου, είναι μερικά mm. Το δείγμα εισάγεται στο θάλαμο του μικροσκοπίου μέσω ειδικής θυρίδας που εξασφαλίζει τη διατήρηση του κενού και τοποθετείται σε διάταξη μικρομετρικών μετατοπίσεων. Τα ηλεκτρόνια τα οποία διέρχονται από το δείγμα περιθλώνται σε διαφορετικές γωνίες, σύμφωνα με το νόμο του Bragg, ανάλογα με τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά της περιοχής του.

Ο αντικειμενικός φακός ο οποίος βρίσκεται αμέσως μετά το δείγμα, σχηματίζει στο εστιακό του επίπεδο την περίθλαση μακρινού πεδίου του δείγματος (περίθλαση Fraunhofer). Αυτό επιτρέπει να μελετηθεί η κρυσταλλική δομή του αντικειμένου, με έναν τρόπο ανάλογο εκείνου που χρησιμοποιείται στην περίπτωση της περίθλασης ακτίνων X. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια διέρχονται από έναν ενδιάμεσο φακό, με τη βοήθεια του οποίου σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο είδωλο, το οποίο αποτελεί μεγεθυσμένη απεικόνιση (σε ευθύ χώρο) του αντικειμένου. Το ενδιάμεσο αυτό είδωλο, μέσω ενός τελευταίου φακού (φακός προβολής), προβάλλεται, μετά από μία τελευταία μεγέθυνση σε φθορίζουσα οθόνη, για παρατήρηση ή φωτογράφιση.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, οι μικρογραφίες των δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης ελήφθησαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JEM-2010 (HR) με δυναμικό επιτάχυνσης 200 kV.

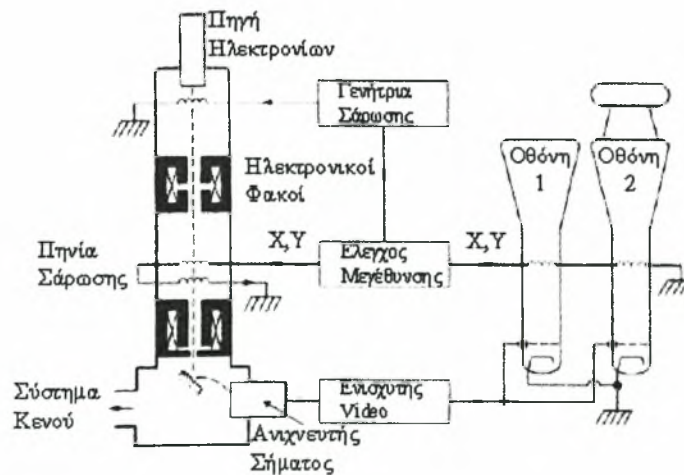
### 3.4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy - SEM*)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (*scanning electron microscope*) χρησιμοποιεί μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων (ενέργειας από 0 έως 50 keV), η οποία αφού περάσει από μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης, συνδυασμένων με κατάλληλα διαφράγματα, καταλήγει να έχει διάμετρο 2-10 nm. Ένα σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.6. Η ελάχιστη τιμή της διαμέτρου περιορίζεται από το ελάχιστο αποδεκτό ρεύμα της δέσμης ανίχνευσης, το οποίο δεν μπορεί να είναι χαμηλότερο από μερικά pA ( $10^{-12}$  A), για λόγους εξασφάλισης ικανοποιητικού λόγου σήματος/θορύβου. Η λεπτή αυτή

δέσμη κατευθύνεται με τη βοήθεια ενός πηνίου οδήγησης, ούτως ώστε να σαρώνει με περιοδικό τρόπο την προς μελέτη επιφάνεια του δείγματος [12].

Η προσπίπτουσα δέσμη προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων ( $SE=Secondary\ Electrons$ ) με ενέργειες από 2 έως 5 keV και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ( $BSE=Back-Scattered\ Electrons$ ), που κυμαίνονται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων της δέσμης μέχρι περίπου 50 eV. Εκπέμπονται επίσης ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί ελαστική σκέδαση ή χαμηλή απώλεια ενέργειας, καθώς και ακτίνες X αλλά και φωταύγεια. Τα προηγούμενα σήματα, αλλά κυρίως τα σήματα δευτερογενών και οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ενισχύονται και στη συνέχεια διαμορφώνουν την ένταση μιας εξωτερικής (ανεξάρτητης) καθοδικής δέσμης, η οποία προσπίπτει σε φθορίζουσα οθόνη ακολουθώντας την ίδια σάρωση, που οδηγεί τη δέσμη του μικροσκοπίου.

Το αποτέλεσμα είναι η μεγεθυσμένη απεικόνιση του δείγματος που σαρώνει η δέσμη του μικροσκοπίου στη φθορίζουσα οθόνη. Ανάλογα με την επιλογή του σήματος που θα χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή της εικόνας, αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά του δείγματος, δεδομένου ότι τόσο η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων όσο και ο συντελεστής οπισθοσκέδασης εξαρτώνται από: (α) τις τοπικές τιμές της γωνίας πρόσπτωσης (τοπογραφικά χαρακτηριστικά), (β) τον μέσο ατομικό αριθμό (πληροφορίες για τη σύνθεση) και (γ) τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό (κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά). Για τη διεξαγωγή των αποτελεσμάτων της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης LEO-1530VP (Germany), εξοπλισμένο με φασματο-φωτόμετρο ακτίνων X.



Σχήμα 3.6 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (*Scanning Electron Microscope-SEM*).

### 3.4.3 Φασματομετρία διασποράς ενέργειας ακτίνων X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS ή EDX*)

Πολλά ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης είναι συχνά εξοπλισμένα με σύστημα φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDS ή EDX*) [14]. Η φασματομετρία διασποράς ενέργειας ακτίνων X βασίζεται στην εκπομπή ακτίνων X με ενέργειες χαρακτηριστικές των ατόμων από τα οποία προέρχονται, καθιστώντας τη συγκεκριμένη τεχνική κατάλληλη για την στοιχειακή ανάλυση ενός δείγματος, σε ακόμη μεγαλύτερο βάθος [15].

### 3.5 Ηλεκτροχημικές τεχνικές

Η κινητική συμπεριφορά των ηλεκτροχημικών συστημάτων επηρεάζεται από μία σειρά παραμέτρων, οι οποίες ταξινομούνται στις ακόλουθες κύριες κατηγορίες [16]:

- Παράμετροι εξωτερικών συνθηκών, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος.
- Παράμετροι μεταφοράς μάζας προς και από το ηλεκτρόδιο, όπως η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, τα διάφορα είδη διάχυσης και η εξαναγκασμένη ροή, η προσρόφηση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η επιφανειακή συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών συστατικών κ.α.
- Παράμετροι του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, όπως η συγκέντρωση της ηλεκτρο-δραστικής και των λοιπών διαλυμένων ουσιών, η φύση και οι ιδιότητες του διαλύτη, η ιοντική ισχύς και το pH του διαλύματος κλπ.
- Παράμετροι ηλεκτροδίου, όπως η φύση, η γεωμετρία και η κατάσταση της επιφάνειάς του.
- Παράμετροι του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού καθεστώτος, όπως το δυναμικό, το ρεύμα (ένταση ή πυκνότητα) και η ποσότητα του διερχόμενου φορτίου.

Κατά τη διεξαγωγή ενός πειράματος παρακολούθησης της κινητικής μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, όλες οι προαναφερθείσες παράμετροι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Εντούτοις, η ακολουθούμενη ηλεκτροχημική τεχνική χαρακτηρίζεται από τις παραμέτρους του ηλεκτρικού καθεστώτος που εφαρμόζεται στην ηλεκτρολυτική κυψέλη.

Προκειμένου να μελετηθεί μία ηλεκτροχημική αντίδραση, η μέθοδος που επιλέγεται θα πρέπει να παρέχει πληροφορίες για την πορεία, την ταχύτητα διεξαγωγής και το μηχανισμό της αντίδρασης, οι οποίες να προκύπτουν από την

αλληλεξάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου και του διερχόμενου ρεύματος (ή της ποσότητας του φορτίου). Η επιλογή μιας οποιασδήποτε ηλεκτροχημικής τεχνικής θα πρέπει να αντιμετωπίζει με επιτυχία τις τρεις ακόλουθες βασικές παραμέτρους:

(i) την ελαχιστοποίηση της πτώσης τάσης που οφείλεται στην αντίσταση  $R_s$  του ηλεκτρολυτικού διαλύματος,

(ii) την επιλογή της ηλεκτρικής παραμέτρου που θα ελέγχει τη διεξαγωγή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης και

(iii) την προπαρασκευή του κατάλληλου για τη μετρούμενη αντίδραση ηλεκτροδίου.

Η επιλογή της ηλεκτρικής παραμέτρου ελέγχου της διεξαγόμενης αντίδρασης αποτελεί τη βασικότερη όλων, καθώς αποτελεί την παράμετρο που χαρακτηρίζει την ηλεκτροχημική τεχνική. Βάσει αυτής, οι ηλεκτροχημικές τεχνικές διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

(α) Τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού (*controlled potential techniques*), στις οποίες εφαρμόζεται ένα σταθερό δυναμικό στο ηλεκτρόδιο και καταγράφεται η μεταβολή του ρεύματος ή του φορτίου συναρτήσει του χρόνου ( $i-t$  ή  $q-t$ ). Εναλλακτικά, μεταβάλλεται ελεγχόμενα το ρεύμα και καταγράφονται καμπύλες  $i-E$ .

(β) Τεχνικές ελεγχόμενου ρεύματος (*controlled-current techniques*), στις οποίες διατηρείται σταθερό το ρεύμα και καταγράφονται οι καμπύλες  $E-t$  ή μεταβάλλεται ελεγχόμενα το ρεύμα και λαμβάνονται οι καμπύλες  $E-i$ .

(γ) Τεχνικές ελεγχόμενου φορτίου (*controlled-charge techniques*), όπου διατηρείται σταθερό το διερχόμενο φορτίο και καταγράφονται καμπύλες  $E-t$ . Οι συγκεκριμένες τεχνικές δε διαφέρουν ουσιαστικά από τις τεχνικές ελεγχόμενου ρεύματος, με αποτέλεσμα να υπάγονται συνήθως σε αυτές.

Στον Πίνακα 3.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση των κυριότερων ηλεκτροχημικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την μελέτη ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου του Πίνακα 3.1 εξαρτάται από τη φύση, την πορεία και την ταχύτητα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που μελετάται. Με άλλα λόγια αν συνοδεύεται από ετερογενή ή ομογενή χημική αντίδραση, κατά πόσο η χημική αντίδραση είναι γρήγορη ή αργή, αν το κάποιο ενδιάμεσο ή τελικό προϊόν προσροφάται ισχυρά στο ηλεκτρόδιο ή το καλύπτει ως αδιάλυτο φιλμ ή στρώμα κλπ. Κατά συνέπεια, ανάλογα με τις συνθήκες και το είδος της αντίδρασης κάθε μέθοδος παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους. Στη συνέχεια αναλύονται οι ηλεκτροχημικές τεχνικές που



χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, για τη μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου.

Πίνακας 3.1 Ταξινόμηση των κυριότερων ηλεκτροχημικών τεχνικών.

Ηλεκτροχημικές Τεχνικές				
Τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού			Τεχνικές ελεγχόμενου ρεύματος	
Στατικές	Μη στατικές		Στατικές	Μη στατικές
	Βήματος δυναμικού	Σάρωσης δυναμικού	Χρονοποτενσιομετρία	Ποτενσιομετρία (απλού ή διπλού παλμού)
Αμπερομετρία	Χρονοαμπερομετρία (απλού ή διπλού παλμού)	Βολταμετρία απλής σάρωσης	Ποτενσιομετρία λεπτής στοιβάδας	Κουλομετρική μέθοδος
Αμπερομετρία λεπτής στοιβάδας	Πολαρογραφία συνεχούς (dc) ή εναλλασόμενου (ac) ρεύματος	Κυκλικής Βολταμετρία (απλή, επαναλαμβανόμενη, επαναδιαλυτική)	Μέθοδος διακοπής	
Βολταμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου	Πολαρογραφία παλμών			
Βολταμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου-δακτυλίου	Χρονοκουλομετρία			

### 3.5.1 Τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού

Ένας μεγάλος αριθμός ουσιών δύναται να οξειδώνεται ή να ανάγεται σε μια ηλεκτροδιακή επιφάνεια σύμφωνα με τη γενική αντίδραση:



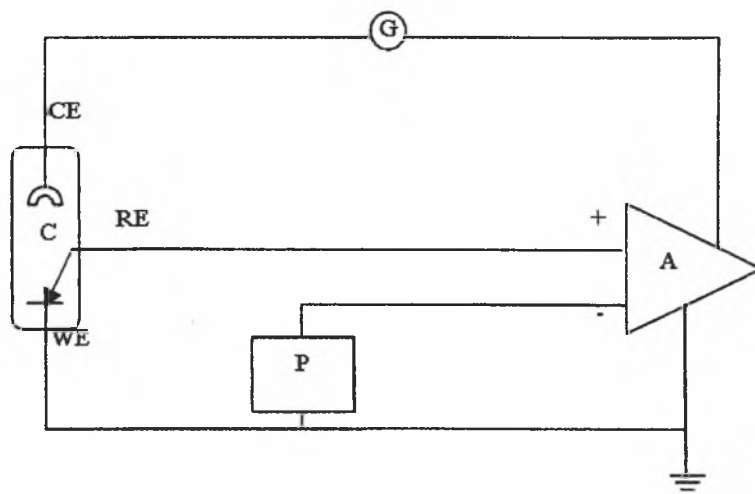
Το δυναμικό στο οποίο λαμβάνει χώρα η οξείδωση ή η αναγωγή μιας ηλεκτρενεργής ουσίας, για δεδομένο ηλεκτροδιακό υλικό και θερμοκρασία, είναι χαρακτηριστικό της φύσης της. Προκειμένου να διεξαχθεί όμως η αντίστοιχη αντίδραση μεταφοράς φορτίου, θα πρέπει το σύστημα να διεγερθεί, δηλαδή να απομακρυνθεί από το δυναμικό ισορροπίας του. Στις τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού ή ποτενσιοδυναμικές τεχνικές, αυτό γίνεται με εφαρμογή ενός δυναμικού διαφορετικού από το  $E_0$  και παρακολουθείται η απόκριση του συστήματος κατά τη διατάραξη της ισορροπίας του.

Η παρακολούθηση αυτή πραγματοποιείται με την καταγραφή καμπυλών  $i-t$  υπό στατικές συνθήκες, όταν δηλαδή το εφαρμοζόμενο δυναμικό μένει μόνιμα σταθερό, ή



με την καταγραφή καμπυλών  $i-E$ , υπό μη στατικές συνθήκες, όταν δηλαδή το εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταβάλλεται ελεγχόμενα κατά βήματα ή συνεχώς με ορισμένο ρυθμό. Αυτό συμβαίνει γιατί το σύστημα αντιδρά στη διατάραξη της ισορροπίας του, κινητοποιώντας την αντίδραση 3.8 προς την αναγωγική ή την οξειδωτική κατεύθυνση, αν το εφαρμοζόμενο ρεύμα είναι κατάλληλα πιο αρνητικό ή πιο θετικό από το  $E_0$  αντίστοιχα.

Για ορισμένες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο στο είδος των προϊόντων τους. Εξάλλου, το φαρανταϊκό ρεύμα που συνοδεύει την αντίδραση μεταφοράς φορτίου είναι μέτρο της ταχύτητας, με την οποία η ηλεκτρενεργή ουσία ανταλλάσει ηλεκτρόνια με το ηλεκτρόδιο. Για το λόγο αυτό, το καθοδικό ή το ανοδικό ρεύμα που καταγράφεται συναρτήσει του χρόνου ή του δυναμικού είναι απευθείας ανάλογο της συγκέντρωσης της ηλεκτρενεργητικής ουσίας στο bulk. Η ιδιότητα αυτή χαρακτηρίζει τις αναλυτικές εφαρμογές των ηλεκτροχημικών τεχνικών. Στις ποτενσιοστατικές τεχνικές σταθερού βήματος (στατικές τεχνικές) και σάρωσης δυναμικού (μη στατικές τεχνικές), το εφαρμοζόμενο δυναμικό στην ηλεκτρολυτική κυψέλη ελέγχεται από μια ηλεκτρονική διάταξη, τον ποτενσιοστάτη (Σχήμα 3.7). Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης/γαλβανοστάτης AMEL 5000.



Σχήμα 3.7 Σχηματικό διάγραμμα κυκλώματος απλού ποτενσιοστάτη-ηλεκτρολυτικής κυψέλης.

Το δυναμικό που εφαρμόζεται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) και στο αντίθετο ηλεκτρόδιο (CE), παράγεται σε μια κατάλληλη πηγή δυναμικού (P) που συνδέεται στην είσοδο ενός τελεστικού ενισχυτή ακολουθητή τάσης, ο οποίος αποτελεί το βασικό στοιχείο του ποτενσιοστάτη. Από τον ποτενσιοστάτη

τροφοδοτείται η κυψέλη (C) με ρεύμα, ώστε από τη μία μεριά η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και στο αντίθετο ηλεκτρόδιο να είναι σταθερή ή ελεγχόμενη επιθυμητά και από την άλλη να μη διέρχεται ρεύμα ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE). Το τελευταίο απλά μετρά το εφαρμοζόμενο στο ηλεκτρόδιο εργασίας δυναμικό, διαμέσου μιας ποτενσιομετρικής διάταξης ή ενός ηλεκτρονικού βολτόμετρου.

Στις ποτενσιοστατικές τεχνικές χρησιμοποιούνται γεννήτριες παλμών (*pulse generators*) που παράγουν παλμούς ελεγχόμενου δυναμικού διάφορων τύπων. Στις ποτενσιοστατικές τεχνικές σάρωσης δυναμικού (*potential sweep methods*) εφαρμόζονται τύποι παλμών τριγωνικής τάσης. Σε αυτές συγκαταλέγονται οι μέθοδοι της απλής σάρωσης (*single sweep p.m.*) και της κυκλικής βολταμετρίας (*cyclic voltammetry*), στις οποίες κάθε κορυφή των καμπυλών  $i-E$  που καταγράφονται αντιστοιχεί σε ξεχωριστή ηλεκτροδιακή αντίδραση. Κατά συνέπεια, με διάφορες παραλλαγές της κυκλικής βολταμετρίας μπορούν να προκύψουν σημαντικά συμπεράσματα για το μηχανισμό μίας αντίδρασης [16].

Τέλος, μία ακόμα ποτενσιοστατική τεχνική, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον στο πεδίο της ηλεκτροχημικής κινητικής, αποτελεί η βολταμετρία περιστρεφόμενου δίσκου (*rotating disk electrode*). Στη συγκεκριμένη τεχνική (βλ. §3.5.4), η συγκέντρωση της ηλεκτρενεργής ουσίας στην επιφάνεια ηλεκτροδίου/διαλύματος ελέγχεται από εξαναγκασμένη ροή. Προτού όμως πραγματοποιηθεί εκτενέστερη αναφορά στις μεθόδους της κυκλικής βολταμετρίας και της βολταμετρίας περιστρεφόμενου δίσκου, οι οποίες επιστρατεύτηκαν για τη διερεύνηση της ενεργότητας των παρασκευασθέντων καταλυτών ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και την ανθεκτικότητά τους ως προς την οξείδωση των αλκοολών, αξίζει να γίνει λόγος για τις ηλεκτροχημικές κυψέλες, τα ηλεκτρόδια και τους φέροντες ηλεκτρολύτες.

### 3.5.2 Ηλεκτρολυτική κυψέλη

Προκειμένου να εξαχθούν οι καμπύλες  $i-E$ , η ηλεκτρολυτική κυψέλη η οποία χρησιμοποιείται για την κινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων θα πρέπει να είναι κατάλληλα διαμορφωμένη. Για να ληφθεί η καμπύλη πόλωσης μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε ένα ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας (*working electrode*) ή ενδεικτικό ηλεκτρόδιο (*indicator electrode*), πρέπει ένα άλλο ηλεκτρόδιο να λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο αναφοράς ως προς το δυναμικό

του οποίου μετρείται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Έπειτα, πρέπει η επιφάνειά του να είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή του ηλεκτροδίου εργασίας, ώστε τα φαινόμενα πόλωσης να μην επηρεάζουν αισθητά το δυναμικό του. Τέτοιο σύστημα αποτελεί μια κυψέλη δύο ηλεκτροδίων όπου το αντίθετο ή βοηθητικό ηλεκτρόδιο (*counter electrode*) είναι ταυτόχρονα και ηλεκτρόδιο αναφοράς. Κυψέλες τέτοιου τύπου χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα στην Πολαρογραφία, όπου το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί την κάθοδο, ενώ ως αντίθετο ηλεκτρόδιο και ταυτόχρονα ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται ένα κεκορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλινα (*SCE*) με πολύ μεγάλη επιφάνεια.

Στις διάφορες σύγχρονες ηλεκτροκινητικές τεχνικές, ωστόσο, χρησιμοποιούνται κυψέλες τριών ηλεκτροδίων, όπου το αντίθετο ηλεκτρόδιο είναι χωριστό από το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το καθεστώς ηλεκτρόλυσης αποκαθίσταται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας (*WE*) και στο αντίθετο ηλεκτρόδιο (*CE*), ενώ με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (*RE*) μετρείται ποτενσιομετρικώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας (χωρίς δηλαδή να διέρχεται ρεύμα από το ηλεκτρόδιο αναφοράς).

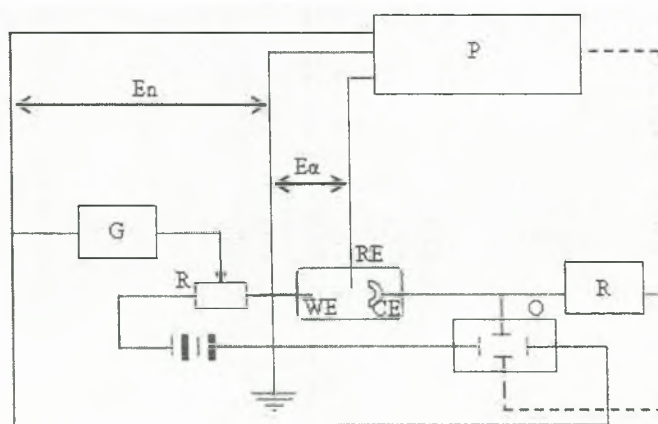
Σημαντικό ρόλο στο εύρος των δυναμικών όπου επιτελούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, διαδραματίζουν οι φέροντες ηλεκτρολύτες. Οι τελευταίοι προστίθενται στο αρχικό διάλυμα, προκειμένου να αυξηθεί η αγωγιμότητα, αλλά και η ιονική του ισχύς σε συγκεντρώσεις που είναι  $10^2$ - $10^4$  φορές μεγαλύτερες από τη συγκέντρωση της ηλεκτρενεργής ουσίας. Σε υδατικά διαλύματα ως φέροντες ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται άλατα ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), ισχυρά οξέα ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ισχυρές βάσεις ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{R}_4\text{NOH}$ ), ρυθμιστικά συστήματα - όταν απαιτείται σταθερό pH - καθώς και άλατα του τεταρτογενούς αμμωνίου  $\text{R}_4\text{NX}$  (τα τελευταία χρησιμοποιούνται σε μη-υδατικά απρωτικά διαλυτικά μέσα, όπου έχουν σημαντική διαλυτότητα). Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ως φέρον ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Τέλος, οι διαλύτες, θα πρέπει: (α) να είναι ηλεκτροχημικά ανενεργοί, (β) να επιλέγονται για την καλή τους διαλυτική ικανότητα ως προς την ηλεκτρενεργή ουσία και τον φέροντα ηλεκτρολύτη, (γ) να είναι υψηλής καθαρότητας για να αποφεύγεται η εμπλοκή των προσμίξεών του στην πορεία της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, (δ) να διατηρεί την υγρή του κατάσταση και τις φυσικές του ιδιότητες στην περιοχή των θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται και (ε) να διαθέτουν την απαιτούμενη από το σύστημα διηλεκτρική σταθερά. Στα πειράματα της συγκεκριμένης εργασίας ο διαλύτης ήταν υδατικός.

### 3.5.3 Κυκλική βολταμετρία

Η κυκλική βολταμετρία αποτελεί την καταλληλότερη μη-στατική μέθοδο για τη διερεύνηση μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης σε ένα ηλεκτρόδιο, από ποιοτική κυρίως πλευρά. Είναι η κατεξοχήν διαγνωστική μέθοδος για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, καθώς κατά την χρήση της παρέχεται η δυνατότητα να διαγνωστεί κατά πόσο μία αντίδραση είναι αντιστρεπτή, σε πόσα στάδια διεξάγεται, αν στο ηλεκτρόδιο διεξάγονται φαινόμενα προσρόφησης ή εκρόφησης κλπ.

Στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται κυψέλη τριών ηλεκτροδίων, ενώ το βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου και η καταγραφή της αντίστοιχης καμπύλης  $i-E$ . Η γραμμική σάρωση του δυναμικού γίνεται ανάμεσα σε δύο ακραίες τιμές, οι οποίες τις πιο πολλές φορές ορίζονται από τα δυναμικά ανοδικής έκλυσης του  $O_2$  και της καθοδικής έκλυσης του  $H_2$  σε υδατικά διαλύματα. Η σάρωση είναι συνεχής και κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φθάνει στα οριακά αυτά σημεία, η σάρωση αλλάζει φορά. Με τον τρόπο αυτό αναγεννιέται και ενεργοποιείται συνεχώς η ηλεκτροδιακή επιφάνεια, αφού τα κατάλοιπα των όποιων ηλεκτροδιακών δράσεων απομακρύνονται με την έκλυση των αερίων  $H_2$  και  $O_2$ . Στο Σχήμα 3.8 δίνεται διαγραμματικά μία διάταξη κυκλικής βολταμετρίας (C: κυψέλη, P: ποτενσιοστάτης, G: γεννήτρια κυμάτων, O: παλμογράφος ή καταγραφέας X-Y, R: αντιστάσεις). Η εφαρμοζόμενη στο ηλεκτρόδιο εργασίας τριγωνική τάση παρέχεται από μία γεννήτρια κυμάτων τριγωνικής τάσης.

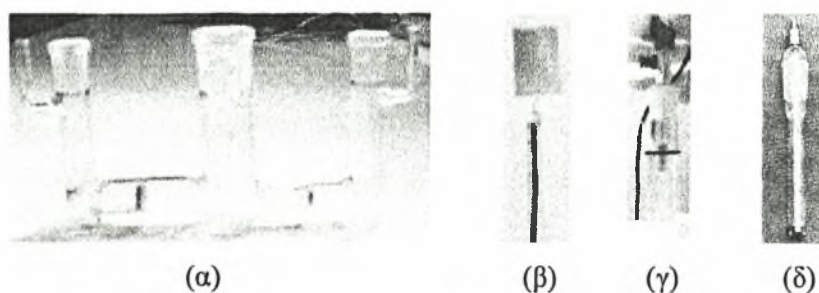


Σχήμα 3.8 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης κυκλικής βολταμετρίας.

Στην ηλεκτρολυτική κυψέλη τριών ηλεκτροδίων το ηλεκτρόδιο εργασίας μπορεί να είναι σταθερό, στερεό (Pt, Ag, C) ή υγρό μέταλλο (Hg), το υλικό του οποίου επιλέγεται

σε συνδυασμό με το μελετούμενο ηλεκτροχημικά σύστημα. Οι καμπύλες ρεύματος-δυναμικού που καταγράφονται με τη συγκεκριμένη διάταξη ονομάζονται κυκλικά βολταμμογραφήματα ή απλώς βολταμμογραφήματα και παρέχουν την απόκριση του ηλεκτροχημικού συστήματος στη συνεχή, χρονική και γραμμική αύξηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου, με τη διεξαγωγή κάποιων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στο τελευταίο. Κατά συνέπεια, τα βολταμμογραφήματα δίνουν ταυτόχρονα και την εξάρτηση του εμφανιζόμενου ρεύματος από το χρόνο. Πρόκειται με άλλα λόγια, για καμπύλες χώρου στο τρισδιάστατο (ορθογώνιο) σύστημα ρεύματος-δυναμικού-χρόνου.

Στο Σχήμα 3.9 που ακολουθεί παρουσιάζονται η ηλεκτρολυτική κυψέλη, το ηλεκτρόδιο κεκορεσμένου καλομέλανος (ηλεκτρόδιο αναφοράς), το ηλεκτρόδιο από λεπτό φύλλο λευκόχρυσου (ηλεκτρόδιο μέτρησης) και το ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα στην επιφάνεια του οποίου εναποτέθηκε η εκάστοτε πάστα του καταλύτη (ηλεκτρόδιο εργασίας), τα οποία επιστρατεύτηκαν για τις ανάγκες των πειραμάτων της κυκλικής βολταμμετρίας,

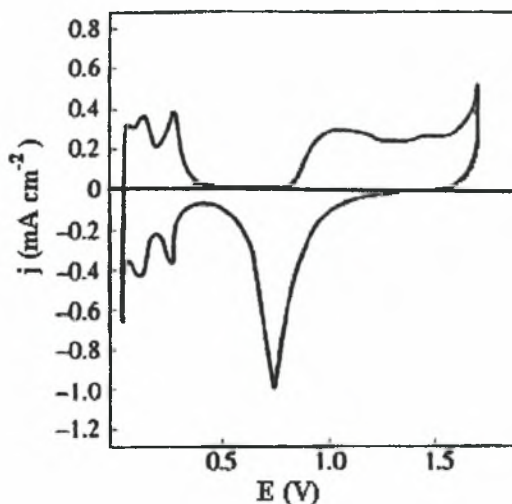


Σχήμα 3.9 (α) Ηλεκτρολυτική κυψέλη και ηλεκτρόδια (β) λεπτού φύλλου λευκόχρυσου, (γ) κεκορεσμένου καλομέλανος και (δ) υαλώδους άνθρακα.

### 3.5.3.1 Βολταμμογραφήματα επιφανειακά ροφημένων στιβάδων

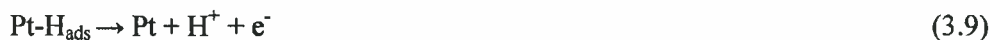
Η έκλυση των αερίων  $H_2$  και  $O_2$  καθορίζει τα όρια σάρωσης δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας, καθώς ως φέροντες ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο υδατικά διαλύματα ισχυρών οξέων ( $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ) και βάσεων ( $KOH$ ). Στα συγκεκριμένα διαλύματα, δίχως την παρουσία άλλης ηλεκτροδραστικής ουσίας, τα μόνα ηλεκτρενεργά συστατικά είναι τα ιόντα  $H^+$  και  $OH^-$ . Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζονται τα βολταμμογραφήματα απαεριωμένου διαλύματος 1N  $H_2SO_4$  σε στιλπνό ηλεκτρόδιο Pt. Ανάμεσα στην καθοδική έκλυση του  $H_2$  ( $\sim 0$  V, SHE) και στην ανοδική έκλυση του  $O_2$  ( $\sim +1.6$  V, SHE), εμφανίζονται διάφορες κορυφές οι οποίες εξηγούνται ακολούθως [16].





Σχήμα 3.10 Βολταμμογράφημα απαιριωμένου διαλύματος 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε ηλεκτρόδιο Pt (vs. SHE) [16].

Ξεκινώντας τον κύκλο σάρωσης από δυναμικό 0 V, όπου εμφανίζεται το ρεύμα αναγωγής του H<sup>+</sup> και σαρώνοντας ανοδικά το δυναμικό του ηλεκτροδίου (θετικές τιμές ρεύματος), παρατηρούνται διάφορες κορυφές στην περιοχή των δυναμικών 0-35 mV. Οι κορυφές αυτές οφείλονται στη σταδιακή εκρόφηση και παραπέρα οξείδωση της επιφανειακής στιβάδας του προσροφημένου στο λευκόχρυσο ατομικού υδρογόνου (Pt-H<sub>ads</sub>, το οποίο είχε ροφηθεί κατά την καθοδική έκλυση H<sub>2</sub> στον προηγούμενο κύκλο σάρωσης) σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην περιοχή +0.4 έως +0.8 V, το ηλεκτρόδιο είναι σχεδόν ελεύθερο από προσροφημένες στιβάδες. Αμέσως μετά αρχίζει ο σχηματισμός επιφανειακής στιβάδας προσροφημένων ριζών OH (Pt-OH<sub>ads</sub>), σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Στις δράσεις αυτές οφείλεται το σχεδόν οριακό ανοδικό ρεύμα της περιοχής αυτής. Στα +1.6 V περίπου σχηματίζεται πια πολυμοριακό στρώμα μοριακού οξυγόνου και αρχίζει η έκλυσή του (παραγωγή φυσαλίδων), η οποία παρέχει μεγάλα ηλεκτρολυτικά ρεύματα που στο βολταμμογράφημα δεν φαίνονται, εφόσον έχει επιλεγεί το δυναμικό +1.6 V, για να αντιστραφεί η σάρωση του δυναμικού. Κατά την καθοδική τώρα σάρωση, το πολυμοριακό στρώμα του οξυγόνου απομακρύνεται σχεδόν αμέσως (παύει η έκλυση φυσαλίδων). Παραμένει όμως η επιφανειακή στιβάδα του ροφημένου ατομικού οξυγόνου (Pt-O<sub>ads</sub>), η οποία αρχίζει να ανάγεται μη



αντιστρεπτά στα +0.9 V (με σημαντική δηλαδή υπέρταση). Στην αναγωγή αυτή του Pt-O<sub>ads</sub> οφείλεται το καθοδικό ρεύμα στα +0.8 V, ενώ η επιφάνεια του ηλεκτροδίου απαλλάσσεται από ροφημένες στιβάδες στα +0.5 V. Στα +0.4 V όμως, αρχίζει ο σχηματισμός επιφανειακής στιβάδας ροφημένου ατομικού υδρογόνου (αντίδραση 3.12), στην οποία οφείλονται οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές ρόφησης. Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι τελευταίες είναι τελείως συμμετρικές με τις αντίστοιχες ανοδικές ροφητικές κορυφές.



Τέλος, σε 0 V αρχίζει να σχηματίζεται πολυμοριακό στρώμα και να εκλύονται φυσαλίδες μοριακού υδρογόνου:



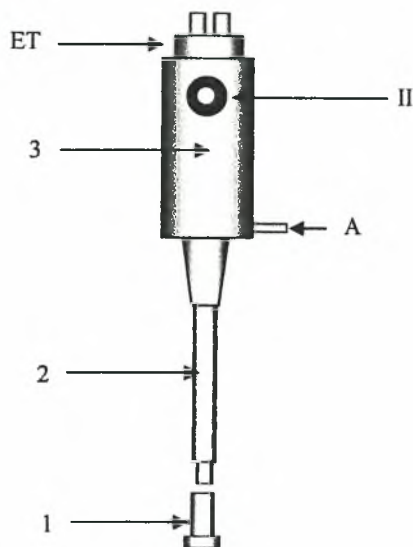
Τέτοιας φύσης βολταμμογραφήματα λέγονται διαγράμματα ροφημένων επιφανειακών στιβάδων και η μορφή τους εξαρτάται κυρίως από τη φύση του ηλεκτροδιακού υλικού και πολύ λιγότερο από τον φέροντα ηλεκτρολύτη.

### 3.5.4 Βολταμμετρία ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (*rotating disk electrode - RDE*)

Το ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου (*rotating disk electrode - RDE*) αποτελεί μια ηλεκτροχημική διάταξη, η οποία επιτρέπει τη χρήση ενός στερεού ηλεκτροδιακού υλικού (π.χ. Pt, Ir, Au, Ag, Pd, άνθρακας κ.α.) για μετρήσεις παρόμοιες με εκείνες στο σταγονικό ηλεκτρόδιο του υγρού υδραργύρου. Πρόκειται για μια πολυρογραφική τεχνική για στερεά ηλεκτρόδια. Ο δίσκος του ηλεκτροδιακού υλικού, με διάμετρο συνήθως 1-2 mm και περίπου το ίδιο πάχος, περιβάλλεται κυλινδρικά από αδρανές υλικό (τεφλόν, πολυαιθυλένιο), ούτως ώστε η ολική διάμετρος της κυκλικής επιφάνειας του περιβλήματος που έρχεται σε επαφή με το διάλυμα, να είναι 8-10 φορές περίπου μεγαλύτερη από τη διάμετρο του δίσκου.

Το κατώτερο τμήμα (1) του κυλινδρικού περιβλήματος που φέρει το δίσκο του ηλεκτροδιακού υλικού βιδώνεται στο στέλεχος (2), για να μπορεί να αντικαθίσταται με παρόμοιο που φέρει δίσκο άλλου υλικού (Σχήμα 3.10). Το στέλεχος (2), έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται με κατάλληλο σερβοκινητήρα που βρίσκεται στο ακίνητο πάνω μέρος (3) του ηλεκτροδίου. Στο μέρος αυτό υπάρχει ο ακροδέκτης του δίσκου και καταλήγουν οι συνδέσεις με τον ποτενσιοστάτη (II) και τη μονάδα

ελέγχου της ταχύτητας περιστροφής (ET) του ηλεκτροδίου. Φυσικά, όλα τα τμήματα βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή και όλο το σύστημα αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας.



Σχήμα 3.11 Σχηματική απεικόνιση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE). ET: Σύνδεση με μονάδα ελέγχου ταχύτητας περιστροφής, II: Σύνδεση με ποτενσιοστάτη, A: Εξεαίρεση διαλύματος.

### 3.5.4.1 Ανάλυση βολταμμογραφημάτων RDE μη αντιστρεπτών δράσεων

Στην τεχνική της βολταμμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου ισχύουν στατικές συνθήκες για την περιοχή των γωνιακών ταχυτήτων περιστροφής που η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί. Εξάλλου και στην καταγραφή των καμπυλών ρεύματος-δυναμικού (βολταμμογράφηματα RDE) η μεταβολή του δυναμικού πραγματοποιείται με αργό και σταθερό ρυθμό ( $5-20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Υπό αυτές τις συνθήκες ισχύει η εξίσωση *Levich*, σύμφωνα με την οποία το οριακό ρεύμα διάχυσης,  $i_l$ , εξαρτάται γραμμικά από τη *bulk* συγκέντρωση του ηλεκτρενεργού συστατικού (αποπολωτή)  $C_i^*$  και την τετραγωνική ρίζα της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του ηλεκτροδίου:

$$i_l = 0.62nFAD_i^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_i^* \quad (3.14)$$

όπου  $n$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων,  $\omega$  η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής ( $\omega=2\pi f$ ,  $f$ : η συχνότητα περιστροφής σε Hz),  $D$  ο συντελεστής διάχυσης,  $F$  η σταθερά του Faraday,  $A$  η επιφάνεια του ηλεκτροδίου και  $\nu$  το κινηματικό ιξώδες ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Στην περίπτωση όπου μία αντίδραση μεταφοράς φορτίου δεν είναι αντιστρεπτή, λ.χ. κατά την καθοδική κατεύθυνση:



το ρεύμα στο αντίστοιχο βολταμμογράφημα RDE μπορεί να ελέγχεται μόνον από την κινητική της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου (αρχή βολταμμογραφήματος - περιοχή μικτών ρευμάτων) ή μόνον από τη διάχυση (πλατώ οριακού ρεύματος) ή τέλος, μεικτά και από τα δύο αυτά φαινόμενα (περιοχή *Nernst* - ανιόν τμήμα βολταμμογραφικού ρεύματος). Σε ορισμένο δυναμικό της περιοχής *Nernst*, λοιπόν, όπου το ρεύμα της καθοδικής δράσης (αντίδραση 3.15) καθορίζεται μεικτά από τη μεταφορά φορτίου και τη διάχυση, αν αυτό εκφράζεται ως κινητικό (καθοδικό) ρεύμα, δίνεται από τη σχέση:

$$i_c \equiv i_{c,κιν.} = nFAk_c C_{O, \chi=0} \quad (3.16)$$

Αν όμως το καθοδικό ρεύμα εκφράζεται ως ρεύμα διάχυσης βάσει του μοντέλου του *Nernst* [16], τότε δίνεται από την αντίστοιχη εξίσωση *Levich*, η οποία για την περιοχή *Nernst*, λαμβάνει τη μορφή

$$i_c \equiv i_{c,κιν.} = 0.62nFAD_O^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (C_O^* \cdot C_{O, \chi=0}) \quad (3.17)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (3.12) και (3.13), για την πυκνότητα του καθοδικού ρεύματος σε ορισμένο δυναμικό της περιοχής *Nernst*, ισχύει η εξίσωση:

$$(1/i_c)_E = 1/i_{c,κιν.} + 1/i_{l,c} = (1/nFk_c C_O^*) + (1.62 \nu^{1/6}/n F D_O^{2/3} C_O^*) (1/\omega^{1/2}) \quad (3.18)$$

από την οποία φαίνεται η συνεισφορά στην πυκνότητα ρεύματος τόσο της κινητικής της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου όσο και της διάχυσης. Σύμφωνα με την εξίσωση (3.18) για μία μη-αντιστρεπτή αντίδραση το αντίστροφο της πυκνότητας ρεύματος σε ορισμένο δυναμικό της περιοχής μεικτού ελέγχου (*Nernst*) είναι γραμμική συνάρτηση του αντιστρόφου της τετραγωνικής ρίζας της γωνιακής ταχύτητας περιστροφής του ηλεκτροδίου. Φυσικά, ανάλογη με την (3.18) σχέση ισχύει και για μη αντιστρεπτή ανοδική δράση.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3

- [1] C. Kittel (1962), *Elementary Solid State Physics: A Short Course*, Wiley Editions, New York.
- [2] B.D. Cullity (1978), *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wiley Editions, Reading.
- [3] R.L. Pecsok, L.D. Shilds, T. Cairns, I.G. McWilliam (1980), Ελληνική Μετάφραση Σ. Βολιώτης, *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα.
- [4] D. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman (2005), Ελληνική Μετάφραση Καραγιάννη-Ευσταθίου-Χανιωτάκη, *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, 5<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη.
- [5] A. Taylor (1961), *X-Ray Metallography*, John Willey & Sons, New York.
- [6] B.E. Warren (1969), *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts.
- [7] D.M. Moore and R.C. Reynolds (1997), Jr., *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford University Press. New York.
- [8] Α. Μπασαγιάννης (2007), *Αναμόρφωση βιο-καυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου*, Διδακτρική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών.
- [9] Ξ.Ε. Βερύκιος (2004), *Ετερογενείς Καταλυτικές Αντιδράσεις και Αντιδραστήρες*, Εκδ. Κωσταράτη.
- [10] L.G Pratibha (2001), *Developments of electron microscopy methods in the study of catalysts*, Solid State and Materials Science, Vol. 5, pp. 371.
- [11] D. Brandon, W.D. Kaplan (1999), *Microstructural Characterization of Materials*, Wiley Editions, England.
- [12] Β. Πέογλος, Ι. Ράπτης και Κ. Χριστοδουλίδης (2004), *Σημειώσεις μαθήματος: «Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής»*, Κεφάλαιο 7, Τομέας Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.
- [13] Σ.Γ. Χρίστου (2003), *Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στις καταλυτικές ιδιότητες μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών*, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κύπρου.

- [14] L.E. Murr (1991), *Electron and Ion Microscopy and Microanalysis: Principles and Applications*, 2<sup>nd</sup> edition, Dekker, New York, Vol. 29.
- [15] Kirk-Othmer (2006), *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc., Publication, Vol. 24, pp. 78.
- [16] Ι.Α. Μουμτζής και Δ.Π. Σαζού (1997), *Ηλεκτροχημεία*, 3<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Ζητή, Θεσσαλονίκη.

## **Κεφάλαιο 4**

### **Νέοι δι-μεταλλικοί καθοδικοί καταλύτες Pd<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>/C για Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης Άμεσης Τροφοδοσίας Αλκοόλης**

*Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C Cathode Catalyst for Direct Alcohol Fuel Cells*

S. Song, Y. Wang, V. Maragou, P. Shen, P. Tsiakaras

II. Intl Hydrogen Energy Congress and Exhibition, 13-15 July 2007, Istanbul-Turkey.



## Περίληψη

Αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η παρασκευή μιας σειράς δι-μεταλλικών καθοδικών καταλυτών παλλαδίου-σιδήρου σε φορέα άνθρακα ( $Pd_xFe_y/C$ ) και η διερεύνηση της ενεργότητάς τους ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (*Oxygen Reduction Reaction - ORR*). Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X (*X-ray Diffraction - XRD*) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*). Η ενεργότητά τους ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και η ανθεκτικότητά τους ως προς την οξείδωση των αλκοολών, εξετάστηκε κάνοντας χρήση των ηλεκτροχημικών τεχνικών της κυκλικής βολταμετρίας (*Cyclic Voltammetry - CV*) και της βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (*Rotating Disk Electrode - RDE*). Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε όξινο περιβάλλον, τόσο κατά την απουσία, όσο και κατά την παρουσία αλκοόλης.

Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η προσθήκη του σιδήρου ενισχύει την ενεργότητα του παλλαδίου ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα, όταν η μοριακή αναλογία Pd:Fe αντιστοιχεί σε 3:1, παρατηρείται υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με όλους τους εξεταζόμενους καταλύτες  $Pd_xFe_y/C$ . Επιπλέον, βρέθηκε ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης ( $Pd_3Fe_1/C$ ) παρουσιάζει ενεργότητα συγκρίσιμη με αυτή του ευρέως χρησιμοποιούμενου καταλύτη Pt/C, όντας ταυτόχρονα ανενεργός ως προς την οξείδωση των αλκοολών. Τέλος, κατά την ταυτόχρονη παρουσία μεθανόλης και οξυγόνου, ο καταλύτης  $Pd_3Fe_1/C$  επέδειξε εξαιρετική εκλεκτικότητα για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.

### 4.1. Εισαγωγή

Όπως επισημάνθηκε στο 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, η διαπερατότητα των αλκοολών διαμέσου των ευρέως χρησιμοποιούμενων μεμβρανών Nafion®, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα εμπόδια για την ανάπτυξη και εμπορευματοποίηση των κυψελίδων καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης

τροφοδοσίας αλκοόλης (*Direct Alcohol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells - DA-PEMFCs*). Το εν λόγω πρόβλημα εντείνεται από το γεγονός ότι οι χρησιμοποιούμενοι καθοδικοί καταλύτες, οι οποίοι έχουν ως βάση τον λευκόχρυσο (Pt), είναι ενεργοί και ως προς την οξείδωση των αλκοολών [1-2], οδηγώντας έτσι στη δημιουργία ενός μικτού δυναμικού (*mixed potential*) στην κάθοδο και κατά συνέπεια στην μείωση της απόδοσης της καθόδου, ή ισοδύναμα στην μείωση της απόδοσης της κυψελίδας [3]. Επιπρόσθετα, η διαπερατότητα των αλκοολών οδηγεί στη μειωμένη χρήση του καυσίμου, δυσχεραίνοντας ταυτόχρονα τη διαχείριση του νερού, του καυσίμου και της παραγόμενης θερμότητας. Για τους λόγους αυτούς, την τελευταία δεκαετία κρίθηκε αναγκαία η ανάπτυξη νέων ηλεκτρολυτών, ικανών να αποτρέπουν ή να περιορίζουν την διαπερατότητα των αλκοολών [4-6].

Ωστόσο, μια εναλλακτική λύση για την αντιμετώπιση των ανωτέρω προβλημάτων αποτελεί η παρασκευή νέων καθοδικών ηλεκτρο-καταλυτών, οι οποίοι δεν θα έχουν ως βάση τον λευκόχρυσο και θα χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (*Oxygen Reduction Reaction - ORR*), όντας ταυτόχρονα αδρανείς ως προς την οξείδωση των αλκοολών. Η απαίτηση για επαρκή ενεργότητα ως προς την αναγωγική αντίδραση καθίσταται ακόμη πιο εμφανής, εάν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι η αντίστοιχη υπέρταση που εμφανίζεται στις κυψελίδες καυσίμου τύπου PEM είναι της τάξεως των 0.2 V, ακόμα και σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος [7].

Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι το παλλάδιο (Pd) παρουσιάζει παρόμοια ενεργότητα για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε σχέση με τον λευκόχρυσο [8]. Ένας ακόμη λόγος για τον οποίο οι καθοδικοί καταλύτες που έχουν ως βάση το Pd μπορούν να αποτελέσουν κατάλληλη επιλογή για τις κυψελίδες καυσίμου PEM άμεσης τροφοδοσίας αλκοολών, είναι το γεγονός ότι το Pd είναι ανενεργό ως προς την προσρόφηση και την οξείδωση των αλκοολών [9-10]. Επιπλέον, το κόστος του λευκόχρυσου είναι πολύ υψηλό, ενώ παράλληλα τα ορυκτά αποθέματα του παλλαδίου είναι κατά πολύ μεγαλύτερα σε σχέση με αυτά του λευκόχρυσου.

Παρά το γεγονός ότι η οξειδωτική σταθερότητα (*corrosion stability*) του Pd είναι κατώτερη του Pt, πρόσφατα, έχει αναφερθεί ότι δι-μεταλλικοί και τρι-μεταλλικοί καταλύτες που έχουν ως βάση κράματα παλλαδίου, όπως για παράδειγμα τα κράματα PdCo [11-15], PdFe [10, 16], Pd-Co-Au και Pd-Co-Mo [15], παρουσιάζουν συγκρίσιμη ενεργότητα και υψηλότερη εκλεκτικότητα για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω, αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτέλεσε η παρασκευή και η διερεύνηση των ιδιοτήτων μιας σειράς καταλυτών  $Pd_xFe_y/C$ , με διαφορετικές μοριακές αναλογίες Pd:Fe. Η παρασκευή των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα (*pulse microwave assisted polyol synthesis method*) σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Τα αντίστοιχα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μελετήθηκαν με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης. Η ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και η ανθεκτικότητα του καταλύτη ως προς την οξείδωση των αλκοολών, εξετάστηκε με τις ηλεκτροχημικές μεθόδους της κυκλικής βολταμετρίας και της βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου σε όξινο περιβάλλον, τόσο κατά την απουσία όσο και κατά την παρουσία αλκοόλης.

## 4.2. Πειραματική διαδικασία

### 4.2.1 Παρασκευή του καταλύτη

Οι ηλεκτρο-καταλύτες 20 wt.%  $Pd_xFe_y/C$  (όπου οι δείκτες x και y αναπαριστούν τη μοριακή αναλογία του παλλαδίου και του σιδήρου, αντίστοιχα) παρασκευάστηκαν εύκολα και σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, με τη μέθοδο σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα [17, 18]. Τα στάδια της διεργασίας σύνθεσης περιγράφονται ακολούθως.

Αρχικά, οι πρόδρομες ουσίες,  $PdCl_2$  και  $FeCl_3$ , αναμειγνύονται με αιθυλενογλυκόλη (*ethylene glycol - EG*) σε ένα γυάλινο δοχείο σε λουτρό υπερήχων και στη συνέχεια μαύρος άνθρακας XC-72 R (Cabot Corp.,  $S_{BET} = 236.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) προστίθεται στο μίγμα.

Εφόσον η τιμή του pH ρυθμίζεται στο 13, με τη σταδιακή προσθήκη διαλύματος 1.0 mol L<sup>-1</sup> NaOH/EG, σχηματίζεται μια καλά διεσπαρμένη πάστα ανακατεύοντας με υπερήχους για 30 min. Έπειτα, η πάστα θερμαίνεται με παλμικά μικροκύματα για αρκετές φορές. Προκειμένου να επιτευχθεί η προσρόφηση των αιρούμενων νανο-σωματιδίων του μετάλλου στο υπόστρωμα, χρησιμοποιείται υδροχλωρικό οξύ ώστε να προωθηθεί η καθίζηση. Στη συνέχεια το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στη τιμή 5. Το τελικό στερεό μαύρο δείγμα φιλτράρεται, ξεπλένεται και υφίσταται ξήρανση στους 80°C, για 10 ώρες, σε φούρνο κενού. Τέλος, για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν και εξετάστηκαν καταλύτες 20 wt. % Pt/C, με την ίδια ακριβώς μεθοδολογία.

#### **4.2.2 Χαρακτηρισμός των καταλυτών**

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X ελήφθησαν με χρήση ενός περιθλασίμετρου D/Max-III A (Rigaku Co., Japan) εξοπλισμένου με λάμπα Cu και φίλτρο Ni (ώστε να παρέχεται η ακτινοβολία K<sub>α</sub> του Cu, λ=1.54056 nm). Η λάμπα λειτουργούσε στα 40 kV και 40 mA. Το εύρος των περιοχής των γωνιών σάρωσης 2θ ήταν από 10-90°, ενώ ο ρυθμός σάρωσης 5° min<sup>-1</sup>. Οι μικρογραφίες των δειγμάτων με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*) ελήφθησαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JEM-2010 (HR), με δυναμικό επιτάχυνσης 200 kV.

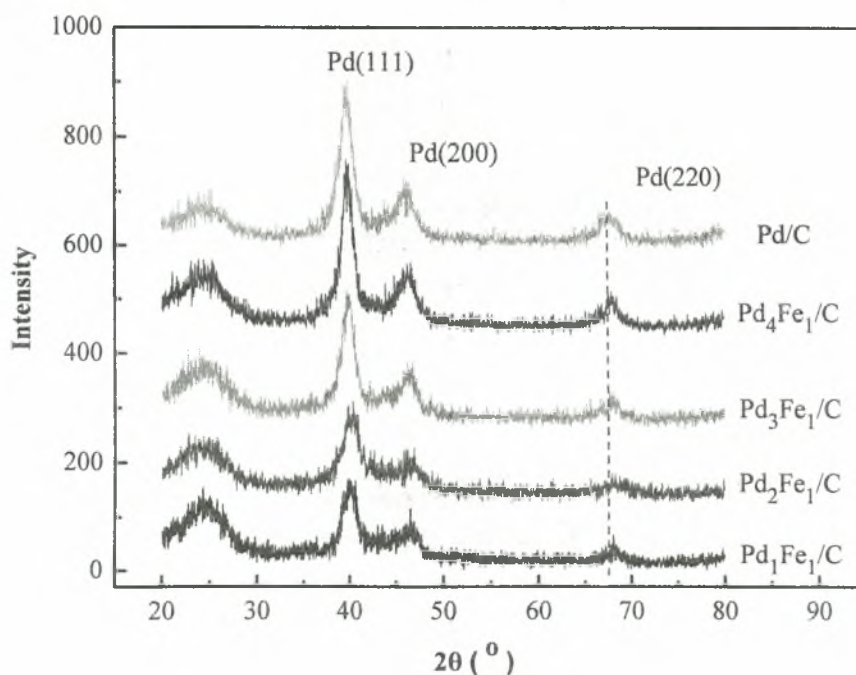
Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν στον ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL 5000, σε κυψέλη τριών ηλεκτροδίων, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (*saturated calomel electrode - SCE*), ενώ ως βοηθητικό (αντίθετο) ηλεκτρόδιο ένα λεπτό φύλλο λευκόχρυσου. Στη συνέχεια, ένα ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα (GC), χρησιμοποιήθηκε ως το υπόστρωμα για το λεπτό φιλμ του καταλύτη. Το λεπτό στρώμα του καταλύτη, το οποίο αντιστοιχεί στο ηλεκτρόδιο εργασίας, παρασκευάστηκε ως ακολούθως: ένα μίγμα αποτελούμενο από 5.0 mg καταλύτη, 0.9 mL αιθανόλης και 0.1 mL διαλύματος Nafion (5 wt.%), αναδεύτηκε με υπερήχους για 15 min προκειμένου να σχηματιστεί

μια καλά διεσπαρμένη πάστα. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ήταν  $0.1963 \text{ cm}^2$ . Η καταλυτική πάστα στη συνέχεια τοποθετήθηκε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και υπέστη ξήρανση, σχηματίζοντας το λεπτό φιλμ του καταλύτη.

Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε ένα υδατικό διάλυμα θεικού οξέος ( $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ), ενώ σε κάποιες από τις μετρήσεις προστέθηκαν  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  αλκοόλης. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της κυκλικής βολταμμετρίας το ηλεκτρολυτικό διάλυμα ήταν κορεσμένο σε άζωτο υψηλής καθαρότητας. Το εύρος του δυναμικού σάρωσης ήταν από  $-0.2415 \text{ V}$  έως  $1.0 \text{ V}$  (vs. SCE), με ρυθμό σάρωσης  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων για τη διερεύνηση της ενεργότητας των καταλυτών ως προς την αντίδραση ORR, ο ηλεκτρολύτης ήταν κορεσμένος σε οξυγόνο, με εύρος δυναμικού  $0.9 - 0 \text{ V}$  (vs. SCE) και με ρυθμό σάρωσης  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Τέλος, αξίζει να τονιστεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις, το δυναμικό αναφέρεται στο κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (vs. SCE).

### 4.3 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών  $Pd_xFe_y/C$  που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των καταλυτών  $Pd_xFe_y/C$ .



Όλα τα δείγματα  $Pd_xFe_y/C$  παρουσιάζουν τυπική δομή fcc, με τις γωνίες περίθλασης μετατοπισμένες σε λίγο υψηλότερες θέσεις σε σχέση με αυτές του παλλαδίου. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το κρυσταλλικό πλέγμα του παλλαδίου υπέστη συστολή, λόγω της μερικής υποκατάστασής του από τον σίδηρο [10]. Επιπλέον, σε όλα τα φάσματα των εξεταζόμενων καταλυτών δεν παρατηρήθηκαν κορυφές  $Fe^0$  ή οξειδίων του σιδήρου, πιθανώς λόγω της μη πλήρους ανάπτυξης των φάσεων τους.

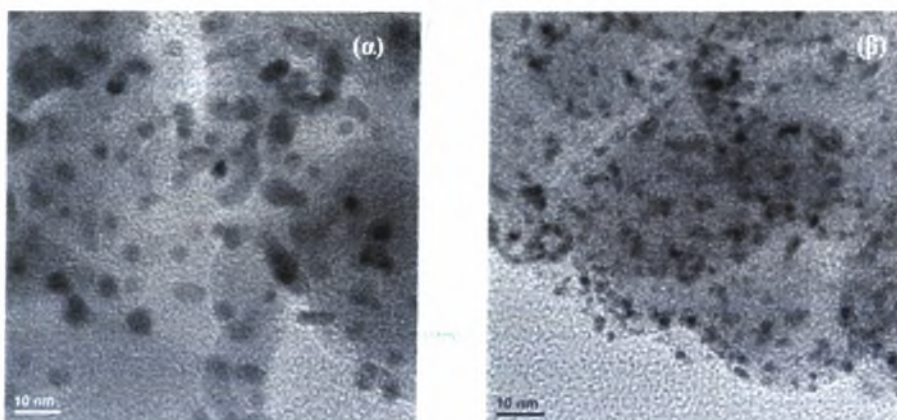
Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται το μέγεθος των σωματιδίων και οι αντίστοιχες πλεγματικές σταθερές, οι οποίες υπολογίστηκαν από την γραμμή περίθλασης (220) του παλλαδίου, χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Scherrer και Bragg, αντίστοιχα [19]. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η πλεγματική σταθερά μειώνεται με την ακόλουθη σειρά:  $Pd/C > Pd_1Fe_1/C \approx Pd_2Fe_1/C > Pd_4Fe_1/C > Pd_3Fe_1/C$ . Η παρατηρούμενη συμπεριφορά βρίσκεται σε συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα που παρατίθενται στη βιβλιογραφία και αφορούν σε δι-μεταλλικούς καταλύτες παλλαδίου-χαλκού που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία [10].

Πίνακας 4.1 Δομικές παράμετροι των εξεταζόμενων καταλυτών  $Pd_xFe_y/C$ .

Δείγμα	Μέγεθος Σωματιδίων (nm)	Πλεγματική Σταθερά (nm)
Pd/C	3.8	0.3910
$Pd_4Fe_1C$	4.3	0.3894
$Pd_3Fe_1/C$	2.8	0.3886
$Pd_2Fe_1/C$	3.4	0.3900
$Pd_1Fe_1/C$	4.4	0.3902

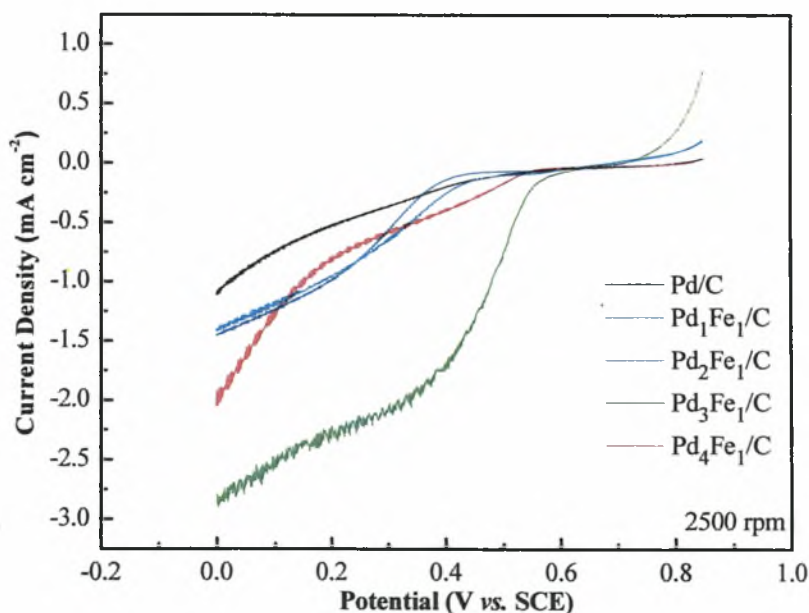
Οι αναλύσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για τα δείγματα  $Pd_3Fe_1/C$  και  $Pt/C$  παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.2 (α) και (β), αντίστοιχα. Από τις συγκεκριμένες αναλύσεις είναι ευδιάκριτο ότι καταλύτης  $Pd_3Fe_1/C$  χαρακτηρίζεται από εμφανώς μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων και ταυτόχρονα μικρότερη διασπορά σε σχέση με τον  $Pt/C$ .





Σχήμα 4.2 Αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) των καταλυτών (α)  $Pd_3Fe_1/C$  και (β)  $Pt/C$ .

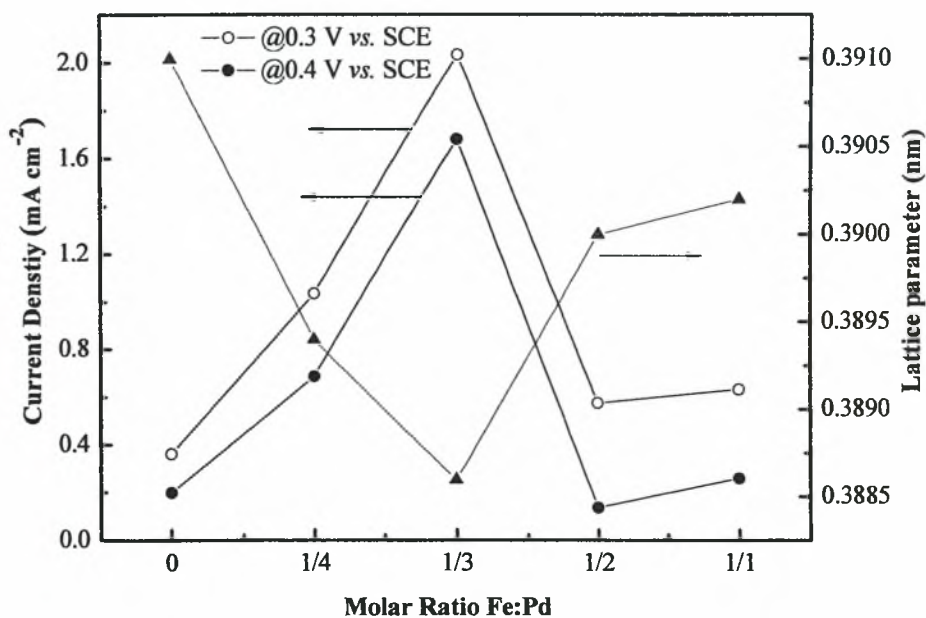
Εντούτοις, όπως θα διαφανεί από τα ακόλουθα πειραματικά αποτελέσματα, παρουσιάζει συγκρίσιμη απόδοση ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (ORR) με τον  $Pt/C$ , όντας ταυτόχρονα ανενεργός ως προς την οξείδωση της αλκοόλης. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι μια περαιτέρω μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του  $Pd_3Fe_1/C$ , μπορεί εν δυνάμει να επιφέρει αύξηση στην ενεργότητα του συγκεκριμένου καταλύτη για την αναγωγική αντίδραση. Στη συνέχεια, στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται τα βολταμμογραφήματα των καταλυτών  $Pd_xFe_y/C$  για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.



Σχήμα 4.3 Βολταμμογραφήματα RDE των καταλυτών  $Pd_xFe_y/C$  για την αντίδραση ORR σε υδατικό διάλυμα  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  κορεσμένο σε οξυγόνο.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με την τεχνική της βολταμμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου, σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος (0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) κορεσμένο σε οξυγόνο, για ρυθμό περιστροφής 2500 rpm και ρυθμό σάρωσης 5 mV s<sup>-1</sup>.

Από το Σχήμα 4.3 καθίσταται εμφανής η επίδραση της εισαγωγής του σιδήρου στο παλλάδιο, ως προς τη βελτίωση της ενεργότητας για την αντίδραση ORR. Για την περαιτέρω διερεύνηση της σχέσης που συνδέει τη βελτιωμένη ενεργότητα των καταλυτών Pd<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>/C με τα δομικά τους χαρακτηριστικά, σχεδιάστηκαν οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος για τα δυναμικά των 0.3 V και 0.4 V (vs. SCE) και οι τιμές των πλεγματικών σταθερών που προέκυψαν από τις αναλύσεις XRD, συναρτήσει της μοριακής αναλογίας Pd:Fe (Σχήμα 4.4). Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η πυκνότητα ρεύματος μεγιστοποιείται για συγκεκριμένη σύσταση.

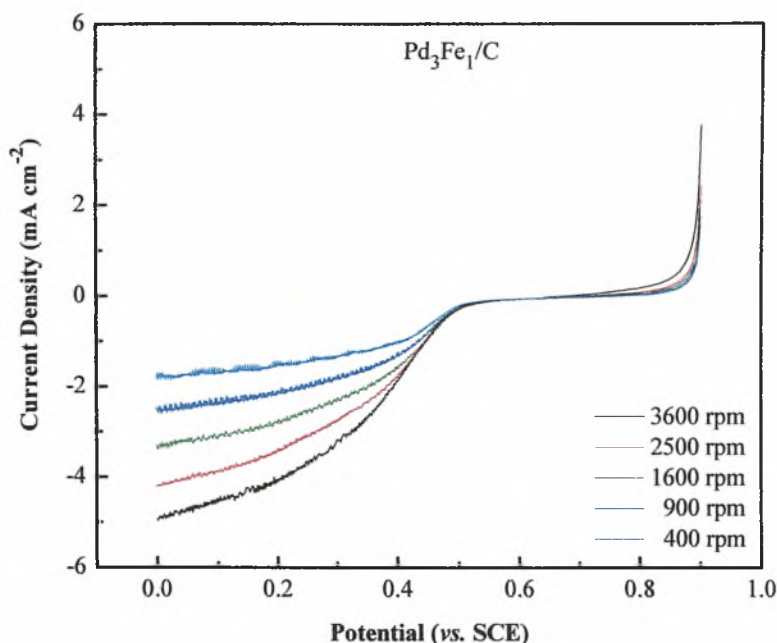


Σχήμα 4.4 Πυκνότητα ρεύματος για τιμές δυναμικού 0.3 V και 0.4 V (vs. SCE) και πλεγματικές σταθερές συναρτήσει της μοριακής αναλογίας Fe:Pd για τους εξεταζόμενους καταλύτες Pd<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>/C. (Φορτίο καταλύτη = 0.127 mg cm<sup>-2</sup>, 2500 rpm, ρυθμός σάρωσης: 5 mV s<sup>-1</sup>).

Πιο αναλυτικά, όταν η μοριακή αναλογία παλλάδιου/σιδήρου αντιστοιχεί σε 3 προς 1, παρουσιάζεται η βέλτιστη ενεργότητα, καθώς η πυκνότητα ρεύματος λαμβάνει τις τιμές των 2 και 1.7 mA cm<sup>-2</sup> για δυναμικά 0.3 και 0.4 V, αντίστοιχα.

Επιπλέον, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η βέλτιστη ενεργότητα παρατηρείται για την μικρότερη πλεγματική σταθερά (0.3886 nm). Παρόμοια συμπεριφορά έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για κράματα Pt-M (M: μέταλλο), όπου η μέγιστη ενεργότητα παρατηρείται για τον βέλτιστο δεσμό Pt-Pt [8].

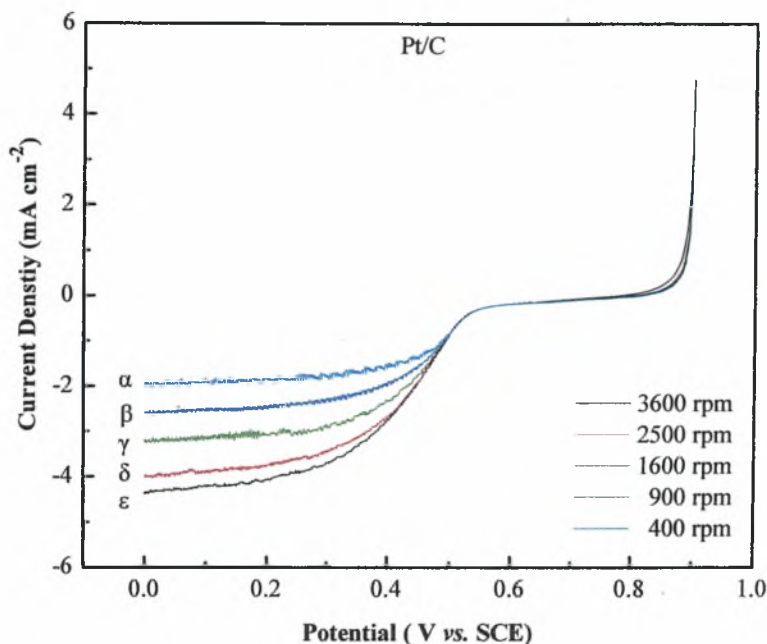
Για την περαιτέρω διερεύνηση της ενεργότητας του καταλύτη  $Pd_3Fe_1/C$  ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου και τη σύγκρισή της με αυτή του καταλύτη Pt/C, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον ηλεκτροχημικές μετρήσεις στο ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου, για διαφορετικούς ρυθμούς περιστροφής (στο εύρος των 400-3600 rpm). Και στις δύο περιπτώσεις, ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  κορεσμένο σε οξυγόνο, ενώ ο ρυθμός σάρωσης διατηρήθηκε σταθερός στα  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.5 και 4.6, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.5 Βολταμμογραφήματα RDE για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στον καταλύτη  $Pd_3Fe_1/C$ , σε υδατικό διάλυμα  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  κορεσμένο σε οξυγόνο.

Παρατηρώντας τα Σχήματα 4.5 και 4.6, είναι εμφανές ότι και στις δύο περιπτώσεις το ηλεκτρο-καταλυτικό ρεύμα αυξάνει με την αύξηση του ρυθμού περιστροφής. Οι υψηλότερες τιμές ρεύματος για υψηλότερους ρυθμούς περιστροφής αντιστοιχούν με τη σειρά τους σε υψηλότερους ρυθμούς καταλυτικού κύκλου

(*catalyst turnover rate*) για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Με τον όρο αυτό εκφράζεται ο αριθμός των μορίων ενός συγκεκριμένου αντιδρώντος που καταναλώνεται ή ενός προϊόντος που παράγεται ανά κέντρο καταλύτη και ανά μονάδα χρόνου.



Σχήμα 4.6 Βολταμμογραφήματα RDE για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στον καταλύτη Pt/C, σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> κορεσμένο σε οξυγόνο.

Συγκρίνοντας την ενεργότητα των καταλυτών Pt/C και Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C, διαπιστώνεται ότι για οποιοδήποτε ρυθμό περιστροφής επιδεικνύουν συγκρίσιμες αποδόσεις, γεγονός το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με ήδη δημοσιευμένα αποτελέσματα [10]. Η παρατηρηθείσα ενεργότητα του καταλύτη Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C ως προς την ORR μπορεί να αποδοθεί: (i) στην μειωμένη ενδο-ατομική απόσταση, (ii) στα αυξημένα κενά των 5d τροχιακών του παλλαδίου και (iii) στην ύπαρξη των ατόμων του σιδήρου στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο ρόλος των τελευταίων σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αποδίδεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα μόρια του οξυγόνου καθώς και στη δράση τους ως μέσο οξειδοαναγωγής (*redox mediator*) [20].

Οι Lambrou et al. αναφέρουν ότι στον καταλύτη Pd-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ο σίδηρος ενεργεί ως μέσο αποθήκευσης του οξυγόνου υπό οξειδωτικές συνθήκες, διαμέσου της

διεργασίας  $Fe \rightarrow FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow (FeO \cdot Fe_2O_3) \rightarrow Fe_2O_3$  [21]. Στην παρούσα περίπτωση, ο σίδηρος μπορεί εν δυνάμει να ενεργήσει ως μέσο οξειδοαναγωγής. Η συνεισφορά του στην επίτευξη της επιθυμητής ενεργότητας του καταλύτη Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τα ακόλουθα.

Ο σίδηρος αποτελεί ένα ηλεκρο-θετικό στοιχείο, στο οποίο τα άτομα του οξυγόνου μπορούν εύκολα να προσκολληθούν. Η αναπτυσσόμενη ηλεκτροστατική δύναμη ευνοεί την πραγματοποίηση της αναγωγικής αντίδρασης με τέσσερα ηλεκτρόνια, βελτιώνοντας την ενεργότητα του καταλύτη ως προς την συγκεκριμένη αντίδραση [22-24]. Επιπλέον, η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε όξινο περιβάλλον λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τους δύο ακόλουθους μηχανισμούς [25]:

α) Απευθείας πρόσληψη τεσσάρων ηλεκτρονίων:



β) Πρόσληψη δύο ηλεκτρονίων :



Ακολουθούμενη από τις αντιδράσεις:

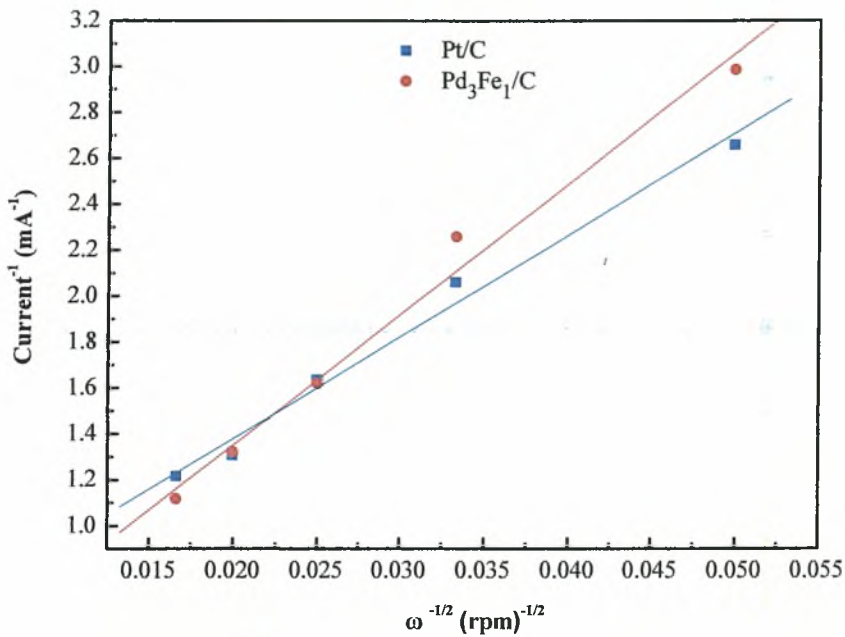


ή



Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, η κινητική της καταλυτικής διεργασίας αναγωγής του οξυγόνου στο λεπτό στρώμα του ηλεκτροδίου μπορεί να αναλυθεί με τα διαγράμματα *Koutecky-Levich*. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται το εν λόγω διάγραμμα για την αντίδραση ORR. Οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος που χρησιμοποιήθηκαν αντιστοιχούν στην τιμή δυναμικού 0.1 V (vs. SCE), κατά τις μετρήσεις με την τεχνική του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου, επικαλυμμένου με λεπτό στρώμα καταλύτη Pt/C ή Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C, αντίστοιχα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.





Σχήμα 4.7 Διαγράμματα Koutechy-Levich για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου για τους καταλύτες Pt/C και Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C, σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> κορεσμένο σε οξυγόνο.

Είναι εμφανές ότι στην περίπτωση του Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C, παρουσιάζεται μεγαλύτερη κλίση σε σχέση με τον Pt/C. Σύμφωνα με την εξίσωση (4.4), η κλίση (1/B) συνδέεται άμεσα με τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων  $n$  που λαμβάνουν μέρος στην αναγωγική αντίδραση [26]:

$$1/I = 1/I_k + 1/B\omega^{1/2} \quad (4.4)$$

όπου  $I$  είναι το μετρούμενο πειραματικά ρεύμα,  $I_k$  είναι το κινητικό ρεύμα,  $B=0.62nFAC_{O_2}(D_{O_2})^{2/3}\nu^{-1/6}$ ,  $\omega$  η γωνιακή ταχύτητα περιστροφής σε rad s<sup>-1</sup>,  $F$  η σταθερά του Faraday,  $A$  η επιφάνεια του ηλεκτροδίου,  $C_{O_2}$  η συγκέντρωση του οξυγόνου στο bulk,  $D_{O_2}$  ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου και  $\nu$  το κινηματικό ιξώδες του ηλεκτρολύτη.

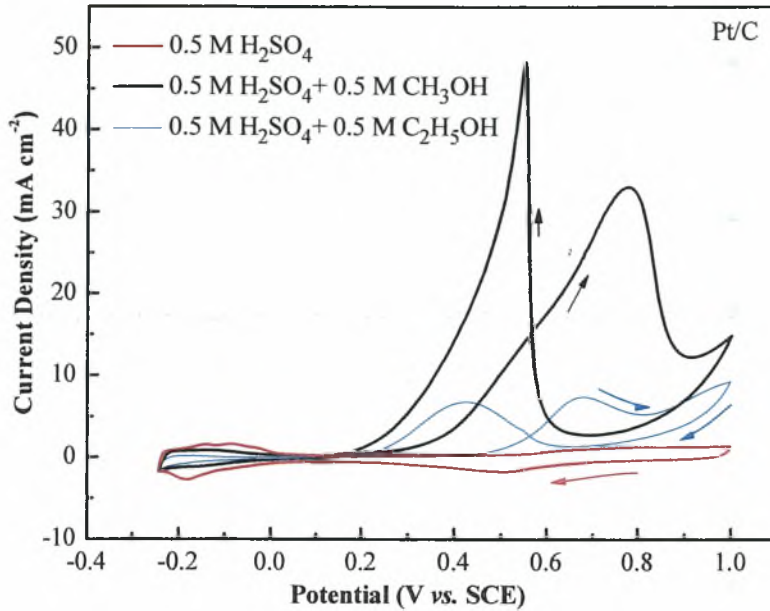
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [26], η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε καταλύτη λευκόχρυσου διέπεται από το μηχανισμό των τεσσάρων ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια, η υψηλότερη κλίση που παρουσιάζεται στην περίπτωση του καταλύτη Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C, μπορεί να αποδοθεί στην διεξαγωγή της συγκεκριμένης αντίδρασης όχι μόνο με το μηχανισμό των τεσσάρων, αλλά και των δύο ηλεκτρονίων. Το γεγονός αυτό ενισχύεται από την εργασία των Cai et al. [27], οι οποίοι αναφέρουν ότι το



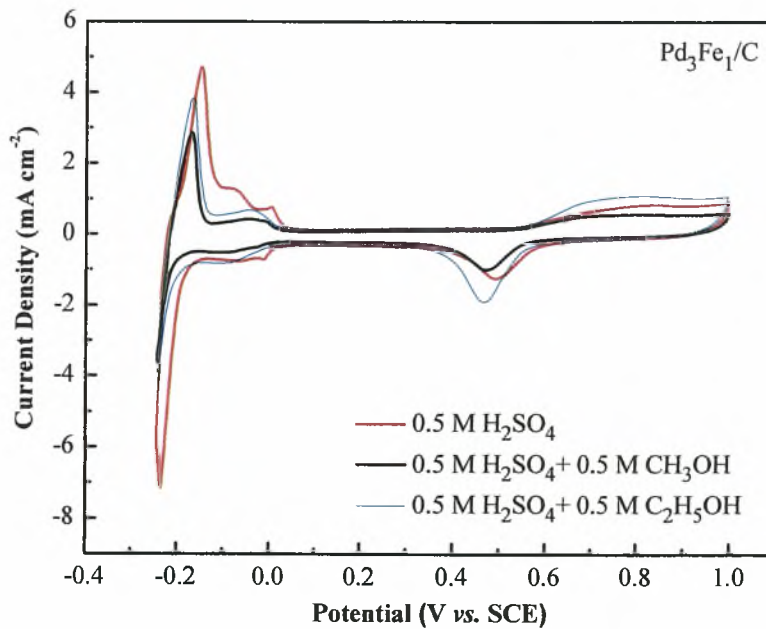
παλλάδιο μπορεί να λειτουργήσει ως καθοδικός καταλύτης για την *in situ* παραγωγή H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> κατά τη συμπαραγωγή φαινόλης και ηλεκτρισμού, υποδεικνύοντας ότι στον καταλύτη του παλλαδίου για το εύρος των χαμηλών δυναμικών, η αναγωγή του οξυγόνου διέπεται κυρίως από τον μηχανισμό των δύο ηλεκτρονίων. Ακόμη και σε αυτή την περίπτωση, ο καταλύτης Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C παρουσιάζει συγκρίσιμη ενεργότητα με τον καταλύτη του λευκόχρυσου (Σχήμα 4.7), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στις υψηλότερες τιμές των σταθερών κινητικής.

Όπως προαναφέρθηκε, όσον αφορά στους καθοδικούς ηλεκτρο-καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης, πέρα από την επιθυμητή ενεργότητα για την αναγωγική αντίδραση, μια άλλη κρίσιμη ιδιότητα που θα πρέπει να τους χαρακτηρίζει είναι η αντίσταση ως προς την οξείδωση των αλκοολών που διαπερνούν τον ηλεκτρολύτη. Η συγκεκριμένη απαίτηση είναι εύλογη, εάν ληφθεί υπόψη η δημιουργία μικτού δυναμικού στην κάθοδο και η συνακόλουθη μείωση της απόδοσής της, κατά τη χρήση καθοδικών καταλυτών ενεργών ως προς την οξείδωση των αλκοολών. Για τη διερεύνηση των παρασκευασθέντων καταλυτών ως προς τη συγκεκριμένη ιδιότητα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας.

Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε κατά πόσο ο καταλύτης Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C είναι ενεργός ως προς την οξείδωση αλκοολών σε υδατικά διαλύματα θειικού οξέος (0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) κορεσμένα σε άζωτο, τόσο κατά την απουσία, όσο και κατά την παρουσία 0.5 mol L<sup>-1</sup> μεθανόλης ή αιθανόλης (CH<sub>3</sub>OH ή C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Οι συγκεκριμένες μετρήσεις διεξήχθησαν επίσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με ρυθμό σάρωσης 20 mV s<sup>-1</sup> και με φορτίο καταλύτη 0.127 mg cm<sup>-2</sup>. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς στο Σχήμα 4.8, στην περίπτωση του καταλύτη Pt/C, η παρουσία των αλκοολών παρεμποδίζει εμφανώς την προσρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου. Επιπλέον, τόσο η μεθανόλη όσο και η αιθανόλη, αρχίζουν να οξειδώνονται σε τιμές δυναμικού 0.3 και 0.5 V (vs. SCE), αντίστοιχα.



Σχήμα 4.8 Διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας για τον καταλύτη Pt/C σε υδατικά διαλύματα  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $H_2SO_4$  κορεσμένα σε  $N_2$ , κατά την απουσία ή την παρουσία  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $CH_3OH$  ή  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $C_2H_5OH$ .

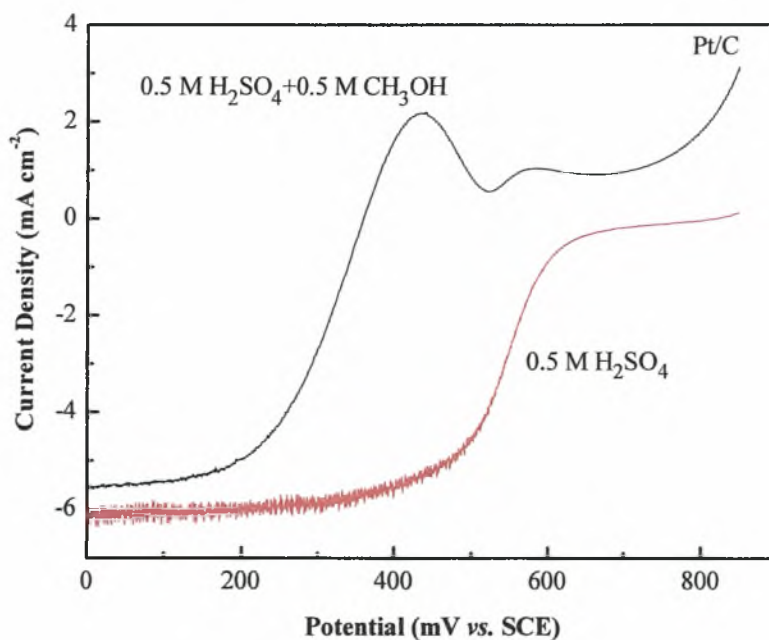


Σχήμα 4.9 Διαγράμματα κυκλικής βολταμμετρίας για τον καταλύτη  $Pd_3Fe_1/C$  σε υδατικά διαλύματα  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $H_2SO_4$  κορεσμένα σε  $N_2$ , κατά την απουσία ή την παρουσία  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $CH_3OH$  ή  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $C_2H_5OH$ .

Εντούτοις, όσον αφορά στην περίπτωση του  $Pd_3Fe_1/C$  (Σχήμα 4.9), παρά το γεγονός ότι η ύπαρξη μεθανόλης ή αιθανόλης επηρεάζει επίσης την προσρόφηση και εκρόφηση του υδρογόνου, η εν λόγω επίδραση είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τον

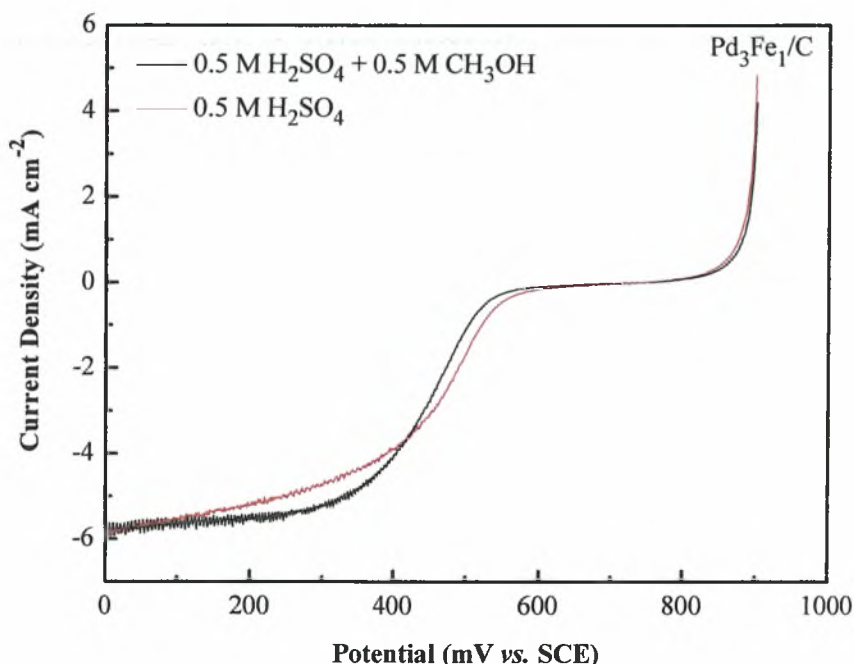
καταλύτη Pt/C. Επιπλέον, καμία από τις αλκοόλες δεν οξειδώνεται στην επιφάνεια του Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C. Συγκρίνοντας τις δύο περιπτώσεις παρατηρείται ότι η πυκνότητα ρεύματος από την οξείδωση των αλκοολών στον Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C είναι αμελητέα σε σύγκριση με τον Pt/C, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C είναι ανενεργός ως προς την οξείδωση των αλκοολών σε σχέση με τον Pt/C.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η εκλεκτικότητα των καταλυτών Pd<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/C και Pt/C ως προς την αναγωγική αντίδραση κατά την ταυτόχρονη παρουσία μεθανόλης και οξυγόνου (Σχήματα 4.10 και 4.11, αντίστοιχα). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν επίσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με ρυθμό περιστροφής 2500 rpm και ρυθμό σάρωσης 5 mV s<sup>-1</sup>. Όσον αφορά στον καταλύτη Pt/C, κατά την παρουσία 0.5 mol L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH, η οξείδωση της τελευταίας έχει ως σημείο εκκίνησης τα 630 mV και κορυφώνεται σε δυναμικό που αντιστοιχεί στα 440 mV (Σχήμα 4.10). Μετέπειτα, ο συνδυασμός της ταυτόχρονης οξείδωσης της μεθανόλης και της αναγωγής του οξυγόνου οδηγούν σε οριακή πυκνότητα ρεύματος (*limiting current density*), μικρότερη σε σχέση με την περίπτωση της απουσίας της μεθανόλης.



Σχήμα 4.10 Βολταμμογραφήματα RDE του καταλύτη Pt/C σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, κορεσμένο σε O<sub>2</sub>, απουσία και παρουσία 0.5 mol L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>OH.

Η παρατηρούμενη συμπεριφορά καταδεικνύει ότι όταν ο καταλύτης Pt/C χρησιμοποιείται ως κάθοδος σε κυψελίδα καυσίμου, η μεθανόλη που διαπερνά από την άνοδο προς την κάθοδο θα οδηγήσει αναπόφευκτα στη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας, η οποία απορρέει από τη δημιουργία μικτού δυναμικού στο ηλεκτρόδιο της καθόδου [3].



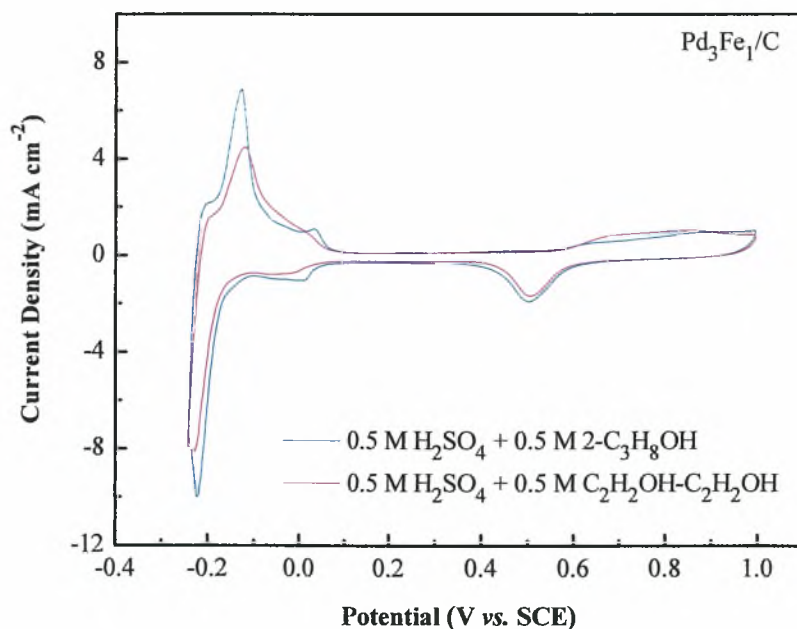
Σχήμα 4.11 Βολταμμογραφήματα RDE του καταλύτη  $Pd_3Fe_1/C$  σε υδατικό διάλυμα  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , κορεσμένο σε  $\text{O}_2$ , απουσία και παρουσία  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ .

Αντίθετα, κάτω από τις ίδιες συνθήκες λειτουργίας, στην περίπτωση του καταλύτη  $Pd_3Fe_1/C$  (Σχήμα 4.11), η προσθήκη μεθανόλης στο υδατικό διάλυμα  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  επηρεάζει ανεπαίσθητα την ενεργότητα ως προς την αναγωγική αντίδραση. Επομένως, ο εξεταζόμενος καταλύτης χαρακτηρίζεται από εξαιρετική εκλεκτικότητα ως προς την τελευταία κατά την ταυτόχρονη παρουσία μεθανόλης και οξυγόνου.

Συμπερασματικά, ο καταλύτης  $Pd_3Fe_1/C$  παρουσιάζει όχι μόνο συγκρίσιμες αποδόσεις με αυτές του Pt/C για την καθοδική αντίδραση, αλλά ταυτοχρόνως εξαιρετική ανθεκτικότητα ως προς την οξείδωση της μεθανόλης, γεγονός που τον καθιστά εξαιρετικά υποσχόμενη επιλογή για τις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης. Στη βιβλιογραφία έχει επίσης αναφερθεί ότι το παλλάδιο και

ο λευκόχρυσος παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς την αναγωγική αντίδραση [28], διακρινόμενοι όμως από διαφορετικά χαρακτηριστικά για την οξείδωση της μεθανόλης. Σε όξινο περιβάλλον ο μεν λευκόχρυσος χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργότητα ως προς την οξείδωση της μεθανόλης, ενώ το παλλάδιο είναι ανενεργό ως προς τη συγκεκριμένη αντίδραση [29].

Τέλος, προκειμένου να διαπιστωθεί η ανθεκτικότητα του καταλύτη  $Pd_3Fe_1/C$  κατά την παρουσία διαφορετικών αλκοολών (εν δυνάμει καυσίμων για τις συγκεκριμένες διατάξεις), πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας κατά την προσθήκη  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  2-προπανόλης ( $2-C_3H_8OH$ ) και γλυκόλης ( $C_2H_2OH-C_2H_2OH$ ) σε υδατικά διαλύματα  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $H_2SO_4$ , κορεσμένα σε άζωτο (ρυθμός σάρωσης =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , φορτίο καταλύτη =  $0.127 \text{ mg cm}^{-2}$ ). Οι αντίστοιχες καμπύλες παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.12. Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς, ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι το ίδιο ανενεργός ως προς την οξείδωση και των δύο αλκοολών, παρουσιάζοντας την ίδια συμπεριφορά με τις περιπτώσεις της μεθανόλης και της αιθανόλης.



Σχήμα 4.12. Βολταμμογραφήματα για τον καταλύτη  $Pd_3Fe_1/C$  σε υδατικά διαλύματα  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$   $H_2SO_4$  κορεσμένα σε άζωτο, κατά την παρουσία  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  2-προπανόλης ή αιθυλενογλυκόλης.

Συνεπώς, σύμφωνα με το σύνολο των παραπάνω πειραματικών αποτελεσμάτων, ο καταλύτης  $Pd_3Fe_1/C$  αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη κάθοδο για τις κυψελίδες



καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης. Το εν λόγω συμπέρασμα προκύπτει από το γεγονός ότι επιδεικνύει ικανοποιητικά επίπεδα ενεργότητας ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (συγκρίσιμα με αυτά του πλέον διαδεδομένου καθοδικού καταλύτη Pt/C), ενώ ταυτόχρονα παραμένει ανενεργός ως προς την οξείδωση των αλκοολών, οι οποίες μπορούν να διαπεράσουν την μεμβράνη Nafion®.

#### 4.4 Συμπεράσματα

Αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτέλεσε η παρασκευή μιας σειράς νέων καθοδικών ηλεκτρο-καταλυτών  $Pd_xFe_y/C$  για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (*oxygen reduction reaction - ORR*), με τη βοήθεια της μεθόδου σύνθεσης πολυόλης με παλμικά μικροκύματα. Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο καταλύτες Pt/C, οι οποίοι αποτελούν έως σήμερα τους πλέον διαδεδομένους καθοδικούς καταλύτες. Τα παρασκευασθέντα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X (*XRD*) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*TEM*), ενώ η ενεργότητά τους ως προς την αναγωγική αντίδραση, διερευνήθηκε με τις ηλεκτροχημικές τεχνικές της κυκλικής βολταμετρίας (*CV*) και της βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (*RDE*).

Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων μπορεί να συναχθεί ότι η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης καταλυτών επιτρέπει την παρασκευή ηλεκτρο-καταλυτών υποστηριζόμενων σε άνθρακα με ικανοποιητική διασπορά και σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατέδειξαν ότι η προσθήκη του σιδήρου βελτιώνει την ενεργότητα του παλλαδίου ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα, όταν η μοριακή αναλογία Pd:Fe αντιστοιχεί σε 3:1, ο καταλύτης  $Pd_xFe_y/C$  παρουσιάζει συγκρίσιμες αποδόσεις για την αναγωγική αντίδραση με τον καταλύτη Pt/C. Ταυτόχρονα, σύμφωνα με τις μετρήσεις της κυκλικής βολταμετρίας και της βολταμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου, ο καταλύτης  $Pd_3Fe_1/C$  είναι ανενεργός ως προς την οξείδωση των αλκοολών, επιδεικνύοντας εξαιρετική εκλεκτικότητα ως προς την αντίδραση *ORR* κατά την



ταυτόχρονη παρουσία αλκοόλης και οξυγόνου.

Επομένως, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη επιλογή ως καθοδικό ηλεκτρόδιο για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (*Direct Alcohol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*).

#### Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4

- [1] S. Song, P. Tsiakaras (2006), *Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)*, Appl. Catal. B: Environ., Vol. 63, pp. 187-193.
- [2] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras (2005), *The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs*, Appl. Catal. B: Environ., Vol. 55, pp. 65-72.
- [3] H. Uchida, Y. Mizuno, M. Watanabe (2000), *Suppression of Methanol Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells*, Chem. Lett., Vol. 11, pp. 1268-1269.
- [4] Y. Fu, A. Manthiram, M.D. Guiver (2007), *Acid-base blend membranes based on 2-amino-benzimidazole and sulfonated poly(ether ether ketone) for direct methanol fuel cells*, Electrochem. Commun., Vol. 9, pp. 905-910.
- [5] V.K. Shahi (2007), *Highly charged proton-exchange membrane: Sulfonated poly(ether sulfone)-silica polyelectrolyte composite membranes for fuel cells*, Solid State Ionics, Vol. 177, pp. 3395-3404.
- [6] S. Zhong, X. Cui, H. Cai, T. Fu, C. Zhao, H. Na (2007), *Crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications*, J. Power Sources, Vol. 164, pp. 65-72.
- [7] A.S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci (2001), *DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development*, Fuel Cells, Vol. 1, pp. 133-161.
- [8] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, J. McBreen (1995), *Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction*, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, pp.1409-1422.
- [9] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.I. Ota (2004), *New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium*, Electrochem. Commun., Vol. 6, pp. 105-109.
- [10] M.H. Shao, K. Sasaki, R.R. Adzic (2006), *Pd-Fe Nanoparticles as Electrocatalysts for Oxygen Reduction*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 128, pp. 3526-3527.
- [11] W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou (2007), *Carbon-supported Pd-Co bimetallic*

- nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction*, J. Power Sources, Vol. 167, pp. 243-249.
- [12] J.L. Fernandez, D.A. Walsh, A.J. Bard (2005), *Thermodynamic Guidelines for the Design of Bimetallic Catalysts for Oxygen Electroreduction and Rapid Screening by Scanning Electrochemical Microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au)*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 127, pp. 357-365.
- [13] J.L. Fernandez, V. Raghuvver, A. Manthiram, A.J. Bard (2005), *Pd-Ti and Pd-Co-Au Electrocatalysts as a Replacement for Platinum for Oxygen Reduction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 127, pp. 13100-13101.
- [14] V. Raghuvver, A. Manthiram, A.J. Bard (2005), *Pd-Co-Mo Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, J. Phys. Chem. B, Vol. 109, pp. 22909-22912.
- [15] V. Raghuvver, P.J. Ferreira, A. Manthiram (2006), *Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells*, Electrochem. Commun., Vol. 8, pp. 807-814.
- [16] M.R. Tarasevich, G.V. Zhutaeva, V.A. Bogdanovskaya, M.V. Radina, M.R. Ehrenburg, A.E. Chalykh (2007), *Oxygen kinetics and mechanism at electrocatalysts on the base of palladium-iron system*, Electrochim. Acta, Vol. 52, pp. 5108-5118.
- [17] S. Song, Y. Wang, P. Shen (2007), *Pulse-microwave assisted polyol synthesis of highly dispersed high loading Pt/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction*, J. Power Sources, Vol. 170, pp. 46-49.
- [18] S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras, P. Shen (2008), *Direct Alcohol Fuel Cells - A novel non-platinum and alcohol inert ORR electrocatalyst*, Appl. Catal. B: Environ., Vol. 78, pp. 381-387.
- [19] V. Radmilovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross (1995), *Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for Methanol Oxidation*, J. Catal., Vol. 154, pp. 98-106.
- [20] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (2003), *Fuel Cell Electrocatalysis, Handbook of Fuel cells-Fundamentals Technologies and Applications*, Wiley.

- [21] P.S. Lambrou, A.M. Efstathiou (2006), *The effects of Fe on the oxygen storage and release properties of model Pd-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-way catalyst*, J. Catal., Vol. 240, pp. 182-193.
- [22] M. Neergat, A.K. Shukla, K.S. Gandhi (2001), *Platinum-based alloys as oxygen-reduction catalysts for solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cells*, J. Appl. Electrochem., Vol. 31, pp. 373-378.
- [23] A.S. Aricó, A. K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci (2001), *An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen*, Appl. Surf. Sci., Vol. 172, pp. 33-40.
- [24] W. Li, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, G. Sun, Q. Xin (2004), *Nano-structured Pt-Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell*, Electrochim. Acta, Vol. 49, pp. 1045-1055.
- [25] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross. Jr (2001), *Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review*, Fuel Cells, Vol. 1, pp. 105-116.
- [26] D. Chu, S. Gilman (1994), *The Influence of Methanol on O<sub>2</sub> Electroreduction at a Rotating Pt Disk Electrode in Acid Electrolyte*, J. Electrochem. Soc., Vol. 141, pp. 1770-1773.
- [27] R. Cai, S. Song, B. Ji, W. Yang, Q. Xin, G. Sun, S. Douvartzides, P. Tsiakaras (2005), *Benzene electro-oxidation in a PEMFC for phenol and electricity cogeneration*, Appl. Catal. B: Environ., Vol. 61, pp.184-191.
- [28] K. Kinoshita (1992), *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, USA.
- [29] A. Capon, R. Parsons (1973), *The oxidation of formic acid on noble metal electrodes II. A comparison of the behaviour of pure electrodes*, J. Electroanal. Chem, Vol. 44, pp. 239-254.

## Κεφάλαιο 5

### Μικροσφαίρες καρβιδίων του βολφραμίου ( $W_xC$ ) σε ρόλο υποστρώματος καθοδικών καταλυτών για Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Μembrάνης

*High Surface Area Tungsten Carbides Microspheres as  
Effective Pt Catalyst Support for Oxygen Reduction Reaction*  
Y. Wang, S. Song, V. Maragou, P.K. Shen and P. Tsiakaras (2008)  
Accepted Manuscript, Applied Catalysis B: Environmental.

## Περίληψη

Αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί αρχικά η σύνθεση μικροσφαιρών καρβιδίων του βολφραμίου (*Tungsten Carbides Microspheres - TCMSs*) μεγάλης ηλεκτροχημικά ενεργούς επιφάνειας ( $256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), με τη βοήθεια μίας απλής υδροθερμικής μεθόδου. Ο χαρακτηρισμός των παρασκευασθέντων καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές της περίθλασης ακτίνων X (*X-ray Diffraction - XRD*), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (*Transmission Electron Microscopy - TEM*) και σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy - SEM*) και της φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDX*).

Στη συνέχεια, εξετάζεται η απόδοση καταλυτών λευκόχρυσου υποστηριζόμενων στις παρασκευασθείσες TCMSs, ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου (*Oxygen Reduction Reaction - ORR*). Προκειμένου να μελετηθεί η ηλεκτροχημική ενεργότητα των συγκεκριμένων καταλυτών, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της κυκλικής βολταμμετρίας (*Cyclic Voltammetry - CV*) και της βολταμμετρίας ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (*Rotating Disk Electrode - RDE*). Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι καταλύτες Pt/TCMSs παρουσιάζουν ιδιαίτερα ικανοποιητικές αποδόσεις σε σχέση με τους διαδεδομένους καθοδικούς καταλύτες Pt/C, ως προς τη συγκεκριμένη αντίδραση. Η βελτιωμένη απόδοση των καταλυτών Pt/TCMSs μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (*electrochemical surface area - ESA*), καθώς επίσης και στη συνέργεια (*synergistic effect*) μεταξύ του λευκόχρυσου και των καρβιδίων του βολφραμίου.

### 5.1 Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε στα Κεφάλαια 2 και 4 της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, τα νανο-σωματίδια λευκόχρυσου διεσπαρμένα σε υπόστρωμα άνθρακα (Pt/C) αποτελούν τους πλέον διαδεδομένους καθοδικούς καταλύτες για τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Εντούτοις, εξαιτίας της βραδείας κινητικής της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου (*oxygen reduction reaction - ORR*), η αντίστοιχη



υπέρταση που αναπτύσσεται ξεπερνά τα 0.2 V, ακόμα και σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος [1]. Πρόσφατα, αρκετές ερευνητικές προσπάθειες έχουν προσανατολιστεί στην ανάπτυξη νέων καθοδικών ηλεκτρο-καταλυτών περιορίζοντας το χρησιμοποιούμενο φορτίο του λευκόχρυσου [2-6] και εστιάζοντας στην αλληλεπίδραση μεταξύ καταλύτη και υποστρώματος [7-9].

Το καρβίδιο του βολφραμίου (*tungsten carbide*) έχει μελετηθεί εκτενώς έπειτα από την ανακάλυψη των Levy et al. ότι χαρακτηρίζεται από παρόμοιες καταλυτικές ιδιότητες με εκείνες των μετάλλων της ομάδας του λευκόχρυσου [10]. Στο πεδίο της ηλεκτρο-κατάλυσης τα καρβίδια του βολφραμίου έχουν κυρίως χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρο-καταλυτικό υπόστρωμα για την οξείδωση της μεθανόλης [11-13], την αναγωγή του οξυγόνου [7, 14], την οξείδωση της νιτρο-φαινόλης [15-16] και για την παραγωγή υδρογόνου [17, 18]. Παρά το γεγονός ότι η σταθερότητά τους σε όξινα διαλύματα αποτελεί ακόμη διαφορούμενο ζήτημα [19-21], έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζουν υψηλή ανθεκτικότητα ως προς την παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα και των δι-σουλφιδίων [22, 23]. Εντούτοις, η μικρή επιφάνειά τους περιορίζει την εφαρμογή τους ως ηλεκτρο-καταλυτικά υλικά στις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs) και σε συναφή πεδία.

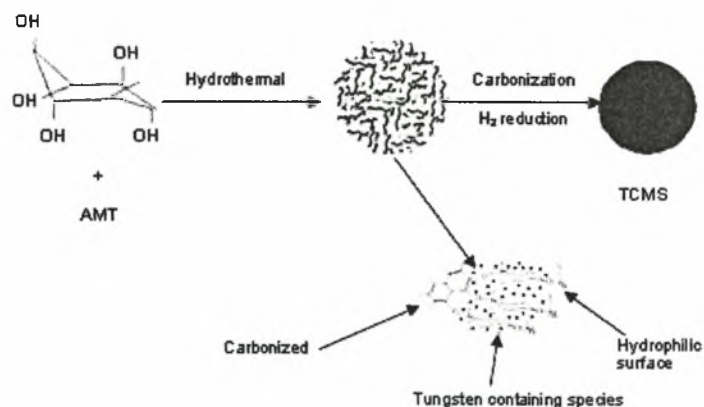
Στο παρόν κεφάλαιο διερευνάται αρχικά η παρασκευή μικροσφαιρών καρβιδίων του βολφραμίου (*Tungsten Carbides Microspheres - TCMSs*) μεγάλης ηλεκτροχημικά ενεργούς επιφάνειας, με τη βοήθεια μίας απλής υδροθερμικής μεθόδου, και εν συνεχεία, η απόδοσή τους ως υπόστρωμα καταλυτών λευκόχρυσου για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.

## **5.2 Πειραματική διαδικασία**

### **5.2.1 Παρασκευή των υλικών**

Η σύνθεση των μικροσφαιρών των καρβιδίων του βολφραμίου (TCMSs) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μία απλή υδροθερμική μέθοδο [24]. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται ο μηχανισμός σχηματισμού των TCMSs. Αρχικά, οι επιθυμητές ποσότητες γλυκόζης και άλατος βολφραμικού αμμωνίου (*ammonium metatungstate*

salt - AMT) διαλύονται σε απιονισμένο νερό, σχηματίζοντας ένα διαφανές διάλυμα με μοριακή αναλογία γλυκόζης/AMT 100:1. Έπειτα, το διάλυμα θερμαίνεται έως τους 170°C με ρυθμό 5°C min<sup>-1</sup> και παραμένει για 12 h σε ένα αυτόκλειστο από ανοξείδωτο χάλυβα, χωρητικότητας 50 mL. Στη συνέχεια, εφόσον το παραγόμενο δείγμα ψυχθεί έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, φιλτράρεται, ξεπλένεται διαδοχικά με απιονισμένο νερό και αιθανόλη και υφίσταται ξήρανση σε κλίβανο κενού, στους 70°C για 6 h. Έπειτα, προκειμένου να σχηματιστεί το καρβίδιο του βολφραμίου, το δείγμα θερμαίνεται έως τους 950°C με ρυθμό 4°C min<sup>-1</sup> σε σωλήνα χαλαζία, παρουσία υψηλής καθαρότητας αργού, όπου και παραμένει για 2 h προκειμένου να ενανθρακωθεί. Τέλος, εκτίθεται σε ατμόσφαιρα υδρογόνου στην ίδια θερμοκρασία για 1 h, προκειμένου να απομακρυνθεί ο ελεύθερος άνθρακας από την επιφάνεια των TCMSs [25]. Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν μικροσφαίρες άνθρακα (*Carbon Microspheres - CMS*), ακολουθώντας την ίδια ακριβώς διαδικασία, δίχως όμως την προσθήκη άλατος AMT.



Σχήμα 5.1 Μηχανισμός σχηματισμού των μικροσφαιρών καρβιδίων του βολφραμίου (TCMSs).

Οι καταλύτες Pt/TCMSs και Pt/CMSs παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο της διακοπόμενης θέρμανσης με μικροκύματα (*Intermittent Microwave Heating IMH*), η οποία περιγράφεται αναλυτικά στις εργασίες των Shen και Tian [26, 27]. Αρχικά, χλωριοπλατινικό οξύ αναμίχθηκε με αιθυλενογλυκόλη (*ethylene glycol - EG*) σε λουτρό υπερήχων και στη συνέχεια οι TCMSs, ή αντίστοιχα οι CMSs, προστέθηκαν στο μίγμα ως υπόστρωμα. Όταν το pH του διαλύματος έλαβε τιμή άνω του 10 με την προσθήκη 2.0 mol L<sup>-1</sup> διαλύματος NaOH/EG, σχηματίστηκε μια καλά

δισπαρμένη ιλύς με ανάδευση σε λουτρό υπερήχων για 30 min, η οποία στη συνέχεια θερμάνθηκε με μικροκύματα. Έπειτα, το στερεό δείγμα μαύρου χρώματος το οποίο προέκυψε, φιλτραρίστηκε, ξεπλύθηκε και υπέστη ξήρανση στους 80°C, για 10 h, σε φούρνο κενού. Τέλος, για λόγους σύγκρισης, ακολουθώντας ακριβώς την ίδια διαδικασία, παρασκευάστηκε ο καταλύτης Pt υποστηριζόμενος σε XC-72 C (Pt/C), ο οποίος αποτελεί τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο καθοδικό καταλύτη σε κυψελίδες τύπου PEM.

### **5.2.2 Χαρακτηρισμός των δειγμάτων**

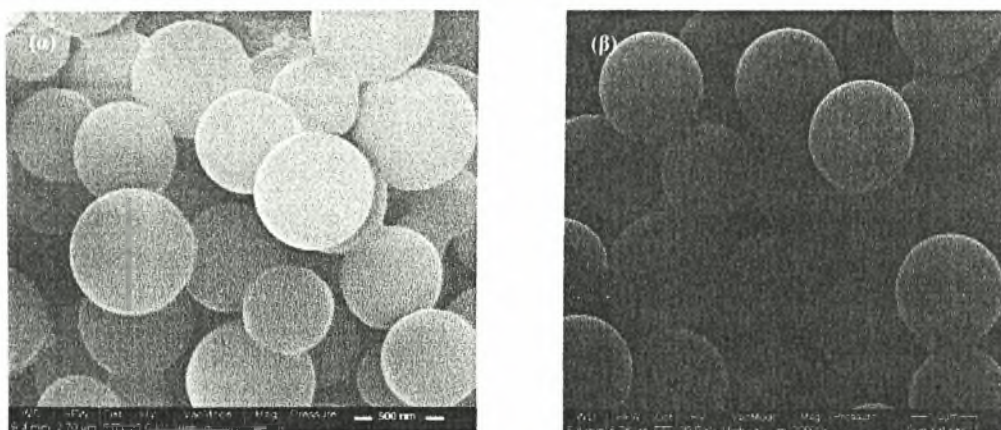
Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν: α) περιθλασίμετρο ακτίνων X D/Max-III A (Rigaku Co., Japan), με ακτινοβολία Cu K<sub>α</sub> ( $\lambda = 0.15406$  nm) στα 40 kV και 40 mA, β) ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης JEOL JEM-2010 (HR) στα 200 kV, γ) ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης LEO-1530VP (Germany), εξοπλισμένο με φασματο-φωτόμετρο ακτίνων X, ενώ δ) ο προσδιορισμός της επιφάνειας Brunauer-Emmett-Teller (BET) πραγματοποιήθηκε με τον αυτόματο ογκομετρικό αναλυτή προσρόφησης Quantachrome Nova1200.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στον ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL 5000 σε κυψέλη τριών ηλεκτροδίων. Ως ηλεκτρόδια αναφοράς και μέτρησης χρησιμοποιήθηκαν κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (*saturated calomel electrode - SCE*) και ένα λεπτό φύλλο λευκόχρυσου, αντίστοιχα. Το λεπτό στρώμα του καταλύτη, το οποίο αποτέλεσε το ηλεκτρόδιο εργασίας, παρασκευάστηκε ως ακολούθως: ένα μίγμα αποτελούμενο από 5.0 mg καταλύτη, 0.9 mL αιθανόλης και 0.1 mL διαλύματος Nafion (5 wt.%, Dupont, USA) αναδεύτηκε με υπερήχους για 15 min, ούτως ώστε να προκύψει μια καλά δισπαρμένη πάστα. Η καταλυτική πάστα στη συνέχεια εναποτέθηκε στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου υαλώδους άνθρακα (*glassy carbon electrode*) και υπέστη ξήρανση, σχηματίζοντας το λεπτό φιλμ του καταλύτη. Το φορτίο του καταλύτη αντιστοιχούσε σε 0.25 mg cm<sup>-2</sup>. Τέλος, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε ένα υδατικό διάλυμα 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, κορεσμένο σε άζωτο στην

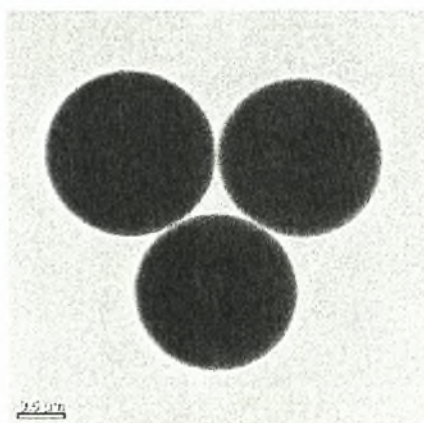
περίπτωση των μετρήσεων της κυκλικής βολταμμετρίας ή σε οξυγόνο στην περίπτωση των μετρήσεων του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου.

### 5.3 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση

Οι μικρογραφίες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) κατέδειξαν ότι τόσο οι μικροσφαίρες άνθρακα (CMSs) όσο και οι μικροσφαίρες των καρβιδίων του βολφραμίου (TCMSs) παρουσιάζουν τέλεια δομή μικροσφαίρας με ομοιόμορφο μέγεθος (Σχήμα 5.2). Η μέση διάμετρος των CMSs ισούται περίπου με 0.5  $\mu\text{m}$  (Σχήμα 5.2(α)), ενώ η μέση διάμετρος των TCMSs είναι εμφανώς μεγαλύτερη, προσεγγίζοντας τα 1.2  $\mu\text{m}$  (Σχήματα 5.2(β) και 5.3).



**Σχήμα 5.2** Μικρογραφίες SEM των μικροσφαιρών (α) άνθρακα (CMSs) και (β) των καρβιδίων του βολφραμίου (TCMSs).

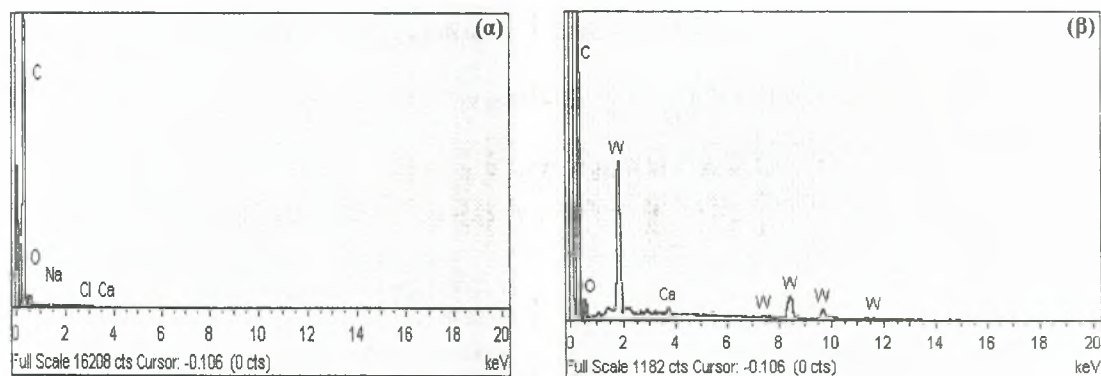


**Σχήμα 5.3** Ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) των TCMSs.



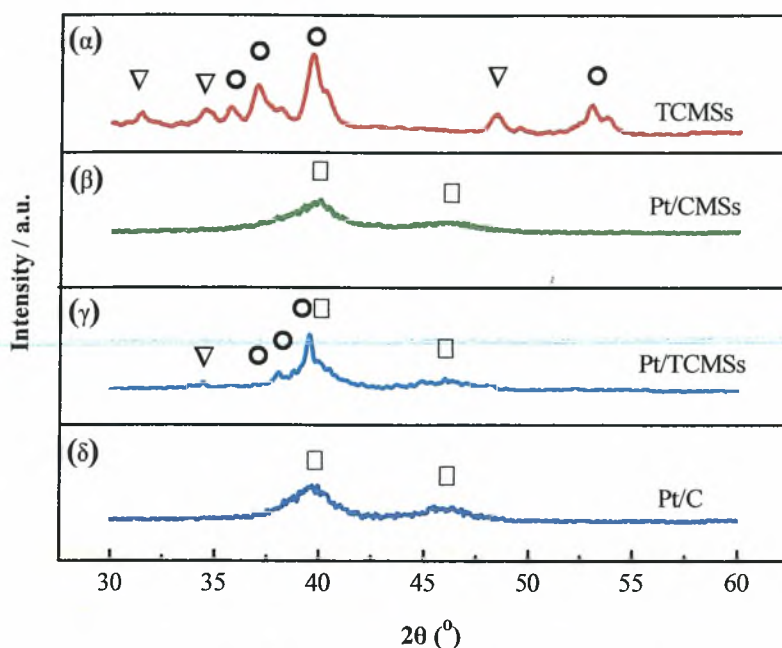
Το αυξημένο μέγεθος των TCMSs μπορεί να αποδοθεί στους ακόλουθους δύο λόγους: i) η προσθήκη του άλατος AMT διαδραματίζει καταλυτικό ρόλο για την ενανθράκωση της γλυκόζης κατά την υδροθερμική διεργασία, ενώ παράλληλα ii) το συγκεκριμένο άλας δύναται να επηρεάσει τη σταθερότητα των ενδιάμεσων κολλοειδών προϊόντων υπό υδροθερμικές συνθήκες [28].

Σύμφωνα με τις μετρήσεις της φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDX), όταν η αναλογία μάζας C:W αντιστοιχεί σε 2.5:1, το βολφράμιο και ο άνθρακας συνυπάρχουν στις μικροσφαίρες (Σχήμα 5.4(β)). Οι μικροσφαίρες των καρβιδίων του βολφραμίου, εξαιτίας της σφαιρικής τους δομής και του μεγέθους τους, ευνοούν τη μεταφορά μάζας. Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό είναι εξαιρετικής σημασίας, ιδίως κατά τη χρήση τους ως υποστρώματα καταλυτών σε υγρό περιβάλλον, όπως στις κυψελίδες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αλκοόλης (*Direct Alcohol Fuel Cells - DAFCs*) και στους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες.



Σχήμα 5.4 Αναλύσεις φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDX) των δειγμάτων (α) CMSs και (β) TCMS, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 5.5(α) που ακολουθεί παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των TCMSs. Οι κορυφές περίθλασης στις  $31.44^\circ$ ,  $35.02^\circ$  και  $48.35^\circ$  αντιστοιχούν σε πλεγματικά επίπεδα του καρβιδίου του βολφραμίου WC με δείκτες (001), (100) και (101), ενώ εκείνες για γωνίες σάρωσης  $2\theta = 35.5^\circ$ ,  $36.9^\circ$ ,  $40.1^\circ$  και  $52.8^\circ$  αντιστοιχούν στα επίπεδα (200), (121), (102) και (221) του καρβιδίου  $W_2C$ . Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι οι TCMSs, παρασκευασμένες με τη συγκεκριμένη μέθοδο αποτελούν μίγμα των καρβιδίων WC και  $W_2C$ .



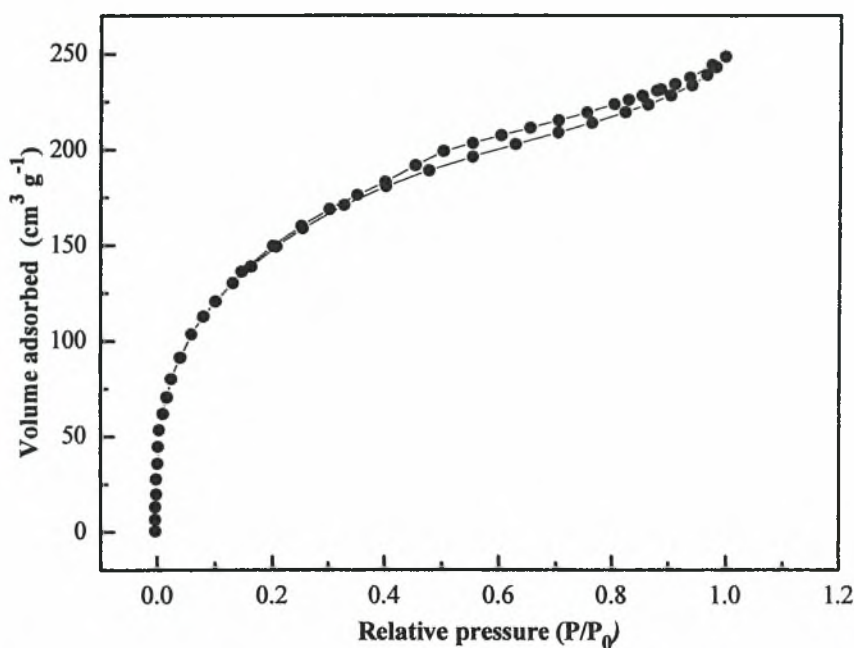
Σχήμα 5.5 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων TCMSs, Pt/CMSs, Pt/TCMSs και Pt/C. ○— $W_2C$ , ▽—WC, □—Pt.

Στα Σχήματα 5.5 (β) - (δ) παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των Pt/CMSs (20 wt%Pt), Pt/TCMSs (10 wt%Pt) και Pt/C (20 wt%Pt), αντίστοιχα. Οι κορυφές περίθλασης στις  $39.8^\circ$  και  $46.7^\circ$  αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (111) και (200) της κυβικής δομής fcc του λευκόχρυσου. Η διευρυμένη κορυφή στις  $39.2^\circ$  προκύπτει από την αλληλοεπικάλυψη των κορυφών (111) του λευκόχρυσου και (102) του καρβιδίου  $W_2C$ . Στο σημείο αυτό, αξίζει να επισημανθεί ότι η αναλογία των καρβιδίων WC και  $W_2C$  στο μίγμα εξαρτάται από την αρχική αναλογία του άλατος AMT προς τη γλυκόζη για δεδομένη θερμοκρασία και για δεδομένο χρόνο ενανθράκωσης. Επιπλέον, η περιεκτικότητα της φάσης WC αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού του άλατος AMT στο αρχικό διάλυμα [11].

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης/εκρόφησης του αζώτου για τις μικρο-σφαίρες TCMSs. Είναι εμφανές, ότι στο εύρος των σχετικών πιέσεων  $P/P_0$  από 0.5 έως 0.8 υπάρχει ένας βρόγχος υστέρησης. Η μετρούμενη ειδική επιφάνεια Brunauer-Emmett-Teller (BET) αντιστοιχεί σε  $256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , η οποία είναι εξαιρετικά μεγάλη αν λάβει κανείς υπόψη ότι οι αντίστοιχες επιφάνειες εμπορικών προϊόντων WC και εκείνων που έχουν

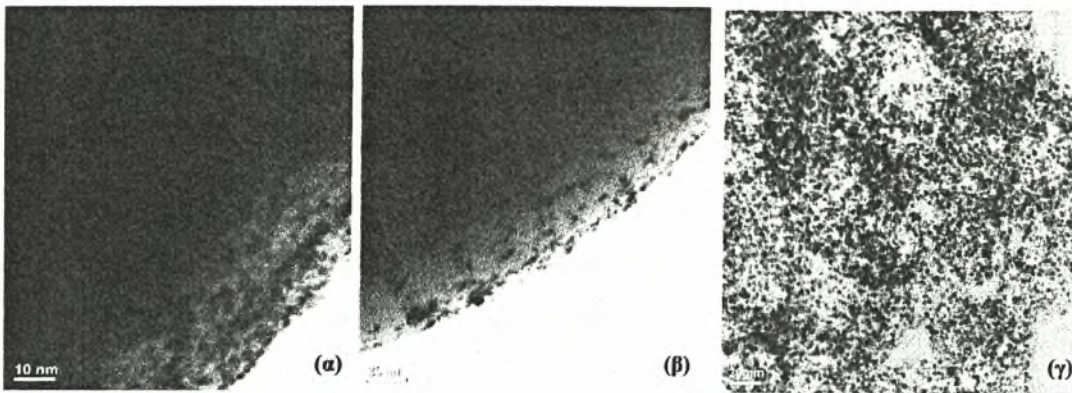


παρασκευασθεί με διαφορετικές μεθόδους, ανέρχονται έως κάποιες δεκάδες  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Η εξαιρετικά μεγάλη ενεργή επιφάνεια των συγκεκριμένων μικρο-σφαιρών του καρβιδίου του βολφραμίου, μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μικρο-πόρων και μεσο-πόρων στην επιφάνειά τους [16, 29, 30].



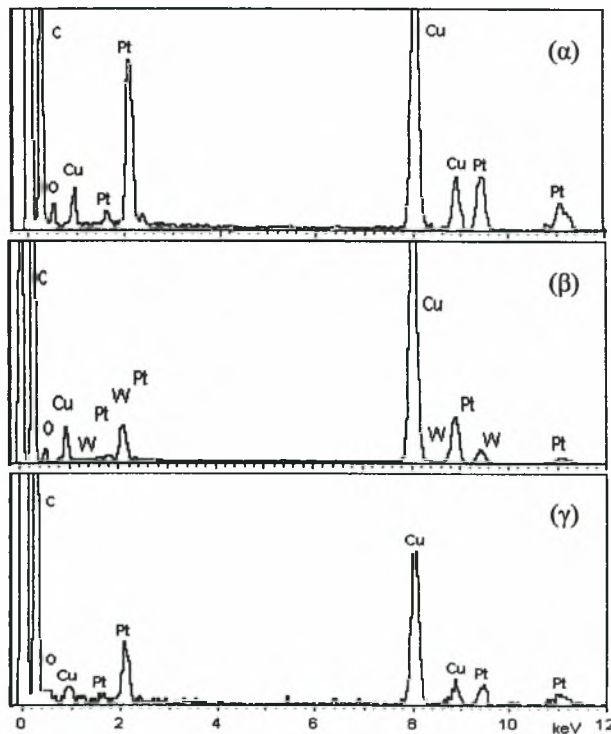
**Σχήμα 5.6** Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης/εκρόφησης αζώτου για τις μικροσφαίρες TCMSs.

Στη συνέχεια, οι μικροσφαίρες TCMSs χρησιμοποιήθηκαν ως το υπόστρωμα καταλυτών λευκόχρυσου, ενώ μετέπειτα, και για λόγους σύγκρισης, χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα μικροσφαίρες άνθρακα (CMSs) και σκόνη άνθρακα XC-72 (Cabot Co., USA). Οι αναλύσεις XRD των δειγμάτων Pt/CMSs (20 wt%Pt), Pt/TCMSs (10 wt%Pt) και Pt/C (20 wt%Pt) παρατίθενται όπως προαναφέρθηκε στα Σχήματα 5.5 (β)-(δ), ενώ τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7 που ακολουθεί. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, τα σωματίδια του λευκόχρυσου έχουν διασπαρθεί ομοιόμορφα στο υπόστρωμα, ενώ το μέσο μέγεθος των σωματιδίων αντιστοιχεί σε 4.1, 4.3 και 3.7 nm για τα δείγματα Pt/CMSs, Pt/TCMSs και Pt/C.



**Σχήμα 5.7** Μικρογραφίες των αναλύσεων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) για τα δείγματα (α) Pt/CMSs (20 wt%Pt), (β) Pt/TCMSs (10 wt%Pt) και (γ) Pt/C (20 wt%Pt).

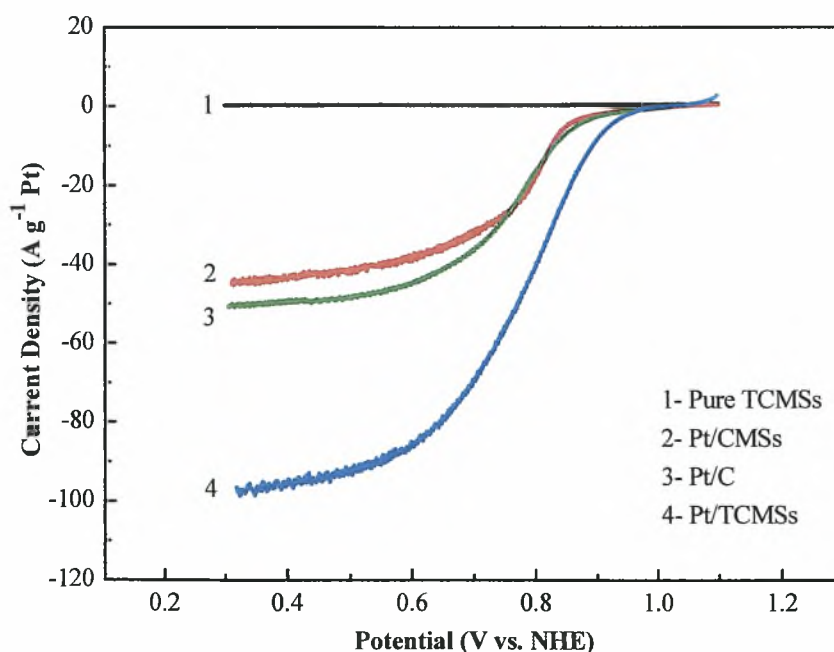
Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης για τα τρία διαφορετικά δείγματα με την τεχνική της φασματομετρίας διασποράς ενέργειας ακτίνων X (EDX) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.8.



**Σχήμα 5.8** Αναλύσεις EDX των δειγμάτων (α) Pt/CMSs (20 wt%Pt), (β) Pt/TCMSs (10 wt%Pt) και (γ) Pt/C (20 wt%Pt).

Η ανάλυση του δείγματος 10 wt% Pt/TCMSs (Σχήμα 5.8(β)) καταδεικνύει τη συνύπαρξη Pt, W και C. Στη συνέχεια, προκειμένου να διερευνηθεί η ενεργότητα των παρασκευασθέντων καταλυτών ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, πραγματοποιήθηκαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις με την τεχνική του ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (*rotating disk electrode* - RDE). Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος ( $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) κορεσμένο σε οξυγόνο. Οι καμπύλες ελήφθησαν για ρυθμό σάρωσης δυναμικού  $5 \text{ mV s}^{-1}$  και ρυθμό περιστροφής 2500 rpm.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα (Σχήμα 5.9) οι μικροσφαίρες TCMSs χωρίς την προσθήκη λευκόχρυσου είναι ανενεργές ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, ενώ οι υπόλοιποι τρεις καταλύτες παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλή καταλυτική ενεργότητα.



Σχήμα 5.9 Βολταμμογραφήματα RDE των διαφορετικών καθοδικών ηλεκτρο-καταλυτών.

Τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1. Το δυναμικό εκκίνησης (*onset potential*) για την αντίδραση ORR στην περίπτωση του καταλύτη Pt/TCMSs (0.95 V vs. NHE) είναι υψηλότερο σε σχέση με τον καταλύτη Pt/C (0.88 V vs. NHE), οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη των μικροσφαιρών TCMSs

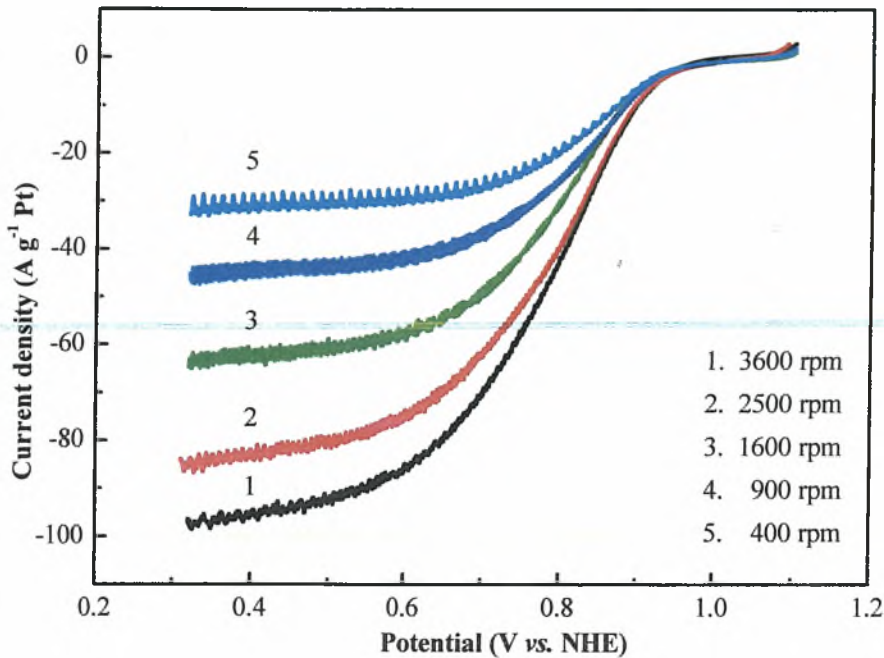
στον λευκόχρυσο βελτιώνει σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής.

**Πίνακας 5.1** Σύγκριση της ενεργότητας των εξεταζόμενων καταλυτών ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου.

Καταλύτης	Δυναμικό Εκκίνησης (V)	Μαζική ενεργότητα ( $A\ g^{-1}\ Pt$ )	Ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια – ESA ( $m^2\ g^{-1}$ )
Pt/C	0.88	18.5	37.2
Pt/CMSs	0.85	17.0	23.8
Pt/TCMSs	0.95	41.7	53.7

Η εν λόγω βελτίωση για το δυναμικό εκκίνησης της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου, η οποία αντιστοιχεί σε πάνω από 70 mV είναι σημαντική, καθώς το αντίστοιχο δυναμικό σε μία μοναδιαία κυψελίδα τύπου PEM, τροφοδοτούμενη με υδρογόνο στην άνοδο και οξυγόνο στην κάθοδο, ανέρχεται στα 0.6 - 0.7 V. Για τον καταλύτη Pt/TCMSs η πυκνότητα ρεύματος ανά γραμμάριο Pt στα 0.80 V είναι σχεδόν κατά 2.3 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τον ευρέως χρησιμοποιούμενο καταλύτη Pt/C. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (*electrochemical surface area - EASA*) του καταλύτη Pt/TCMSs, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1, καθώς επίσης και στη συνέργεια μεταξύ του λευκόχρυσου και των καρβιδίων του βολφραμίου [6, 13].

Για την αποσαφήνιση του μηχανισμού της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου στον καταλύτη Pt/TCMSs, κατεγράφησαν τα βολταμμογραφήματα RDE για ένα εύρος διαφορετικών ρυθμών περιστροφής, από 400-3600 rpm (Σχήμα 5.10). Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος αυξάνουν με την αύξηση του ρυθμού περιστροφής του ηλεκτροδίου, καταδεικνύοντας υψηλότερο ρυθμό καταλυτικού κύκλου για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ο ρυθμός του καταλυτικού κύκλου, όπως προαναφέρθηκε στο 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, αντιστοιχεί γενικά στον αριθμό των μορίων ενός συγκεκριμένου αντιδρώντος που καταναλώνεται ή ενός προϊόντος που παράγεται ανά κέντρο καταλύτη και ανά μονάδα χρόνου.



Σχήμα 5.10 Βολταμογραφήματα RDE του καταλύτη Pt/TCMSs για διαφορετικούς ρυθμούς περιστροφής, σε υδατικό διάλυμα  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  κορεσμένο σε  $\text{O}_2$ , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Για την περαιτέρω ανάλυση της κινητικής της διεργασίας της αναγωγής του οξυγόνου στο λεπτό υμένα του ηλεκτροδίου, σχεδιάστηκαν οι αντίστροφες τιμές των παρατηρούμενων τιμών ρεύματος για τιμή δυναμικού  $0.75 \text{ V}$ , ως προς το αντίστροφο της τετραγωνικής ρίζας του ρυθμών περιστροφής (Σχήμα 5.11), σύμφωνα με τη εξίσωση *Koutecký-Levich* [31, 32]:

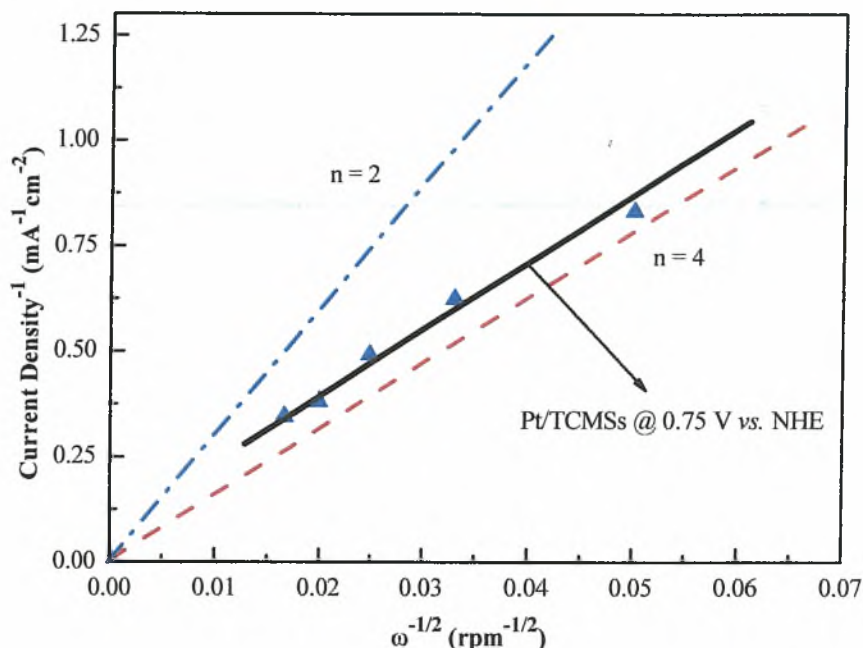
$$1/I = 1/I_k + 1/B\omega^{1/2} \quad (5.1)$$

όπου  $I$  είναι το μετρούμενο πειραματικά ρεύμα,  $I_k$  είναι το κινητικό ρεύμα,  $B=0.62nFAC_{\text{O}_2}(D_{\text{O}_2})^{2/3}\nu^{-1/6}$ ,  $\omega$  ο ρυθμός περιστροφής σε  $\text{rad s}^{-1}$ ,  $F$  η σταθερά του Faraday,  $A$  η επιφάνεια του ηλεκτροδίου,  $C_{\text{O}_2}$  η συγκέντρωση του  $\text{O}_2$ ,  $D_{\text{O}_2}$  ο συντελεστής διάχυσης του  $\text{O}_2$  και  $\nu$  το κινηματικό ιξώδες του ηλεκτρολύτη.

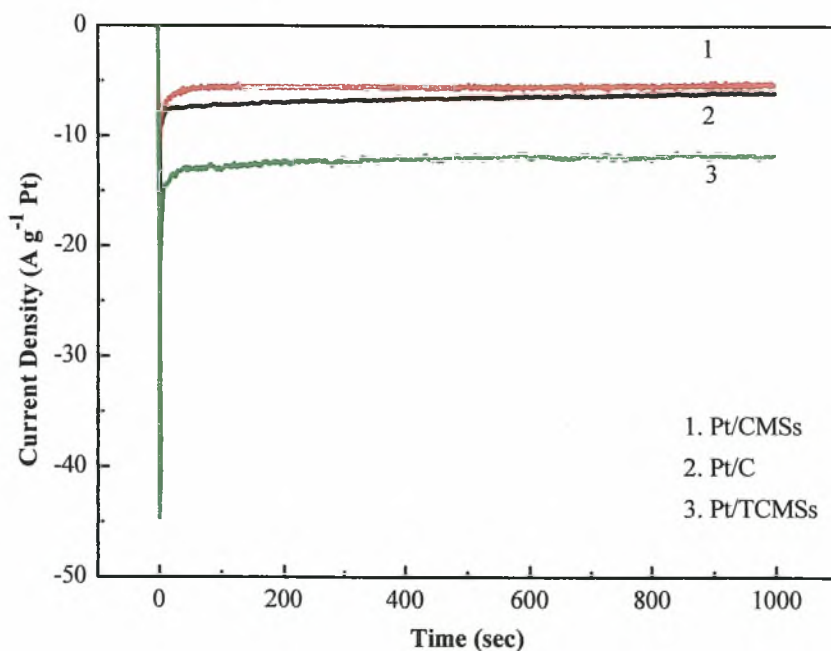
Βρέθηκε ότι η γραμμική περιοχή των καμπυλών της υπέρτασης που ελήφθησαν πειραματικά είναι παράλληλη της θεωρητικής για τον μηχανισμό της αντίδρασης αναγωγής των τεσσάρων ηλεκτρονίων, καταδεικνύοντας ότι η αντίδραση αναγωγής στην επιφάνεια του καταλύτη Pt/TCMS διέπεται από το μηχανισμό πρόσληψης



τεσσάρων ηλεκτρονίων. Οι διακεκομμένες γραμμές υπακούν στην εξίσωση *Koutecký-Levich*.



Σχήμα 5.11 Διαγράμματα *Koutecký-Levich* για τον καταλύτη Pt/TCMS. Οι διακεκομμένες ευθείες αντιστοιχούν στην εξίσωση *Koutecký-Levich* για την περίπτωση αναγωγής με 2 και 4 e<sup>-</sup>, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.12 Χρονο-αμπερομετρικές καμπύλες για τους καταλύτες Pt/CMSs Pt/C και Pt/TCMSs σε υδατικό διάλυμα 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε δυναμικό 0.75V (vs. NHE).



Τέλος, σε συμφωνία με τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα, κατά τις χρονο-αμπερομετρικές μετρήσεις για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στους καταλύτες Pt/TCMSs, Pt/CMSs και Pt/C, σε δυναμικό 0.75 V (vs. NHE), η πυκνότητα ρεύματος σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης για τον καταλύτη Pt/TCMS είναι κατά 200 % υψηλότερη σε σχέση με τους άλλους δύο καταλύτες (Σχήμα 5.12). Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι στον συγκεκριμένο καταλύτη ευνοείται η επιτέλεση της αντίδρασης ORR, επιβεβαιώνοντας το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων.

#### **5.4 Συμπεράσματα**

Αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτέλεσε η παρασκευή μικροσφαιρών καρβιδίων του βολφραμίου (TCMSs), μεγάλης ηλεκτροχημικά ενεργούς επιφάνειας ( $256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), με τη βοήθεια μίας απλής υδροθερμικής μεθόδου. Στη συνέχεια, το συγκεκριμένο υλικό χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα του καταλύτη λευκόχρυσου (Pt/TCMSs). Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν καταλύτες λευκόχρυσου με υπόστρωμα άνθρακα (Pt/C) και μικροσφαιρών άνθρακα (Pt/CMSs).

Έπειτα από μία σειρά ηλεκτροχημικών μετρήσεων, βρέθηκε ότι οι καταλύτες Pt/TCMSs παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Η παρατηρηθείσα βελτιωμένη συμπεριφορά αποδίδεται στη μεγάλη ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια (*electrochemical surface area* - *ESA*) των συγκεκριμένων καταλυτών και στη συνέργεια μεταξύ του λευκόχρυσου και των καρβιδίων του βολφραμίου. Επιπλέον, η σφαιρική δομή των TCMSs ευνοεί τη μεταφορά μάζας και το σχηματισμό της τριεπιφάνειας, αυξάνοντας κατά συνέπεια την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια. Για τους παραπάνω λόγους, οι παρασκευασθείσες TCMSs αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο υπόστρωμα καθοδικών καταλυτών για κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, ενώ σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του 4<sup>ου</sup> Κεφαλαίου, θα άξιζε να διερευνηθεί η χρήση τους ως υπόστρωμα για τους δι-μεταλλικούς καταλύτες παλλαδίου-σιδήρου.

## Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5

- [1] A.S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci (2001), *DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development*, Fuel Cells, Vol. 1, pp. 133-161.
- [2] M.H. Shao, K. Sasaki, R.R. Adzic (2006), *Pd-Fe Nanoparticles as Electrocatalysts for Oxygen Reduction*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 128, pp. 3526-3527.
- [3] J.L. Fernandez, V. Raghuvver, A. Manthiram, A.J. Bard (2005), *Pd-Ti and Pd-Co-Au Electrocatalysts as a Replacement for Platinum for Oxygen Reduction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, J. Am. Chem. Soc., Vol. 127, pp. 13100-13101.
- [4] L. Zhang, J.J. Zhang, D.P. Wilkinson, H.J. Wang (2006), *Syntheses of Ru-η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-diphosphine complexes and their catalytic properties for hydrogenation of benzene*, J. Power Sources, Vol. 156, pp. 171-177.
- [5] V. Raghuvver, P.J. Ferreira, A. Manthiram (2006), *Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells*, Electrochem. Commun., Vol. 8, pp. 807-814.
- [6] S. Song, Y. Wang, P.Tsiakaras, P. Shen (2008), *Direct Alcohol Fuel Cells - A novel non-platinum and alcohol inert ORR electrocatalyst*, Appl. Catal. B: Environ., Vol. 78, pp. 381-387
- [7] H. Meng, P.K. Shen (2005), *The beneficial effect of the addition of tungsten carbides to Pt catalysts on the oxygen electroreduction*, Chem. Commun, Vol. 1, pp. 4408-4410.
- [8] C.W. Xu, R. Zeng, P.K. Shen, Z.D. Wei (2005), *Synergistic effect of CeO<sub>2</sub> modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation*, Electrochim. Acta, Vol. 51, pp. 1031-1035.
- [9] M. Nie, H.L. Tang, Z.D. Wei, S.P. Jiang, P.K. Shen (2007), *Highly efficient AuPd-WC/C electrocatalyst for ethanol oxidation*, Electrochem. Commun., Vol. 9, pp. 2375-2379.
- [10] R.L. Levy, M. Boudart (1973), *Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis*, Science, Vol. 181, pp. 547-549.
- [11] D.R. McIntyre, G.T. Burstein, A. Vossen (2002), *Effect of carbon monoxide on the electrooxidation of hydrogen by tungsten carbide*, J. Power Sources, Vol. 107, pp. 67-73.

- [12] R. Ganesan, D.J. Ham, J.S. Lee (2007), *Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation*, *Electrochem. Commun.*, Vol. 9, pp. 2576-2579.
- [13] H. Meng, P.K. Shen (2005), *Tungsten Carbide Nanocrystal Promoted Pt/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction*, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, pp. 22705-22709.
- [14] G.H. Li, C.A. Ma, J.Y. Tang, J.F. Sheng (2007), *Preparation and electrocatalytic property of WC/carbon nanotube composite*, *Electrochim. Acta*, Vol. 52, pp. 2018-2023.
- [15] G.H. Li, C.A. Ma, Y.F. Zheng, W. M. Zhang (2005), *Preparation and electrocatalytic activity of hollow global tungsten carbide with mesoporosity*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, Vol. 85, pp. 234-240.
- [16] L. Schlapbach, A. Zuttel (2001), *Hydrogen storage materials for mobile applications*, *Nature*, Vol. 414, pp. 353-358.
- [17] M. Wu, P.K. Shen, Z.D. Wei, S. Song, M. Nie (2007), *High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*, *J. Power Sources*, Vol. 166, pp. 310-316.
- [18] S. Bodoardo, M. Maja, N. Penazzi, F.E.G. Henn (1997), *Oxidation of hydrogen on WC at low temperature*, *Electrochim. Acta* 1997, Vol. 42, pp. 2603-2609.
- [19] C.J. Barnett, G.T. Burstein, A.R.J. Kucernak, K.R. Williams, *Electrocatalytic activity of some carburised nickel, tungsten and molybdenum compounds*, *Electrochim. Acta* 1997, Vol. 42, pp. 2381-2388.
- [20] H. Chhina, S. Campbell, O. Kesler (2007), *Thermal and electrochemical stability of tungsten carbide catalyst supports*, *J. Power Sources*, Vol. 164, pp. 431-440.
- [21] J.B. Christian, S.P.E. Smith, M.S. Whittingham, H.D. Abruna (2007), *Tungsten based electrocatalyst for fuel cell applications*, *Electrochem. Commun.*, Vol. 9, pp. 2128-2132.
- [22] M.K. Jeon, H. Daimon, K.R. Lee, A. Nakahara, S.I. Woo (2007), *CO tolerant Pt/WC methanol electro-oxidation catalyst*, *Electrochem. Commun.*, Vol. 9, pp. 2692-2695.
- [23] X. M. Sun, Y.D. Li (2004), *Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 43, pp. 597-601.

- [24] F.H. Ribeiro, R.A. Dalla Betta, G.J. Guskey, M. Boudart (1991), *Preparation and surface composition of tungsten carbide powders with high specific surface area*, Chem. Mater., Vol. 3, pp. 805-812.
- [25] P.K. Shen, Z.Q. Tian (2004), *Performance of highly dispersed Pt/C catalysts for low temperature fuel cells*, Electrochim. Acta, Vol. 49, pp. 3107-3111.
- [26] S. Song, Y. Wang, P.K. Shen (2007), *Pulse-microwave assisted polyol synthesis of highly for oxygen reduction reaction*, J. Power Sources, Vol. 17, pp. 46-49.
- [27] M.M. Titirici, M. Antonietti, A. Thomas (2006), *A Generalized Synthesis of Metal Oxide Hollow Spheres Using a Hydrothermal Approach*, Chem. Mater. 2006, Vol. 18, pp. 3808-3812.
- [28] Y. Hara, N. Minami, H. Matsumoto, H. Itagaki (2007), *New synthesis of tungsten carbide particles and the synergistic effect with Pt metal as a hydrogen oxidation catalyst for fuel cell applications*, Appl. Catal. A: General, Vol. 332, pp. 289-296
- [29] G.H. Li, C.A. Ma, J.Y. Tang (2007), *Preparation of tungsten carbide porous sphere core wrapped by porous multiwall*, Mater. Lett., Vol. 61, pp. 991-993.
- [30] L. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkinson, H. Wang (2005), *Temperature and pH dependence of oxygen reduction catalyzed by iron fluoroporphyrin adsorbed on a graphite electrode*, J. Electrochem. Soc., Vol. 152, pp. A2421-A2426.
- [31] H. Liu, L. Zhang, D. Ghosh, J. Jung, B.W. Downing, E. Whittemore (2006), *Electrocatalytic reduction of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by adsorbed cobalt tetramethoxyphenyl porphyrin and its application for fuel cell cathodes*, J. Power Sources, Vol. 161, pp. 743-752.



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000091837