

Σύνθεση και χαρακτηρισμός ηλεκτροκαταλυτών με χαμηλή περιεκτικότητα σε Pt για στοιχεία καυσίμου τύπου PEM

Γ. Μπάμπος, Δ. Κονταρίδης, Σ. Μπεμπέλης, Ξ. Βερύκιος

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα

Η ανάγκη για την ανάπτυξη αποδοτικών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχει οδηγήσει σε ραγδαία αύξηση του ερευνητικού ενδιαφέροντος για τα στοιχεία (κυψέλες) καυσίμου (fuel cells), δεδομένου ότι παρουσιάζουν σημαντικά συγκριτικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα ηλεκτροπαραγωγής [1]. Μεταξύ των διαφόρων τύπων στοιχείων καυσίμου, ιδιαίτερα υποσχόμενα είναι τα στοιχεία καυσίμου με ηλεκτρολύτη πολυμερική μεμβράνη αγωγό H^+ (Proton Exchange Membrane ή Polymer Electrolyte Membrane, PEM), τα οποία χρησιμοποιούν ως τροφοδοσία είτε H_2 είτε αέριο αναμόρφωσης. Τα στοιχεία καυσίμου τύπου PEM χαρακτηρίζονται από υψηλή απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος και μηδενικές εκπομπές αέριων ρύπων. Από τεχνική άποψη το σημερινό επίπεδο ανάπτυξής τους είναι δυνατό να θεωρηθεί αρκετά ικανοποιητικό, παραμένουν όμως προβλήματα τα οποία πρέπει να αντιμετωπισθούν προκειμένου να γίνει δυνατή η διεύρυσή τους στην αγορά. Τα σημαντικότερα από αυτά τα προβλήματα είναι το υψηλό κόστος κατασκευής, κυρίως λόγω της χρήσης μεγάλων ποσοτήτων λευκόχρυσου (Pt) ως ηλεκτροκαταλύτη τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο, και η μειωμένη αντοχή του ηλεκτροκαταλύτη σε CO και άλλες ακαθαρσίες. Η επίλυση των προβλημάτων αυτών προϋποθέτει την ανάπτυξη νέων, αποδοτικών και χαμηλού κόστους ηλεκτροκαταλυτών, με μικρή ή μηδενική περιεκτικότητα σε Pt.

Προς τη κατεύθυνση αυτή στη παρούσα εργασία μελετάται η συμπεριφορά μονομεταλλικών και διμεταλλικών καταλυτών, με βάση τα μέταλλα Pt και Pd, υποστηριγμένων σε άνθρακα (carbon black). Μελετήθηκαν αρχικά τα διμερή διαγράμματα φάσεων Pt ή Pd με μέταλλα όπως τα Ni, Cu, Co, Fe, Ag, Zn, Ru και προσδιορίστηκαν οι συστάσεις για τις οποίες είναι δυνατή η δημιουργία στερεών διαλυμάτων. Στη συνέχεια έγινε σύνθεση αντίστοιχων καταλυτών με διάφορες μεθόδους, όπως υγρό εμποτισμό, χημική καταβύθιση και τεχνική sol-gel, με χρήση κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων. Παρασκευάστηκαν σειρές καταλυτών με μεταβαλλόμενη σύσταση και διαφορετική φόρτιση μετάλλων. Οι καταλύτες χαρακτηρίστηκαν ως προς την ειδική τους επιφάνεια, το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου, τη μορφολογία και τη χημική τους σύσταση, με χρήση των τεχνικών BET, XRD, SEM και εκλεκτικής χημορόφησης με CO αλλά και με H_2 . Η ποσότητα και η ισχύς ρόφησης του υδρογόνου μελετήθηκε με θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση H_2 (TPD). Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των καταλυτών μελετήθηκε με χρήση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (rotating disc electrode) [2].

Τα αποτελέσματα προκαταρκτικών πειραμάτων έδειξαν ότι η ποσότητα υδρογόνου που ροφάται στον εμπορικό καταλύτη είναι πολύ μεγαλύτερη (~κατά περίπου 2 τάξεις μεγέθους) από εκείνη που ροφάται στους καταλύτες Ni. Αύξηση της φόρτισης του καταλύτη σε Ni οδήγησε σε αύξηση της ποσότητας του εκροφούμενου H_2 , όμως η ποσότητα αυτή παραμένει πολύ μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη για τον καταλύτη αναφοράς, 29%Pt/C (Tanaka). Για τους καταλύτες Ni, αύξηση του χρόνου ή της θερμοκρασίας ρόφησης οδήγησε σε αύξηση της ποσότητας του εκροφούμενου H_2 , το οποίο υποδηλώνει ενεργοποιημένη διεργασία ρόφησης. Αντίθετα, στον εμπορικό καταλύτη Pt, η ποσότητα του εκροφούμενου H_2 βρέθηκε ότι δεν εξαρτάται πρακτικά από τη χρονική διάρκεια ή τη θερμοκρασία ρόφησης, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ισορροπία ρόφησης επιτυγχάνεται εύκολα στην περίπτωση του Pt ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου.

Όπως αναμενόταν, η ποσότητα του υδρογόνου που ροφάται στον εμπορικό καταλύτη αναφοράς βρέθηκε μεγαλύτερη από εκείνη που ροφάται όχι μόνο στους καταλύτες Ni, αλλά και στους καταλύτες Pd. Θα πρέπει όμως να ληφθεί υπόψη ότι η μεταλλική φόρτιση του καταλύτη αναφοράς ήταν κατά πολύ μεγαλύτερη (29%) σε σχέση εκείνη των καταλυτών που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο (10%). Μεταξύ των καταλυτών Pd, μεγαλύτερη ποσότητα εκροφούμενου υδρογόνου παρατηρήθηκε για τους καταλύτες 10%Pd/C, 7.5%Pd-2.5%Ni/C, 7.5%Pd-2.5%Fe/C. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα του εκροφούμενου υδρογόνου για τους συγκεκριμένους καταλύτες ήταν μεγαλύτερη από εκείνη για τον καταλύτη 10% Pt/C που επίσης παρασκευάστηκε στο εργαστήριο.

Από τη σύγκριση της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας για την αντίδραση αναγωγής του O₂ (ORR) με τη χρήση ηλεκτροδίου περιστρεφόμενου δίσκου (RDE), προέκυψε ότι πιο δραστικοί ήταν ο εμπορικός καταλύτης Pt και ο καταλύτης 10%Pt/C που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο ενώ λιγότερο δραστικοί από όλους οι καταλύτες Ni. Μεταξύ των διμεταλλικών καταλυτών που περιείχαν Pd, μεγαλύτερη ενεργότητα για την ORR εμφάνισαν οι καταλύτες 7.5%Pd-2.5%Zn/C, 7.5%Pd-2.5%Ru/C και 7.5%Pd-2.5Ni/C.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd Ed., John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [2] K.J.J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B.B. Blizanac, V. Stamenkovic, M.Arenz, N.M. Markovic, Electrochim. Acta 53 (2008) 3181.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος “Διμερής Ε&Τ Συνεργασία Ελλάδα-Κίνας 2012-2014” του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) μέσω της ΓΓΕΤ του Υπουργείου Παιδείας (Έργο: 12CHN269).