







Anna Mikołajczuk-Zychora

**Katalizatory na bazie palladu jako składniki  
kompozytów przeznaczonych do preparatyki  
elektrod ogniwa paliwowego na kwas mrówkowy**

*A-21-7, A-21-10, A-21-13  
K-9-175, K-9-171*

Praca doktorska wykonana w ramach  
Międzynarodowych Studiów Doktoranckich w Zakładzie  
Katalizy na Metalach

Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

pod kierunkiem naukowym

dr hab. inż. Andrzeja Borodzińskiego

Warszawa, czerwiec 2013

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.455/13**



90000000186691





B. 455/13



Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi **dr hab. inż. Andrzejowi Borodzińskiemu** za wskazanie interesującej tematyki i cenne wskazówki, oraz troskliwą opiekę okazaną w trakcie wykonywania pracy doktorskiej.

Dziękuję również **dr inż. Piotrowi Kędzierzawskiemu** za pomoc w pracy doświadczalnej, preparatykę katalizatorów PdRu/Vulcan oraz cenne wskazówki.

Dziękuję **dr Leszkowi Stobińskiemu** za pomoc okazaną w trakcie wykonywania pracy doktorskiej.

Dziękuję **koleżankom i kolegom z Zakładu Katalizy na Metalach** Instytutu Chemii Fizycznej PAN za okazaną pomoc i życzliwość.

Dziękuję **mężowi** oraz **rodzicom** za pomoc, cierpliwość oraz otuchę w chwilach zwątpienia.



Pragnę również serdecznie podziękować:

- grupie badawczej kierowanej przez **prof. H.M. Lin (C.H. Chen, W.J. Liou i S.H. Wu)** za wykonanie preparatyki katalizatorów Pd/MWCNTs\_C250, Pd/MWCNTs\_R200, PdAu/MWCNTs\_C250, PdAu/MWCNTs\_R200 oraz ich charakteryzację fizykochemiczną metodami TGA, XRD, TEM, HR-TEM, EDX-2D oraz CV;
- **dr Bogusławowi Mierzwie** za wykonanie badań XRD katalizatorów oraz pomoc w ich interpretacji;
- **mgr inż. Marcie Mazurkiewicz** oraz **mgr Arturowi Małolepszemu** za wykonanie zdjęć TEM katalizatorów oraz pomoc w ich interpretacji;
- **dr Robertowi Dziura** za wykonanie preparatyki katalizatora Pd/CML;
- **dr hab. Beacie Lesiak-Orłowskiej** za wykonanie serii badań XPS katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs przeznaczonych do elektrotleniania kwasu mrówkowego oraz pomoc w ich interpretacji;
- **dr hab. Wojciechowi Lisowskiemu** za wykonanie serii badań XPS katalizatorów PdRu/Vulcan przeznaczonych do elektrotleniania kwasu mrówkowego oraz pomoc w ich interpretacji;
- **dr inż. Dmytro Lisovytskiy** za wykonanie serii badań XRF katalizatorów elektrotleniania kwasu mrówkowego PdRu/Vulcan oraz pomoc w ich interpretacji;
- **dr Bohdanowi Kamińskiemu** za wykonanie widm  $^1\text{H}$  NMR roztworów kwasu mrówkowego;
- **dr inż. Ewelinie Ciecierskiej** za wykonanie badań TGA katalizatora Pd/CML oraz katalizatorów przeznaczonych do reakcji elektroredukcji tlenu w ogniwie DFAFC.

**Praca naukowa była współfinansowana przez:**

- Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach dwóch grantów badawczych: NN 507 372 635 i IP 2010 026570;
- Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu PBS1/A5/15/2012;
- Samorząd Województwa Mazowieckiego w ramach Poddziałania 8.2.2 PO KL pn. „Potencjał naukowy wsparciem dla gospodarki Mazowsza – stypendia dla doktorantów”.



## Dorobek naukowy autorki

### Lista publikacji:

1. F. Nitze, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, A. Mikołajczuk, P. Kędzierzawski, C.W. Tai, G. Hu, K.J. Kurzydłowski, L. Stobinski, A. Borodzinski, T. Wågberg, *Synthesis of palladium nanoparticles decorated helical carbon nanofiber as highly active anodic catalyst for direct formic acid fuel cells*, *Electrochimica Acta*, 63 (2012), 323-328.
2. G. Hu, F. Nitze, H.R. Barzegar, T. Sharifi, A. Mikołajczuk, C.W. Tai, A. Borodzinski, T. Wågberg, *Palladium nanocrystals supported on helical carbon nanofibers for highly efficient electro-oxidation of formic acid, methanol and ethanol in alkaline electrolytes*, *Journal of Power Sources*, 209 (2012), 236-242.
3. A. Mikołajczuk, A. Borodzinski, P. Kędzierzawski, L. Stobinski, B. Mierzwa, R. Dziura, *Deactivation of carbon supported palladium catalyst in direct formic acid fuel cell*, *Applied Surface Science*, 257 (2011), 8211-8214.
4. M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, A. Mikołajczuk, L. Stobinski, A. Borodzinski, B. Lesiak, J. Zemek, P. Jiricek, *Pd/MWCNTs catalytic activity in the formic acid electrooxidation dependent on catalyst surface treatment*, *Physica Status Solidi B*, 248 (2011), 2516-2519.
5. A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, A. Mikołajczuk, L. Stobinski, A. Borodzinski, B. Mierzwa, B. Lesiak, J. Zemek, P. Jiricek, *Influence of Pd-Au/MWCNTs surface treatment on catalytic activity in the formic acid electrooxidation*, *Physica Status Solidi C*, 8 (2011), 3195-3199.
6. Y.J. Chiou, K.Y. Chen, H.M. Lin, W.J. Liou, H.W. Liou, S.H. Wu, A. Mikołajczuk, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, L. Stobinski, A. Borodzinski, P. Kędzierzawski, K. Kurzydłowski, S.H. Chien, W.C. Chen, *Electrocatalytic properties of hybrid palladium-gold/multi-wall carbon nanotube materials in fuel cell applications*, *Physica Status Solidi A*, 208 (2011), 1778-1782.
7. A. Mikołajczuk, A.G. Borodzinski, L. Stobinski, P. Kędzierzawski, B. Lesiak, L. Kover, J. Toth, H.M. Lin, *Study of Pd-Au/MWCNTs formic acid electrooxidation catalysts*, *Physica Status Solidi B*, 247 (2010), 2717-2722.

8. C.H. Chen, W.J. Liou, H.M. Lin, S.H. Wu, A. Mikołajczuk, L. Stobinski, A. Borodzinski, P. Kedzierzawski, K. Kurzydłowski, *Carbon nanotube-supported bimetallic palladium–gold electrocatalysts for electro-oxidation of formic acid*, Physica Status Solidi A, 207 (2010), 1160-1165.
9. A. Mikołajczuk, A.G. Borodzinski, L. Stobinski, P. Kedzierzawski, B. Lesiak, L. Kover, J. Toth, H.M. Lin, *Physicochemical characterization of the Pd/MWCNTs catalysts for fuel cell applications*, Physica Status Solidi B, 247 (2010), 3063-3067.
10. P. Kedzierzawski, A. Mikołajczuk, A. Borodziński, B. Mierzwa, L. Stobinski, *Novel Metastable Pd-Ru Catalysts for Electrooxidation of Formic Acid*, ECS Transactions, 28 (2010), 23-31.

**Lista zgłoszeń patentowych:**

1. P.401742 – „Katalizator Ru/Pd/C, sposób otrzymywania katalizatora Ru/Pd/C, jego zastosowanie w ogniwach paliwowych na kwas mrówkowy oraz takie ogniwo paliwowe”
2. P.404242 - „Katalizator Pd/C, sposób otrzymywania katalizatora Pd/C, jego zastosowanie w reakcji elektroredukcji tlenu w ogniwach paliwowych na kwas mrówkowy oraz takie ogniwo paliwowe”



# SPIS TREŚCI

Wykaz skrótów stosowanych w rozprawie doktorskiej.....	I
Spis rysunków.....	III
Spis tabel.....	IX
1. Wstęp.....	1
2. Część literaturowa.....	2
2.1. Ogniwa paliwowe.....	2
2.2. Zasada działania ogniw paliwowych.....	3
2.3. Klasyfikacja ogniw paliwowych.....	4
2.4. Ogniwo paliwowe zasilane kwasem mrówkowym.....	9
2.5. Katalizatory stosowane w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego.....	13
2.6. Katalizatory na bazie palladu stosowane w reakcji elektroredukcji tlenu.....	17
3. Cel pracy.....	23
4. Część doświadczalna.....	24
4.1. Metody preparatyki katalizatorów przeznaczonych na anodę ogniwa paliwowego na kwas mrówkowy.....	24
4.1.1. Preparatyka katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs.....	25
4.1.2. Preparatyka katalizatora Pd/CML.....	27
4.1.3. Preparatyka katalizatorów RuPd/Vulcan metodą redukcji soli metalu borowodorkiem sodu.....	29
4.1.4. Preparatyka katalizatorów RuPd/Vulcan metodą redukcji soli metalu kwasem mrówkowym.....	30
4.2. Metody preparatyki katalizatorów przeznaczonych na katodę ogniwa paliwowego na kwas mrówkowy.....	31

4.2.1. Preparatyka katalizatorów palladowych metodą redukcji octanu palladu(II) za pomocą hydrazyny w obecności etanolu.....	32
4.2.2. Preparatyka katalizatorów palladowych metodą redukcji octanu palladu(II) za pomocą hydrazyny w środowisku wodnym.....	33
4.3. Aparatura i techniki badawcze fizykochemicznej charakteryzacji katalizatorów.....	34
4.3.1. Rentgenowska dyfrakcja proszkowa (XRD).....	35
4.3.2. Transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM).....	36
4.3.3. Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX).....	36
4.3.4. Analiza termogravimetryczna (TGA).....	36
4.3.5. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS).....	37
4.3.6. Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF).....	37
4.3.7. Woltamperometria cykliczna (CV).....	38
4.4. Pomiary aktywności i stabilności katalizatorów w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy.....	39
4.4.1. Aparatura pomiarowa.....	39
4.4.2. Procedura przygotowania elementów ogniwa DFAFC.....	41
4.4.3. Procedura badawcza katalizatorów elektrotleniania kwasu mrówkowego w DFAFC.....	43
4.4.4. Procedura badawcza katalizatorów elektroredukcji tlenu w DFAFC.....	45
5. Wyniki i dyskusja.....	46
5.1. Katalizatory Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs.....	46
5.1.1. Analiza termogravimetryczna katalizatorów.....	46
5.1.2. Badania składu fazowego oraz średniego rozmiaru krystalitów metalu metodą XRD.....	48
5.1.3. Badania morfologii katalizatorów transmisyjnym mikroskopem elektronowym.....	51
5.1.4. Badania katalizatorów Pd/MWCNTs_R200 i Pd/MWCNTs_C250 metodą rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów.....	54
5.1.5. Badania katalizatorów za pomocą woltamperometrii cyklicznej.....	58

5.1.6.	Badania aktywność początkowej katalizatorów w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w DFAFC.....	61
5.1.7.	Badania stabilności katalizatorów w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w DFAFC.....	65
5.2.	Badania stabilności katalizatora palladowego osadzonego na węglu CML w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego.....	70
5.2.1.	Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatora Pd/CML.....	70
5.2.2.	Wpływ czystości i stężenia kwasu mrówkowego na stabilność pracy ogniwa DFAFC.....	74
5.2.3.	Wpływ gęstości prądu na stabilność pracy ogniwa DFAFC.....	79
5.3.	Elektrotlenianie kwasu mrówkowego na katalizatorach PdRu/Vulcan w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy.....	83
5.3.1.	Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatorów PdRu/Vulcan.....	84
5.3.2.	Wpływ stężenia rutenu w katalizatorach PdRu/Vulcan na pracę ogniwa DFAFC.....	90
5.3.3.	Wpływ gęstości prądu i temperatury na pracę ogniwa DFAFC z zastosowaniem katalizatorów PdRu/Vulcan.....	105
5.4.	Elektroredukcja tlenu na katalizatorach palladowych w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy.....	108
5.4.1.	Elektroredukcja tlenu w DFAFC na katalizatorach palladowych otrzymanych metodą redukcji octanu palladu(II) za pomocą hydrazyny w obecności etanolu.....	108
5.4.2.	Elektroredukcja tlenu w DFAFC na katalizatorach palladowych otrzymanych metodą redukcji octanu palladu(II) za pomocą hydrazyny w środowisku wodnym.....	120
6.	Podsumowanie i wnioski.....	127
7.	Bibliografia.....	132



# WYKAZ SKRÓTÓW STOSOWANYCH W ROZPRAWIE DOKTORSKIEJ

<b>SKRÓT</b>	<b>ZNACZENIE</b>
<sup>1</sup> H NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. <i>Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i> )
CML	nośnik węglowy (łac. <i>Carbo Medicinalis Ligni</i> )
CV	woltamperometria cykliczna (ang. <i>Cyclic Voltammetry</i> )
DFAFC	ogniwo paliwowe zasilane kwasem mrówkowym (ang. <i>Direct Formic Acid Fuel Cell</i> )
EDX	spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>Energy-Dispersive X-ray spectroscopy</i> )
HCOOH cz.d.a.	roztwór kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a.
HCOOH for HPLC	roztwór kwasu mrówkowego o wysokiej czystości, przeznaczony do wykonywania analiz za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej
HR-TEM	wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i> )
Mapa EDX-2D	mapa rozkładu pierwiastków na powierzchni katalizatora wykonana za pomocą techniki EDX (ang. <i>Energy-Dispersive X-ray spectroscopy</i> )
MCFC	ogniwo paliwowe z elektrolitem ze stopionych węglanów (ang. <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> )
MWCNTs	wielościenne nanorurki węglowe (ang. <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i> )
MWCNTs-COOH	wielościenne nanorurki węglowe traktowane stężonym kwasem azotowym(V) w temperaturze 118°C przez 6 godzin
PAFC	ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym(V) jako elektrolitem (ang. <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> )
Pd/CML	katalizator palladowy osadzony na nośniku węglowym CML o stężeniu wagowym palladu równym 20%
Pd/MWCNTs	katalizator palladowy osadzony na wielościennych nanorurkach węglowych, przeznaczony do reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego
Pd/MWCNTs-f	katalizator palladowy osadzony na wielościennych nanorurkach węglowych, które funkcjonalizowano w roztworze kwasu azotowego(V) w temperaturze 80°C przez 4 godziny, przeznaczony do reakcji elektroredukcji tlenu
Pd/MWCNTs-r	katalizator palladowy osadzony na wielościennych nanorurkach węglowych przeznaczony do reakcji elektroredukcji tlenu
Pd/MWCNTs_C250	katalizator Pd/MWCNTs, który poddano procesowi wygrzewania w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w temperaturze 250°C
Pd/MWCNTs_R200	katalizator Pd/MWCNTs, który poddano procesowi redukcji w mieszaninie 5% wodoru w argonie (H <sub>2</sub> /Ar) w temperaturze 200°C
Pd/Vulcan (BASF)	komercyjny katalizator palladowy osadzony na czerni węglowej o stężeniu wagowym palladu równym 20% (firmy BASF)
Pd/Vulcan (Premetek)	komercyjny katalizator palladowy osadzony na czerni węglowej o stężeniu wagowym palladu równym 20% (firmy Premetek)

Pd/Vulcan-f	katalizator palladowy osadzony na czerni węglowej, którą funkcjonalizowano w roztworze kwasu azotowego(V) w temperaturze 80°C, przeznaczony do reakcji elektroredukcji tlenu
Pd/Vulcan-r	katalizator palladowy osadzony na czerni węglowej przeznaczony do reakcji elektroredukcji tlenu
Pd/Vulcan_15m	katalizator palladowy osadzony na czerni węglowej, który otrzymano w wyniku redukcji octanu palladu(II) za pomocą hydrazyny w czasie 15 min
Pd/Vulcan_120m	katalizator palladowy osadzony na czerni węglowej, który otrzymano w wyniku redukcji octanu palladu(II) za pomocą hydrazyny w czasie 120 min
PdAu/MWCNTs	katalizator składający się z palladu i złota, osadzony na wielościennych nanorurkach węglowych, przeznaczony do reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego
PdAu/MWCNTs_C250	katalizator PdAu/MWCNTs, który poddano procesowi wygrzewania w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w temperaturze 250°C
PdAu/MWCNTs_R200	katalizator PdAu/MWCNTs, który poddano procesowi redukcji w mieszaninie 5% wodoru w argonie (H <sub>2</sub> /Ar) w temperaturze 200°C
PdRu/Vulcan(HCOOH)	katalizator palladowy osadzony na czerni węglowej, na powierzchni którego osadzono ruten podczas preparatyki z kwasem mrówkowym jako reduktorem
PdRu/Vulcan(NaBH <sub>4</sub> )	katalizator palladowy osadzony na czerni węglowej, na powierzchni którego osadzono ruten podczas preparatyki z borowodorkiem sodu jako reduktorem
SEM	skaningowy mikroskop elektronowy (ang. <i>Scanning Electron Microscope</i> )
SOFC	wysokotemperaturowe ogniwo tlenkowe (ang. <i>Solid Oxide Fuel Cell</i> )
TEM	transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. <i>Transmission Electron Microscope</i> )
TGA	termiczna analiza grawimetryczna (ang. <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
Vulcan	czerni węglowa
XPS	rentgenowska spektrometria fotoelektronów XPS (ang. <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> )
XRD	dyfraktometria rentgenowska (ang. <i>X-Ray Diffraction</i> )
XRF	fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (ang. <i>X-Ray Fluorescence</i> )

## SPIS RYSUNKÓW

<b>Rys. 1.</b>	Pierwsze ogniwo wodorowe skonstruowane przez W. R. Grove w 1839 roku – bateria ogniów (u dołu) zasilająca elektrolizer (u góry).....	3
<b>Rys. 2.</b>	Schemat ogniwa paliwowego.....	4
<b>Rys. 3.</b>	Schemat ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym.....	10
<b>Rys. 4.</b>	Schemat preparatyki katalizatorów Pd/MWCNTs (A) i PdAu/MWCNTs (B).....	26
<b>Rys. 5.</b>	Schemat preparatyki katalizatora Pd/CLM.....	28
<b>Rys. 6.</b>	Schemat układu pomiarowego do badania katalizatorów.....	40
<b>Rys. 7.</b>	Elementy ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym: płyty grafitowe (A) i obudowa (B).....	43
<b>Rys. 8.</b>	Skręcanie ogniwa paliwowego na prasie hydraulicznej (A) i złożone ogniwo DFAFC (B).....	44
<b>Rys. 9.</b>	Zmiany masy próbek w badaniach termogravimetrycznych wykonanych w atmosferze powietrza: MWCNTs-COOH (krzywa zielona), Pd/MWCNTs (krzywa granatowa) i PdAu/MWCNTs (krzywa czerwona); szybkość wzrostu temperatury 5°C min <sup>-1</sup> .....	47
<b>Rys. 10.</b>	Dyfraktogramy katalizatorów zredukowanych w mieszaninie 5% wodoru w argonie w temperaturze 200°C (A), oraz wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 250°C (B).....	49
<b>Rys. 11.</b>	Zdjęcia TEM katalizatorów: A - Pd/MWCNTs_C250, B - Pd/MWCNTs_R200, C - PdAu/MWCNTs_C250, D - PdAu/MWCNTs_R200.....	52
<b>Rys. 12.</b>	Mapa EDX-2D katalizatora PdAu/MWCNTs_C250; kolorem czerwonym oznaczono atomy złota, zaś kolorem zielonym atomy palladu.....	53
<b>Rys. 13.</b>	Zdjęcie HR-TEM katalizatora PdAu/MWCNTs_C250 z oznaczonymi odległościami międzypłaszczyznowymi palladu (111) i złota (111).....	53
<b>Rys. 14.</b>	Widmo XPS katalizatora Pd/MWCNTs_R200 (A) oraz katalizatora Pd/MWCNTs_C250 (B).....	54
<b>Rys. 15.</b>	Widmo elektronów MNN od atomów palladu wraz z tłem nieelastycznym zarejestrowane na katalizatorach Pd/MWCNTs_R200 oraz Pd/MWCNTs_C250.....	56
<b>Rys. 16.</b>	Modele nanocząstek metalu pokrytych warstwą tlenków lub tlenków pokrytych depozytami węglowymi dla katalizatorów Pd/MWCNTs_R200 i Pd/MWCNTs_C250.....	57
<b>Rys. 17.</b>	Cykliczne krzywe woltamperometryczne katalizatorów Pd/MWCNTs_R200, Pd/MWCNTs_C250, PdAu/MWCNTs_R200 oraz PdAu/MWCNTs_C250 wykonane w mieszaninie roztworów 3 M HCOOH i 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w temperaturze 25°C na elektrodzie dyskowej wirującej z szybkością 1000 obrotów min <sup>-1</sup> po 20 cyklach; szybkość skanowania 50 mV s <sup>-1</sup> .....	58
<b>Rys. 18.</b>	Cykliczne krzywe woltamperometryczne katalizatorów Pd/MWCNTs_R200 (A) i PdAu/MWCNTs_R200 (B) wykonane w mieszaninie roztworów 3 M HCOOH i 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> w temperaturze 25°C na elektrodzie dyskowej wirującej z szybkością 1000 obrotów min <sup>-1</sup> ; szybkość skanowania 50 mV s <sup>-1</sup> .....	60



- Rys. 19.** Zależność mocy właściwej ogniwa paliwowego od natężenia prądu dla katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200, PdAu/MWCNTs\_R200, 20% Pd/Vulcan (BASF) oraz 20% PtRu/Vulcan (BASF); warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).....62
- Rys. 20.** Zależność mocy właściwej ogniwa paliwowego od natężenia prądu dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 dla roztworów kwasu mrówkowego o różnym stopniu czystości; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{PdAu}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH, szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).....63
- Rys. 21.** Zależność mocy właściwej ogniwa paliwowego od natężenia prądu dla katalizatorów Pd/MWCNTs\_C250 i PdAu/MWCNTs\_C250; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).....64
- Rys. 22.** Badania stabilności katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 w warunkach pracy na anodzie ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH, szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).....66
- Rys. 23.** Badania stabilności katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 w warunkach pracy na anodzie ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH, szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).....66
- Rys. 24.** Badania stabilności pracy katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200 w roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. w zależności od wartości natężenia prądu; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; badania wykonano przy stałej wartości natężenia prądu -  $60 \text{ mA mg}_{\text{metal}}^{-1}$  w temperaturze pokojowej ( $22^\circ\text{C}$ ).....68
- Rys. 25.** Badania stabilności pracy katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250 w zależności od czasu pracy ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH, szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; badania wykonano przy stałej wartości natężenia prądu -  $60 \text{ mA mg}_{\text{metal}}^{-1}$  w temperaturze pokojowej ( $22^\circ\text{C}$ ).....69
- Rys. 26.** Zależność zmiany masy katalizatora Pd/CML w funkcji temperatury; szybkość wzrostu temperatury:  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ ; analiza wykonana w powietrzu.....71
- Rys. 27.** Dyfraktogram katalizatora Pd/CML.....71
- Rys. 28.** Zdjęcia TEM katalizatora Pd/CML.....72

- Rys. 29.** Zależność mocy właściwej ogniwa paliwowego od natężenia prądu dla katalizatora Pd/CML i 20% Pd/Vulcan (BASF); warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).....73
- Rys. 30.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR roztworu kwasu mrówkowego: A - o wysokiej czystości (HCOOH for HPLC); B - o czystości cz.d.a. (HCOOH cz.d.a.).....75
- Rys. 31.** Wpływ stężenia roztworu kwasu mrówkowego i jego czystości na stabilność pracy ogniwa DFAFC; A - kwas mrówkowy o wysokiej czystości (HCOOH for HPLC); B - kwas mrówkowy o czystości cz.d.a. (HCOOH cz.d.a.); warunki pomiarowe - anoda: katalizator Pd/CML,  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ , HCOOH, szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; natężenie prądu  $50 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).....77
- Rys. 32.** Wpływ natężenia prądu na stabilność pracy ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda: katalizator Pd/CML,  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH for HPLC, szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).....79
- Rys. 33.** Periodyczna aktywacja ogniwa DFAFC, zasilanego 3 M roztworem kwasu mrówkowego o wysokiej czystości, wykonana za pomocą strzykawki; warunki pomiarowe - anoda: katalizator Pd/CML,  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH for HPLC, szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; wartość natężenia prądu  $110 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).....81
- Rys. 34.** Stabilność pracy katalizatora Pd/CML w 3 M roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH for HPLC, szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; natężenie prądu  $40 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).....82
- Rys. 35.** Stabilność pracy katalizatora Pd/CML w zależności od wartości natężenia prądu w 3 M roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a.; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).....83
- Rys. 36.** Procentowa zawartość rutenu w serii katalizatorów: PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) (A) oraz PdRu/Vulcan(HCOOH) (B) w porównaniu do hipotetycznego składu obliczonego z ilości użytych substratów do preparatyki.....86
- Rys. 37.** Dyfraktogramy serii katalizatorów: A - PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ); B - PdRu/Vulcan(HCOOH).....87
- Rys. 38.** Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 20% Pd/Vulcan (Premetek); warunki pomiarowe - anoda: 20% Pd/Vulcan (Premetek),  $2,5 \text{ mg}_{\text{katalizatora}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; gęstość prądu  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ; temperatura  $30^\circ\text{C}$ .....91

- Rys. 39.** Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,15PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 0,15PdRu/Vulcan(HCOOH), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.....92
- Rys. 40.** Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,2PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 0,2PdRu/Vulcan(HCOOH), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.....92
- Rys. 41.** Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,25PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 0,25PdRu/Vulcan(HCOOH), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.....93
- Rys. 42.** Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,5PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 0,5PdRu/Vulcan(HCOOH), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.....94
- Rys. 43.** Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,75PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 0,75PdRu/Vulcan(HCOOH), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.....95
- Rys. 44.** Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 1,5PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 1,5PdRu/Vulcan(HCOOH), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.....96
- Rys. 45.** Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>); warunki pomiarowe - anoda: 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.....97
- Rys. 46.** Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,5PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>); warunki pomiarowe - anoda: 0,5PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.....98

- Rys. 47.** Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,75PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>); warunki pomiarowe - anoda: 0,75PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.....99
- Rys. 48.** Energia otrzymywana z miligrama palladu katalizatora elektrotleniania kwasu mrówkowego w ogniwie DFAFC, pracującym przy gęstości prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>, w zależności od stężenia rutenu w katalizatorach PdRu/Vulcan(HCOOH) i PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), po 2 godzinach (krzywa granatowa) oraz 6 godzinach (krzywa czerwona) pracy; temperatura 30°C, 3 M HCOOH cz.d.a.....101
- Rys. 49.** Wartość energii otrzymywanej w jednogodzinnych okresach w przeliczeniu na miligram palladu katalizatora elektrotleniania kwasu mrówkowego pracującego przy gęstości prądu 10 mA cm<sup>-2</sup> w zależności od czasu pracy ogniwa DFAFC; temperatura 30°C, 3 M HCOOH cz.d.a.....102
- Rys. 50.** Zależność mocy ogniwa paliwowego od czasu jego pracy dla katalizatorów anodowych 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) oraz 20% Pd/Vulcan (Premetek); warunki pomiarowe - anoda: 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.....103
- Rys. 51.** Energia elektryczna wytwarzana w ogniwie paliwowym DFAFC w przeliczeniu na miligram palladu anodowego katalizatora; katalizatory elektrotleniania kwasu mrówkowego: 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) oraz 20% Pd/Vulcan (Premetek); warunki pomiarowe - anoda: 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.....104
- Rys. 52.** Moc ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym w zależności od wartości natężenia prądu ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda: 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; temperatura 30°C.....105
- Rys. 53.** Okres oscylacji w zależności od wartości natężenia prądu ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda: 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; temperatura 30°C.....106
- Rys. 54.** Moc ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym w zależności od temperatury pracy ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda: 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>.....107



<b>Rys. 55.</b>	Dyfraktogramy katalizatorów Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f.....	110
<b>Rys. 56.</b>	Zdjęcie TEM (A) oraz rozkład krystalitów palladu (B) w katalizatorze Pd/Vulcan-r.....	111
<b>Rys. 57.</b>	Zdjęcie TEM (A) oraz rozkład krystalitów palladu (B) w katalizatorze Pd/Vulcan-f.....	112
<b>Rys. 58.</b>	Zdjęcie TEM (A) oraz rozkład krystalitów palladu (B) w katalizatorze Pd/MWCNTs-r.....	113
<b>Rys. 59.</b>	Zdjęcie TEM (A) oraz rozkład krystalitów palladu (B) w katalizatorze Pd/MWCNTs-f.....	114
<b>Rys. 60.</b>	Cykliczne krzywe voltamperometryczne katalizatorów Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f oraz 20% Pt/Vulcan (Premetek); warunki pomiaru: 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , temperatura 25°C, elektroda stacjonarna; szybkość skanowania 50 mV s <sup>-1</sup> .....	116
<b>Rys. 61.</b>	Cykliczne krzywe voltamperometryczne katalizatorów Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f oraz 20% Pt/Vulcan (Premetek); warunki pomiaru: 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , temperatura 25°C, elektroda stacjonarna; szybkość skanowania 50 mV s <sup>-1</sup> .....	116
<b>Rys. 62.</b>	Zależność mocy właściwej ogniwa paliwowego od natężenia prądu dla katalizatorów katodowych Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f oraz 20% Pt/Vulcan (Premetek); warunki pomiarowe – anoda: 60% Pd/Vulcan (Premetek), 1,5 mg <sub>Pd</sub> cm <sup>-2</sup> , 3 M HCOOH for HPLC, szybkość przepływu 0,5 ml min <sup>-1</sup> ; katoda: 0,5 mg <sub>metal</sub> cm <sup>-2</sup> , O <sub>2</sub> , szybkość przepływu 1000 ml min <sup>-1</sup> ; temperatura pokojowa (30°C).....	119
<b>Rys. 63.</b>	Dyfraktogramy katalizatorów Pd/Vulcan_15m i Pd/Vulcan_120m (A) oraz rozkład piku (220) dla katalizatora Pd/Vulcan_120m na udziały faz Pd i PdC <sub>x</sub> (B).....	122
<b>Rys. 64.</b>	Zdjęcia TEM (A) i SEM (B) oraz rozkład rozmiarów krystalitów palladu (C) w katalizatorze Pd/Vulcan_15m.....	123
<b>Rys. 65.</b>	Zdjęcia TEM (A) i SEM (B) oraz rozkład rozmiarów krystalitów palladu (C) w katalizatorze Pd/Vulcan_120m.....	124
<b>Rys. 66.</b>	Zależność mocy właściwej ogniwa DFAFC od natężenia prądu dla katalizatorów katodowych Pd/Vulcan_15m, Pd/Vulcan_120m oraz 20% Pt/Vulcan (Premetek); warunki pomiarowe – anoda: 60% Pd/Vulcan (Premetek), 1,5 mg <sub>Pd</sub> cm <sup>-2</sup> , 3 M HCOOH for HPLC, szybkość przepływu 0,5 ml min <sup>-1</sup> ; katoda: 0,5 mg <sub>metal</sub> cm <sup>-2</sup> , O <sub>2</sub> , szybkość przepływu 1000 ml min <sup>-1</sup> ; temperatura ogniwa 30°C.....	125
<b>Rys. 67.</b>	Podsumowanie wyników badań związanych z czynnikami wpływającymi na obniżenie wartości uzyskiwanej mocy z ogniwa DFAFC, w którym katalizatorem elektrotleniania kwasu mrówkowego jest katalizator Pd/CML.....	130

## SPIS TABEL

<b>Tab. 1.</b>	Porównanie niskotemperaturowych ogniw paliwowych zasilanych wodorem i metanolem oraz alkalicznego ogniwa paliwowego.....	5
<b>Tab. 2.</b>	Porównanie średniotemperaturowego ogniwa paliwowego z elektrolitem z kwasu fosforowego(V) z wysokotemperaturowymi ogniwami paliwowymi z elektrolitem ze stopionych węglanów i tlenkowego.....	7
<b>Tab. 3.</b>	Odczynniki chemiczne użyte podczas preparatyki katalizatorów PdRu/Vulcan(NaBH <sub>4</sub> )..	30
<b>Tab. 4.</b>	Odczynniki chemiczne użyte podczas preparatyki katalizatorów PdRu/Vulcan(HCOOH).....	31
<b>Tab. 5.</b>	Ilości składników tuszu katalitycznego nakładanych na tkaninę węglową, o powierzchni geometrycznej 5 cm <sup>2</sup> , w zależności od typu elektrody ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym i rodzaju prowadzonych badań.....	42
<b>Tab. 6.</b>	Rozmiar krystalitów metali wyznaczony z dyfraktogramów dla badanych katalizatorów: Pd/MWCNTs_R200, Pd/MWCNTs_C250, PdAu/MWCNTs_R200 i PdAu/MWCNTs_C250.....	50
<b>Tab. 7.</b>	Zawartość procentowa grup funkcyjnych węgiel – tlen na powierzchni katalizatorów Pd/MWCNTs_R200 i Pd/MWCNTs_C250 oszacowana na podstawie widma fotoelektronów od atomów tlenu O 1s.....	55
<b>Tab. 8.</b>	Stężenie zanieczyszczeń 10 M roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. oszacowane z analizy <sup>1</sup> H NMR i położenie pików użytego do tych obliczeń.....	76
<b>Tab. 9.</b>	Procent mocy początkowej otrzymanej z ogniwa DFAFC pracującego przy stałym natężeniu prądu (50 mA mg <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> ) w roztworach kwasu mrówkowego o wysokiej czystości oraz o czystości cz.d.a. w zależności od czasu pracy ogniwa i stężenia roztworu kwasu..	78
<b>Tab. 10.</b>	Wagowy skład procentowy katalizatorów PdRu/Vulcan(NaBH <sub>4</sub> ) oraz PdRu/Vulcan(HCOOH).....	85
<b>Tab. 11.</b>	Średni rozmiar krystalitów palladu w serii katalizatorów PdRu/Vulcan(NaBH <sub>4</sub> ) oraz PdRu/Vulcan(HCOOH) wyznaczony z analizy dyfraktogramów.....	88
<b>Tab. 12.</b>	Skład powierzchniowy serii katalizatorów PdRu/Vulcan(NaBH <sub>4</sub> ) i PdRu/Vulcan(HCOOH), wyrażony w procentach atomowych, otrzymany z analizy rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów.....	89
<b>Tab. 13.</b>	Procent wagowy palladu w serii katalizatorów Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f wyznaczony metodą analizy termogravimetrycznej.....	109
<b>Tab. 14.</b>	Rozmiar krystalitów palladu określony z refleksu (220).....	110
<b>Tab. 15.</b>	Średni rozmiar krystalitów palladu wyznaczony metodą TEM w serii katalizatorów: Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r oraz Pd/MWCNTs-f.....	115
<b>Tab. 16.</b>	Ilość powierzchniowych atomów metalu przeliczona na miligram palladu w katalizatorach Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f oraz 20% Pt/Vulcan wyznaczona metodą CV.....	117
<b>Tab. 17.</b>	Procent wagowy palladu w serii katalizatorów Pd/Vulcan_15m i Pd/Vulcan_120m wyznaczony metodą analizy termogravimetrycznej.....	121

# 1. Wstęp

W ostatnich latach, wraz z rozwojem cywilizacji i postępem techniki, wzrasta zapotrzebowanie na małe przenośne urządzenia elektroniczne, takie jak telefony komórkowe, laptopy oraz tablety. Często, tego typu urządzenia mobilne eksploatujemy w miejscach, w których dostęp do sieci energetycznej jest ograniczony. Wzrost ilości tych małych urządzeń elektronicznych generuje zapotrzebowanie na urządzenia służące do magazynowania i przetwarzania energii elektrycznej, takie jak: baterie, akumulatory oraz ogniwa paliwowe. Z tego powodu, wzrasta zainteresowanie niskotemperaturowymi ogniwami paliwowymi, do których należy między innymi nowe ogniwo paliwowe zasilane kwasem mrówkowym.

Ogniwa paliwowe zasilane kwasem mrówkowym posiadają wiele zalet, m.in. wysoką gęstość mocy (w porównaniu z uzyskiwaną w ogniwach paliwowych zasilanych metanolem) i wysoką siłę elektromotoryczną (w porównaniu z ogniwami paliwowymi zasilanymi metanolem i wodorem). Poza tym kwas mrówkowy jest cieczą łatwą w dystrybucji i magazynowaniu. Jest substancją stosunkowo bezpieczną - w niskich stężeniach jest używany jako konserwant żywności. Dzięki swoim właściwościom, ogniwa paliwowe zasilane kwasem mrówkowym mają dużą szansę na ich wykorzystanie do zasilania małych urządzeń elektrycznych.

Głównymi problemami hamującymi wdrożenie ogniw paliwowych zasilanych kwasem mrówkowym są: szybka dezaktywacja katalizatorów palladowych stosowanych w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego na anodzie tego typu ogniw oraz wysoka cena katalizatorów na bazie platyny stosowanych w reakcji elektroredukcji tlenu na katodzie ogniw DFAFC.

W niniejszej rozprawie doktorskiej przeprowadzono badania nakierowane na opracowanie nowych katalizatorów na bazie palladu i materiałów węglowych, charakteryzujących się wysoką aktywnością i odpornością na dezaktywację, przeznaczonych do praktycznego zastosowania w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego oraz wysoko aktywnych katalizatorów palladowych przeznaczonych do zastosowania w reakcji elektroredukcji tlenu w ogniwie DFAFC.

## 2. Część literaturowa

### 2.1. Ogniwa paliwowe

Ogniwa paliwowe, podobnie jak baterie i akumulatory, są urządzeniami elektrochemicznymi, których głównym zadaniem jest zamiana energii chemicznej zgromadzonej w związkach chemicznych (entalpii swobodnej paliwa) w energię elektryczną. W przeciwieństwie do baterii i akumulatorów, ogniwa paliwowe nie wymagają ładowania, są gotowe do pracy po dostarczeniu odpowiedniego paliwa, mogą więc dostarczać energię w sposób ciągły.

Są one jedną z ekologicznych technologii otrzymywania energii elektrycznej. W niskotemperaturowych ogniwach paliwowych jako paliwo używane są związki chemiczne takie jak wodór, metanol, etanol oraz kwas mrówkowy, które ulegają reakcji elektrotleniania do nieszkodliwych produktów - wody i tlenku węgla(IV). Poza tym, wytwarzanie energii w ogniwach paliwowych nie generuje hałasu.

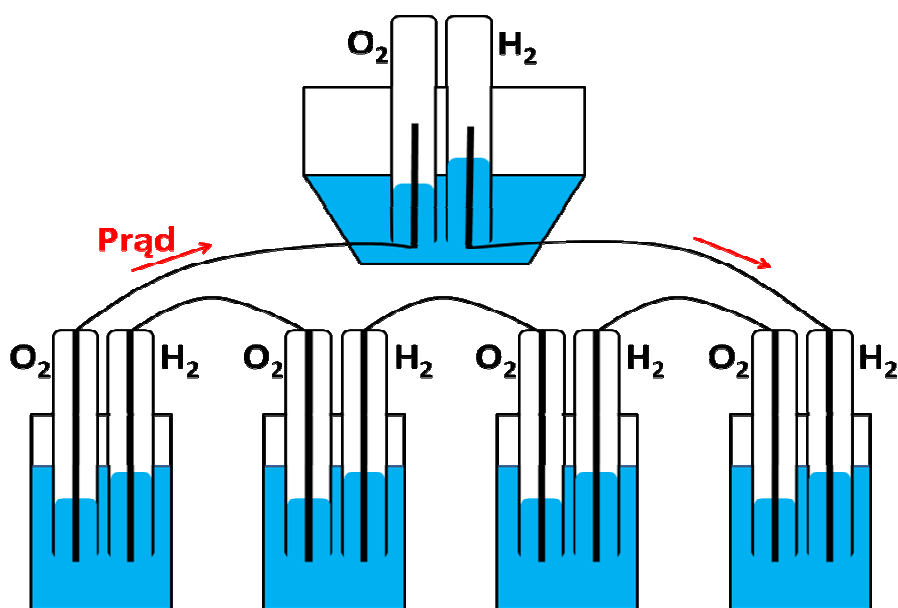
Ogniwa paliwowe charakteryzują się wysoką sprawnością zmiany konwersji entalpii swobodnej paliwa w energię elektryczną w porównaniu do silnika spalinowego, ponieważ nie są one ograniczone przez zasadę Carnota. Teoretyczna sprawność ogniw paliwowych może przekroczyć ponad 100%, jednak praktyczna sprawność wynosi ok. 40 – 60%.

Pierwszym ogniwem paliwowym było wodorowe ogniwo paliwowe (rusunek 1), które skonstruował i zademonstrował sir William Grove w 1839 roku [1]. Jednak teoretyczne podstawy działania wodorowego ogniwa paliwowego opublikował szwajcarski naukowiec - Christian Friedrich Schonbein w 1938 roku w Magazynie Filozoficznym.

Idea sir Williama Grove'a rozwinęła się dopiero w XX wieku podczas wdrażania programów lotów kosmicznych. W 1950 roku Francis Bacon zaprezentował na Uniwersytecie Cambridge alkaliczne ogniwo paliwowe o mocy 5 kW. Po tym odkryciu NASA zastosowała ogniwa paliwowe do wytwarzania



energii elektrycznej i wody pitnej w pojazdach kosmicznych takich jak Apollo, Gemini oraz Skylab.



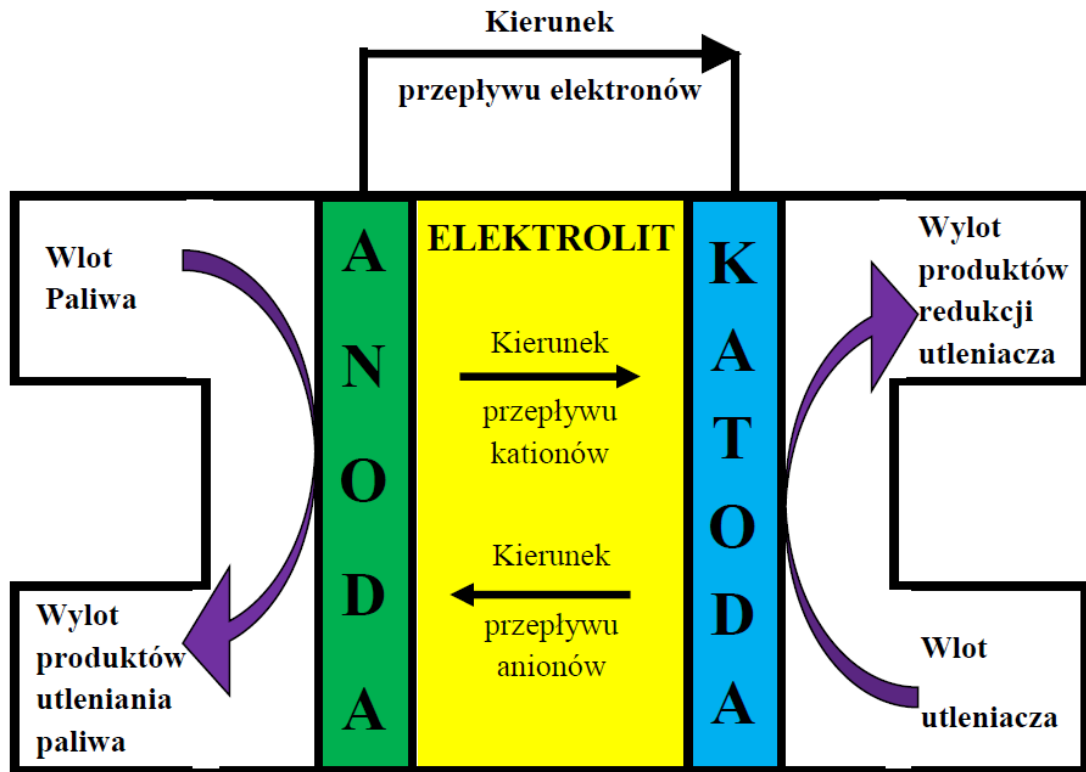
Rys. 1. Pierwsze ogniwo wodorowe skonstruowane przez W. R. Grove w 1839 roku – bateria ogniw (u dołu) zasilająca elektrolizer (u góry) [1].

Wysoki koszt katalizatorów na bazie platyny, stosowanych w wodorowych ogniwach paliwowych, uniemożliwił ich szeroką komercjalizację. Koszty ekonomiczne, które nie odgrywały głównej roli w programach lotów kosmicznych, spowolniły proces wdrażania technologii ogniw paliwowych w układach stacjonarnych i przenośnych na Ziemi. Jednak państwa o wysokim wskaźniku rozwoju gospodarczego (np. USA, Kanada, Japonia, Niemcy) wspierały finansowo badania naukowe związane z technologią wodorowych ogniw paliwowych. Wynikiem tych badań było znaczne obniżenie kosztu uzyskiwania jednego kilowata energii oraz opracowanie nowych typów niskotemperaturowych ogniw paliwowych zasilanych paliwami ciekłymi, takimi jak metanol i kwas mrówkowy.

## 2.2. Zasada działania ogniw paliwowych

Ogniwo paliwowe składa się z trzech zasadniczych elementów: anody, katody i elektrolitu, który rozdziela obie elektrody. Na anodzie ogniwa paliwowego zachodzi proces elektrootleniania dostarczanego w sposób ciągły lub periodycznie

paliwa, a na katodzie zachodzi proces elektroredukcji utleniacza. Głównymi zadaniami elektrolitu jest oddzielenie paliwa od utleniacza, zapewnienie odpowiedniego przewodnictwa jonowego i uniemożliwienie bezpośredniego przepływu elektronów pomiędzy obiema elektrodami. Powstające w wyniku procesu elektROUTLENIANIA paliwa - elektrony przepływają z anody na katodę zewnętrznym obwodem, generując w ten sposób prąd elektryczny. Schemat ogniwa paliwowego przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat ogniwa paliwowego.

### 2.3. Klasyfikacja ogniw paliwowych

Istnieje wiele kryteriów klasyfikacji ogniw paliwowych. Można je klasyfikować w zależności od wartości uzyskiwanej mocy, temperatury pracy ogniwa, rodzaju stosowanego elektrolitu oraz paliwa.

Ogniwa paliwowe pogrupowane pod kątem temperatury ich pracy dzielą się na niskotemperaturowe ogniwa paliwowe (pracujące w zakresie temperatur 10°C - 200°C), średnotemperaturowe ogniwa paliwowe (pracujące w zakresie temperatur

200°C - 650°C) i wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe (pracujące w zakresie temperatur 650°C - 1000°C).

**Niskotemperaturowe ogniwa paliwowe** to m.in. ogniwa paliwowe zasilane wodorem (PEMFC - ang. Polymer Exchange Membrane Fuel Cell), metanolem (DMFC - ang. Direct Methanol Fuel Cell), etanolem (DEFC - ang. Direct Methanol Fuel Cell), kwasem mrówkowym (DFAFC - ang. Direct Formic Acid Fuel Cell) oraz alkaliczne ogniwa paliwowe (AFC - ang. Alkaline Fuel Cell). Porównanie parametrów niskotemperaturowego ogniwa paliwowego zasilanego wodorem i metanolem oraz alkalicznego ogniwa paliwowego przedstawiono w tabeli 1.

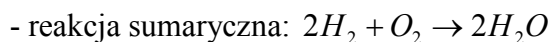
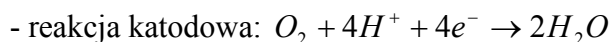
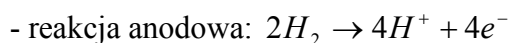
Tab. 1. Porównanie niskotemperaturowych ogniw paliwowych zasilanych wodorem i metanolem oraz alkalicznego ogniwa paliwowego.

	<b>PEMFC</b>	<b>DMFC</b>	<b>AFC</b>
<b>Rodzaj elektrolitu</b>	Membrana polimerowa (np. Nafion)	Membrana polimerowa (np. Nafion)	KOH
<b>Temperatura pracy, °C</b>	50 - 100	60 - 100	50 - 200
<b>Rodzaj paliwa</b>	Czysty H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	Czysty H <sub>2</sub>
<b>Rodzaj utleniacza</b>	O <sub>2</sub> /powietrze	O <sub>2</sub> /powietrze	O <sub>2</sub> /powietrze
<b>Sprawność, %</b>	40 - 50	40	~ 50
<b>Napięcie ogniwa, V</b>	1,1	0,3 - 0,5	1,0
<b>Gęstość mocy, kW m<sup>-3</sup></b>	3,8 - 6,5	~ 0,6	~ 1

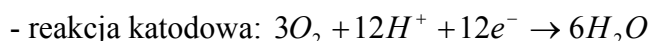
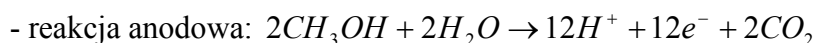
**Ogniwo paliwowe zasilane wodorem – PEMFC** - Charakterystyczną cechą tego typu ogniwa jest membrana polimerowa, która oddziela dwie elektrody – anodę i katodę. Zaletami ogniwa PEMFC są: wysoka gęstość uzyskiwanej mocy (mocy uzyskiwanej z 1 cm<sup>2</sup> powierzchni geometrycznej ogniwa), stosunkowo krótki czas potrzebny do ich uruchomienia, oraz szybki czas odpowiedzi na zmieniające się obciążenie. Wymienione zalety pozwalają na zastosowanie ogniw PEMFC w przenośnych urządzeniach (np. laptopach, telefonach komórkowych) oraz transporcie (np. samochodach, rowerach elektrycznych). Głównym problemem ogniw PEMFC jest konieczność stosowania drogich katalizatorów na bazie platyny, oraz ich wrażliwość na zanieczyszczenia wodoru, takie jak tlenek węgla(II) [2-5].

Poważne problemy powoduje też konieczność magazynowania wodoru, co podnosi znacznie masę i koszt ogniwa, oraz zmniejsza bezpieczeństwo jego stosowania.

W ogniwie PEMFC zachodzą następujące reakcje:

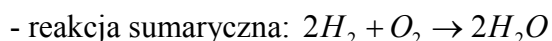
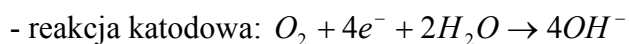
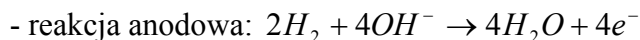


**Ogniwo paliwowe zasilane metanolem – DMFC** - Elektrolitem w ogniwach DMFC, oddzielającym anodę i katodę, jest membrana polimerowa. W tym typie ogniwa, paliwem jest ciecz – metanol, którą w przeciwieństwie do wodoru można łatwo magazynować i transportować. Opracowany katalizator na bazie platyny i rutenu przeznaczony do elektrotleniania metanolu, wykazuje wysoką odporność na zatrucie tlenkiem węgla(II) i pozwala na długotrwałą pracę ogniwa. DMFC charakteryzuje się także krótkim czasem potrzebnym do jego uruchomienia. Te cechy pozwalają zastosować ogniwa DMFC do zasilania małych urządzeń przenośnych, takich jak laptopy i telefony komórkowe. Jednak ogniwo zasilane metanolem posiada również wady, do których można zaliczyć przenikanie przez membranę paliwa - metanolu z części anodowej na część katodową ogniwa (zjawisko nazywane *crossover*), co wpływa na obniżenie sprawności. Także gęstość mocy jest niższa od uzyskiwanej w ogniwie zasilanym wodorem, co spowodowane jest głównie niską szybkością elektrotleniania metanolu na anodzie [6]. W ogniwie DMFC zachodzą następujące reakcje:



**Alkaliczne ogniwo paliwowe – AFC** po raz pierwszy zostało zastosowane podczas realizacji programów lotów kosmicznych w latach sześćdziesiątych XX wieku. W przeciwieństwie do ogniwa paliwowego PEMFC oraz ogniwa zasilanego metanolem, elektrolitem w tym ogniwie paliwowym jest wodny roztwór wodorotlenku potasu. Zaletami tego typu ogniwa są wysoka sprawność i możliwość zastosowania niklu i srebra jako katalizatorów, które są tańsze od platyny. Ten typ ogniwa charakteryzuje się również wysoką gęstością uzyskiwanej mocy. Głównym problemem jest konieczność stosowania gazów  $H_2$  i  $O_2$  o wysokiej czystości.

Obecność zanieczyszczeń, takich jak tlenek węgla(IV), który reaguje z elektrolitem (KOH) i tworzy nierozpuszczalny węglan potasu, powoduje degradację struktury ogniwa [7]. Wadą jest również wysoka korozyjność stosowanego elektrolitu. W ogniwie AFC zachodzą następujące reakcje:

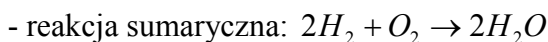
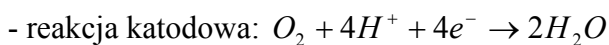
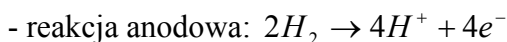


Tab. 2. Porównanie średniotemperaturowego ogniwa paliwowego z kwasem fosforowym(V) jako elektrolitem z wysokotemperaturowymi ogniwami paliwowymi z elektrolitem ze stopionych węglanów i tlenkowymi.

	PAFC	MCFC	SOFC
<b>Rodzaj elektrolitu</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> lub K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> w spieku ceramicznym LiAlO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> domieszkowany Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Temperatura pracy, °C</b>	~ 200	~ 650	800 - 1000
<b>Rodzaj paliwa</b>	Czysty H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>
<b>Rodzaj utleniacza</b>	O <sub>2</sub> /powietrze	O <sub>2</sub> /powietrze	O <sub>2</sub> /powietrze
<b>Sprawność, %</b>	40	> 50	> 50
<b>Napięcie ogniwa, V</b>	1,1	0,7 – 1,0	0,8 – 1,0
<b>Gęstość mocy, kW m<sup>-3</sup></b>	0,8 – 1,9	1,5 – 2,6	0,1 – 1,5

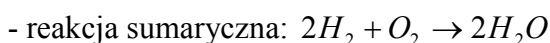
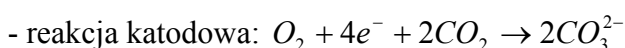
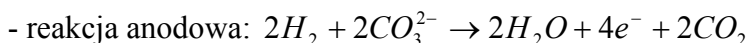
**Średniotemperaturowe ogniwa paliwowe** to m.in. ogniwa paliwowe z kwasem fosforowym(V) jako elektrolitem – PAFC (ang. Phosphoric Acid Fuel Cell). Charakterystykę tego typu ogniwa przedstawiono w tabeli 2. Ogniwa PAFC znalazły zastosowanie w budowie systemów energetycznych o mocy rzędu 5 – 20 MW w Stanach Zjednoczonych, Japonii oraz Europie. Niewątpliwą zaletą tego typu ogniw jest wysoka tolerancja na zanieczyszczenia gazów reakcyjnych – wodoru i tlenu. Dzięki temu ogniwa PAFC mogą pracować przez dziesiątki tysięcy godzin. Elektrolitem w ogniwach PAFC jest stężony kwas fosforowy(V). Głównymi problemami są właściwości korozyjne elektrolitu oraz stosunkowo wysoki koszt

materiałów katalitycznych użytych do budowy ogniwa paliwowego [6,7]. W tym ogniwie zachodzą następujące reakcje:



**Wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe** to m.in. ogniwa paliwowe z elektrolitem ze stopionych węglanów (MCFC) i wysokotemperaturowe ogniwa tlenkowe (SOFC).

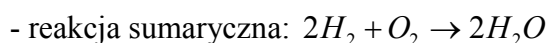
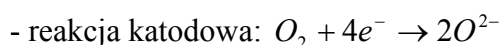
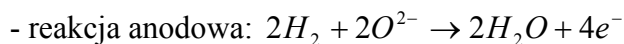
**Ogniwo paliwowe z elektrolitem ze stopionych węglanów – MCFC** (ang. Molten Carbonate Fuel Cell) składa się z dwóch elektrod wykonanych ze stosunkowo tanich materiałów na bazie niklu, które są odseparowane od siebie elektrolitem – stopionym węglanem litu i potasu osadzonym w spieku ceramicznym. Główną zaletą tego typu ogniw jest wysoka sprawność oraz możliwość stosowania paliwa bez wstępnego oczyszczania go z tlenków węgla. Zasadniczą wadą jest długi czas potrzebny do ich uruchomienia. Wysoka korozyjność elektrolitu w warunkach pracy ogniwa, wymaga zastosowania materiałów konstrukcyjnych ze stali nierdzewnej. Poza tym elektrolit wykazuje dużą wrażliwość na zmiany temperatury [8]. W ogniwie MCFC zachodzą reakcje według przedstawionego schematu:



**Wysokotemperaturowe ogniwo tlenkowe – SOFC** (ang. Solid Oxide Fuel Cell) zbudowane jest z dwóch elektrod rozdzielonych za pomocą ceramicznej membrany wykonanej z tlenku  $ZrO_2$  najczęściej zawierającego ok. 10%  $Y_2O_3$ , która pełni rolę elektrolitu. Ze względu na wysoką temperaturę pracy, problemem w tego typu ogniwach jest wybór odpowiednich - odpornych na wysoką temperaturę i tanich materiałów konstrukcyjnych. Różnice we współczynnikach rozszerzalności cieplnej pomiędzy poszczególnymi materiałami są przyczyną powstawania naprężeń termicznych i zniszczenia elementów ogniwa oraz wpływają także na pogorszenie kontaktów pomiędzy elektrodami a elektrolitem. W porównaniu z niskotemperaturowymi ogniwami paliwowymi, czas potrzebny do ich uruchomienia jest znacznie dłuższy, a procedura ich uruchomienia jest



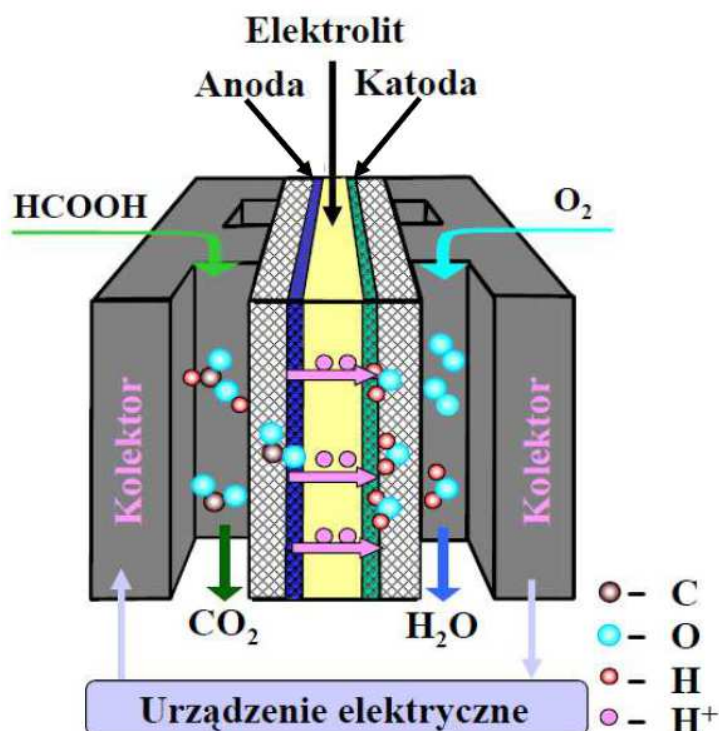
skomplikowana. Niewątpliwą zaletą tego typu ogniwi jest ich wysoka sprawność, rzędu 50% – 60%. Ze względu na wymienione cechy ogniwa SOFC mogą znaleźć zastosowanie w stacjonarnych systemach energetycznych o mocy od kilku kilowatów do kilkudziesięciu megawatów. W ogniwie typu SOFC zachodzą następujące reakcje:



## 2.4. Ogniwo paliwowe zasilane kwasem mrówkowym

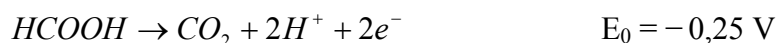
Ogniwo paliwowe zasilane kwasem mrówkowym – DFAFC (ang. Direct Formic Acid Fuel Cell) należy do grupy niskotemperaturowych ogniwi paliwowych ze stałym elektrolitem w postaci membrany polimerowej. Kwas mrówkowy po raz pierwszy został użyty w ogniwie paliwowym w 1996 roku [9], wówczas na anodzie ogniwa paliwowego zastosowano czerń platynową oraz katalizator Pt/Ru. Jednak, dopiero odkrycie w 2002 roku [10], wysokiej aktywności katalizatorów palladowych na anodzie tego ogniwa, przez grupę badawczą kierowaną przez Richarda Masela z Uniwersytetu Illinois w Urbana Campaign, spowodowało gwałtowny wzrost liczby publikacji dotyczących DFAFC.

Schemat ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym przedstawiono na rysunku 3. Ogniwo DFAFC składa się z dwóch elektrod – anody i katody rozdzielonych za pomocą elektrolitu – polimerowej membrany. Elektrody wraz z elektrolitem umieszczone są pomiędzy dwiema grafitowymi płytkami. W tych płytach wyfrezowane są kanały doprowadzające do ogniwa: paliwo - kwas mrówkowy i utleniacz – tlen. Elektrody składają się z cienkiej warstwy katalitycznej przylegającej do polimerowej membrany oraz z porowatej warstwy o dobrym przewodnictwie elektronowym (tzw. warstwy dyfuzyjnej).



Rys. 3. Schemat ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym.

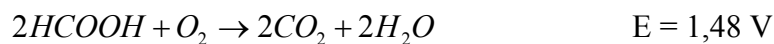
Na anodzie ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym zachodzi elektrotlenianie kwasu mrówkowego według schematu [11]:



Z kolei, na katodzie ogniwa DFAFC zachodzi elektroredukcja tlenu według schematu [11]:



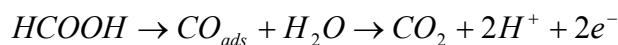
Sumaryczną reakcję zachodzącą w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym można opisać równaniem [11]:



W badaniach dotyczących reakcji zachodzących podczas elektrotleniania kwasu mrówkowego rozpatruje się dwa mechanizmy elektrotleniania kwasu mrówkowego [12]. Pierwszy polega na bezpośrednim elektrotlenianiu kwasu mrówkowego do tlenku węgla(IV), w wyniku reakcji dehydrogenacji (odwodornienia), bez tworzenia produktu przejściowego – tlenku węgla(II):

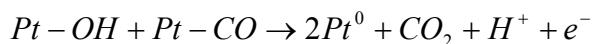
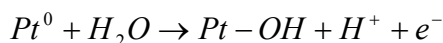
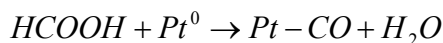


Druga proponowana ścieżka elektrotleniania kwasu mrówkowego uwzględnia tworzenie produktu przejściowego – tlenku węgla(II) w wyniku reakcji dehydratacji:



Według tego mechanizmu, elektrotlenianie kwasu mrówkowego polega na zaadsorbowaniu cząsteczki tego kwasu na powierzchni aktywnej katalizatora oraz utworzeniu produktu przejściowego tlenku węgla(II), który następnie jest utleniany do produktu końcowego - tlenku węgla(IV) [12].

Elektrotlenianie kwasu mrówkowego na katalizatorach platynowych zachodzi poprzez dehydratację [13]:



Według przedstawionego mechanizmu, podczas elektrotleniania kwasu mrówkowego na powierzchni platyny adsorbuje się tlenek węgla(II). Utlenienie tego tlenku węgla(II) wymaga obecności zaadsorbowanych na powierzchni platyny grup OH. Jednak ilość grup OH zaadsorbowanych na powierzchni platyny dla wartości potencjałów, przy których pracuje ogniwo paliwowe DFAFC, jest niska i nie następuje oczyszczanie powierzchni platyny z tlenku węgla(II). W wyniku tego procesu powierzchnia platyny ulega zatruciu tlenkiem węgla(II) [14-16].

Elektrotlenianie kwasu mrówkowego, na katalizatorach palladowych zachodzi poprzez dehydrogenację kwasu mrówkowego [17], dzięki czemu powierzchnia aktywna palladu nie jest zatruta tlenkiem węgla(II), a katalizator palladowy zachowuje wysoką aktywność.

Kwas mrówkowy jest stosowany w ogniwach paliwowych DFAFC w postaci roztworów. Katalizatory palladowe pracują stabilnie w roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości (HCOOH for HPLC) [18]. Obecność w roztworach kwasu mrówkowego związków organicznych zawierających grupę -CH<sub>3</sub>, takich jak metanol, kwas octowy oraz mrówczan metylu, powoduje spadek stabilności pracy ogniwa DFAFC [18]. Stopień czystości roztworu kwasu mrówkowego wpływa na jego cenę rynkową. Obecnie cena roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości jest ok. 20-krotnie wyższa niż cena roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. Konieczność stosowania roztworów kwasu

mrówkowego o wysokiej czystości, w przypadku zastosowania na anodzie ogniwa DFAFC katalizatorów palladowych, ogranicza komercjalizację tego typu ogniwa na szeroką skalę.

Ogniwo paliwowe DFAFC posiada wyższą różnicę potencjałów standardowych dwóch półogniw (1,48 V) [11] w porównaniu z ogniwem paliwowym zasilanym wodorem (1,23 V) i metanolem (1,21 V) [19]. Ogniwo paliwowe zasilane kwasem mrówkowym charakteryzuje się również wyższą sprawnością energetyczną od ogniwa paliwowego zasilanego metanolem. Jest to spowodowane wyższą szybkością reakcji anodowej i mniejszym stopniem przenikania paliwa przez membranę elektrolitu ze strony anodowej ogniwa na stronę katodową [10].

Kwas mrówkowy jako paliwo posiada wiele zalet w porównaniu z metanolem i wodorem. W przeciwieństwie do wodoru, w temperaturze pokojowej kwas mrówkowy jest cieczą, dzięki czemu nie stwarza problemów związanych z transportem paliwa. Jest on związkiem biodegradowalnym, a przez to nie wpływa negatywnie na środowisko naturalne. Kwas mrówkowy, w małych stężeniach, jest dopuszczony do stosowania w przemyśle spożywczym jako środek konserwujący żywność [20,21]. Jednak ze względu na właściwości korozyjne, kwas mrówkowy powinien być przechowywany w pojemnikach wykonanych z materiałów odpornych na korozję [19]. Wadą kwasu mrówkowego jest jego niższa wartość objętościowej gęstości energii (2104 Wh L<sup>-1</sup>) w porównaniu do metanolu (4900 Wh L<sup>-1</sup>) [11], jednak wada ta jest w znacznym stopniu kompensowana przez wyższą sprawność energetyczną DFAFC.

Poważnym problemem w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych jest bezpośrednie przenikanie paliwa przez polimerową membranę elektrolitu ze strony anodowej ogniwa na stronę katodową tzw. „crossover flux”. To zjawisko wpływa na zwiększenie zużycia paliwa. Poza tym, przenikający przez warstwę elektrolitu kwas mrówkowy może zatrzymywać katalizatory elektroredukcji tlenu w ogniwie DFAFC, a w konsekwencji obniżać ich wydajności [22,23]. Kwas mrówkowy jest cieczą, więc może również „zalewać” warstwę katalizatora znajdującego się na katodzie ogniwa paliwowego [23]. Ten niekorzystny efekt przenikania paliwa ze strony anodowej na stronę katodową ogniwa paliwowego wzrasta wraz ze wzrostem stężenia roztworu kwasu mrówkowego i temperatury [23,24]. Jednak jego szybkość jest sześciokrotnie niższa dla kwasu mrówkowego w porównaniu do metanolu [25].

Konsekwencją tego faktu jest możliwość zastosowania w ogniwie DFAFC stężonego roztworu paliwa oraz cieńszych membran polimerowych w porównaniu do ogniwa DMFC [11].

## **2.5. Katalizatory stosowane w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego**

Na podstawie wykonanych w latach siedemdziesiątych dwudziestego wieku pomiarach chronoamperometrycznych następujących materiałów katalitycznych: Pt, Pd oraz stopu Pd-Pt zawierającego 87,5% palladu stwierdzono, że wartości otrzymanych prądów przy potencjale 0,5 V są wyższe dla katalizatora Pd-Pt w porównaniu do katalizatora platynowego i palladowego [26].

Wyższą aktywność katalizatorów Pt i Pt/Ru w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w porównaniu do reakcji elektrotleniania metanolu zaobserwował *Weber et al.* [9]. W tym przypadku aktywność badanego katalizatora Pt/Ru w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego była wyższa niż na katalizatorze platynowym. Badania osadzonego na powierzchni platyny palladu doprowadziły do wniosku, że otrzymany materiał Pt/Pd charakteryzuje się wyższą aktywnością w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w porównaniu do czystej platyny [27].

W 2002 roku grupa naukowców z Uniwersytetu Illinois zastosowała katalizator platynowy „UIUC-B” na anodzie ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym i uzyskała gęstość mocy na poziomie 48,8 mW cm<sup>-2</sup> dla gęstości prądu 134 mA cm<sup>-2</sup> [10]. Na tej podstawie stwierdzono, że ogniwo DFAFC może znaleźć zastosowanie w małych przenośnych urządzeniach. Odkrycie tej grupy badawczej zapoczątkowało nowy kierunek badań związanych z ograniczeniem ilości platyny i zwiększeniem aktywności katalitycznej spreparowanych materiałów w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Badania polegały głównie na zastosowaniu katalizatorów bimetalicznych PtM (gdzie M = Ru, Pd, Au, Pb, Bi, In, Sn, Mn, Sb).

Jednym z głównych obszarów zainteresowań grup badawczych, związanych tematycznie z badaniami nad DFAFC, były układy katalityczne Pt-Pd [28-32].

*Waszczuk et al.* [29] otrzymali serię katalizatorów poprzez osadzanie Pd lub/ oraz Ru na nanocząstkach platyny. Spreparowany katalizator Pd/Pt wykazywał bardzo wysoką aktywność w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Przeprowadzone przez *Zhao et al.* [31] badania elektrotleniania kwasu mrówkowego na nanocząstkach Pt-Pd potwierdziły wyniki otrzymane przez *Waszczuka et al.* [29]. Dalsze badania tej grupy doprowadziły do wniosku, że dodatek palladu do katalizatora platynowego zwiększa szybkość elektrotleniania tego kwasu według mechanizmu związanego z reakcją dehydrogenacji kwasu mrówkowego [28]. Obecność palladu w katalizatorze platynowym wpływa na obniżenie energii aktywacji utlenienia kwasu mrówkowego do dwutlenku węgla oraz zwiększa odporność katalizatora platynowego na zatrucie [33]. Stwierdzono również, że mechanizm elektrotleniania kwasu mrówkowego na katalizatorze Pt/Ru polega na dehydratacji kwasu mrówkowego z powstaniem produktu przejściowego – tlenku węgla(II) [28].

Katalizator Pt-Au, otrzymany w wyniku redukcji borowodorkiem sodu prekursorów metali, wykazywał wyższą aktywność katalityczną w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w porównaniu do otrzymanego w taki sam sposób katalizatora Pt-Ru [33]. Stwierdzono również, że w przypadku katalizatora Pt-Au elektrotlenianie kwasu mrówkowego zachodzi, podobnie jak na palladzie, według mechanizmu związanego z reakcją dehydrogenacji kwasu mrówkowego bezpośrednio do tlenku węgla(IV).

Jako promotor katalizatorów platynowych stosowano również bizmut [34-38], który zwiększał aktywność katalizatorów platynowych w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Wzrost aktywności katalizatora na bazie platyny z dodatkiem bizmutu tłumaczono tzw. „efektem geometrycznym”, który wpływał na redukcję liczby miejsc adsorpcji CO na powierzchni katalizatora platynowego [39].

Bimetaliczne katalizatory na bazie platyny i ołowiu, otrzymane w wyniku procesu mielenia, wykazywały wyższą aktywność i stabilność w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w porównaniu do katalizatora platynowego [40]. Istnieją również doniesienia literaturowe na temat katalizatorów PtPb, wskazujące na ich wyższą aktywność i stabilność od katalizatorów Pt, PtRu i Pd [41]. Wpływ ołowiu na aktywność katalizatorów na bazie platyny uzasadniono tzw. „efektem elektronowym” [42].



Katalizatory na bazie palladu wykazują ok. trzykrotnie - pięciokrotnie wyższą aktywność początkową w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w porównaniu z katalizatorami platynowymi [17,43]. Zastosowanie czerni palladowej na anodzie DFAFC podwyższyło dwukrotnie wartość mocy maksymalnej ogniwa, w porównaniu do uzyskiwanej na katalizatorze PtRu [44]. Ta grupa badawcza zaobserwowała, że czerń palladowa dezaktywuje się, a efekt ten wzrastał wraz ze wzrostem czasu pracy ogniwa [44]. Jednak autorzy tej pracy nie zwrócili uwagi na stopień czystości stosowanego roztworu kwasu mrówkowego, który istotnie wpływa na szybkość dezaktywacji katalizatora elektrotleniania kwasu mrówkowego. Stwierdzono również, że rozwiązaniem tego problemu może być regeneracja palladu polegająca na podniesieniu potencjału na anodzie ogniwa DFAFC do wartości 1,2 V na kilka sekund [45]. Cyklicznie powtarzanie takiej procedury reaktywuje katalizator palladowy stosowany na anodzie ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym, co komplikuje konstrukcję ogniwa i obniża jego sprawność. Innym sposobem ograniczenia dezaktywacji katalizatora palladowego podczas elektrotleniania kwasu mrówkowego było zastosowanie wanadu oraz molibdenu jako nośników palladu [46]. Podczas przeprowadzonych badań chronoamperometrycznych stwierdzono, że osadzenie krystalitów palladu na foliach wykonanych z wymienionych powyżej metali znacznie poprawiło stabilność palladu w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Nie wykonano jednak badań długotrwałej stabilności tego typu katalizatorów w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym.

Możliwość zastosowania na anodzie ogniwa DFAFC czystego palladu, który jest kilkakrotnie tańszy od platyny, a jednocześnie wykazuje wysoką aktywność początkową w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego, zapoczątkowała nowy kierunek badań związanych z wykorzystaniem materiałów węglowych jako nośników palladu w preparowanych katalizatorach. Materiały węglowe charakteryzują się wysokim przewodnictwem elektrycznym oraz odpornością na czynniki chemiczne, a także stosunkowo niskim kosztem produkcji [11]. Zastosowanie materiałów węglowych jako nośników katalizatorów stosowanych w ogniwach paliwowych pozwala na uzyskanie cząsteczek metalu o dużej dyspersji, a więc redukuje ilość użytych metali szlachetnych, a przez to obniża całkowity koszt wytworzenia ogniwa paliwowego [47].

Katalizatory elektrotleniania kwasu mrówkowego - 20%<sub>wag</sub> Pd/C i 40%<sub>wag</sub> Pd/C, otrzymano w wyniku redukcji chlorku palladu(II) za pomocą borowodorku sodu na nośniku - czerni węglowej Vulcan XC-72 [48]. Maksimum otrzymanej gęstości mocy ogniwa paliwowego DFAFC, pracującego w temperaturze 30°C, wynosiło odpowiednio 145 mW cm<sup>-2</sup> dla katalizatora 20%<sub>wag</sub> Pd/C, oraz 172 mW cm<sup>-2</sup> dla katalizatora 40%<sub>wag</sub> Pd/C. W porównaniu do czerni palladowej, otrzymane katalizatory charakteryzowały się niższymi wartościami gęstości mocy ogniwa DFAFC (w przeliczeniu na jednostkę powierzchni geometrycznej elektrody) i wyższymi wartościami mocy uzyskiwanej w przeliczeniu na miligram palladu. Świadczy to o ekonomicznym wykorzystaniu całkowitej masy metalu szlachetnego w przypadku katalizatorów 20% Pd/C i 40% Pd/C. Stwierdzono również, że szybkość dezaktywacji katalizatora 20% Pd/C w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego jest niższa w porównaniu do czerni palladowej [48]. Zaobserwowano, że dodatek złota do katalizatora Pd/C pozytywnie wpływa na aktywność katalizatora elektrotleniania kwasu mrówkowego [49].

Katalizatory palladowe osadzone na węglu aktywnym zostały otrzymane tzw. „metodą polyol” [50] z zastosowaniem reaktora mikrofalowego. Maksimum gęstości mocy ogniwa paliwowego DFAFC uzyskanego na spreparowanym katalizatorze anodowym Pd/C wynosiło odpowiednio 120 mW cm<sup>-2</sup> w temperaturze 25°C oraz 160 mW cm<sup>-2</sup> w temperaturze 50°C [50].

Katalizator Pd/C spreparowany metodą redukcji PdCl<sub>2</sub> za pomocą NaBH<sub>4</sub>, w obecności NH<sub>4</sub>F i H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, charakteryzował się wysoką dyspersją palladu - średni rozmiar krystalitów metalu wynosił 3,2 nm [51]. Podczas badań chronoamperometrycznych i woltamperometrii cyklicznej, katalizator ten charakteryzował się wyższą stabilnością i aktywnością w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w porównaniu do katalizatora palladowego spreparowanego bez użycia NH<sub>4</sub>F.

Zastosowanie N-dodecylo-N,N-dimetylo-3-amonio-1-propanosulfonianu (surfaktantu) podczas preparatyki katalizatora Pd-Pt/C doprowadziło do otrzymania katalizatora o wysokiej dyspersji metalu na nośniku węglowym. Średni rozmiar krystalitów metalu w tym katalizatorze wynosił 2,7 nm [30].

Wzrost aktywności początkowej katalizatorów palladowych w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego uzyskiwano także poprzez zastosowanie: kobaltu [52-55], niklu [56-59], złota [60-65], miedzi [53,66-68], fosforu [69], glinu

[70], srebra [71], żelaza [72], irydu [73], ołowiu [74], cyny [75], rutenu [76] oraz bizmutu [77] jako promotorów palladu.

Jednak żaden z dotychczas stosowanych promotorów palladu nie doprowadził do zapewnienia stabilnej pracy ogniwa DFAFC zasilanego roztworem kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a., który zawierał niewielkie ilości zanieczyszczeń organicznych, takich jak mrówczan metylu oraz metanol.

## **2.6. Katalizatory na bazie palladu stosowane w reakcji elektroredukcji tlenu**

Platyna wykazuje najwyższą aktywność katalityczną w reakcji elektroredukcji tlenu w stosunku do wszystkich znanych i badanych metali, dlatego jest ona powszechnie stosowana jako katalizator reakcji elektroredukcji tlenu na katodzie niskotemperaturowych ogniw paliwowych [78]. Jednak cena platyny jest wysoka, a jej światowe zasoby są ograniczone. Z tego powodu powszechne zastosowanie jej w technologii ogniw paliwowych jest niemożliwe [79]. Badania mające na celu zmniejszenie kosztów wytwarzania ogniw paliwowych związane są głównie z otrzymaniem i charakteryzacją katalizatorów elektroredukcji tlenu, które posiadają w swoim składzie małą ilość platyny lub w ogóle jej nie zawierają [79].

Poza platyną również pallad wykazuje aktywność w reakcji elektroredukcji tlenu [80]. Jego cena jest znacznie niższa w porównaniu do platyny, a ilość w skorupie ziemskiej jest wyższa w stosunku do ilości platyny [79]. Dlatego pallad może znaleźć zastosowanie jako składnik katalizatorów elektroredukcji tlenu na katodzie niskotemperaturowych ogniw paliwowych [79].

Mechanizm reakcji elektroredukcji tlenu w środowisku kwaśnym na elektrodach palladowych nie jest wystarczająco szczegółowo zbadany w porównaniu do mechanizmu reakcji elektroredukcji tlenu na elektrodach platynowych [81]. Głównym powodem zaistniałej sytuacji była niższa aktywność palladu w stosunku do platyny w reakcji elektroredukcji tlenu [81]. Gęstość prądów wymiany w roztworze  $\text{HClO}_4$  na polikrystalicznych elektrodach wykonanych



z palladu i platyny wynosiła odpowiednio  $2 \cdot 10^{-11} \text{ A cm}^{-2}$  dla palladu oraz  $10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$  dla platyny [82].

Stwierdzono również, że orientacja krystalograficzna elektrod wpływa na kinetykę reakcji elektroredukcji tlenu w roztworach elektrolitów. Aktywność płaszczyzn krystalograficznych platyny w roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wzrasta w szeregu  $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(110) < \text{Pt}(100)$ , podczas gdy w roztworze  $\text{HClO}_4$  wzrasta w kolejności  $\text{Pt}(100) < \text{Pt}(111) \leq \text{Pt}(110)$  [83]. Z kolei aktywność płaszczyzn palladu w roztworze  $\text{HClO}_4$  wzrasta w kolejności  $\text{Pd}(110) < \text{Pd}(111) \ll \text{Pd}(100)$  [84].

Kinetykę reakcji elektroredukcji tlenu na powierzchni palladu można poprawić poprzez obniżenie energii wiązania tlenu w wyniku zmniejszenia średniej energii pasma d [85]. Osadzenie monowarstwy palladu na powierzchni  $\text{Pt}(111)$  prowadzi do obniżenia średniej energii pasma d w porównaniu do  $\text{Pd}(111)$ , a w efekcie do obniżenia energii wiązania tlenu [85]. Otrzymany materiał katalityczny  $\text{Pd}/\text{Pt}(111)$  wykazywał wyższą aktywność w reakcji elektroredukcji tlenu w porównaniu do czystej platyny.

Badania przeprowadzone przez *Schmidta et al.* [86] również potwierdzają, że kinetykę reakcji elektroredukcji tlenu na powierzchni  $\text{Pt}(hkl)$  można znacznie poprawić poprzez osadzenie na niej monowarstwy palladu. W tym przypadku kinetyka reakcji elektroredukcji tlenu, zachodzącej na modyfikowanej palladem powierzchni  $\text{Pt}(111)$ , jest dwu – czterokrotnie lepsza w porównaniu do kinetyki reakcji zachodzącej na czystej  $\text{Pt}(111)$  [86]. Dalsze badania prowadzone przez *Zhanga et al.* [87,88] wykazały, że osadzenie monowarstwy platyny na powierzchni  $\text{Pd}(111)$  znacznie poprawia aktywność w reakcji elektroredukcji tlenu nawet podczas zastosowania małych ilości platyny.

Badania reakcji elektroredukcji tlenu przeprowadzone w 0,1 M roztworze wodorotlenku sodu dowiodły, że  $\text{Pd}(111)$  wykazuje wyższą aktywność w alkalicznych roztworach w porównaniu do reakcji prowadzonych w roztworach kwaśnych [89]. Stwierdzono również, że aktywność  $\text{Pd}(111)$  w tym roztworze jest porównywalna z aktywnością  $\text{Pt}(111)$ . Dalsze badania doprowadziły do wniosku, że w roztworze alkalicznym materiał  $\text{Pd}/\text{Pt}(111)$  wykazuje wyższą aktywność w reakcji elektroredukcji tlenu w porównaniu do  $\text{Pt}(111)$  [90].

Po raz pierwszy wysoką aktywność katalizatorów  $\text{Pt-Pd}$  w reakcji elektroredukcji tlenu w środowisku kwaśnym zbadał oraz opublikował *Gamez et al.* [91]. Otrzymane materiały katalityczne  $\text{Pt-Pd}$  wykazywały wyższą aktywnością

w tej reakcji w porównaniu do katalizatora platynowego. Katalizator Pt-Pd, w którym ilość palladu wynosiła zaledwie 9%<sub>at</sub>, charakteryzował się najwyższą aktywnością w reakcji elektrowędrękcji tlenu [91]. Dalsze prace również potwierdziły, że zastosowanie palladu jako promotora platyny wpływa na podwyższenie aktywności platyny w reakcji elektrowędrękcji tlenu [92-95].

Otrzymane modyfikowaną metodą „poly-ol” materiały katalityczne na bazie palladu i platyny, w których stosunek Pt:Pd wynosił 3:1, wykazywały wyższą aktywność w reakcji elektrowędrękcji tlenu badanej metodą woltamperometrii cyklicznej, w porównaniu do katalizatorów Pt/C oraz Pt-Pd/C, w których stosunek Pt:Pd wynosił 1:1 [96]. W badaniach wykonanych techniką woltamperometrii cyklicznej, *Guerin et al.* [97] stwierdził, że stopy platyny i palladu, w których zawartość platyny wynosi 70% – 90%, także charakteryzują się wyższą aktywnością katalityczną w reakcji elektrowędrękcji tlenu w stosunku do czystych katalizatorów platynowych. Wykazano istnienie korelacji pomiędzy wzrostem aktywności tych materiałów katalitycznych a zmianą odległości poszczędręólnych atomów platyny w badanych materiałach Pd-Pt.

*Lopes et al.* [92] otrzymał katalizator 20% Pt-Pd/C, w którym stosunek atomowy platyny do palladu wynosił 77:23. Otrzymany katalizator zastosował w reakcji elektrowędrękcji tlenu na katodzie ogniwa paliwowego zasilanego etanolem pracującego w temperaturze 90°C. Badany materiał katalityczny wykazywał wyższą wartość mocy maksymalnej w porównaniu do komercyjnego katalizatora Pt/C (E-TEK) [92].

Aktywność katalizatorów Pd/C w reakcji elektrowędrękcji tlenu w roztworach HClO<sub>4</sub> jest ok. pięciokrotnie niższa w porównaniu do aktywności katalizatorów Pt/C [98].

Badania wykonane za pomocą techniki woltamperometrii cyklicznej, stopu Pd-Co wykazały, że zastosowanie kobaltu jako promotora palladu wpływa na wzrost aktywności katalitycznej katalizatorów palladowych w reakcji elektrowędrękcji tlenu w roztworach o charakterze kwaśnym [99]. Doświadczenia wykonane przez *Barda et al.* [100-103] za pomocą skaningowego mikroskopu elektrochemicznego wykazały, że katalizatory Pd-M (gdzie M = Co, Mn, V, Ti) wykazują wyższą aktywność w reakcji elektrowędrękcji tlenu w porównaniu do katalizatorów palladowych.

Katalizatory Pd-Co/C, o różnym stosunku atomowym Pd:Co, zostały szczegółowo przebadane w reakcji elektrowytworzenia tlenu [85,101,102,104-112]. W wielu przypadkach wykazywały one aktywność katalityczną porównywalną do aktywności katalizatora platynowego.

Przeprowadzone za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego badania wykazały, że katalizatory Pd-Co/C, w których ilość kobaltu wynosi 10%<sub>at</sub> - 30%<sub>at</sub>, wykazywały wysoką aktywność katalityczną (zblizoną do aktywności katalizatora Pt/C) [101]. Dalsze badania [100] wykazały, że katalizator 20%<sub>wag</sub> Pd-Co-Au/C użyty na katodzie ogniwa paliwowego zasilanego wodorem pozwalał otrzymać taką samą wartość maksimum mocy jak katalizator 20% Pt/C firmy Johnson Matthey. Ta grupa badawcza otrzymała również katalizator 20%<sub>wag</sub> Pd-Co-Mo/C, który wykazywał wysoką aktywność katalityczną w reakcji elektrowytworzenia tlenu na katodzie ogniwa paliwowego zasilanego wodorem, lecz w przeciwieństwie do katalizatora 20%<sub>wag</sub> Pd-Co-Au/C charakteryzował się również wyższą stabilnością pracy [103].

Katalizator Pd-Co/C, w którym stosunek atomowy Pd:Co wynosił 2:1, otrzymany metodą impregnacji, a następnie wygrzewany w temperaturze 900°C, wykazywał porównywalną aktywność w badaniach reakcji elektrowytworzenia tlenu metodą wirującej elektrody dyskowej do katalizatora platynowego [85].

W badaniach przeprowadzonych metodą wirującej elektrody dyskowej, katalizatorów na bazie palladu i kobaltu, otrzymanych metodą redukcji soli palladu i kobaltu w roztworze glikolu etylenowego, a następnie wygrzewanych w temperaturze 500°C, stwierdzono, że katalizator o stosunku atomowym Pd:Co równym 2:1 wykazywał najwyższą aktywnością w reakcji elektrowytworzenia tlenu [104].

Badania metodą wirującej elektrody dyskowej, katalizatorów 20%<sub>wag</sub> Pd-Co/C o stosunku atomowym Pd:Co równym 65:35, otrzymanych w wyniku redukcji soli palladu i kobaltu w roztworze wodnym, potwierdziły najwyższą aktywność katalityczną w przypadku, gdy spreparowany katalizator był wygrzewany w atmosferze azotu w temperaturze 300°C [105]. Stwierdzono również, że średni rozmiar krystalitów metalu w otrzymanych katalizatorach rośnie wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania tych katalizatorów. Badania tej grupy wykazały, że na zmianę aktywności katalitycznej katalizatorów 20%<sub>wag</sub> Pd-Co/C wpływał rodzaj odczynnika chemicznego, użytego podczas preparatyki do redukcji

soli palladu i kobaltu [110]. Najwyższą aktywność w reakcji elektrowędukcji tlenu zaobserwowano dla katalizatora Pd-Co/C otrzymanego metodą poly-ol.

Pozytywne efekty wynikające z zastosowania kobaltu jako promotora katalizatorów palladowych w reakcji elektrowędukcji tlenu zainicjowały serię badań stopów trójskładnikowych Pd-Co-M, gdzie M = Ag, Au, Mn, Mo, Pt.

Katalizatory Pd-Co-M, gdzie M = Pt, Au, Ag przebadano pod kątem ich zastosowania w reakcji elektrowędukcji tlenu [113]. Otrzymane krzywe polaryzacji w reakcji elektrowędukcji tlenu w roztworze 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dla katalizatorów Pd-Co/C, Pd-Co-Pt/C, Pd-Co-Au/C, Pd-Co-Ag/C i Pt/C wykazały, że układ Pd-Co-Pt/C charakteryzował się najwyższą aktywnością katalityczną w porównaniu do pozostałych materiałów katalitycznych na bazie palladu. Aktywność katalizatora Pd-Co-Pt/C była porównywalna do aktywności badanego katalizatora Pt/C.

W badaniach reakcji elektrowędukcji tlenu stosowano także katalizatory na bazie palladu i żelaza [98,114,115]. W badaniach chronoamperometrycznych wykonanych w 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, katalizator Pd-Fe/C, w którym stosunek atomowy palladu do żelaza wynosił 3:1, wykazywał wyższą aktywnością katalityczną od katalizatora Pd/C [98]. Stwierdzono, że aktywność katalizatorów na bazie palladu i żelaza w reakcji elektrowędukcji tlenu zależy od odległości pomiędzy sąsiednimi atomami palladu [98]. Zaobserwowano, że ilość zastosowanego żelaza w katalizatorze Pd-Fe/C powoduje zmianę tej odległości pomiędzy atomami palladu. W materiale katalitycznym Pd<sub>3</sub>Fe/C, który wykazywał porównywalną aktywność w stosunku do aktywności katalizatora Pt/C, odległość pomiędzy sąsiednimi atomami palladu wynosiła 0,273 nm [98]. Najwyższą aktywność katalityczną serii katalizatorów 20%<sub>wag</sub> PdFe/C, zbadaną metodą wirującej elektrody dyskowej i woltamperometrii cyklicznej, otrzymano dla katalizatora PdFe/C, w którym stosunek atomowy Pd:Fe wynosił 3:1 [114]. Otrzymany przez Tarasevicha *et al.* [115] katalizator PdFe/C, w którym stosunek atomowy palladu do żelaza wynosił 3:1, wykazywał najwyższą aktywność katalityczną w reakcji elektrowędukcji tlenu spośród badanej serii katalizatorów 20%<sub>wag</sub> PdFe/C. Dalsze badania katalizatorów PdFe/C doprowadziły do otrzymania katalizatora palladowo-żelazowego promotorowanego irydem, który w badaniach CV charakteryzował się wysoką aktywnością w reakcji elektrowędukcji tlenu w porównaniu do aktywności katalizatorów Pd/C i Pd<sub>3</sub>Fe/C [116].

Wzrost aktywności katalizatorów palladowych w reakcji elektrowodnienia tlenu uzyskano także poprzez zastosowanie, jako promotorów: miedzi [117], niklu [118,119], chromu [118], fosforu [120], złota [121], selenu [122], molibdenu [123] oraz wolframu [124].

Aktywność katalizatorów na bazie palladu w reakcji elektrowodnienia tlenu zależy również od sposobu przygotowania materiału katalitycznego i sposobu jego obróbki termicznej. Katalizator PdCu<sub>3</sub> otrzymany metodą koloidalną wykazywał wyższą aktywność w porównaniu do katalizatora o takim samym składzie, lecz otrzymanego metodą termicznego rozkładu [117,125]. Aktywność katalizatora Pd-Co-Au otrzymanego metodą mikroemulsji była wyższa od aktywności katalizatora otrzymanego metodą redukcji prekursora metalu za pomocą borowodorku sodu [126].

Rozmiar krystalitów metali również wpływa na aktywność katalityczną w reakcji elektrowodnienia tlenu. Badania pod tym kątem przeprowadzono na serii katalizatorów Pd<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>/C, które wygrzewano po preparatyce w różnych temperaturach z zakresu 350°C - 500°C [106]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że aktywność katalityczna w reakcji elektrowodnienia tlenu malała wraz ze wzrostem temperatury traktowania katalizatorów po preparatyce. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania otrzymanych katalizatorów wzrastał rozmiar krystalitów metali znajdujących się w badanych katalizatorach, a wraz z nim udział fazy PdCo w katalizatorze. Stwierdzono również, że stężenie kobaltu w katalizatorach Pd-Co/C wpływało na rozmiar krystalitów metalu [104,109]. W badanych katalizatorach, wraz ze wzrostem stężenia kobaltu malał rozmiar krystalitów metalu i wzrastała powierzchnia aktywna katalizatora.

Aktywność katalizatorów na bazie palladu w reakcji elektrowodnienia tlenu zależy także od struktury krystalitów metalu i ich morfologii. Spreparowane nanodruły palladowe wykazywały dziesięciokrotnie wyższą aktywność od aktywności spreparowanych nanocząstek palladowych [127]. Również nanodruły PdFe o średnicy 3 nm i długości 10 – 50 nm posiadały lepsze właściwości katalityczne w badaniach reakcji elektrowodnienia tlenu na katodzie ogniwa paliwowego zasilanego wodorem w stosunku do komercyjnego katalizatora Pt/C [128].



### 3. Cel pracy

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było:

- opracowanie nowych kompozytów katalitycznych na bazie palladu osadzonych na materiałach węglowych, charakteryzujących się wysoką aktywnością i stabilnością pracy, przeznaczonych do praktycznego zastosowania w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego;
- wyjaśnienie przyczyn obniżania wartości uzyskiwanej mocy z ogniwa paliwowego w funkcji czasu jego pracy;
- opracowanie wysoce aktywnych katalizatorów palladowych przeznaczonych do zastosowania w reakcji elektroredukcji tlenu w ogniwie DFAFC.

## 4. Część doświadczalna

### 4.1. Metody preparatyki katalizatorów przeznaczonych na anodę ogniwa paliwowego na kwas mrówkowy

Celem tej części rozprawy doktorskiej było przedstawienie sposobu otrzymywania katalizatorów na bazie palladu, które są podstawowym składnikiem kompozytów przeznaczonych do preparatyki anody ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym. Szybka dezaktywacja katalizatorów palladowych stosowanych w reakcji elektrotleniania roztworu taniego kwasu mrówkowego, zawierającego niewielkie ilości zanieczyszczeń organicznych, jest jednym z głównych problemów hamujących wdrożenie ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym [18]. Produkty elektrotleniania zanieczyszczeń organicznych (głównie tlenek węgla(II) [129]) adsorbują się na powierzchni aktywnej palladu zatruwając katalizator palladowy. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie promotorów katalizatora palladowego ograniczających tworzenie i/lub adsorpcję tlenku węgla(II) na powierzchni palladu. W katalizie heterogenicznej, często stosowanym w tym celu promotorem jest złoto, które powoduje zmniejszenie liczby dostępnych miejsc adsorpcji tlenku węgla(II) na powierzchni metalu aktywnego (tzw. „efekt geometryczny”) [49]. Kolejnym rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie promotorów katalizatora palladowego powodujących usuwanie tlenku węgla(II) w wyniku jego elektrotleniania do tlenku węgla(IV), który desorbuje z powierzchni palladu. W przypadku elektrotleniania metanolu na katalizatorach platynowych takim skutecznym promotorem jest ruten [130]. Przez analogię, ruten zastosowano jako promotor katalizatorów palladowych elektrotleniania kwasu mrówkowego.

#### 4.1.1. Preparatyka katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs

Katalizatory Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs spreparowano klasyczną metodą poly-ol, która polega na redukcji soli palladu za pomocą glikolu etylenowego w środowisku zasadowym. Do przygotowania nośnika oraz katalizatorów użyto następujących odczynników chemicznych:

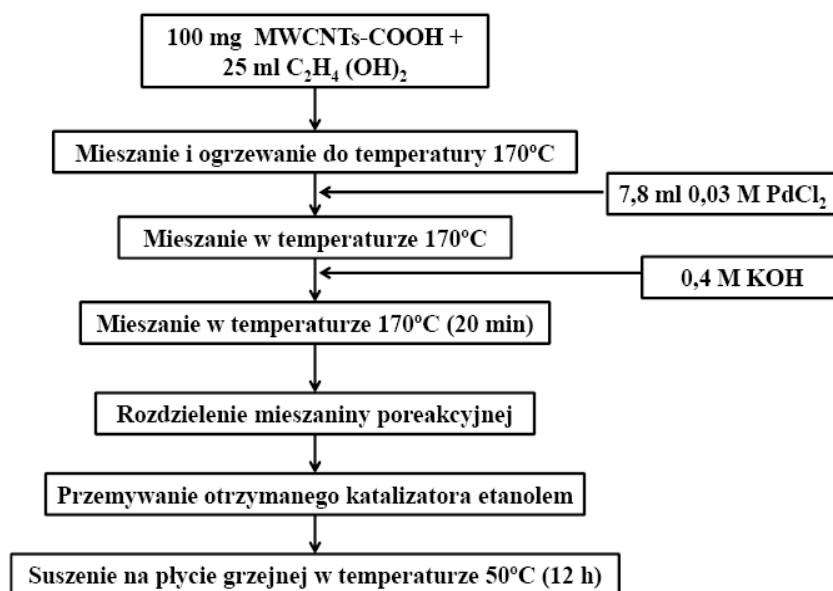
- kwas azotowy(V) – 90% HNO<sub>3</sub>, Wako Pure Chemicals Industries Ltd. (141-01361)
- wielościenne nanorurki węglowe o średnicy 10–40 nm i długości 5–20 μm (MWCNTs), CNT Co. Ltd. Korea
- glikol etylenowy – 99% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, Wako Pure Chemicals Industries Ltd. (058-00986)
- chlorek palladu(II) – 99,9% PdCl<sub>2</sub>, Wako Pure Chemicals Industries Ltd. (168-13561)
- kwas chlorozłotowy – 99,9% HAuCl<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, Wako Pure Chemicals Industries Ltd. (086-0532)
- wodorotlenek potasu – 85% KOH, Wako Pure Chemicals Industries Ltd. (160-21875)

Wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs) wstępnie poddano procesowi oczyszczania powierzchni, który polegał na traktowaniu nośnika stężonym kwasem azotowym(V) w temperaturze 118°C przez 6 godzin. Proces ten zapewnił usunięcie metali (głównie żelaza) stosowanych do produkcji wielościennych nanorurek węglowych oraz węgla amorficznego z ich powierzchni [131-133]. Wielościenne nanorurki węglowe poddane temu procesowi oznaczono skrótem MWCNTs-COOH.

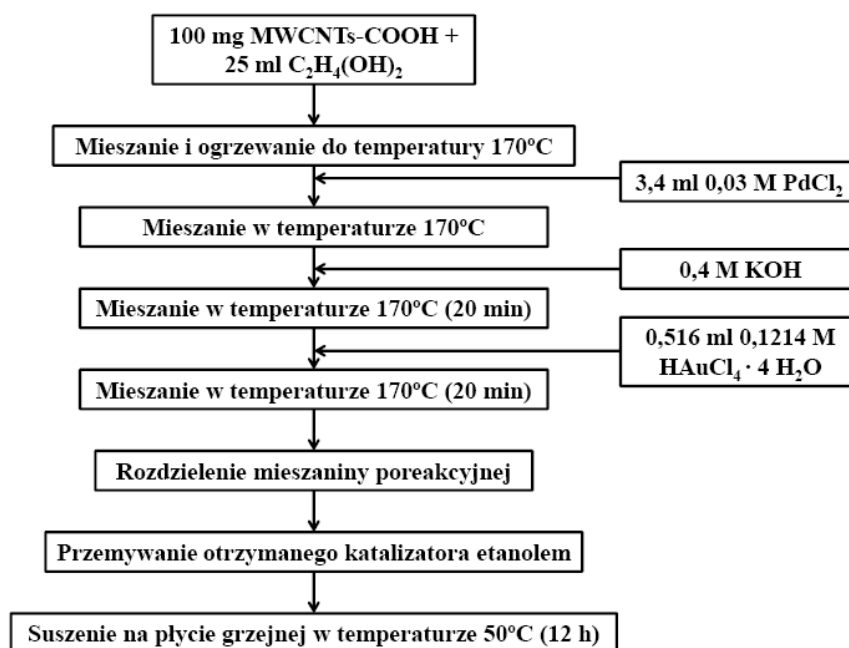
Na rysunku 4 przedstawiono schemat sposobu przygotowania katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs. 100 mg oczyszczonych i sfunkcjonalizowanych wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs-COOH) dyspergowano w 25 ml glikolu etylenowego przez 30 min w polu ultradźwięków płuczki Elma, Transsonic Digital. Następnie otrzymaną zawiesinę mieszano mieszadłem magnetycznym i ogrzano na czaszy grzejnej do 170°C. W tej temperaturze za pomocą cienkiej igły i strzykawki dodawano soli metalu szlachetnego. W celu otrzymania odpowiedniego środowiska redukcji (pH = 8) dodawano do mieszaniny roztworu wodorotlenku

potasu. Po przeprowadzeniu reakcji redukcji prekursora metalu szlachetnego zawiesinę rozdzielono za pomocą wirówki Hsiangtai Centrfuge. Otrzymany katalizator przemywano etanolem i pozostawiano na płycie grzejnej (w temperaturze 50°C) w celu osuszenia.

**A**



**B**



Rys. 4. Schemat preparatyki katalizatorów Pd/MWCNTs (A) i PdAu/MWCNTs (B).

Stężenie wagowe metali (liczone w stosunku do masy całkowitej katalizatora) w spreparowanych katalizatorach, wyznaczone z ilości odczynników użytych do preparatyki, powinno wynosić 20% Pd w katalizatorach Pd/MWCNTs, oraz 8,8% Pd i 10% Au w katalizatorze PdAu/MWCNTs, przy założeniu całkowitej redukcji na nośniku użytych do preparatyki soli palladu i złota.

Część otrzymanych katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs poddano procesowi redukcji w mieszaninie 5% wodoru w argonie ( $H_2/Ar$ ) w temperaturze  $200^\circ C$ . W tym celu katalizatory przesypano do ceramicznych pojemników, które następnie umieszczono w kwarcowej rurze pieca Blue-M, Lindberg. Przez kwarcową rurę przepuszczano mieszaninę 5%  $H_2/Ar$  z szybkością  $1\text{ ml min}^{-1}$  przez 10 min w celu usunięcia powietrza z przestrzeni rury pieca. Przy stałym przepływie gazu ogrzewano układ do  $200^\circ C$  z szybkością  $5^\circ C\text{ min}^{-1}$  (ten etap trwał 35 min). Katalizatory wygrzewano w atmosferze gazu redukującego w  $200^\circ C$  przez 1 h. Następnie układ chłodzono przez 3 h bez dostępu powietrza w mieszaninie 5%  $H_2/Ar$ . Otrzymane w ten sposób katalizatory oznaczono skrótem R200.

Pozostałą część katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs umieszczono w ceramicznych łożeczkach i prażono w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w temperaturze  $250^\circ C$ . Przez kwarcową rurę przepuszczano przez 10 min argon z szybkością  $1\text{ ml min}^{-1}$ . Następnie z szybkością  $5^\circ C\text{ min}^{-1}$  przez 45 min ogrzano układ do  $250^\circ C$ . Katalizatory wygrzewano w stałym przepływie argonu w  $250^\circ C$  przez 1,5 h. Układ ochłodzono do temperatury pokojowej w ciągu 3,5 h w atmosferze gazu obojętnego. Otrzymane katalizatory oznaczono skrótem C250.

#### **4.1.2. Preparatyka katalizatora Pd/CML**

Katalizator oznaczony skrótem Pd/CML został otrzymany w wyniku redukcji soli - chlorku palladu(II) za pomocą formaldehydu. Odczynniki chemiczne, które zostały wykorzystane do otrzymania katalizatora Pd/CLM to:

- chlorek palladu (II) – 99%  $PdCl_2$  cz.d.a., POCH S.A. Gliwice (707021783)
- chlorek sodu – 99,5%  $NaCl$  cz.d.a., POCH S.A. Gliwice (794121116)

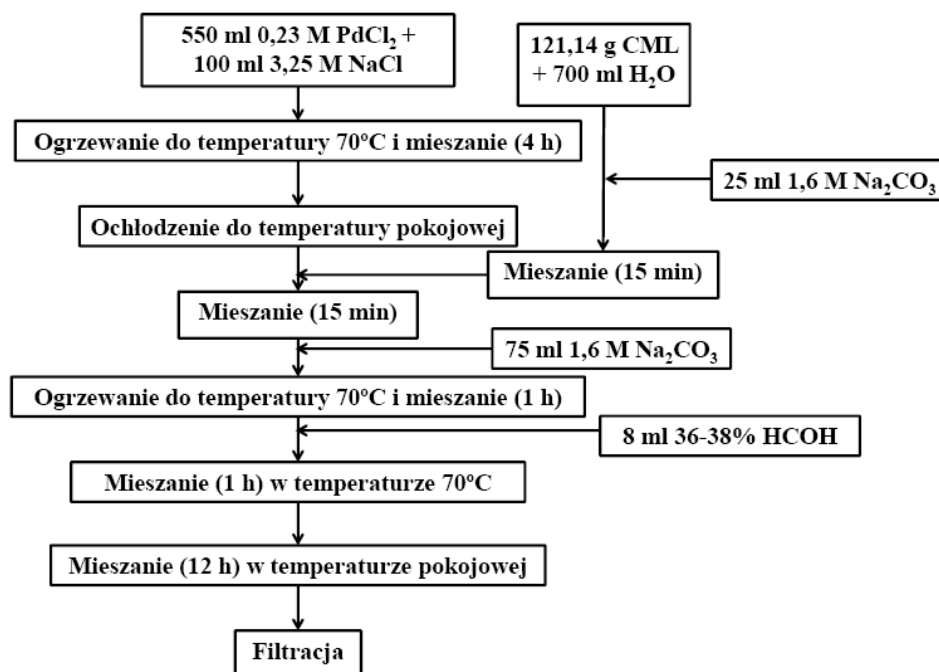
- carbo medicinalis ligni – FP IV o powierzchni właściwej  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Gryfskand z o.o. Gryfino

- węglan sodu – 99,8%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cz.d.a., POCH S.A. Gliwice (810560119)

- formaldehyd – 36-38%  $\text{HCOH}$  cz.d.a, POCH S.A. Gliwice (432173111)

Nośnikiem katalizatora Pd/CLM jest specjalny rodzaj węgla o nazwie carbo medicinalis ligni, który jest stosowany w medycynie, m.in. do produkcji tabletek. Jest on otrzymywany metodą parowo - gazowej aktywacji węgla drzewnego, a następnie oczyszczany poprzez działanie kwasem i płukanie wodą destylowaną. Carbo medicinalis ligni jest powszechnie stosowany w procach technologicznych wytwarzania szeregu preparatów farmaceutycznych, biochemicznych i chemicznych.

Sposób preparatyki katalizatora Pd/CLM przedstawiono na rysunku 5. Otrzymany w ten sposób katalizator przemyto czterokrotnie 500 ml wody destylowanej, a następnie suszono przez 30 min w temperaturze  $120^\circ\text{C}$ . Wyznaczona na podstawie użytych do preparatyki odczynników chemicznych zawartość procentowa palladu (liczona w stosunku do całkowitej masy katalizatora) powinna wynosić 10% Pd w katalizatorze Pd/CML, przy założeniu całkowitej redukcji na nośniku użytych do preparatyki soli palladu.



Rys. 5. Schemat preparatyki katalizatora Pd/CLM.

### 4.1.3. Preparatyka katalizatorów PdRu/Vulcan metodą redukcji soli metalu borowodorkiem sodu

Seria katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) została otrzymana przez osadzenie rutenu na handlowym katalizatorze 20% Pd/Vulcan metodą redukcji chlorku rutenu(III) za pomocą borowodorku sodu.

Do wykonania katalizatorów PdRu/Vulcan użyto następujących odczynników chemicznych:

- katalizator palladowy osadzony na węglu - 20% Pd/Vulcan, Basf Fuel Cell
- borowodorek sodu – 99%  $\text{NaBH}_4$  cz.d.a., Linegal Chemicals (LL-0020.2)
- chlorek rutenu(III) –  $\text{RuCl}_3$  hydrate, ABCR Co. (14890-67-0)

Preparatykę katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) rozpoczęto od otrzymania zawiesiny komercyjnego katalizatora palladowego w wodzie. W tym celu odważono 0,5 g katalizatora 20% Pd/Vulcan i dodano do 300 ml wody destylowanej a następnie umieszczono na mieszadle magnetycznym MSC basic C firmy Yellow Line na 1 godzinę. W tym czasie przygotowano roztwór borowodorku sodu w 20 ml wody destylowanej i chlorku rutenu(III) w 50 ml wody destylowanej. Ilości użytych odczynników chemicznych w zależności od założonego składu katalizatora PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) przedstawiono w tabeli 3.

Do otrzymanej zawiesiny katalizatora 20% Pd/Vulcan dodano roztwór borowodorku sodu w wodzie i mieszano przez 10 minut. Następnie wdroplono roztwór chlorku rutenu(III) i otrzymaną mieszaninę reakcyjną mieszano przez kolejne 2 godziny. Po tym czasie zdekantowano roztwór z nad osadu, a otrzymany katalizator przemyto pięciokrotnie 400 ml wody destylowanej. Następnie otrzymany katalizator suszono pod próżnią w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ .

Tab. 3. Odczynniki chemiczne użyte podczas preparatyki katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ).

Katalizator	Masa $\text{NaBH}_4$ , mg	Masa $\text{RuCl}_3$ , mg
0,25PdRu ( $\text{NaBH}_4$ )	64,2	114,4
0,5PdRu ( $\text{NaBH}_4$ )	128,4	228,7
0,75PdRu ( $\text{NaBH}_4$ )	192,6	343,1

#### 4.1.4. Preparatyka katalizatorów PdRu/Vulcan metodą redukcji soli metalu kwasem mrówkowym

Seria katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ) została otrzymana przez osadzenie rutenu na handlowym katalizatorze 20% Pd/Vulcan metodą redukcji chlorku rutenu(III) za pomocą kwasu mrówkowego.

Podczas preparatyki katalizatorów użyto następujących odczynników chemicznych:

- katalizator palladowy osadzony na węglu - 20% Pd/Vulcan, Premetek (P30A200)
- katalizator palladowy osadzony na węglu - 20% Pd/Vulcan, Basf Fuel Cell
- kwas mrówkowy – 85%  $\text{HCOOH}$  cz.d.a., Chempur (115646400)
- chlorek rutenu(III) –  $\text{RuCl}_3$  hydrate, ABCR Co. (14890-67-0)

Do preparatyki katalizatorów 0,15PdRu( $\text{HCOOH}$ ) i 0,2PdRu( $\text{HCOOH}$ ) użyto katalizatora 20% Pd/Vulcan, Basf Fuel Cell. Z powodu zlikwidowania działalności firmy Basf Fuel Cell i braku możliwości zakupu katalizatora 20% Pd/Vulcan, Basf Fuel Cell, pozostałe katalizatory PdRu/Vulcan spreparowano na katalizatorze 20% Pd/Vulcan, Premetek (P30A200).

Preparatykę katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ) wykonano w analogiczny sposób jak serię katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ). Na początku otrzymano zawiesinę 0,5 g katalizatora 20% Pd/Vulcan w 300 ml wody, do której dodano 0,5 M kwas mrówkowy w ilości przedstawionej w tabeli 4. Następnie mieszaninę ogrzano do temperatury  $60^\circ\text{C}$  i wkroplono roztwór chlorku rutenu(III) w 50 ml



wody destylowanej (tabela 4). Otrzymaną zawiesinę mieszano przez kolejne 2 godziny w temperaturze 60°C. Zawiesinę rozdzielono za pomocą wirówki MPW-56 firmy MPW Med. Instruments, Spółdzielnia Pracy, a otrzymany osad przemyto pięciokrotnie 400 ml wody destylowanej. Otrzymany w ten sposób katalizator suszono pod próżnią w temperaturze 80°C.

Tab. 4. Odczynniki chemiczne użyte podczas preparatyki katalizatorów PdRu/Vulcan(HCOOH).

Katalizator	Objętość 0,5 M HCOOH, ml	Masa RuCl <sub>3</sub> , mg
0,15PdRu(HCOOH)	3,38	68,6
0,2PdRu(HCOOH)	4,51	91,5
0,25PdRu(HCOOH)	5,64	114,4
0,5PdRu(HCOOH)	11,28	228,7
0,75PdRu(HCOOH)	16,91	343,1
1,5PdRu(HCOOH)	33,83	686,2

## 4.2. Metody preparatyki katalizatorów przeznaczonych na katodę ogniwa paliwowego na kwas mrówkowy

Celem tej części rozprawy doktorskiej było zastąpienie drogiej platyny, stosowanej dotychczas do elektroredukcji tlenu na katodzie ogniw paliwowych zasilanych kwasem mrówkowym, znacznie tańszym palladem. Przy czym wskazane byłoby, aby opracowane katalizatory palladowe, zastosowane do preparatyki kompozytów przeznaczonych na katodę ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym, charakteryzowały się porównywalną aktywnością w reakcji elektroredukcji tlenu z aktywnością katalizatorów platynowych.

#### 4.2.1. Preparatyka katalizatorów palladowych metodą redukcji octanu palladu(II) za pomocą hydrazyny w obecności etanolu

Katalizatory palladowe będące składnikiem kompozytu przeznaczonego na katodę ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym spreparowano na czerni węglowej (Vulcan) oraz wielościennych nanorurkach węglowych (MWCNTs) metodą bezpośredniej redukcji octanu palladu(II) za pomocą hydrazyny. Do osadzenia krystalitów palladu na powierzchni nośnika węglowego wykorzystano następujące odczynniki chemiczne:

- octan palladu(II) - 98% Pd(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich (205869)
- hydrazyna – 80% N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> cz., POCH S.A. Gliwice (476023429)
- etanol - 99,8% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, POCH S.A. Gliwice (603-002-00-5)
- czerń węglowa – Vulcan XC-72, CABOT (01-2119384822-32)
- wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs) o średnicy 20 nm, CNT Co.

Ltd. Korea

Część nośników węglowych (zarówno czerni węglowej i wielościennych nanorurek węglowych) została poddana procesowi oczyszczania powierzchni. W tym celu 500 mg materiału węglowego traktowano 100 ml stężonego kwasu azotowego(V) w temperaturze 80°C przez 4 godziny.

Nanokrystaliny palladu osadzono na następujących materiałach węglowych:

- wielościennych nanorurkach węglowych (MWCNTs-r)
- wielościennych nanorurkach węglowych traktowanych przez 4 godziny stężonym kwasem azotowym(V) w temperaturze 80°C (MWCNTs-f)
- czerni węglowej (Vulcan-r)
- czerni węglowej traktowanej przez 4 godziny stężonym kwasem azotowym(V) w temperaturze 80°C (Vulcan-f).

Początkowym etapem preparatyki katalizatorów było zdyspergowanie 150 mg nośnika węglowego w 150 ml etanolu w polu ultradźwięków płuczki Sonic-1 firmy Polsonic. Etap ten trwał przez 30 minut, po czym dodano 120 mg octanu palladu(II) i mieszano w polu ultradźwięków przez kolejne 10 minut. Następnie otrzymaną zawiesinę materiału węglowego i octanu palladu(II) w etanolu przestawiono na mieszadło magnetyczne MSC basic C Yellow Line.

Podczas mieszania na mieszadle magnetycznym w temperaturze pokojowej dodawano stopniowo za pomocą pompy perystaltycznej roztwór reduktora – 2,1 ml hydrazyny rozcieńczonej 20 ml etanolu. Szybkość przepływu roztworu hydrazyny w etanolu wynosiła  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ . Otrzymaną zawiesinę mieszano przez kolejne 2 godziny za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie za pomocą wirówki MPW-56 firmy MPW Med. Instruments, Spółdzielnia Pracy rozdzielono otrzymaną zawiesinę. Spreparowany katalizator przemyto 250 ml wody destylowanej a następnie suszono przez 1 godzinę w suszarce SPU-200 firmy Z.U.T. Colector w temperaturze  $120^{\circ}\text{C}$ .

W wyniku tej preparatyki otrzymano katalizatory palladowe:

- Pd/MWCNTs-r - osadzony na niemodyfikowanych wielościennych nanorurkach węglowych
- Pd/MWCNTs-f – osadzony na wielościennych nanorurkach węglowych traktowanych przez 4 godziny stężonym kwasem azotowym(V) w temperaturze  $80^{\circ}\text{C}$
- Pd/Vulcan-r - osadzony na niemodyfikowanej czerni węglowej
- Pd/Vulcan-f - osadzony na czerni węglowej traktowanej przez 4 godziny stężonym kwasem azotowym(V) w temperaturze  $80^{\circ}\text{C}$

Zawartość procentowa palladu w wyżej wymienionych katalizatorach, określona na podstawie ilości zużytych odczynników stosowanych podczas preparatyki, powinna wynosić 20% wagowych.

#### **4.2.2. Preparatyka katalizatorów palladowych metodą redukcji octanu palladu(II) za pomocą hydrazyny w środowisku wodnym**

Katalizatory palladowe oznaczone skrótem Pd/Vulcan\_15m i Pd/Vulcan\_120m otrzymano poprzez redukcję soli prekursora palladu za pomocą hydrazyny w środowisku wodnym. Katalizatory osadzono na czerni węglowej, którą traktowano stężonym kwasem azotowym(V) przez 4 godziny w temperaturze  $80^{\circ}\text{C}$ . Podczas preparatyki katalizatorów użyto następujących odczynników chemicznych:

- octan palladu(II) - 98%  $\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2$ , Sigma-Aldrich (205869)

- kwas solny – 35 – 38% HCl cz.d.a., firmy Chempure (115752837)
- hydrazyna – 80% N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> cz., POCH S.A. Gliwice (476023429)
- czerń węglowa – Vulcan XC-72, CABOT (01-2119384822-32)

Preparatykę katalizatorów Pd/Vulcan\_15m i Pd/Vulcan\_120m rozpoczęto od odważenia 240 mg octanu palladu(II) i dodania tej odważki do 150 ml wody destylowanej. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność octanu palladu(II) w wodzie zmieniono pH środowiska na kwaśne za pomocą 2,1 ml stężonego kwasu solnego a następnie umieszczono roztwór w polu ultradźwięków płuczki Sonic-1 firmy Polsonic na 30 minut. Do tak otrzymanego roztworu dodano 300 mg przygotowanej czerni węglowej i mieszano w polu ultradźwięków przez kolejne 30 minut. Następnie kolbę z zawiesiną przestawiono na mieszadło magnetyczne MSC basic C Yellow Line i dodano za pomocą pompy perystaltycznej 4,2 ml hydrazyny rozcieńczonej 25 ml wody. Szybkość dodawania roztworu reduktora wynosiła 3 ml min<sup>-1</sup>. Zawiesinę mieszano przez kolejne 15 minut. Następnie połowę otrzymanej mieszaniny odwirowano za pomocą wirówki MPW-56 firmy MPW Med. Instruments, Spółdzielnia Pracy, a otrzymany katalizator przemyto 250 ml wody destylowanej. Tak otrzymany katalizator oznaczono skrótem Pd/Vulcan\_15m. Pozostałą połowę zawiesiny mieszano przez kolejne 105 minut, po czym odwirowano, a otrzymany katalizator również przemyto 250 ml wody destylowanej. Otrzymany w ten sposób katalizator oznaczono skrótem Pd/Vulcan\_120m. Katalizatory suszono przez 1 godzinę w suszarce SPU-200 firmy Z.U.T. Colector w temperaturze 120°C.

Wykonane według tej preparatyki katalizatory powinny zawierać 20% palladu w stosunku do całkowitej masy katalizatora.

### **4.3. Aparatura i techniki badawcze fizykochemicznej charakteryzacji katalizatorów**

Otrzymane materiały katalityczne zostały scharakteryzowane w celu określenia stężenia naniesionego metalu, rozmiaru krystalitów oraz składu i morfologii katalizatora za pomocą następujących technik badawczych:

- rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (XRD),

- transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM),
- spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX),
- analizy termograwimetrycznej (TGA),
- rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS),
- woltamperometrii cyklicznej (CV),
- fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF).

### 4.3.1. Rentgenowska dyfrakcja proszkowa (XRD)

Rozmiar krystalitów naniesionego podczas preparatyki metalu oraz skład fazowy otrzymanych katalizatorów scharakteryzowano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Pomiar wykonywano dla katalizatorów po preparatyce (przed pomiarem w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym).

Pomiary XRD serii katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs przeprowadzono za pomocą dyfraktometru MAC MXP 18 z zastosowaniem promieniowania lampy miedziowej  $\text{CuK}_\alpha$  (0,15418 nm).

Widma dyfrakcyjne dla pozostałych katalizatorów zostały wykonane przy użyciu dyfraktometru typu Rigaku-Denki (Geigerflex). W tym dyfraktometrze źródłem promieniowania jest lampa miedziowa  $\text{CuK}_\alpha$  (0,15418 nm) z filtrem niklowym. Pomiar polegał na umieszczeniu preparatu w kopercie mylarowej w uchwycie goniometru, a następnie na skanowaniu profilu dyfrakcyjnego z szybkością  $0,3^\circ \text{ min}^{-1}$  dla kątów  $2\Theta$  w zakresie  $10^\circ - 90^\circ$ .

Do oszacowania średniego rozmiaru krystalitów osadzonego na nośniku metalu wykorzystano pomiar szerokości linii dyfrakcyjnej i równanie Scherrera:

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

gdzie:

$d$  - średni rozmiar krystalitów, nm;

$\lambda$  - długość fali promieniowania rentgenowskiego (0,15418 nm);

$\theta$  - kąt odbłyску;

$\beta$  - szerokość pików w połowie wysokości badanego refleksu (tzw. „szerokość połówkowa”).

### **4.3.2. Transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM)**

Struktura i morfologia spreparowanych katalizatorów była określana za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Zdjęcia serii katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs otrzymano przy użyciu aparatu JEOL JEM-2100F HR-TEM.

Do obrazowania pozostałych katalizatorów zastosowano wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy HITACHI 5500. Pomiary katalizatorów wykonywano w trybie transmisyjnym oraz skaningowym.

### **4.3.3. Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX)**

Do określenia średniego składu i rozkładu stężenia metali w krystalitach katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 zastosowano aparat JEOL JEM-2100F HR-TEM wyposażony w urządzenie EDX (Analyzer INCA Microanalysis System) firmy Oxford Instruments.

### **4.3.4. Analiza termograwimetryczna (TGA)**

Pomiary termograwimetryczne umożliwiły określenie stężenia metalu w badanych katalizatorach. W tej technice wykonywano pomiar zmiany masy badanego katalizatora w trakcie stopniowego ogrzewania przy stałej szybkości podnoszenia temperatury.

Badania TGA katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs zostały wykonane na aparacie SDT 2960 firmy TA Instruments. Badany katalizator ogrzewano w powietrzu do temperatury 800°C. Szybkość wzrostu temperatury podczas trwania analizy wynosiła 5°C min<sup>-1</sup>.

Analizę termograwimetryczną katalizatora Pd/CML oraz katalizatorów przeznaczonych do reakcji elektroredukcji tlenu w ogniwie DFAFC wykonano za pomocą aparatu TGA Q500 w powietrzu w zakresie temperatur 20 - 1000°C, ze wzrostem temperatury 20°C min<sup>-1</sup>.

#### **4.3.5. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)**

Analiza XPS została zastosowana w celu określenia składu powierzchniowego i chemicznego oraz morfologii powierzchni badanych katalizatorów bimetalicznych.

Pomiary XPS katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250 przeprowadzono za pomocą spektrometru fotoelektronów ESA-31 (Instytut Fizyki Atomowej Węgierskiej Akademii Nauk) z lampą glinową (AlK $\alpha$ ,  $h\nu = 1486,67$  eV) jako źródłem promieniowania.

Pomiary XPS serii katalizatorów PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) i PdRu/Vulcan(HCOOH) przeprowadzono za pomocą spektrometru 5000 VersaProbe<sup>TM</sup> firmy ULVAC-PHI (Japan/USA, 2008), w którym źródłem monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego jest anoda Al emitująca promieniowanie K $\alpha$  Al ( $h\nu = 1486,6$  eV).

#### **4.3.6. Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF)**

Metoda fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF) umożliwiła analizę składu pierwiastkowego badanych katalizatorów.

Badania fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z wykorzystaniem energii rozproszonej (EDXRF) serii katalizatorów PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) i PdRu/Vulcan(HCOOH) przeprowadzono za pomocą urządzenia MiniPal 4 firmy PANalytical Co. wyposażonego w lampę rodową i krzemowy detektor półprzewodnikowy o rozdzielczości 145 eV. Pomiary wykonano w atmosferze

powietrza, przy napięciu 30 kV i natężeniu 55  $\mu\text{A}$ . Czas ekspozycji badanego katalizatora wynosił 30 sekund.

#### 4.3.7. Woltamperometria cykliczna (CV)

Badania aktywności elektrochemicznej otrzymanych katalizatorów w reakcji elektrootleniania kwasu mrówkowego zostały wykonane za pomocą techniki woltamperometrii cyklicznej.

Pomiary CV katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs zostały wykonane na aparacie Model 283 firmy EG&G Instruments. Układ pomiarowy składał się z potencjostatu/galwanostatu i naczynka elektrochemicznego wyposażonego w 3 elektrody (pracującą, pomocniczą i odniesienia). Pomiary CV wykonano w temperaturze 25°C w atmosferze azotu w zakresie potencjałów 0,2 – 0,9 V z szybkością skanowania 50  $\text{mV s}^{-1}$ . Roztworem elektrolitu była mieszanina 1 M roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 3 M roztworu  $\text{HCOOH}$ .

Elektrodą pracującą była wirująca elektroda dyskowa wykonana z węgla szklanego (GC, IG-45; Toyo Tanso Co.) o średnicy 10 mm pokrytego cienką warstwą tuszu katalitycznego. Prędkość obrotowa elektrody pracującej wynosiła 1000  $\text{obrotów min}^{-1}$ . Tusz katalityczny otrzymano poprzez mieszanie przez 1 h w polu ultradźwięków płuczki ultradźwiękowej Elma, Transsonic Digital: 10 ml etanolu, 75  $\mu\text{l}$  5% roztworu polimeru jonowoprzewodzącego - Nafionu (DE-2021; DuPont Fluoroproducts), 12 mg badanego katalizatora i 10 mg czerni węglowej (Vulcan XC-72; Cabot). Następnie na krążki z węgla szklanego naniesiono za pomocą pipety 200  $\mu\text{l}$  przygotowanej zawiesiny i pozostawiono do wyschnięcia w 100°C na 1 h. Po wysuszeniu wyznaczono przyrost masy krążków węgla szklanego, który wykorzystano do określenia ilości metalu znajdującego się na jednostce powierzchni elektrody pracującej. Przygotowane w ten sposób elektrody pracujące zawierały odpowiednio: 0,050  $\text{mg}_{\text{metal}} \text{cm}^{-2}$  dla katalizatora Pd/MWCNTs i 0,035  $\text{mg}_{\text{metal}} \text{cm}^{-2}$  dla katalizatora PdAu/MWCNTs. Elektroda pomocniczą była siatka platynowa. Jako elektrodę odniesienia zastosowano srebrny drut pokryty cienką warstwą chlorku srebra(I) zanurzony w 1 M roztworze KCl ( $\text{Ag}|\text{AgCl}|1 \text{ M KCl}$ ).



W badaniach pozostałych katalizatorów używano zestawu elektrochemicznego firmy ELPAN wyposażonego w potencjostat EP 20 i generator liniowo zmiennego napięcia EG 20. Pomiary CV przeprowadzono w temperaturze 25°C w atmosferze azotu w 0,5 M roztworze H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cz.; POCH S.A.) z szybkością skanowania 50 mV s<sup>-1</sup>. Elektroda pracującą była stacjonarna elektroda wykonana z węgla szklatego w formie dysku z naniesioną warstwą tuszu katalitycznego. Tusze katalityczne otrzymywano przez mieszanie 2 mg badanego katalizatora, 25 µl 5% roztworu polimeru Nafionu (DuPont DE520; Ion Power Inc) i 2 ml etanolu (96% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH cz.d.a.; POCH S.A.) w polu ultradźwięków płuczki ultradźwiękowej Sonic-1 firmy Polsonic przez 1 godzinę.

Otrzymaną zawiesinę nanoszono za pomocą pipety automatycznej na powierzchnię dysku z węgla szklatego ogrzanego uprzednio do 80°C. Otrzymane w ten sposób elektrody pracujące zawierały 0,15 mg<sub>metal</sub> cm<sup>-2</sup>. Elektrode pomocniczą stanowiła platynowa siatka, a elektrodę odniesienia – elektrodę chlorosrebrową Ag|AgCl|1 M KCl.

## **4.4. Pomiary aktywności i stabilności katalizatorów w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy**

### **4.4.1. Aparatura pomiarowa**

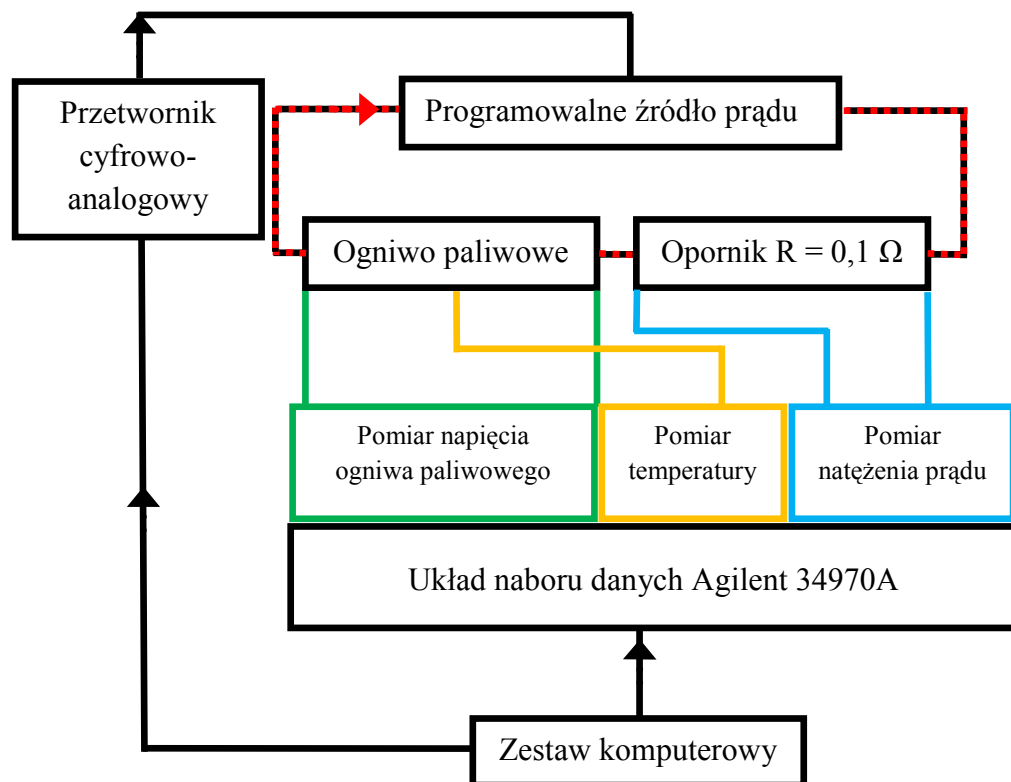
Otrzymane katalizatory, których opis preparatyki przedstawiono w rozdziale 4.1 i 4.2, testowano w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym.

Pomiar aktywności badanych katalizatorów polegał na pomiarze napięcia ogniwa w zależności od natężenia prądu. Natężenie prądu było automatycznie zmieniane o stałą wartość za pomocą specjalnie opracowanego programu komputerowego. Po pomnożeniu wartości natężenia prądu i napięcia ogniwa paliwowego otrzymywano moc, którą używano do wykreślenia krzywej mocy w funkcji natężenia prądu oraz do określenia maksymalnej mocy uzyskanej z zastosowaniem na odpowiedniej elektrodzie badanego katalizatora.

Pomiar stabilności spreparowanych katalizatorów polegał na pomiarze napięcia ogniwa w funkcji czasu przy stałej wartości natężenia prądu. Po pomnożeniu tych wartości otrzymywano krzywe mocy w zależności od czasu, które wykorzystywano do określenia stabilności badanego katalizatora.

Do wykonywania powyższych pomiarów opracowano zautomatyzowany układ sterowania, naboru danych oraz monitorowania uzyskiwanych wyników. W skład opracowanego układu pomiarowego wchodziły następujące elementy (rysunek 6):

- programowalne źródło prądu,
- układ naboru danych Agilent 34970A,
- przetwornik cyfrowo-analogowy karty LabJack,
- zestaw komputerowy wyposażony w opracowany program do badania ogniw paliwowych,
- własnej konstrukcji ogniwo paliwowe DFAFC.



Rys. 6. Schemat układu pomiarowego do badania katalizatorów.

Wartość natężenia prądu była zadawana programowo za pomocą źródła prądowego sterowanego napięciem poprzez przetwornik cyfrowo-analogowy karty

LabJack U3-LV z przystawką LJTick-DAC. Na przedstawionym schemacie (rysunek 6) kierunek przepływu prądu oznaczono kolorem czerwonym. Układ naboru danych Agilent 34970A dokonywał pomiaru wartości napięcia i temperatury ogniwa paliwowego oraz napięcia na oporniku wzorcowym 0,1  $\Omega$ . Wartość natężenia prądu w przedstawionym układzie wyznaczano z prawa Ohma ze spadku napięcia na oporniku 0,1  $\Omega$ . Zmierzone wartości napięcia ogniwa paliwowego i natężenia prądu płynącego w tym ogniwie rejestrowano za pomocą opracowanego programu komputerowego do sterowania układem.

#### **4.4.2. Procedura przygotowania elementów ogniwa DFAFC**

Wykonanie pomiaru w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym wymagało odpowiedniego przygotowania elektrod ogniwa – anody i katody oraz elektrolitu wykonanego z polimeru jonowoprzewodzącego – membrany nafionowej.

W celu przygotowania membrany nafionowej (N115; Ion Power, Inc) do pracy w ogniwie paliwowym stosowano następującą procedurę. Membranę o wymiarach 5 cm  $\times$  5 cm wstępnie nawilżano przez 1 godzinę w wodzie dejonizowanej (Milipore<sup>®</sup>) o temperaturze 80°C. Kolejnym etapem procedury było usunięcie zanieczyszczeń organicznych, które znajdowały się na powierzchni membrany i pogarszały właściwości jonowymienne elektrolitu. W tym celu membranę nafionową traktowano 5% wodą utlenioną (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Chempur) w temperaturze 80°C przez 1 godzinę. Następnie membranę umieszczono w naczyniu z wodą dejonizowaną o temperaturze 80°C na 1 godzinę. Kolejnym etapem była wymiana kationów, znajdujących się na powierzchni membrany, na jony H<sup>+</sup>. W tym celu membranę wygrzewano w temperaturze 80°C przez 1 godzinę w 0,5 M roztworze H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cz.d.a.; Chempur). Końcową fazą procedury przygotowania elektrolitu było przemycie membrany wodą dejonizowaną (Milipore<sup>®</sup>) w temperaturze 80°C przez 1 godzinę.

Każdy pomiar w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym wymagał odpowiedniego przygotowania elektrod ogniwa. Pierwszym etapem tego

procesu było otrzymanie tuszu katalitycznego. Składy tuszy katalitycznych w zależności od typu elektrody ogniwa DFAFC i rodzaju prowadzonych badań przedstawiono w tabeli 5. Do przygotowania tuszu katalitycznego, a następnie elektrod ogniwa DFAFC użyto następujących odczynników chemicznych:

- 5% emulsja nafionowa – DuPont DE520, Ion Power, Inc. (LGA 01-02CS)
- 60% Pt/Vulcan XC-72 – Premetek Co. (P10A600)
- 60% Pd/Vulcan XC-72 – Premetek Co. (P30A600)
- 20% Pt/Vulcan XC-72 – Premetek Co. (P10A200)
- 20% Pd/Vulcan XC-72 – Premetek Co. (P30A200)

Tab. 5. Ilości składników tuszu katalitycznego nakładanych na tkaninę węglową w zależności od typu elektrody ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym i rodzaju prowadzonych badań.

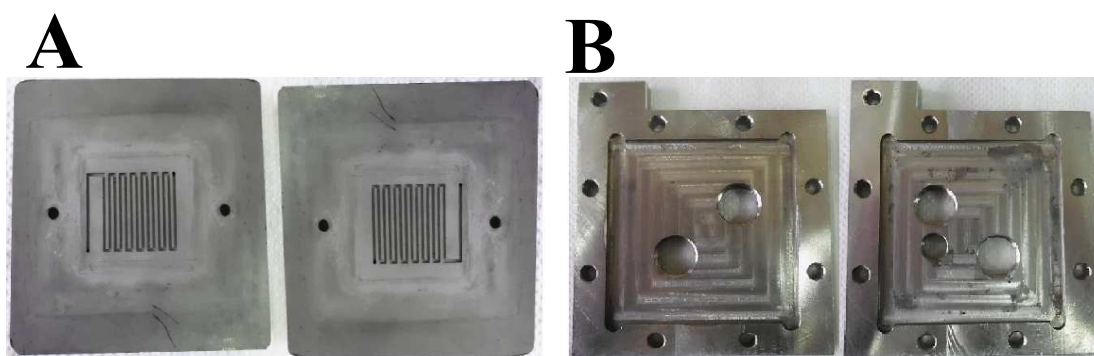
	<b>Anoda DFAFC</b>	<b>Katoda DFAFC</b>
<b>Badania katalizatorów elektrotleniania kwasu mrówkowego</b>	- 25 mg badanego katalizatora - 120 µl emulsji nafionowej - 500 µl wody dejonizowanej	- 46,8 mg katalizatora 60% Pt/Vulcan - 440 µl emulsji nafionowej - 500 µl wody dejonizowanej
<b>Badania katalizatorów elektroredukcji tlenu</b>	- 25 mg katalizatora 60% Pd/Vulcan - 120 µl emulsji nafionowej - 500 µl wody dejonizowanej	- 25 mg badanego katalizatora - 225 µl emulsji nafionowej - 500 µl wody dejonizowanej

Na podstawie serii pomiarów, z zastosowaniem różnych składów warstw katalitycznych, wyznaczono optymalne ilości składników tuszu katalitycznego dla anody i katody ogniwa DFAFC przedstawione w tabeli 5. Odpowiednie ilości składników tuszu mieszano w polu ultradźwięków płuczki Sonic-1 firmy Polsonic przez 30 minut. Następnie otrzymaną zawiesinę nanoszono za pomocą pipety automatycznej na tkaninę węglową o wymiarach 2,7 cm × 2,7 cm i suszono. Podczas preparatyki anody stosowano niemodyfikowaną tkaninę węglową (B-1, Designation B; Clean Fuel Cell Energy Co.). Do przygotowania katody stosowano

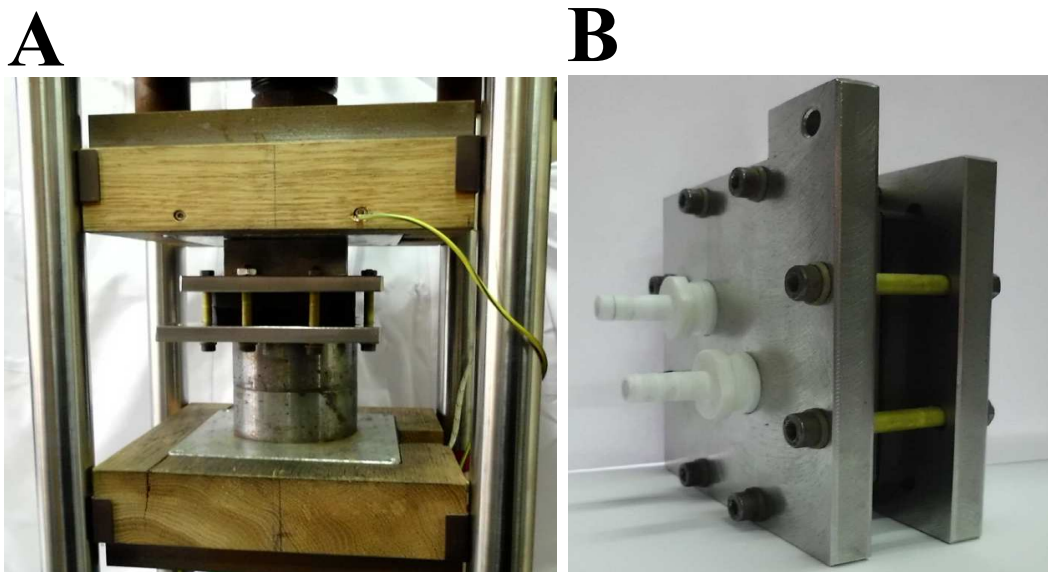
tkaninę węglową (Designation B, 30% Wet Proffing; Basf Fuel Cell Co.) pokrytą cienką warstwą hydrofobowego Teflonu<sup>®</sup>, którego zadaniem było usuwanie z katody wody powstającej podczas pracy ogniwa paliwowego. Wstępnie przygotowaną elektrodę prasowano pod ciśnieniem  $0,8 \text{ kg cm}^{-2}$  i wygrzewano w suszarce SPU-200 firmy Z.U.T. Colector w temperaturze  $130^{\circ}\text{C}$  przez 20 minut.

#### 4.4.3. Procedura badawcza katalizatorów elektROUTLENIA Kwasu mrówkowego w DFAFC

Elementy ogniwa paliwowego (membranę oraz elektrody – anodę i katodę) przygotowane według procedury przedstawionej w rozdziale 4.4.2. układano pomiędzy dwiema płytami grafitowymi przedstawionymi na rysunku 7.A. Otrzymany układ umieszczano w obudowie wykonanej ze stali nierdzewnej (rysunek 7.B) i skręcano na prasie hydraulicznej, w taki sposób aby ogniwo były ściskane siłą  $6,5 \text{ kN}$  (rysunek 8.A). Następnie mocowano teflonowe króćce doprowadzające reagenty chemiczne do ogniwa DFAFC. Ogniwo paliwowe (rysunek 8.B) podłączano za pomocą przewodów do układu pomiarowego, którego schemat przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 7. Elementy ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym: płyty grafitowe (A) i obudowa (B).



Rys. 8. Skręcanie ogniwa paliwowego na prasie hydraulicznej (A) i złożone ogniwo DFAFC (B).

Po podłączeniu ogniwa paliwowego do układu pomiarowego montowano przewody z kauczuku silikonowego. Przed ogrzaniem ogniwa do temperatury 30°C, do jego części anodowej doprowadzano za pomocą pompy perystaltycznej (Zalimp PP4/2FI53M) wodę dejonizowaną (Milipore®), która miała nawilżyć membranę nafionową bezpośrednio przed pomiarami. Po 30 minutach wodę dejonizowaną zastępowano odpowiednio przygotowanym roztworem kwasu mrówkowego (50% HCOOH for HPLC; Fluka Analytical lub 85% HCOOH cz.d.a.; Chempur). W tym samym czasie na stronę katodową ogniwa paliwowego doprowadzano, za pomocą linii gazowej, tlen (analizowany czysty N 5.0; Multax s.c.) z prędkością przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>. Następnie uruchamiano program komputerowy do badania ogniw i wykonywano wstępny pomiar – „scan”. Zadaniem tego wstępnego pomiaru było określenie optymalnych warunków prowadzenia pomiarów (określenie wartości zmian natężenia prądu pomiędzy poszczególnymi punktami pomiaru), tak aby czas właściwego pomiaru wynosił około 3 minut. Dla wyznaczonych parametrów wykonywano pomiar zależności napięcia ogniwa od prądu, w celu określenia aktywności początkowej badanego katalizatora i maksymalnej mocy ogniwa uzyskanej na świeżym katalizatorze.

W przypadku katalizatorów elektrotleniania kwasu mrówkowego wykonywano również pomiar stabilności badanego katalizatora w czasie przy

określonym stałym natężeniu prądu. Badania stabilności polegały na obserwacji zmiany mocy ogniwa paliwowego w stosunku do mocy początkowej w zależności od czasu pracy ogniwa paliwowego.

W celu ujednoczenia otrzymanych wyników, na wykresach przedstawiających badania stabilności katalizatorów, używano terminu tzw. „moc względna”, którą wyznaczono ze wzoru:

$$P_{\text{wzg}} = \frac{P}{P_0} \cdot 100\%$$

gdzie:

$P_{\text{wzg}}$  – moc względna, %;

$P$  – moc otrzymana w określonym momencie badań,  $\text{mW mg}_{\text{metal}}^{-1}$ ;

$P_0$  – moc początkowa,  $\text{mW mg}_{\text{metal}}^{-1}$ .

#### **4.4.4. Procedura badawcza katalizatorów elektroredukcji tlenu w DFAFC**

Sposób przygotowania ogniwa paliwowego i prowadzenia badań katalizatorów elektroredukcji tlenu był analogiczny do sposobu przedstawionego w rozdziale 4.4.3. Zasadniczą różnicą było zastosowanie jako paliwa 3 M roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości (50% HCOOH for HPLC; Fluka Analytical, 09676). Zastosowanie roztworu tego kwasu mrówkowego pozwoliło wykluczyć wpływ dezaktywacji katalizatora palladowego, użytego do preparatyki anody DFAFC, na pomiar aktywności badanego katalizatora elektroredukcji tlenu. W przypadku badań katalizatorów przeznaczonych do elektroredukcji tlenu wykonywano wstępny pomiar („scan”), który pozwalał wyznaczyć parametry pomiarowe. Dla otrzymanych parametrów pomiarowych wykonano pomiar aktywności badanego katalizatora w reakcji elektroredukcji tlenu.

## 5. Wyniki i dyskusja

Rozdział ten poświęcony jest przedstawieniu wykonanych badań oraz dyskusji otrzymanych wyników dla katalizatorów na bazie palladu, których opis preparatyki przedstawiono w rozdziale 4.1 i 4.2.

### 5.1. Katalizatory Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs

Celem badawczym tej części rozprawy doktorskiej było określenie wpływu dodatku złota na aktywność i stabilność katalizatorów elektrotleniania kwasu mrówkowego w ogniwie DFAFC. Ta część rozprawy doktorskiej powstała w ramach współpracy z grupą badawczą z Taipei (Tatung University) kierowaną przez prof. H.M. Lin.

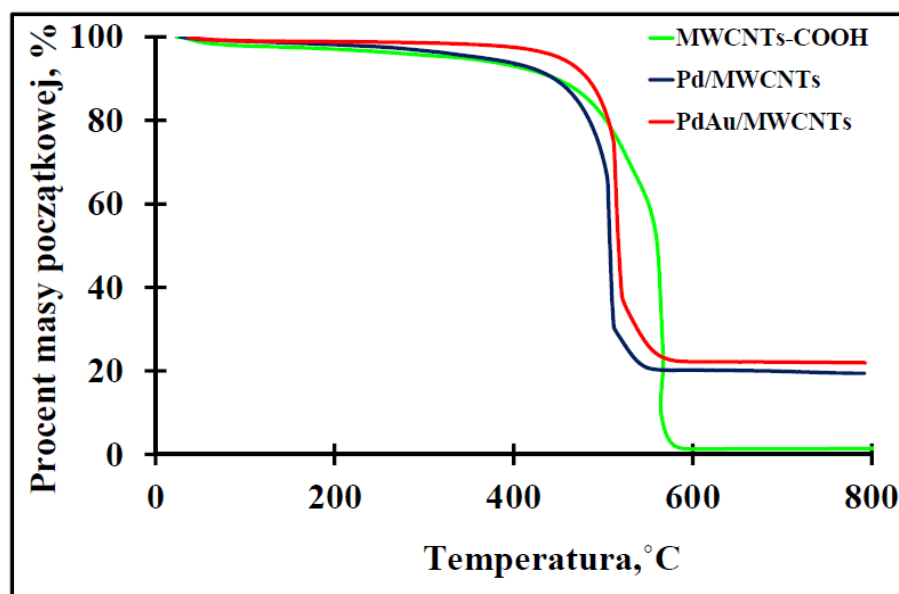
#### 5.1.1. Analiza termograwimetryczna katalizatorów

Spreparowane katalizatory Pd/MWCNTs oraz PdAu/MWCNTs poddano analizie termograwimetrycznej (TGA), a otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 9.

Zaobserwowano, że nośnik węglowy – sfunkcjonalizowane wielościennie nanorurki węglowe (MWCNTs-COOH) stopniowo rozkłada się w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 250 – 590°C. Powyżej temperatury 590°C masa MWCNTs-COOH nie ulegała zmniejszeniu i stanowiła 1,3%<sub>wag</sub> modyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych użytych do analizy. Świadczy to o tym, że nośnik węglowy w temperaturze 590°C uległ całkowitemu spaleni, a pozostałość (1,3%<sub>wag</sub> MWCNTs-COOH) stanowiły zanieczyszczenia wielościennych nanorurek węglowych, które nie zostały usunięte podczas procesu oczyszczania nośnika stężonym kwasem azotowym(V) w temperaturze 118°C przez 6 godzin. W przypadku katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs



zaobserwowano także zmianę masy w zakresie temperatur 250 – 550°C. Masa pozostałości próbki w temperaturze powyżej 550°C w przypadku katalizatora Pd/MWCNTs stanowiła 19,4%<sub>wag</sub> masy początkowej, a w przypadku katalizatora PdAu/MWCNTs – 21,9%<sub>wag</sub> masy początkowej. Uwzględniając zanieczyszczenia znajdujące się w funkcjonalizowanych wielościennych nanorurkach węglowych, określono zawartość metali w badanych katalizatorach na poziomie 18,1%<sub>wag</sub> dla katalizatora Pd/MWCNTs oraz 20,6%<sub>wag</sub> dla katalizatora PdAu/MWCNTs. Utlenianie wielościennych nanorurek węglowych w próbkach katalizatorów zawierających metale szlachetne zachodzi przy niższych temperaturach w porównaniu do próbki zawierającej wyłącznie nośnik węglowy. Można stąd wnioskować, że nanocząstki palladu osadzone na nanorurkach w katalizatorach Pd/MWCNTs oraz PdAu/MWCNTs katalizują proces utleniania wielościennych nanorurek węglowych tlenem z fazy gazowej w warunkach pomiarów termogravimetrycznych.

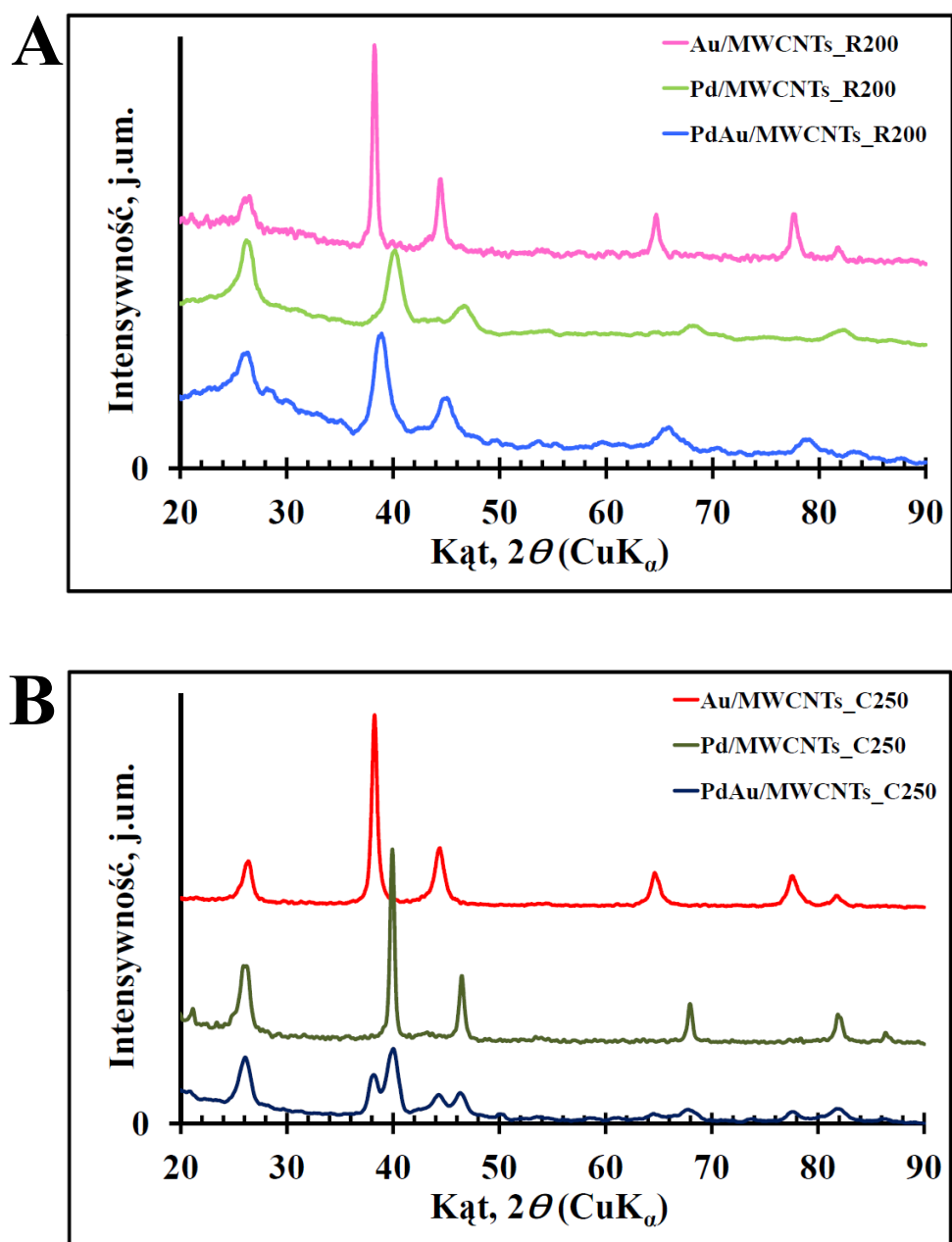


Rys. 9. Zmiany masy próbek w badaniach termogravimetrycznych wykonanych w atmosferze powietrza: MWCNTs-COOH (krzywa zielona), Pd/MWCNTs (krzywa granatowa) i PdAu/MWCNTs (krzywa czerwona); szybkość wzrostu temperatury 5°C min<sup>-1</sup> [134].

### **5.1.2. Badania składu fazowego oraz średniego rozmiaru krystalitów metalu metodą XRD**

Na rysunku 10 przedstawiono dyfraktogramy XRD katalizatorów Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs poddanych dwóm różnym procesom termicznym: redukcji w mieszaninie 5% wodoru w argonie w temperaturze 200°C (R200) lub wygrzewaniu w atmosferze gazu obojętnego – argonu w temperaturze 250°C (C250). W celu identyfikacji na dyfraktogramach katalizatorów PdAu/MWCNTs\_C250 i PdAu/MWCNTs\_R200 pików złota załączono również widma XRD katalizatora Au/MWCNTs.

We wszystkich widmach XRD na rysunku 10 widoczny jest pik dla kąta  $2\theta$  równego  $26,38^\circ$  charakterystyczny dla wielościennych nanorurek węglowych zastosowanych jako nośników badanych katalizatorów. W widmie dyfrakcyjnym katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250 stwierdzono obecność pików przy wartościach kąta  $2\theta$  równych  $40,2^\circ$ ,  $46,5^\circ$ ,  $68,2^\circ$  oraz  $82,08^\circ$ , które odpowiadają refleksom (111), (200), (220) oraz (311) struktury regularnej (fcc) palladu. Szerokości tych pików w połowie ich wysokości (FWHM) dla katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 są większe niż dla katalizatora Pd/MWCNTs\_C250. Stąd można wnioskować, że traktowanie katalizatorów mieszaniną 5% wodoru w argonie w temperaturze 200°C (R200) pozwala uzyskać mniejsze krystality palladu w porównaniu do katalizatorów wygrzewanych w atmosferze gazu obojętnego (argonu) w temperaturze 250°C (C250). Rozmiary krystalitów palladu w badanych katalizatorach oszacowano za pomocą wzoru Scherrera odczytując szerokość refleksu (111) w połowie jego wysokości. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 6.



Rys. 10. Dyfraktogramy katalizatorów zredukowanych w mieszaninie 5% wodoru w argonie w temperaturze 200°C (A), oraz wygrzewanych w atmosferze argonu w temperaturze 250°C (B) [134,135].

Na dyfraktogramie PdAu/MWCNTs\_C250 zaobserwowano piki odpowiadające refleksom struktury regularnej palladu (przy wartościach kąta  $2\theta$  równych 40,2°, 46,5°, 68,2° oraz 82,08°) oraz refleksom struktury regularnej złota (przy wartościach kąta  $2\theta$  równych 38,2°, 44,4°, 64,6° oraz 77,6°). Wskazuje to na obecność osobnych faz palladu i złota w badanym katalizatorze. Z kolei

w widmie XRD katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 wyraźnie widoczne są piki przy wartościach kąta  $2\theta$  równych  $38,6^\circ$ ,  $44,5^\circ$  oraz  $65,1^\circ$ , które są umiejscowione pomiędzy refleksami pochodzącymi od palladu i złota. Stąd można wnioskować, że traktowanie badanego katalizatora mieszaniną 5% wodoru w argonie, w temperaturze  $200^\circ\text{C}$ , prowadzi do wymieszania składników metalicznych - palladu i złota, a w konsekwencji pozwala otrzymać bimetaliczny stop PdAu osadzony na wielościennych nanorurkach węglowych. Brak obecności pików przy wartościach kąta  $2\theta$  odpowiadających refleksom palladu oraz złota wskazuje na całkowite wymieszanie Pd i Au w badanym katalizatorze. Zaobserwowane wyniki wskazują, że obecność 5% wodoru w argonie podczas obróbki termicznej katalizatorów ułatwia tworzenie stopu PdAu, który powstaje w niższej temperaturze ( $200^\circ\text{C}$ ) i krótszym czasie (1 h), niż w przypadku katalizatora wygrzewanego w atmosferze gazu obojętnego – argonu w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  przez 1,5 h. Mechanizm tworzenia stopu PdAu w obecności wodoru nadal nie jest szczegółowo zbadany - może być związany z wnikaniem wodoru w strukturę krystalitów palladu, co powoduje zwiększenie parametru sieciowego. Poprzez zwiększenie parametru sieciowego można przyspieszyć dyfuzję i poprawić stopień wymieszania składników stopu. Rozmiary krystalitów palladu i złota w katalizatorze PdAu/MWCNTs\_C250, oraz krystalitów stopu pallad – złoto w katalizatorze PdAu/MWCNTs\_R200, oszacowane za pomocą wzoru Scherrera, przedstawiono w tabeli 6.

Tab. 6. Rozmiar krystalitów metali wyznaczony z widm XRD badanych katalizatorów.

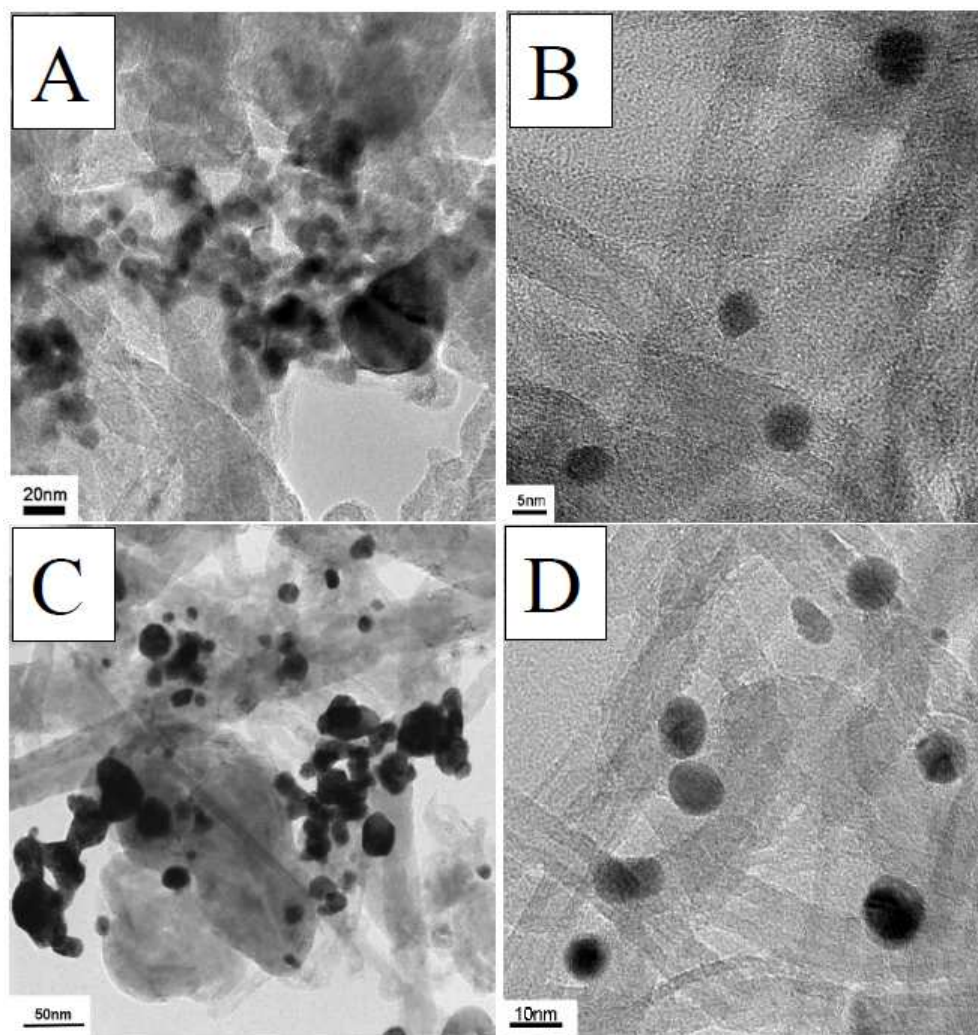
<b>Katalizator</b>	<b><math>d_{\text{Pd}}</math>, nm</b>	<b><math>d_{\text{PdAu}}</math>, nm</b>
Pd/MWCNTs_R200	4,2	<del>                    </del>
Pd/MWCNTs_C250	8,4	<del>                    </del>
PdAu/MWCNTs_R200	<del>                    </del>	4,8
PdAu/MWCNTs_C250	8,4	<del>                    </del>

Należy tu dodać, że otrzymane wielkości krystalitów PdAu oszacowane dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 mogą być zaniżone w przypadku istnienia rozrzutu składu stopu PdAu.

### **5.1.3. Badania morfologii katalizatorów transmisyjnym mikroskopem elektronowym**

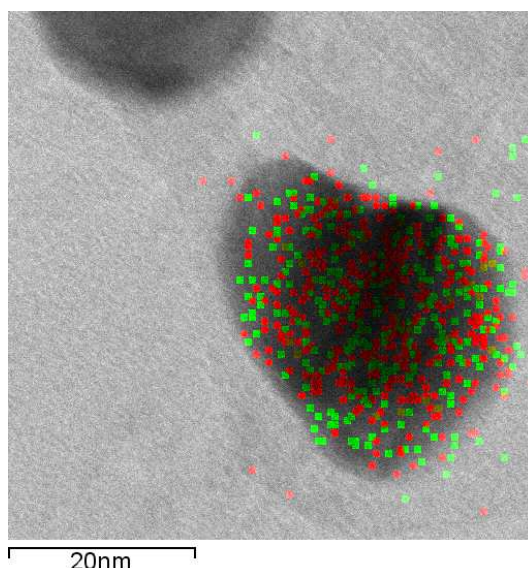
Wysokorozdzielcze zdjęcia wykonane transmisyjnym mikroskopem elektronowym (HR-TEM) otrzymanych katalizatorów przedstawiono na rysunku 11.

Na zdjęciach katalizatorów Pd/MWCNTs\_C250 i PdAu/MWCNTs\_C250 zauważono, że część krystalitów metalu nie przylega bezpośrednio do nośnika. Ten fakt może wpływać na pogorszenie kontaktu elektrycznego pomiędzy wielościennymi nanorurkami węglowymi i krystalitami metalu, a w konsekwencji na obniżenie aktywności katalizatorów w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w ogniwie paliwowym DFAFC. Na zdjęciach tych katalizatorów stwierdzono również nierównomierne rozmieszczenie krystalitów metali na wielościennych nanorurkach węglowych oraz ich aglomerację. Średni rozmiar krystalitów palladu katalizatora Pd/MWCNTs\_C250 wynosił 15 - 20 nm a katalizatora PdAu/MWCNTs\_C250 – 20 - 30 nm. Dla katalizatorów, które po preparatyce były traktowane mieszaniną 5% wodoru w argonie w temperaturze 200°C przez 1 h stwierdzono mniejszy średni rozmiar cząstek metali. W przypadku katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 średni rozmiar krystalitów metalu wynosił 5 – 9 nm, a katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 – 7 - 15 nm. Na zdjęciach katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200 stwierdzono także równomierne rozmieszczenie cząstek metali na nośniku.



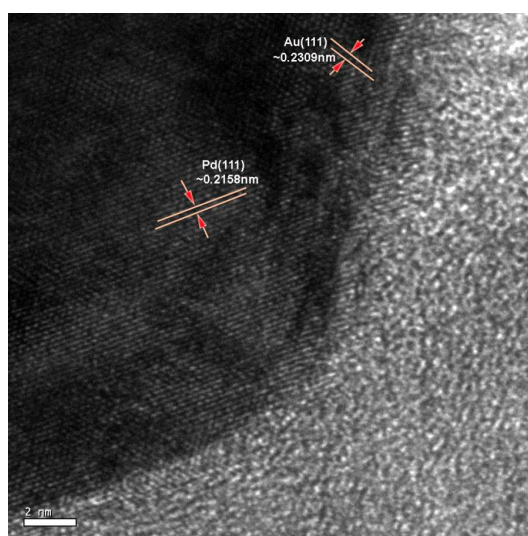
Rys. 11. Zdjęcia TEM katalizatorów: A - Pd/MWCNTs\_C250, B - Pd/MWCNTs\_R200, C - PdAu/MWCNTs\_C250, D - PdAu/MWCNTs\_R200 [135].

W celu potwierdzenia obecności stopu PdAu w katalizatorze PdAu/MWCNTs\_R200 wykonano mapę EDX (ang. Energy-dispersive X-ray spectroscopy) rozkładu pierwiastków na powierzchni katalizatora. Na mapie EDX badanego katalizatora, przedstawionej na rysunku 12, zaobserwowano równomierne rozłożenie atomów złota i palladu w analizowanym krystalicie. Otrzymany wynik potwierdza wnioski wysunięte z badań XRD (rozdział 5.1.2.), że w katalizatorze PdAu/MWCNTs\_R200 występuje stop pallad – złoto.



Rys. 12. Mapa EDX-2D katalizatora PdAu/MWCNTs\_C250; kolorem czerwonym oznaczono atomy złota, zaś kolorem zielonym atomy palladu [135].

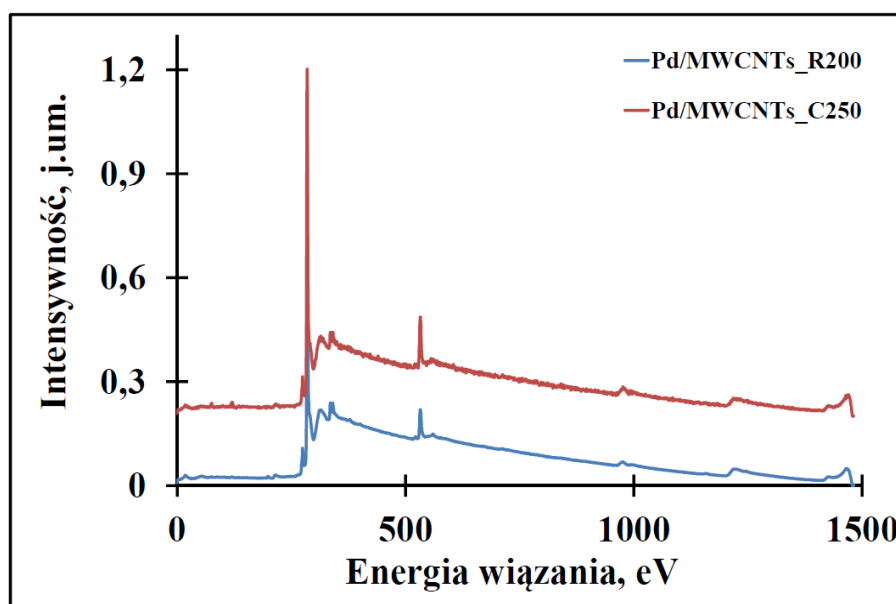
Dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_C250 wykonano zdjęcie HR-TEM (rysunek 13), na którym stwierdzono obecność obszarów o odległości międzypłaszczyznowej równej 0,2309 nm odpowiadającej odległości międzypłaszczyznowej złota (111) oraz o odległości międzypłaszczyznowej równej 0,2158 nm odpowiadającej odległości międzypłaszczyznowej palladu (111). Zaobserwowane wyniki potwierdzają przypuszczenie wysunięte z badań XRD (rozdział 5.1.2.), że w katalizatorze PdAu/MWCNTs\_C250 obecne są dwie oddzielne fazy złota i palladu.



Rys. 13. Zdjęcie HR-TEM katalizatora PdAu/MWCNTs\_C250 z oznaczonymi odległościami międzypłaszczyznowymi palladu (111) i złota (111) [135].

#### 5.1.4. Badania katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250 metodą rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów

W celu wyjaśnienia niezgodności w wartościach średnich rozmiarów kryształitów oszacowanych z dyfraktogramów XRD i otrzymanych ze zdjęć HR-TEM wykonano szczegółową analizę XPS katalizatorów Pd/MWCNTs\_C250 i Pd/MWCNTs\_R200.



Rys. 14. Widmo XPS katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 (A) oraz katalizatora Pd/MWCNTs\_C250 (B) [136].

Widmo XPS katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250 przedstawiono na rysunku 14. W obu widmach badanych katalizatorów widoczne są głównie widma fotoelektronów od atomów węgla (C 1s), palladu (Pd 3d) i tlenu (O 1s). W przypadku katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 stwierdzono również obecność zanieczyszczeń pochodzących od żelaza (widmo Fe 2p), występującego w postaci  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (energia wiązania 723.6 eV), glinu (widmo Al 2p), występującego w postaci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (energia wiązania 75.2 eV), chloru (Cl 2p) oraz azotu (N 1s). Obecność żelaza i glinu w badanych materiałach katalitycznych jest wynikiem zastosowania wielościennych nanorurek węglowych jako nośnika katalizatorów. W procesie otrzymywania nanorurek węglowych żelazo wykorzystywane jest jako



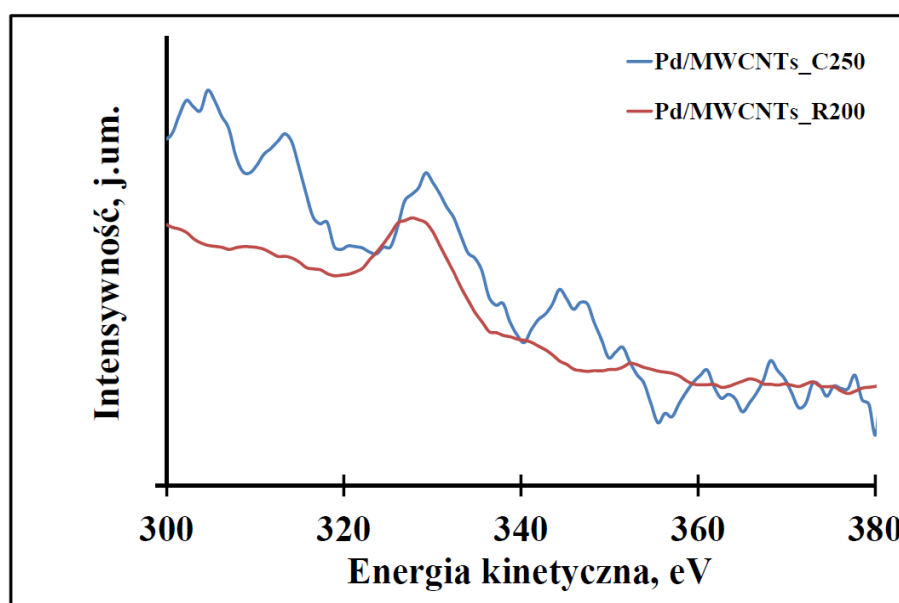
katalizator [18]. Zaobserwowane piki pochodzące od azotu (401 eV) są rezultatem procesu modyfikowania powierzchni nośnika za pomocą kwasu azotowego(V). Zarejestrowany sygnał chloru (199,1 eV) występującego w postaci PdCl<sub>2</sub>, świadczy o niedostatecznym oczyszczeniu powierzchni badanego katalizatora po preparatyce - jest to pozostałość po prekursorze soli palladu. W przypadku Pd/MWCNTs\_C250 sygnały pochodzące od zanieczyszczeń nie są wyraźnie widoczne. Stwierdzono jedynie obecność glinu (Al 2p) o energii wiązania 75,2 eV. Stąd można wnioskować, że powierzchnia nośnika tego katalizatora jest przykryta warstwą składającą się głównie z węgla, która osłabia sygnał fotoelektronów pochodzących od zanieczyszczeń.

Widma fotoelektronów od atomów węgla C 1s i tlenu O 1s dopasowano do funkcji odpowiadających grupom funkcyjnym za pomocą sum funkcji asymetrycznych Gaussa - Lorentza [137-139] z wykorzystaniem programu XPSPeak41 [140]. Otrzymane w ten sposób wyniki przedstawiono w tabeli 7. Ilość grup karbonylowych, estrowych, eterowych oraz karboksylowych w katalizatorze Pd/MWCNTs\_R200 jest mniejsza niż w katalizatorze Pd/MWCNTs\_C250. Zaobserwowane wyniki potwierdzają przypuszczenie, że poddanie materiałów katalitycznych procesowi wygrzewania w mieszaninie 5% wodoru w argonie w temperaturze 200°C (R200) prowadzi do redukcji powierzchni nośnika.

Tab. 7. Zawartość procentowa grup funkcyjnych węgiel – tlen na powierzchni katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250 oszacowana na podstawie widma fotoelektronów od atomów tlenu O 1s [136].

Grupa Funkcyjna	Energia wiązania, eV	Katalizator	
		Pd/MWCNTs_R200	Pd/MWCNTs_C250
karbonylowa C=O*	531,1	2,6% <sub>wag</sub>	3,2% <sub>wag</sub>
estrowa C(O*)	532,3	1,2% <sub>wag</sub>	3,5% <sub>wag</sub>
estrowa i eterowa C-O*	533,3	0,8% <sub>wag</sub>	2,3% <sub>wag</sub>
karboksylowa C-O*	534,2	1,6% <sub>wag</sub>	2,0% <sub>wag</sub>

Katalizatory Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250 poddano również analizie za pomocą oprogramowania QUASES (ang. Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy). Wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 15. Do opracowania widm elektronów MNN Augera od atomów palladu, KLL od atomów tlenu oraz KLL od atomów węgla zastosowano modele "warstwa na substracie" (ang. *buried layers*) oraz „wyspa na substracie” (ang. *island*). Wysokie tło nieelastyczne katalizatora Pd/MWCNTs\_C250 w zakresie niskich wartości energii kinetycznych świadczy o tym, że powierzchnia palladu tego katalizatora przykryta jest warstwą depozytów węglowych w przeciwieństwie do powierzchni palladu katalizatora Pd/MWCNTs\_R200.

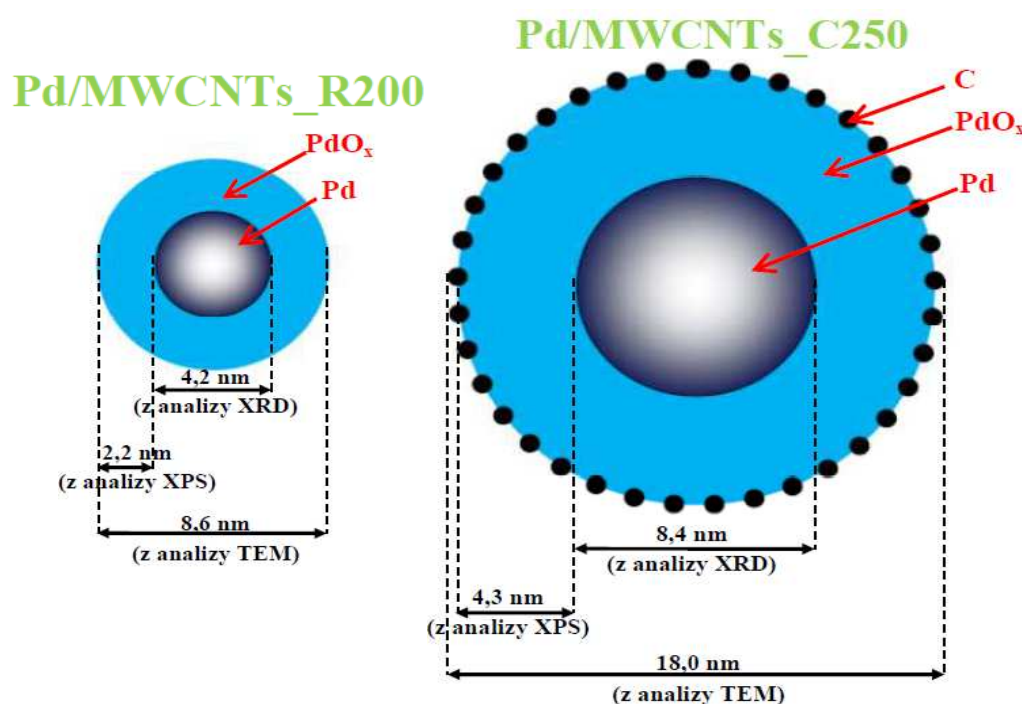


Rys. 15. Widmo elektronów MNN od atomów palladu wraz z tłem nieelastycznym zarejestrowane na katalizatorach Pd/MWCNTs\_R200 oraz Pd/MWCNTs\_C250 [133].

Dalsza analiza widm Pd MNN i O KLL wykazała, że grubość warstwy PdO<sub>x</sub> na powierzchni krystalitów palladu katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 wynosi 2,2 nm, zaś katalizatora Pd/MWCNTs\_C250 – 4,3 nm. Stwierdzono również, że krystality metalu w katalizatorze Pd/MWCNTs\_C250 są dodatkowo pokryte warstwą węgla, której grubość oszacowano na 0,5 nm.

Rozmiar krystalitów palladu oszacowany z analizy dyfraktogramów XRD wynosi 4,2 nm dla katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 oraz 8,4 nm dla katalizatora Pd/MWCNTs\_C250. Z kolei średnie rozmiary nanocząstek palladu otrzymane

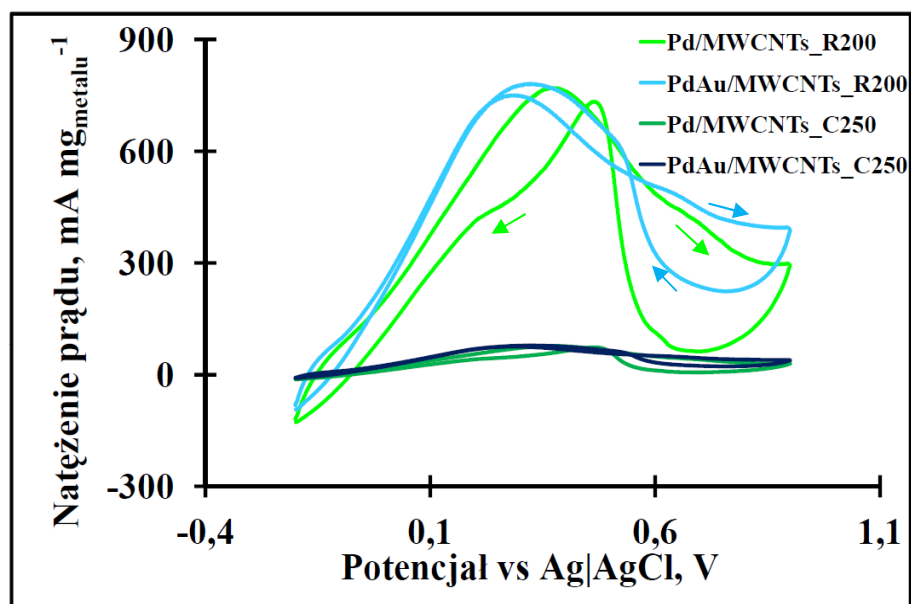
ze zdjęć TEM wynosiły odpowiednio 5 - 9 nm dla katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 oraz 15 - 20 nm dla katalizatora Pd/MWCNTs\_C250. Uwzględniając wyniki otrzymane z analizy QUASES przygotowano modele katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250, które przedstawiono na rysunku 16. W przypadku katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 rozmiar krystalitów palladu wynosił 4,2 nm (otrzymany z analizy XRD), zaś grubość warstwy PdO<sub>x</sub> – 2,2 nm (otrzymana z analizy powierzchniowej XPS). Po zsumowaniu tych wartości rozmiar osadzonych nanocząstek powinien wynosić 8,6 nm. Jest to wynik zgodny ze średnim rozmiarem nanocząstek katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 otrzymanym ze zdjęć TEM: 5 - 9 nm. Z kolei rozmiar krystalitów palladu katalizatora Pd/MWCNTs\_C250 oszacowany z widm XRD wynosił 8,4 nm, grubość warstwy PdO<sub>x</sub> otrzymana z analizy widm XPS – 4,3 nm, zaś grubość warstwy węgla – 0,5 nm. Po zsumowaniu tych wartości rozmiar cząstek katalizatora Pd/MWCNTs\_C250 powinien wynosić 18 nm. Jest to również wynik zgodny ze średnim rozmiarem nanocząstek otrzymanym ze zdjęć TEM - 15 - 20 nm. Na tej podstawie stwierdzono, że przygotowane modele wyjaśniają niezgodności w wartościach średnich rozmiarów krystalitów oszacowanych z dyfraktogramów XRD i otrzymanych ze zdjęć HR-TEM.



Rys. 16. Modele nanocząstek metalu pokrytych warstwą tlenków lub tlenków pokrytych depozytami węglowymi dla katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250.

### 5.1.5. Badania katalizatorów za pomocą woltamperometrii cyklicznej

Cykliczne krzywe woltamperometryczne elektrotleniania kwasu mrówkowego na katalizatorach Pd/MWCNTs\_R200, Pd/MWCNTs\_C250, PdAu/MWCNTs\_R200 oraz PdAu/MWCNTs\_C250 przedstawiono na rysunku 17.



Rys. 17. Cykliczne krzywe woltamperometryczne katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200, Pd/MWCNTs\_C250, PdAu/MWCNTs\_R200 oraz PdAu/MWCNTs\_C250 wykonane w mieszaninie roztworów 3 M HCOOH i 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w temperaturze 25°C na elektrodzie dyskowej wirującej z szybkością 1000 obrotów min<sup>-1</sup> po 20 cyklach; szybkość skanowania 50 mV s<sup>-1</sup> [134].

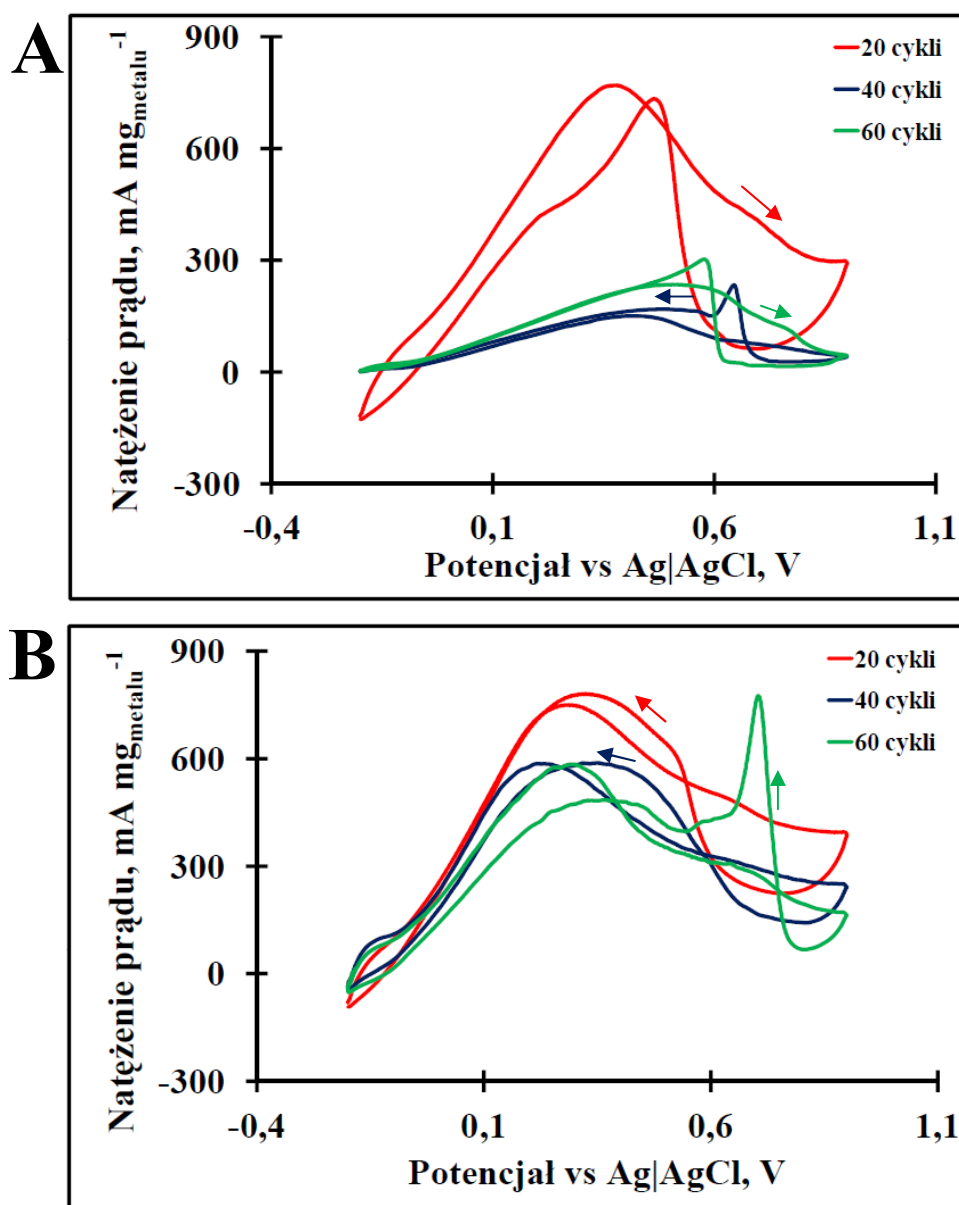
Na przedstawionym wykresie katalizatory Pd/MWCNTs\_C250 i PdAu/MWCNTs\_C250 nie są aktywne w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Przyczyną braku aktywności tych materiałów katalitycznych może być obecność PdO<sub>x</sub> na powierzchni krystalitów metalu lub zanieczyszczenia występujące w postaci warstwy węgla, które pozostały po preparatyce katalizatorów. Powodem może być również słaby kontakt elektryczny pomiędzy krystalitami metalu a nośnikiem węglowym, który zaobserwowano na zdjęciach HR-TEM na rysunku 11. Katalizatory Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200, w przeciwieństwie do katalizatorów wygrzewanych

w atmosferze argonu w temperaturze 250°C (C250), wykazują aktywność w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Na przedstawionym wykresie maksimum piku elektrotleniania kwasu mrówkowego dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 jest położone przy niższych wartościach potencjału w porównaniu do katalizatora Pd/MWCNTs\_R200. Maksymalna wartość natężenia prądu uzyskana dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 jest wyższa niż katalizatora Pd/MWCNTs\_R200. Złoto, znajdujące się w katalizatorze PdAu/MWCNTs\_R200, nie wykazuje aktywności w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Biorąc pod uwagę skład wagowy obydwu katalizatorów otrzymany z analizy termogravimetrycznej (rozdział 5.1.1), pallad w stopie PdAu wykazuje około dwukrotnie wyższą aktywność w przeliczeniu na miligram palladu w porównaniu do aktywności palladu w katalizatorze Pd/MWCNTs\_R200. Zauważono również, że wartość natężenia prądu dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 w zakresie potencjałów 0 V – 0,35 V jest wyższa w porównaniu do katalizatora Pd/MWCNTs\_R200. Zaobserwowane wyniki potwierdzają przypuszczenie, że otrzymany katalizator PdAu/MWCNTs\_R200 wykazuje wyższą aktywność w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego od katalizatora Pd/MWCNTs\_R200. Wpływ dodatku złota na wzrost aktywności palladu można wytłumaczyć tzw. „efektem elektronowym” związanym ze zmianą poziomów Fermiego w paśmie d palladu [141,142] na skutek stopowania złotem. Rolę złota występującego w stopie PdAu można również wyjaśnić tzw. „efektem geometrycznym”, czyli zmniejszeniem liczby dostępnych miejsc adsorpcji tlenu węgla(II) na powierzchni stopu [49].

Na omawianym wykresie woltamperometrii cyklicznej (rysunek 17), w zakresie potencjałów 0,25 – 0,9 V dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 oraz 0,35 – 0,9 V dla katalizatora Pd/MWCNTs\_R200, widoczny jest wyraźny spadek natężenia prądu. Przyczynę tego spadku można wyjaśnić adsorpcją jonów siarczanowych na powierzchni katalizatorów [143]. Spadek natężenia prądu dla potencjałów powyżej 0,75 V jest spowodowany utlenianiem powierzchni palladu oraz powierzchni stopu pallad – złoto [144]. Tlenki metali nie są aktywne w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Proces utleniania powierzchni Pd i PdAu jest przyczyną dalszego spadku natężenia prądu podczas obniżania potencjału w półcyklu katodowym. W tym przypadku, przy potencjale 0,7 V dla katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 i 0,75 V dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200

zaobserwowano wzrost natężenia prądu spowodowany redukcją powierzchniowych tlenków znajdujących się w badanych materiałach katalitycznych.

Na rysunku 18 przedstawiono cykliczne krzywe woltamperometryczne elektrootleniania kwasu mrówkowego katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200 w zależności od ilości wykonanych cykli.



Rys. 18. Cykliczne krzywe woltamperometryczne katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 (A) i PdAu/MWCNTs\_R200 (B) wykonane w mieszaninie roztworów 3 M HCOOH i 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w temperaturze 25°C na elektrodzie dyskowej wirującej z szybkością 1000 obrotów min<sup>-1</sup>; szybkość skanowania 50 mV s<sup>-1</sup> [134].

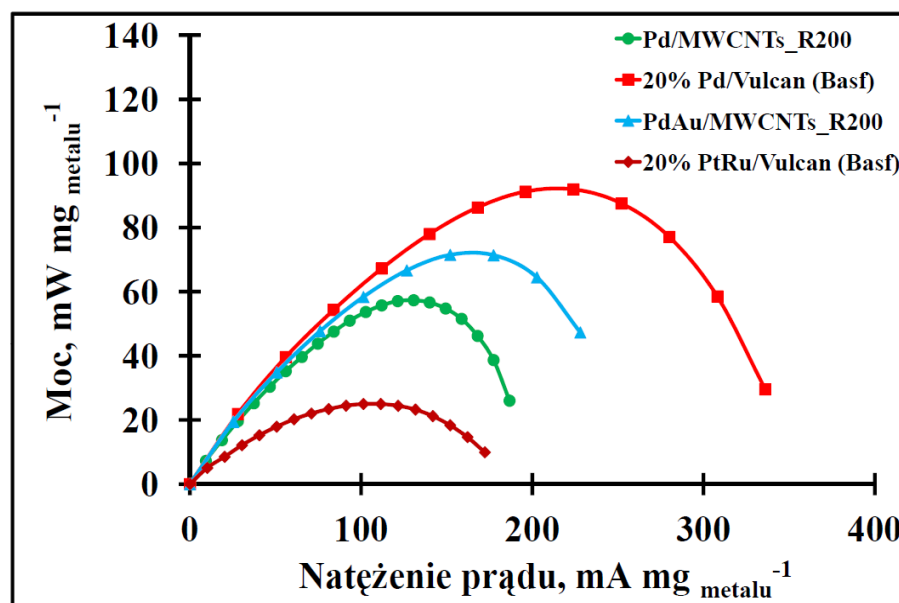
Na przedstawionych wykresach zaobserwowano, że dla katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 maksymalna wartość natężenia prądu pik elektrotleniania kwasu mrówkowego spada gwałtownie wraz z ilością wykonanych cykli podczas badań przeprowadzonych za pomocą techniki woltamperometrii cyklicznej. Z kolei dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 nie obserwowano takiej tendencji. Po wykonaniu 60 cykli, badany katalizator wykazywał wysoką aktywność w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Zaobserwowane wyniki potwierdzają przypuszczenie, że krystaliny palladu katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 rozpuszczają się w warunkach woltamperometrii cyklicznej [144,145]. Obecność złota w katalizatorze PdAu/MWCNTs\_R200 ogranicza ten niekorzystny proces. Zastosowanie katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 w ogniwie paliwowym DFAFC powinno ograniczyć straty palladu podczas oczyszczania powierzchni katalizatora z zaadsorbowanego tlenku węgla za pomocą okresowych impulsów anodowych. Technika ta polega na krótkotrwałym zwarciu elektrod ogniwa paliwowego przy równoczesnym zatrzymaniu przepływu paliwa [129,146].

W przypadku katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 w 60 cyklu zaobserwowano, podczas obniżania potencjału w półcyklu katodowym, anodowy pik przy potencjale 0,8 V, który odpowiada potencjałowi redukcji tlenku złota. Pik ten można przypisać katalizie utleniania kwasu mrówkowego przez kilkuatomowe klastry złota powstające podczas redukcji tlenków złota. Obecnie katalityczne właściwości rozdrobnionego złota w wielu reakcjach są dobrze udokumentowane [147,148].

### **5.1.6. Badania aktywności początkowej katalizatorów w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w DFAFC**

Materiały katalityczne przygotowane według procedury opisanej w rozdziale 4.1.1 zostały użyte jako składnik anodowego tuszu katalitycznego. Otrzymane według sposobu przedstawionego w rozdziale 4.4.2 elektrody zostały przetestowane w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym. Katalizatory Pd/MWCNTs\_C250 i PdAu/MWCNTs\_C250 nie wykazywały aktywności

katalitycznej w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w ogniwie paliwowym DFAFC podczas pomiaru wykonanego według procedury przedstawionej w rozdziale 4.4.3. Jest to wynik zgodny z rezultatami otrzymanymi z cyklicznej woltamperometrii. Z kolei katalizatory Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200 były aktywne w reakcji elektrotleniania HCOOH zachodzącej w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym. Otrzymane krzywe mocy ogniwa paliwowego w funkcji natężenia prądu w zależności od katalizatora użytego do przygotowania anodowego tuszu katalitycznego przedstawiono na rysunku 19.

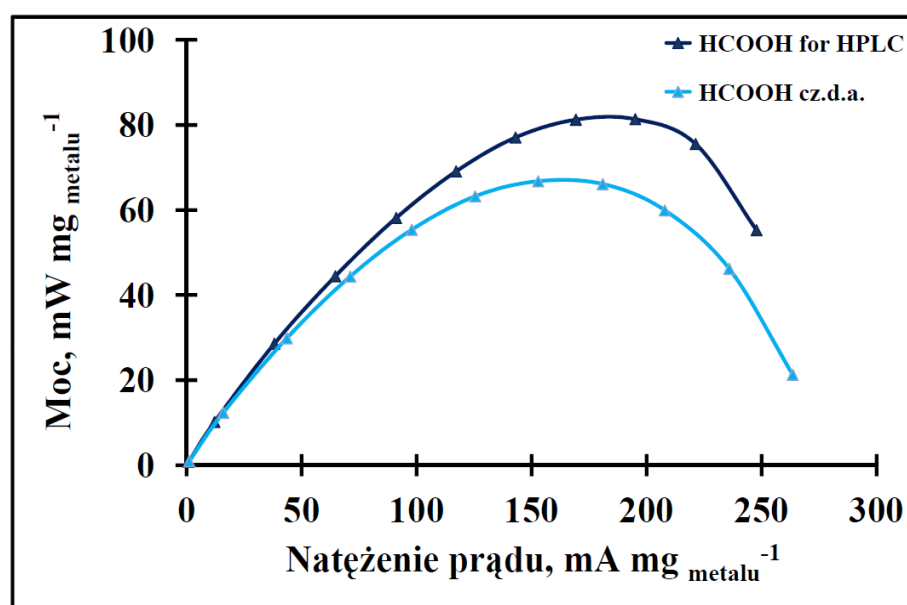


Rys. 19. Zależność mocy właściwej ogniwa paliwowego od natężenia prądu dla katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200, PdAu/MWCNTs\_R200, 20% Pd/Vulcan (Basf) oraz 20% PtRu/Vulcan (Basf); warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda:  $60\% \text{ Pt/Vulcan}$ ,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).

Na przedstawionych wykresach maksymalna wartość uzyskanej mocy dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 jest o 26% większa w porównaniu do maksymalnej wartości mocy otrzymanej dla katalizatora Pd/MWCNTs\_R200. Zaobserwowany wynik potwierdza przypuszczenie, że zastosowanie złota jako promotora palladu w katalizatorach elektrotleniania kwasu mrówkowego wpływa na podwyższenie uzyskiwanej mocy z ogniwa paliwowego. Maksymalne wartości mocy uzyskane na katalizatorach Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200 są



wyższe od uzyskanych na stabilnym, w reakcji elektrotleniania HCOOH, komercyjnym katalizatorze 20% PtRu/Vulcan. Aktywność w ogniwie DFAFC spreparowanych katalizatorów jest jednak niższa w porównaniu do komercyjnego katalizatora 20% Pd/Vulcan. Wyjaśnieniem tego faktu mogą być stwierdzone różnice w średnich rozmiarach krystalitów metalu. Średni rozmiar krystalitów palladu w katalizatorze 20% Pd/Vulcan wynosi 2 nm - jest dwukrotnie mniejszy w porównaniu do krystalitów znajdujących się w katalizatorach Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200, a zatem powierzchnia aktywna katalizatora 20% Pd/Vulcan jest około dwukrotnie większa [149].

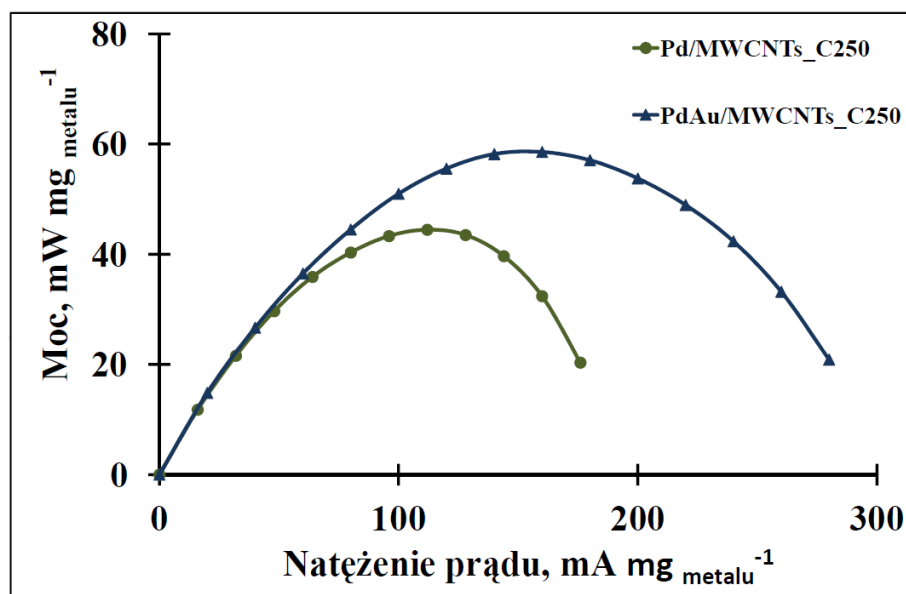


Rys. 20. Zależność mocy właściwej ogniwa paliwowego od natężenia prądu dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 dla roztworów kwasu mrówkowego o różnym stopniu czystości; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{PdAu}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH, szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).

Zbadano również wpływ stopnia czystości roztworu kwasu mrówkowego stosowanego jako paliwo na wartość maksymalnej mocy ogniwa DFAFC uzyskanej na świeżym katalizatorze palladowym. Na rysunku 20 przedstawiono otrzymany wynik. Na jego podstawie można stwierdzić, że zastosowanie roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości podwyższa wartość uzyskiwanej mocy początkowej o 23%. Jednak cena roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej

czystości jest 20 krotnie wyższa niż cena roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. – w przyszłości może to znacznie podwyższać koszty eksploatacji ogniwa DFAFC.

Nieaktywne katalizatory elektrotleniania kwasu mrówkowego - Pd/MWCNTs\_C250 i PdAu/MWCNTs\_C250 pozostawiono w ogniwie paliwowym wypełnionym 3M roztworem HCOOH na okres 1 godziny. Po tym czasie wykonano pomiar mocy ogniwa paliwowego w zależności od natężenia prądu. Nieoczekiwanie, badane katalizatory wykazywały aktywność w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w ogniwie DFAFC. Otrzymane rezultaty przedstawiono na rysunku 21. Maksymalna wartość uzyskanej mocy dla katalizatorów PdAu/MWCNTs\_C250 i Pd/MWCNTs\_C250 stanowi 80% maksymalnej wartości mocy otrzymanej dla katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200.



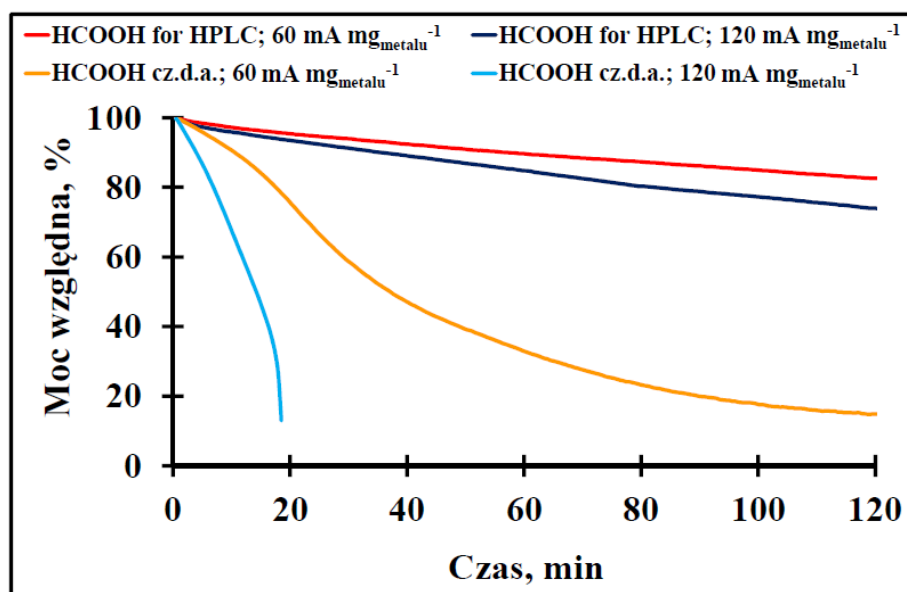
Rys. 21. Zależność mocy właściwej ogniwa paliwowego od natężenia prądu dla katalizatorów Pd/MWCNTs\_C250 i PdAu/MWCNTs\_C250; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).

Zaobserwowane wyniki potwierdzają zaprezentowany w rozdziale 5.1.4. model krystalitów palladu katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250. Kwas mrówkowy, będący w bezpośrednim kontakcie z krystalitami metalu

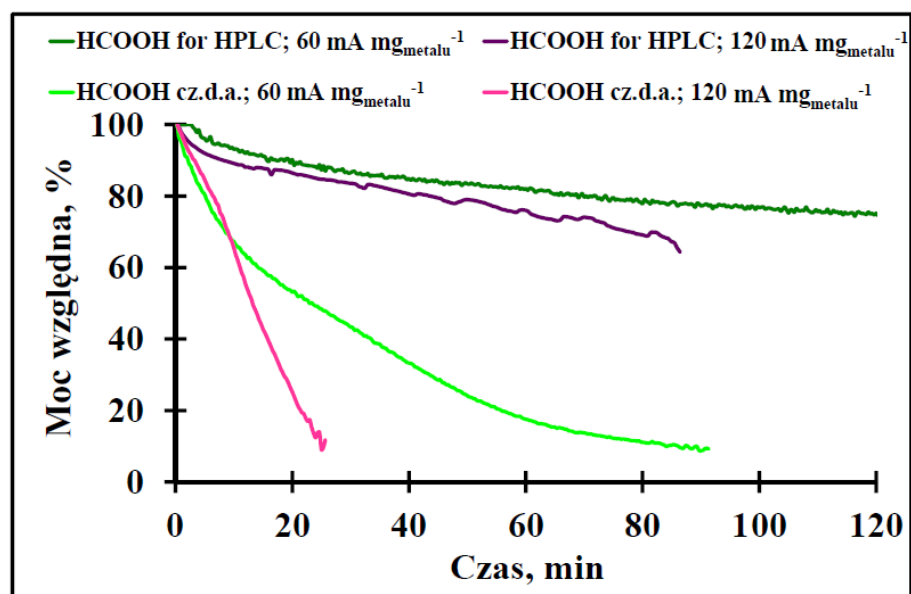
osadzonymi na nośniku katalizatora, redukuje amorficzne tlenki palladu znajdujące się na powierzchni metalu. W katalizatorze Pd/MWCNTs\_R200 warstwa tlenków palladu jest dwukrotnie cieńsza w porównaniu do katalizatora Pd/MWCNTs\_C250 (rysunek 16). Dodatkowo powierzchnia nanocząstek metalu katalizatora wygrzewanego w atmosferze argonu w temperaturze 250°C (C250) pokryta jest depozytami węglowymi (o grubości ~0,5 nm), które utrudniają dostęp kwasu mrówkowego do powierzchni tlenków palladu. Stąd można wnioskować, że redukcja powierzchniowych tlenków znajdujących się na krystalitach palladu katalizatora Pd/MWCNTs\_C250 za pomocą 3 M roztworu kwasu mrówkowego będzie zajmować więcej czasu niż redukcja tych tlenków znajdujących się w katalizatorze Pd/MWCNTs\_R200. Zaobserwowane wyniki potwierdzają model krystalitów metalu dla katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250 zaprezentowany na rysunku 16.

### **5.1.7. Badania stabilności katalizatorów w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w DFAFC**

Przetestowane w ogniwie paliwowym DFAFC katalizatory Pd/MWCNTs i PdAu/MWCNTs, redukowane w mieszaninie 5% H<sub>2</sub>/Ar w temperaturze 200°C (R200) oraz wygrzewane w atmosferze argonu w temperaturze 250°C (C250) zbadano pod kątem stabilności pracy podczas zachodzącej w ogniwie reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Badania stabilności polegały na pomiarze zmiany mocy ogniwa paliwowego w stosunku do mocy początkowej (przy stałej wartości natężenia prądu), w zależności od czasu pracy ogniwa paliwowego. Do badań używano roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości (HCOOH for HPLC) oraz roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. zawierającego niewielkie ilości (maksymalnie 0,05%) związków organicznych takich jak kwas octowy, alkohol metylowy i mrówczan metylu. Testy stabilności pracy spreparowanych katalizatorów wykonano przy stałej gęstości natężenia prądu odniesionej do całkowitej masy metalu znajdującego się na anodzie ogniwa paliwowego. Wartość natężenia prądu w przedstawionych badaniach wynosiła odpowiednio 60 mA mg<sub>metal</sub><sup>-1</sup> lub 120 mA mg<sub>metal</sub><sup>-1</sup>.



Rys. 22. Badania stabilności katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 w warunkach pracy na anodzie ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH, szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).



Rys. 23. Badania stabilności katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 w warunkach pracy na anodzie ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH, szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).

Otrzymane wyniki badań stabilności katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200 w zależności od stopnia czystości roztworu kwasu mrówkowego oraz wartości natężenia prądu przedstawiono na rysunkach 22 i 23.

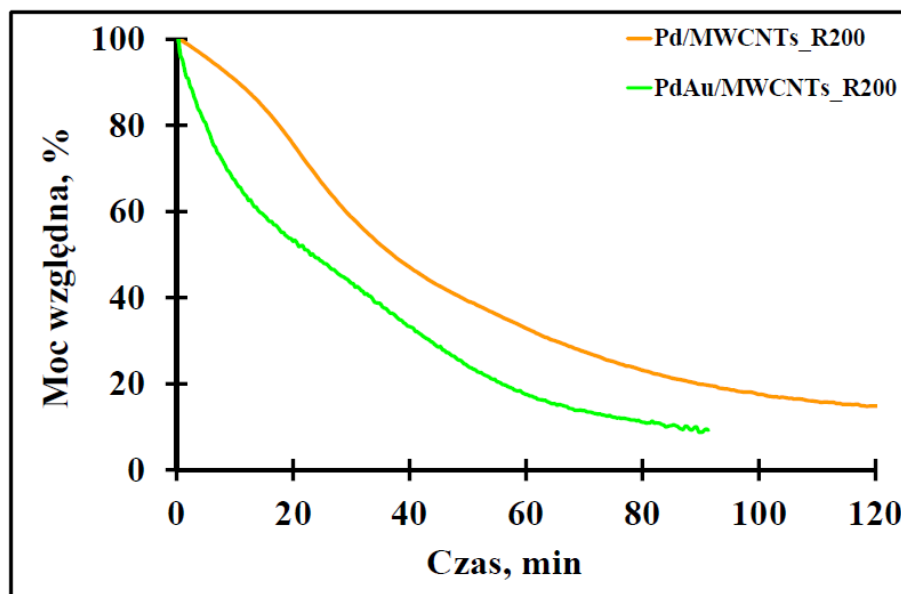
Przeprowadzone badania potwierdzają wyniki otrzymane przez *Law et al.* [18], w których stwierdzono, że stopień czystości roztworu kwasu mrówkowego wpływa na stabilność pracy badanych katalizatorów.

W niniejszej pracy stwierdzono, że szybkość dezaktywacji katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200 w roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości jest mniejsza od szybkości dezaktywacji w roztworze kwasu mrówkowego o niższej czystości (rysunki 22 i 23). Główną przyczyną dezaktywacji badanych katalizatorów są zanieczyszczenia roztworu kwasu mrówkowego (takie jak np. metanol i mrówczan metylu), które utleniają się na powierzchni nanocząstek metalu. Jednym z produktów elektROUTLENIANIA tych zanieczyszczeń jest tlenek węgla(II), który nieodwracalnie adsorbuje się na aktywnej katalitycznie powierzchni nanokrystalitów i powoduje dezaktywację katalizatora.

Stwierdzono dodatkowo, że stabilność pracy katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200 zależy również od wartości natężenia prądu (rysunki 22 i 23). Szybkość reakcji elektROUTLENIANIA zanieczyszczeń kwasu mrówkowego rośnie wraz ze wzrostem potencjału anody, w wyniku zwiększania natężenia prądu podczas testów stabilności. Wzrost szybkości powstawania produktów elektROUTLENIANIA, które adsorbują się nieodwracalnie na powierzchni metalu, może być przyczyną zaobserwowanego wzrostu szybkości dezaktywacji ze wzrostem gęstości prądu.

W przypadku zastosowania roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości różnica w szybkościach dezaktywacji wyznaczonych dla natężeń prądu równych odpowiednio  $60 \text{ mA mg}_{\text{metal}}^{-1}$  i  $120 \text{ mA mg}_{\text{metal}}^{-1}$  jest mała zarówno dla katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 jak i PdAu/MWCNTs\_R200. Różnica w szybkościach dezaktywacji wyznaczonych dla tych natężeń prądów jest znacznie większa w przypadku zastosowania roztworu kwasu mrówkowego o niższej czystości. Wyniki te wskazują, że reakcja elektROUTLENIANIA roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości na badanych katalizatorach przebiega selektywnie ścieżką prowadzącą do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , bez tworzenia CO jako produktu ubocznego dezaktywującego katalizator. Jednocześnie, wyniki te potwierdzają

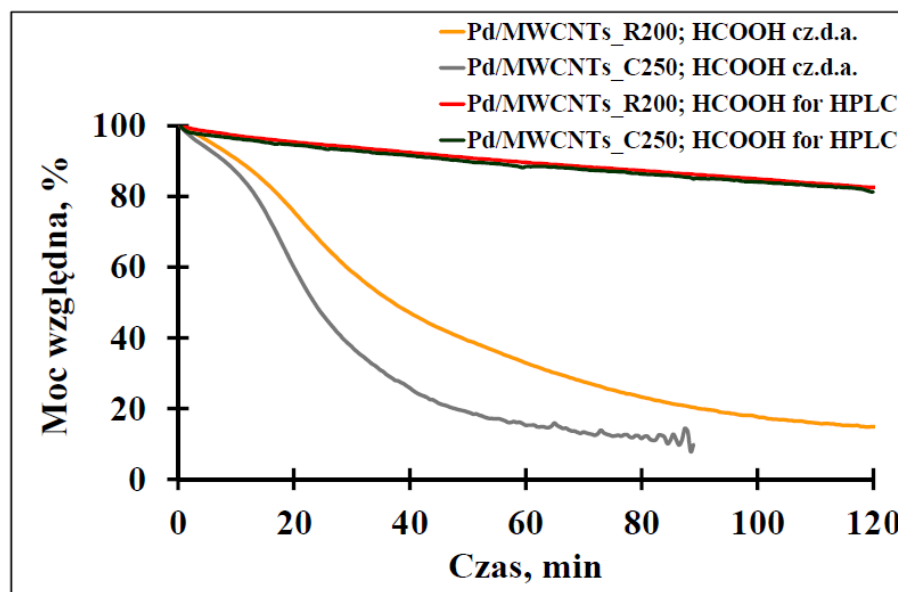
przypuszczenie, że główną przyczyną dezaktywacji badanych katalizatorów są produkty elektrotleniania zanieczyszczeń roztworu kwasu mrówkowego.



Rys. 24. Badania stabilności pracy katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i PdAu/MWCNTs\_R200 w roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. w zależności od wartości natężenia prądu; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; badania wykonano przy stałej wartości natężenia prądu -  $60 \text{ mA mg}_{\text{metal}}^{-1}$  w temperaturze pokojowej ( $22^\circ\text{C}$ ).

Zastosowanie złota jako promotora palladu w katalizatorach elektrotleniania kwasu mrówkowego może również wpływać na zwiększenie stabilności pracy katalizatorów w roztworze kwasu mrówkowego o niższej czystości. Na rysunku 24 przedstawiono test stabilności wykonany w roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. dla badanych katalizatorów. Uzyskane wyniki sugerują, że spreparowany katalizator PdAu/MWCNTs\_R200 wykazuje niższą stabilność pracy podczas elektrotleniania kwasu mrówkowego przy gęstości prądu  $60 \text{ mA mg}_{\text{metal}}^{-1}$  w porównaniu z katalizatorem Pd/MWCNTs\_R200. Może to wynikać z faktu, że stężenie wagowe palladu w katalizatorze PdAu/MWCNTs\_R200 jest około dwukrotnie mniejsze niż w katalizatorze Pd/MWCNTs\_R200. Stąd można wnioskować, że taka sama ilość produktów elektrotleniania zanieczyszczeń kwasu mrówkowego adsorbuje się na mniejszej

powierzchni palladu katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200. W efekcie może to przyczynić się do szybszej dezaktywacji PdAu/MWCNTs\_R200 w porównaniu z katalizatorem Pd/MWCNTs\_R200.



Rys. 25. Badania stabilności pracy katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250 w zależności od czasu pracy ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{metal}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH, szybkość przepływu  $7 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; badania wykonano przy stałej wartości natężenia prądu –  $60 \text{ mA mg}_{\text{metal}}^{-1}$  w temperaturze pokojowej ( $22^\circ\text{C}$ ).

Na rysunku 25 przedstawiono wyniki badań stabilności katalizatora palladowego Pd/MWCNTs\_R200 poddanego procesowi redukcji w mieszaninie 5% wodoru w argonie w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  oraz katalizatora palladowego Pd/MWCNTs\_C250 poddanego procesowi wygrzewania w atmosferze gazu obojętnego – argonu w temperaturze  $250^\circ\text{C}$ . Badania wykonano przy stałym natężeniu prądu równym  $60 \text{ mA mg}_{\text{metal}}^{-1}$ . W przypadku zastosowania roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości nie zaobserwowano różnicy w szybkości dezaktywacji katalizatorów Pd/MWCNTs\_R200 i Pd/MWCNTs\_C250. Z kolei w roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. stabilność pracy katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 jest wyższa w porównaniu do katalizatora Pd/MWCNTs\_C250. Ta różnica może być wynikiem obecności depozytów węglowych znajdujących się na powierzchni krystalitów palladu w katalizatorze Pd/MWCNTs\_C250, których obecność potwierdzono w badaniach rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów

przedstawionych w rozdziale 5.1.4. Depozyty te zajmują część powierzchni aktywnej palladu biorącej udział w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. W związku z tym, powstające produkty utlenienia zanieczyszczeń roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. adsorbują się na mniejszej dostępnej powierzchni, co może być przyczyną szybszej dezaktywacji katalizatora Pd/MWCNTs\_C250.

## **5.2. Badania stabilności katalizatora palladowego osadzonego na węglu CML w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego**

Badania stabilności pracy katalizatorów elektrotleniania kwasu mrówkowego przedstawione w rozdziale 5.1.7. wykazały że szybkość dezaktywacji tych katalizatorów zależy nie tylko od rodzaju materiału katalitycznego, ale także od czystości użytego podczas pomiarów roztworu kwasu mrówkowego, oraz od wartości natężenia prądu.

Celem badawczym tej części rozprawy doktorskiej było wyjaśnienie mechanizmu dezaktywacji katalizatorów elektrotleniania kwasu mrówkowego w ogniwie DFAFC poprzez przeprowadzenie systematycznych badań wpływu warunków prowadzenia pomiarów stabilności pracy ogniwa. Do tych badań wykorzystano katalizator Pd/CML, którego sposób preparatyki i opis przedstawiono w rozdziale 4.1.2.

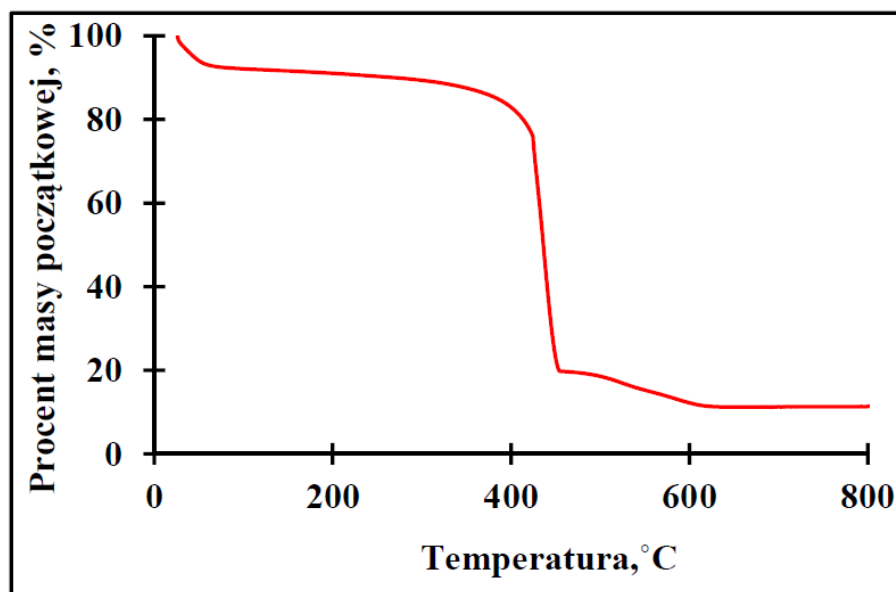
### **5.2.1. Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatora Pd/CML**

Katalizator oznaczony skrótem Pd/CML poddano analizie termogravimetrycznej. Otrzymany wynik przedstawiono na rysunku 26.

Nośnik węglowy katalizatora - carbo medicinalis ligni (CML) ulega rozkładowi termicznemu w atmosferze powietrza w zakresie temperatur 250 – 600°C. Masa pozostałości katalizatora Pd/CML w temperaturze powyżej 650°C

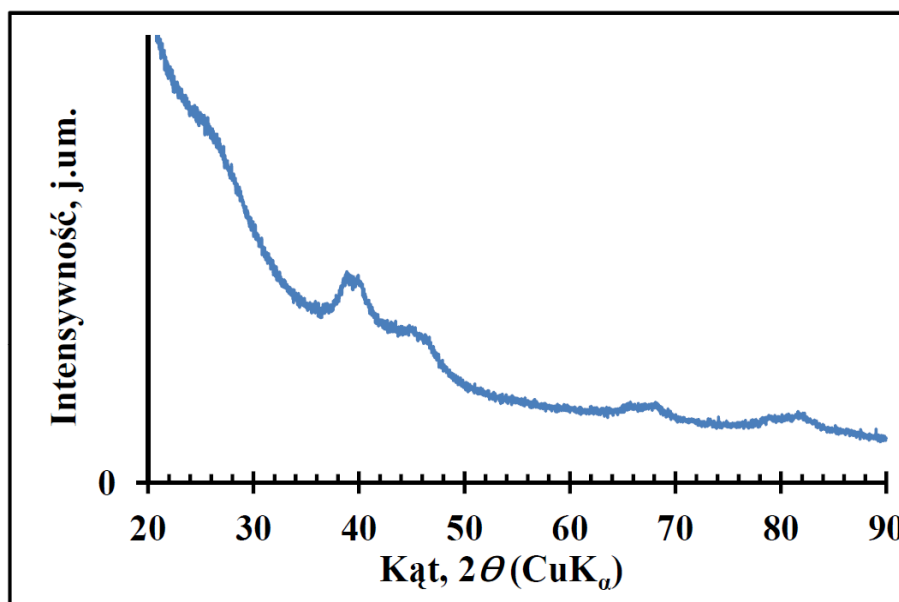


stanowiła 10%<sub>wag</sub> masy początkowej, stąd określono stężenie wagowe palladu w badanym katalizatorze jako równe 10%<sub>wag</sub> masy katalizatora.



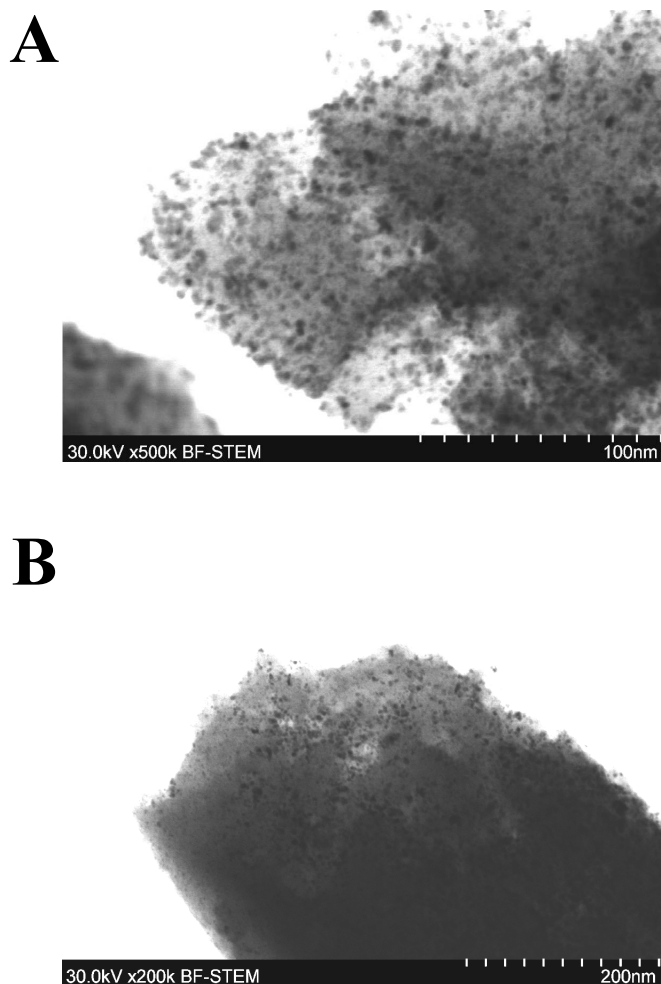
Rys. 26. Zależność zmiany masy katalizatora Pd/CML w funkcji temperatury; szybkość wzrostu temperatury: 5°C min<sup>-1</sup>; analiza wykonana w powietrzu.

Spreparowany katalizator zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Otrzymany dyfraktogram przedstawiono na rysunku 27.



Rys. 27. Dyfraktogram katalizatora Pd/CML [150].

W widmie XRD katalizatora Pd/CML stwierdzono obecność pików przy wartościach kąta  $2\theta$  równych  $40,2^\circ$ ,  $46,5^\circ$ ,  $68,2^\circ$  oraz  $82,08^\circ$ . Zaobserwowane piki odpowiadają refleksom (111), (200), (220) oraz (311) struktury regularnej palladu. Analiza dyfraktogramu za pomocą programu FITYK 0.9.0 i funkcji Pearson 7 wykazała bi-modalny rozkład średnich rozmiarów krystalitów palladu w badanym katalizatorze. Do oszacowania rozmiarów krystalitów palladu wykorzystano dwa dopasowane piki do refleksu (111). Za pomocą wzoru Scherrera oraz szerokości wyznaczonej dla otrzymanych pików w połowie ich wysokości określono średni rozmiar nanocząstek palladu. W badanym katalizatorze średni rozmiar krystalitów wynosił odpowiednio 2,7 nm i 11,2 nm.

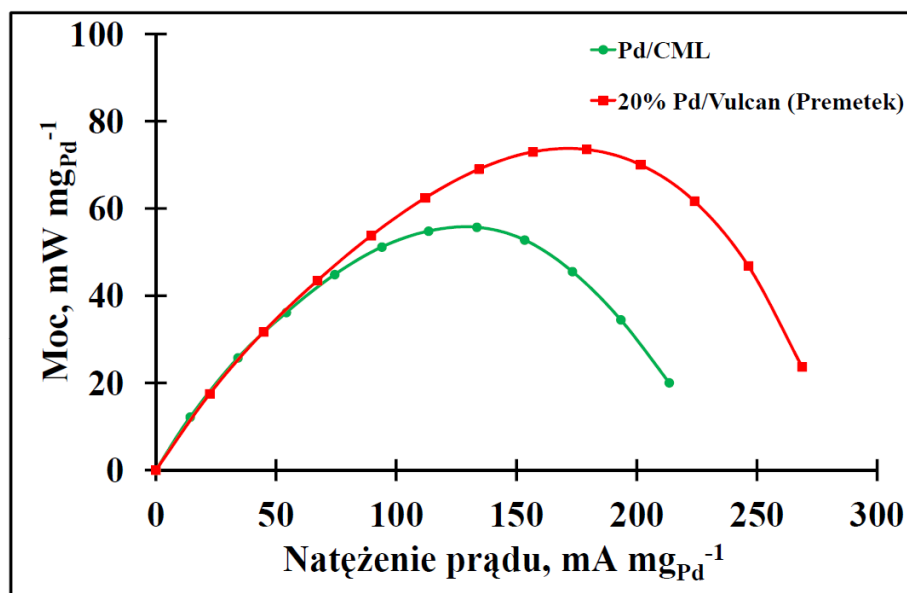


Rys. 28. Zdjęcia TEM katalizatora Pd/CML.

Otrzymane średnie rozmiary krystalitów palladu z analizy dyfraktogramu rentgenowskiego porównano ze średnimi rozmiarami nanocząstek metalu wyznaczonymi ze zdjęć otrzymanych za pomocą transmisyjnego mikroskopu

elektronowego (rysunek 28). Na przedstawionych zdjęciach widoczne są głównie krystality palladu o rozmiarze poniżej 3 nm (rysunek 28.A) oraz nieliczne krystality palladu o rozmiarze około 10 nm (rysunek 28.B). Otrzymane zdjęcia potwierdzają bi-modalny rozkład rozmiarów krystalitów palladu w badanym katalizatorze stwierdzony na podstawie przeprowadzonych badań XRD.

Katalizator Pd/CML został użyty jako składnik anodowego tuszu katalitycznego i przetestowany w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego zachodzącej w ogniwie DFAFC. Pomiar wykonano według procedury przedstawionej w rozdziale 4.4.3. Otrzymaną krzywą mocy ogniwa paliwowego w funkcji natężenia prądu przedstawiono na rysunku 29.



Rys. 29. Zależność mocy właściwej ogniwa paliwowego od natężenia prądu dla katalizatora Pd/CML i 20% Pd/Vulcan (BASF); warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ) [150].

Na przedstawionym wykresie maksymalna wartość uzyskanej mocy dla katalizatora Pd/CML jest o 23% niższa w porównaniu do maksymalnej wartości mocy otrzymanej dla komercyjnego katalizatora 20% Pd/Vulcan (Premetek). Porównując dla obu katalizatorów grubość warstwy katalitycznej znajdującej się na anodzie ogniwa DFAFC można zauważyć, że jest ona około dwukrotnie grubsza w przypadku zastosowania katalizatora Pd/CML. Podczas przeprowadzonych badań

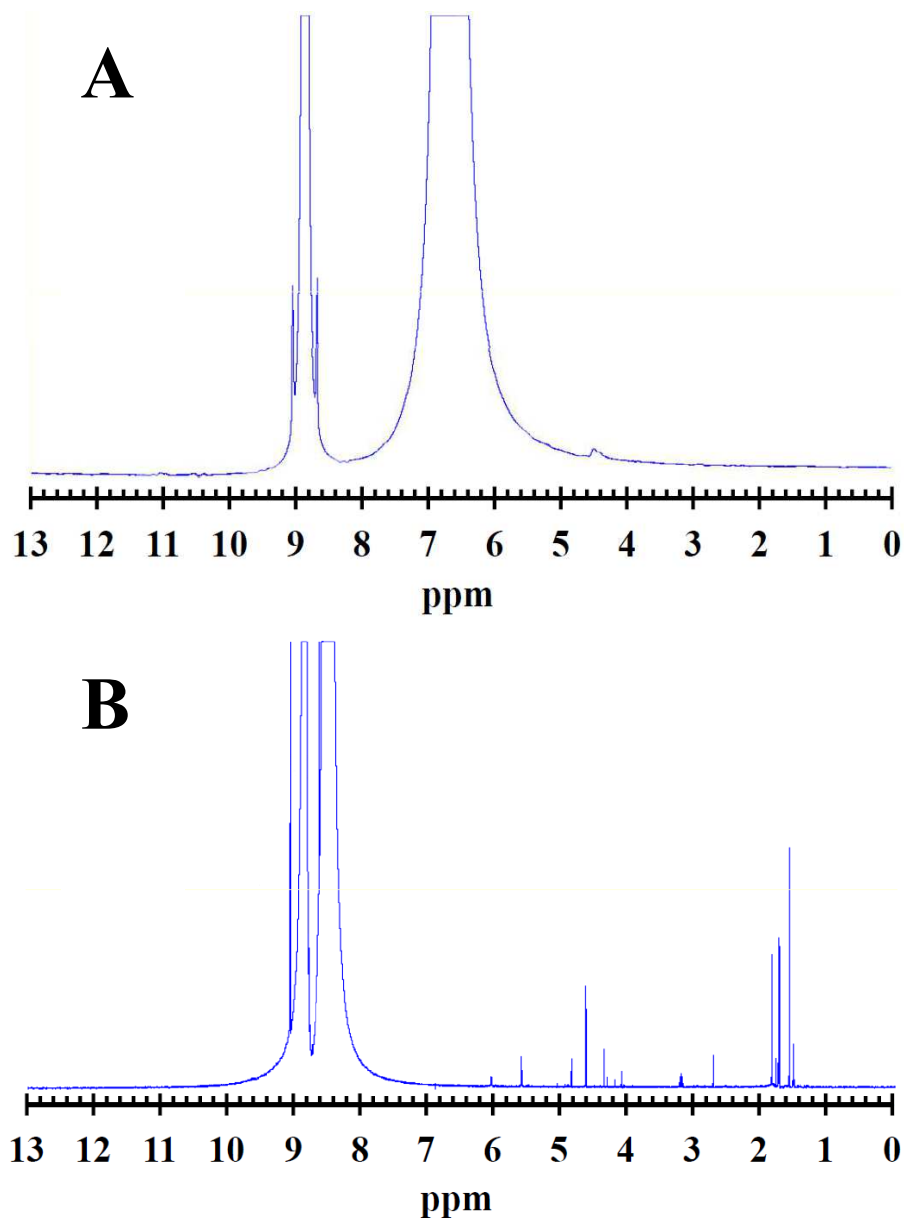
optymalizacyjnych ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym stwierdzono, że maksymalna wartość mocy uzyskiwana z miligrama użytego palladu jest w badanym zakresie odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy katalitycznej, ponieważ część katalizatora w grubej warstwie nie bierze udziału w reakcji, ze względu na ograniczenie szybkości transportu kwasu mrówkowego oraz protonów i elektronów w warstwie katalitycznej. Stąd można wnioskować, że znacznie mniejsza część otrzymanego katalizatora Pd/CML bierze udział w reakcji niż w przypadku katalizatora 20% Pd/Vulcan (Premetek) o wyższym stężeniu palladu. Wynika z tego, że w warstwie biorącej udział w reakcji, katalizator Pd/CML wykazuje wysoką aktywność w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w porównaniu do komercyjnego katalizatora 20% Pd/Vulcan (Premetek), co może być spowodowane dużym udziałem w katalizatorze Pd/CML bardzo małych krystalitów (o rozmiarze poniżej 3 nm).

### **5.2.2. Wpływ czystości i stężenia kwasu mrówkowego na stabilność pracy ogniwa DFAFC**

Spreparowany materiał Pd/CML przeznaczony do elektrotleniania kwasu mrówkowego zbadano pod kątem stabilności pracy ogniwa DFAFC. Szybkość dezaktywacji badanego katalizatora określono w zależności od stopnia czystości i stężenia stosowanego roztworu kwasu mrówkowego. Testy stabilności pracy katalizatora palladowego wykonano przy stałym natężeniu prądu równym  $50 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ .

W trakcie badań stosowano roztwór kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. oraz o wysokiej czystości przeznaczony do analizy wysokosprawnej chromatografii ciekowej (HPLC). W celu określenia różnic pomiędzy roztworem kwasu mrówkowego określonym symbolem HCOOH cz.d.a. oraz HCOOH for HPLC wykonano analizę spektroskopową magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) za pomocą aparatu Varian przy częstotliwości 500 MHz (rysunek 30). Na otrzymanym widmie roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości (HCOOH for HPLC) zidentyfikowano piki w obszarze 6,666 ppm oraz 8,85 ppm. Z kolei w widmie  $^1\text{H}$  NMR roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a.

zaobserwowano wiele pików w zakresie 1,5 ppm – 9,5 ppm, co świadczy o tym, że w tym roztworze znajdują się także inne związki organiczne będące zanieczyszczeniami tego roztworu kwasu mrówkowego.



Rys. 30. Widmo  $^1\text{H}$  NMR roztworu kwasu mrówkowego: A - o wysokiej czystości (HCOOH for HPLC); B – o czystości cz.d.a. (HCOOH cz.d.a.).

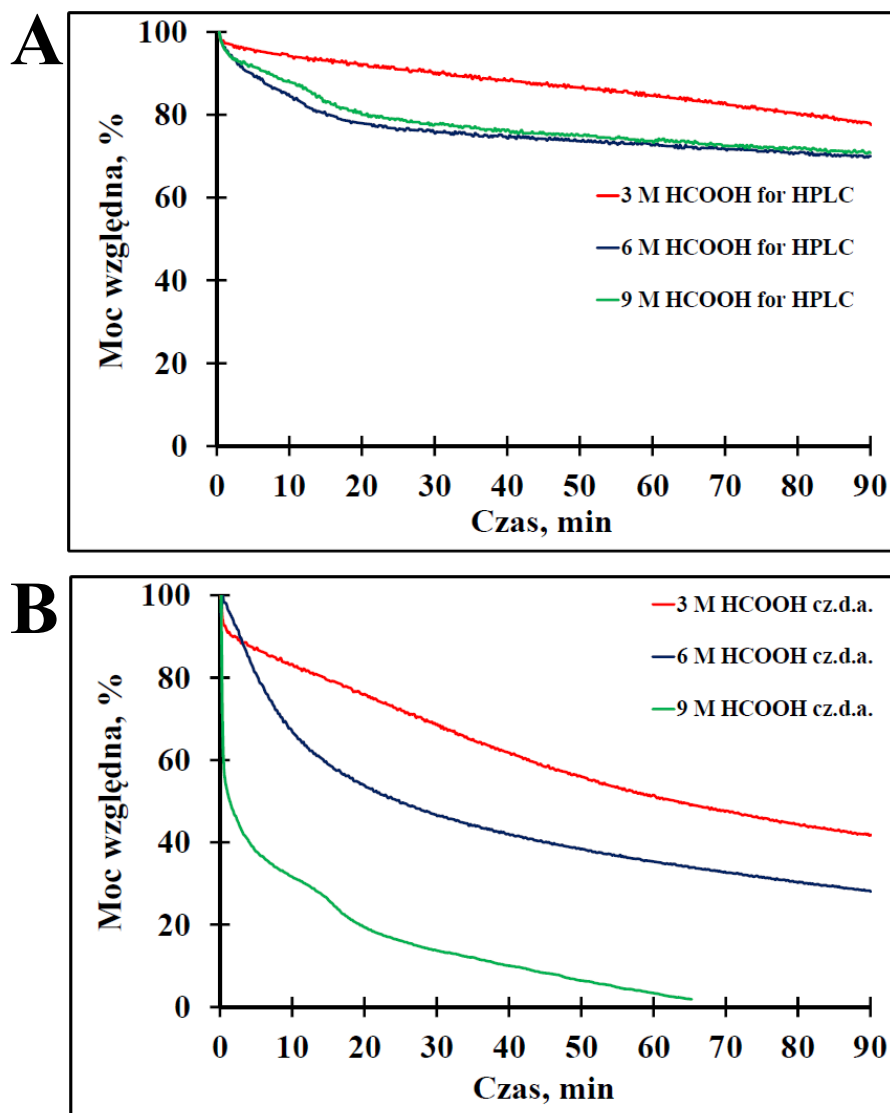
W celu identyfikacji pików znajdujących się w widmie roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. przeprowadzono analizę NMR roztworów 10 M roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości, do którego dodano 20  $\mu\text{l}$  następującego związku organicznego: aldehydu mrówkowego, kwasu octowego,

metanolu lub mrówczanu metylu. Otrzymane wyniki pozwoliły na oszacowanie stężenia naturalnie występujących zanieczyszczeń roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. (tabela 8).

Tab. 8. Stężenie zanieczyszczeń 10 M roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. oszacowane z analizy  $^1\text{H}$  NMR i położenie pików użytego do tych obliczeń.

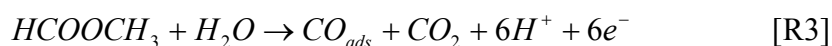
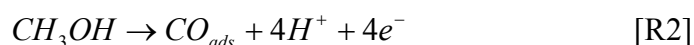
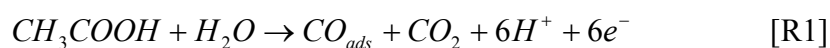
<b>Zanieczyszczenie organiczne</b>	<b>Stężenie zanieczyszczenia, ppm</b>	<b>Położenie pików, ppm</b>
Aldehyd mrówkowy	~ 600	2,92
Mrówczan metylu	~ 600	2,57
Metanol	~ 50	2,47
Kwas octowy	~ 200	1,24

Wyniki badań stabilności katalizatora Pd/CML, w zależności od stężenia roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości (HCOOH for HPLC) oraz o czystości cz.d.a., (HCOOH cz.d.a.) przedstawiono na rysunku 31. W przypadku zastosowania roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości nie stwierdzono wyraźnej korelacji pomiędzy stężeniem tego kwasu a szybkością dezaktywacji katalizatora elektrotleniania kwasu mrówkowego, co jest zgodne z przyjętą hipotezą, że tlenek węgla(II) nie powstaje z roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości. Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowanie 3 M roztworu HCOOH for HPLC wpływa korzystnie na stabilność. Z kolei szybkość dezaktywacji katalizatora Pd/CML pracującego w roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. wzrasta wraz ze wzrostem stężenia roztworu tego kwasu, gdyż rośnie stężenie zanieczyszczeń roztworu tego kwasu (są one w mniejszym stopniu rozcieńczone wodą podczas przygotowania roztworu kwasu). Katalizator palladowy pracujący w 9 M roztworze tego kwasu ulega całkowitej dezaktywacji już po godzinie pracy.



Rys. 31. Wpływ stężenia roztworu kwasu mrówkowego i jego czystości na stabilność pracy ogniwa DFAFC; A - kwas mrówkowy o wysokiej czystości (HCOOH for HPLC); B - kwas mrówkowy o czystości cz.d.a. (HCOOH cz.d.a.); warunki pomiarowe - anoda: katalizator Pd/CML,  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ , HCOOH, szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; natężenie prądu  $50 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).

W roztworach kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. wraz ze wzrostem stężenia roztworu kwasu rośnie stężenie naturalnie występujących w tym kwasie zanieczyszczeń organicznych takich jak kwas octowy, mrówczan metylu oraz metanol. Wymienione związki organiczne utleniają się na powierzchni katalizatora palladowego [18]:



Jednym z produktów wymienionych reakcji jest tlenek węgla(II), który adsorbuje się na powierzchni aktywnej katalizatora. Ta część powierzchni katalizatora palladowego, na której znajduje się zaadsorbowany tlenek węgla(II), nie wykazuje aktywności w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Wynikiem tego niekorzystnego zjawiska jest spadek wartości uzyskiwanej mocy w zależności od czasu pracy ogniwa w roztworach kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a.

Procent mocy początkowej (określonej dalej terminem „moc względna”) otrzymanej z ogniwa DFAFC w zależności od czasu pracy ogniwa paliwowego oraz stężenia i stopnia czystości roztworu kwasu mrówkowego porównano w tabeli 9.

Tab. 9. Procent mocy początkowej otrzymanej z ogniwa DFAFC pracującego przy stałym natężeniu prądu ( $50 \text{ mA mg}_{Pd}^{-1}$ ) w roztworach kwasu mrówkowego o wysokiej czystości oraz o czystości cz.d.a. w zależności od czasu pracy ogniwa i stężenia roztworu kwasu.

Roztwór kwasu mrówkowego		Czas pracy, min		
		30	60	90
3 M	HCOOH cz.d.a.	69%	51%	42%
	HCOOH for HPLC	90%	85%	78%
6 M	HCOOH cz.d.a.	47%	35%	3%
	HCOOH for HPLC	76%	73%	70%
9 M	HCOOH cz.d.a.	42%	28%	0%
	HCOOH for HPLC	78%	74%	71%

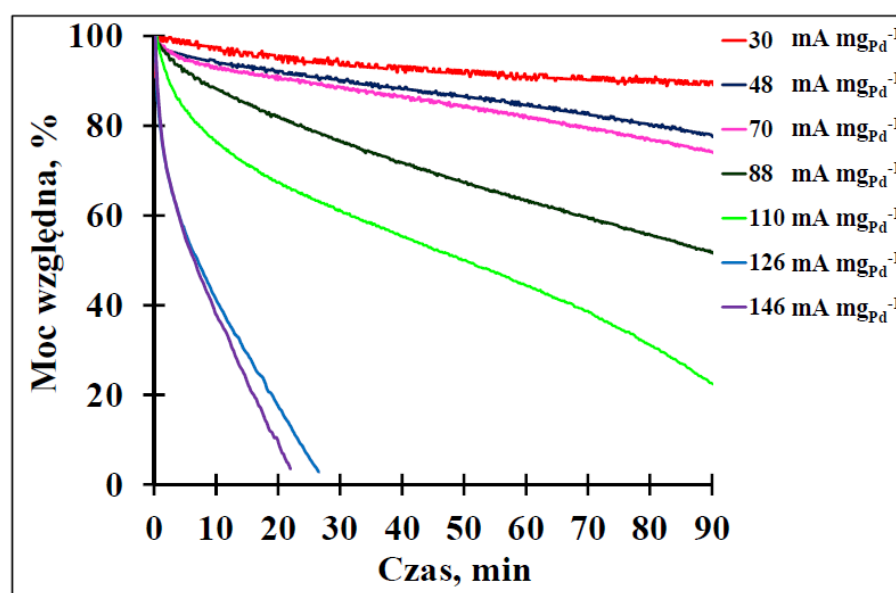
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że moc względna uzyskana w ogniwie z zastosowaniem roztworów kwasu mrówkowego o takim samym stężeniu, lecz różnym stopniu czystości, znacznie się różni. Procent mocy



początkowej, otrzymany dla tego samego czasu, jest zawsze większy w przypadku zastosowania roztworów kwasu mrówkowego o wysokiej czystości w porównaniu do roztworów tego kwasu o czystości cz.d.a. Zaobserwowane wyniki potwierdzają przypuszczenie, że występujące w roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. zanieczyszczenia wpływają na obniżenie stabilności pracy katalizatora elektrotleniania kwasu mrówkowego.

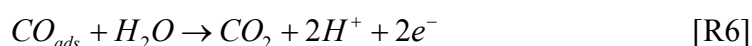
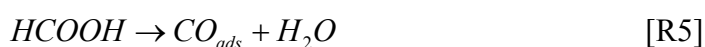
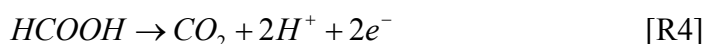
### 5.2.3. Wpływ gęstości prądu na stabilność pracy ogniwa DFAFC

Katalizator Pd/CML został użyty do badań wpływu wartości natężenia prądu na stabilność pracy ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym. Badania wykonano w 3 M roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości oraz w 3 M roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. Wyniki badań stabilności pracy katalizatora Pd/CML w zależności od wartości natężenia prądu w 3 M roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości zaprezentowano na rysunku 32.



Rys. 32. Wpływ natężenia prądu na stabilność pracy ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda: katalizator Pd/CML,  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH for HPLC, szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).

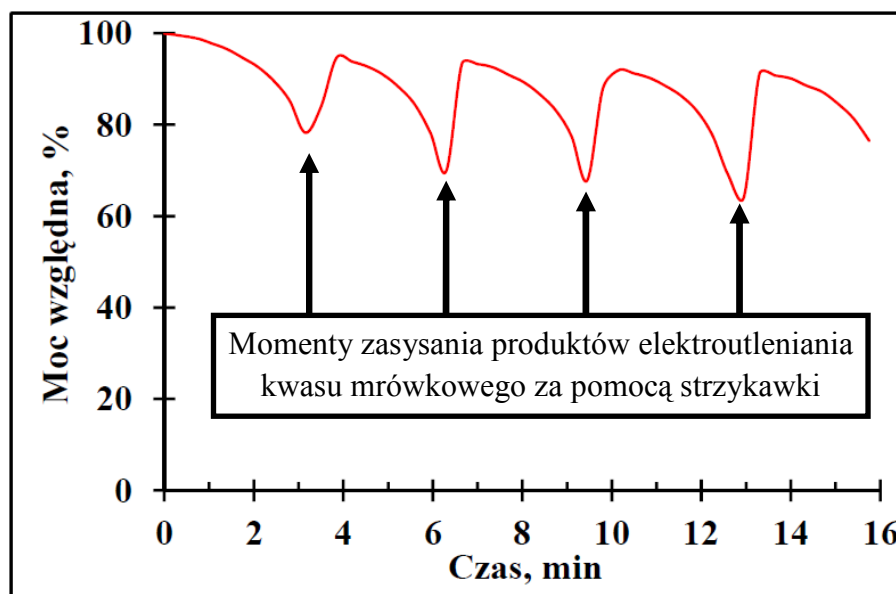
Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że nawet przy zastosowaniu roztworu kwasu o wysokiej czystości ogniwo DFAFC pracuje stabilnie jedynie przy małych gęstościach prądu (o wartościach poniżej 30 mA cm<sup>-2</sup>). Szybkość dezaktywacji katalizatora palladowego rośnie wraz ze wzrostem wartości natężenia prądu. Szybkość reakcji elektrodowych zachodzących w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym, zgodnie z prawem Faradaya, jest proporcjonalna do wartości natężenia prądu. Na powierzchni katalizatora palladowego pracującego w roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości zachodzą następujące reakcje [129]:



W roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości dla niskich wartości natężenia prądu (30 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>) zaobserwowano powolną dezaktywację katalizatora Pd/CML w czasie pierwszej godziny pracy a następnie jego stabilną pracę. W roztworze tego kwasu mrówkowego nie występują inne związki organiczne, które mogą utleniać się na powierzchni katalizatora palladowego i dezaktywować go. Jedynie zachodząca reakcja [R5] może powodować zatrucie tego katalizatora. Po 60 minutach pracy ogniwa szybkość tworzenia zaadsorbowanego tlenku węgla(II) powstającego w reakcji [R5] jest równa szybkości jego usuwania w reakcji [R6]. Po wyrównaniu obu szybkości reakcji ustala się stan stacjonarny i katalizator palladowy pracuje stabilnie.

Dla wyższych wartości natężenia prądu szybkość dezaktywacji katalizatora Pd/CML wzrasta ze wzrostem wartości natężenia prądu. W tym przypadku powodem wzrostu szybkości dezaktywacji jest prawdopodobnie tlenek węgla(IV), który powstaje w reakcji [R4]. Powstający CO<sub>2</sub> gromadzi się w anodowej warstwie katalitycznej i utrudnia transport kwasu mrówkowego do powierzchni aktywnej katalizatora. Potwierdzeniem tej hipotezy są wyniki doświadczenia polegającego na periodycznym 10-cio sekundowym zasysaniu za pomocą strzykawki produktów elektrotleniania kwasu mrówkowego znajdujących się po stronie anodowej ogniwa DFAFC. Podczas zasysania, część tlenku węgla(IV), która blokowała dostęp cieczy do powierzchni katalizatora jest usuwana, a wartość mocy uzyskiwanej z ogniwa paliwowego gwałtownie rośnie (rysunek 33). Zaobserwowane wyniki potwierdzają

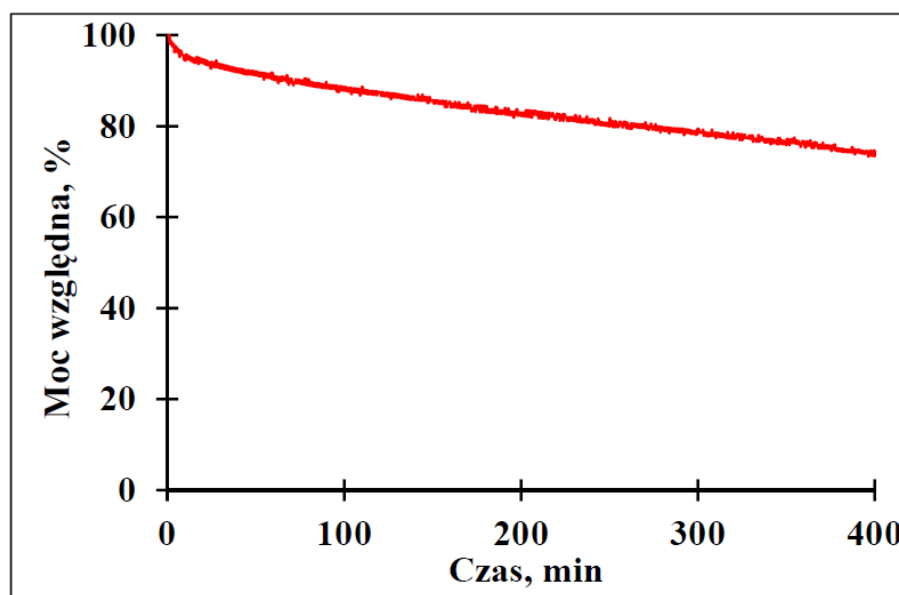
przypuszczenie, że głównym powodem braku stabilności pracy katalizatora palladowego pracującego przy wysokich wartościach natężenia prądu, w roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości, jest CO<sub>2</sub> gromadzący się w warstwie katalitycznej i blokujący dostęp kwasu mrówkowego do powierzchni katalitycznej.



Rys. 33. Periodyczna aktywacja ogniw DFAFC, zasilanego 3 M roztworem kwasu mrówkowego o wysokiej czystości, wykonana za pomocą strzykawki; warunki pomiarowe - anoda: katalizator Pd/CML, 0,5 mg<sub>Pd</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH for HPLC, szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; wartość natężenia prądu 110 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>; temperatura pokojowa (22°C).

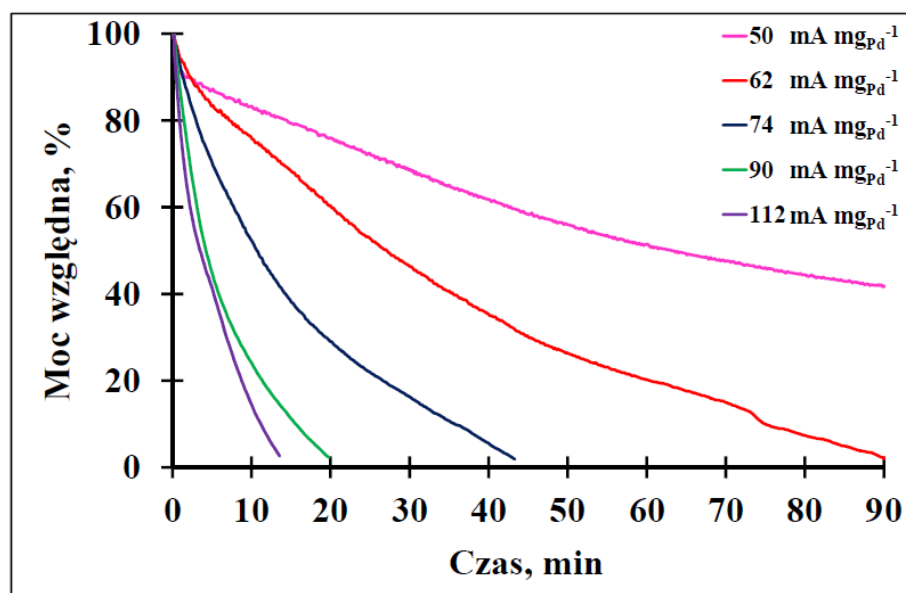
Praca ogniw paliwowych zasilanych roztworem kwasu mrówkowego o wysokiej czystości przy niskich wartościach natężenia jest możliwa co najmniej przez kilka godzin (rysunek 32). Test stabilności katalizatora Pd/CML wykonany dla wartości natężenia prądu równej 40 mA mg<sub>Pd</sub><sup>-1</sup> w roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości przedstawiono na rysunku 34. W ciągu 400 minut pracy ogniw zaobserwowano zmniejszenie mocy uzyskiwanej z ogniw paliwowych o 25% w stosunku do mocy początkowej. Po całkowitej dezaktywacji katalizator palladowy można poddać regeneracji *in situ* w ogniwie [129,146]. Uzyskiwanie w ten sposób energii z ogniw paliwowych pracujących przy niskich wartościach natężenia prądu i z roztworów kwasu mrówkowego o wysokiej czystości może znaleźć zastosowanie, gdy koszty uzyskiwania energii

nie odgrywają znaczącej roli, a niezawodność stosowanego urządzenia jest najważniejsza (np. zastosowania medyczne lub militarne).



Rys. 34. Stabilność pracy katalizatora Pd/CML w 3 M roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości; warunki pomiarowe - anoda:  $0,5 \text{ mg}_{\text{Pd}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH for HPLC, szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; natężenie prądu  $40 \text{ mA mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ ; temperatura pokojowa ( $22^\circ\text{C}$ ).

Wyniki badań stabilności pracy katalizatora Pd/CML w zależności od wartości natężenia prądu w 3 M roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. zaprezentowano na rysunku 35. Widoczne jest, że wzrost wartości natężenia prądu powoduje wzrost szybkości dezaktywacji katalizatora palladowego pracującego w roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. Szybkość dezaktywacji katalizatora Pd/CML w roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. jest znacznie większa w porównaniu do szybkości dezaktywacji w roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości. W roztworach kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. nie zaobserwowano stabilnej pracy katalizatora palladowego przy niskich wartościach natężenia prądu. Stąd można przypuszczać, że głównym powodem dezaktywacji katalizatora Pd/CML jest zaadsorbowany na jego powierzchni tlenek węgla(II), który jest produktem elektrotleniania naturalnie występujących zanieczyszczeń roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. [R1-R3].



Rys. 35. Stabilność pracy katalizatora Pd/CML w zależności od wartości natężenia prądu w 3 M roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a.; warunki pomiarowe - anoda: 0,5 mg<sub>Pd</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; temperatura pokojowa (22°C).

### 5.3. Elektrootlenianie kwasu mrówkowego na katalizatorach PdRu/Vulcan w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy

Przedstawione w rozdziale 5.2. wyniki badań stabilności katalizatora palladowego wykazały, że istnieje możliwość zasilania urządzeń elektrycznych ogniwem paliwowym DFAFC, w którym paliwem jest roztwór kwasu mrówkowego o wysokiej czystości, przy niskich wartościach natężenia prądu. Jednak cena roztworu kwasu mrówkowego HCOOH for HPLC jest ok. 20-krotnie wyższa w porównaniu do ceny roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a., co znacznie podnosi całkowity koszt eksploatacji ogniwa paliwowego DFAFC. Optymalnym rozwiązaniem tego problemu byłoby otrzymanie katalizatora elektrootleniania kwasu mrówkowego, który pracowałby stabilnie w roztworach kwasu mrówkowego o niższej czystości.

W tym celu spreparowano serię katalizatorów PdRu/Vulcan według procedury opisanej w rozdziale 4.1.3 i 4.1.4. a następnie poddano je charakteryzacji fizykochemicznej. Jednak pallad, w przeciwieństwie do platyny, nie tworzy trwałych termodynamicznie stopów w zakresie temperatur pracy niskotemperaturowych ogniów paliwowych [151]. W związku z tym, ruten osadzono na powierzchni katalizatora palladowego. Otrzymane materiały katalityczne zostały użyte jako jeden ze składników anodowego tuszu katalitycznego i przetestowane pod kątem stabilności pracy w reakcji elektrootleniania roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a.

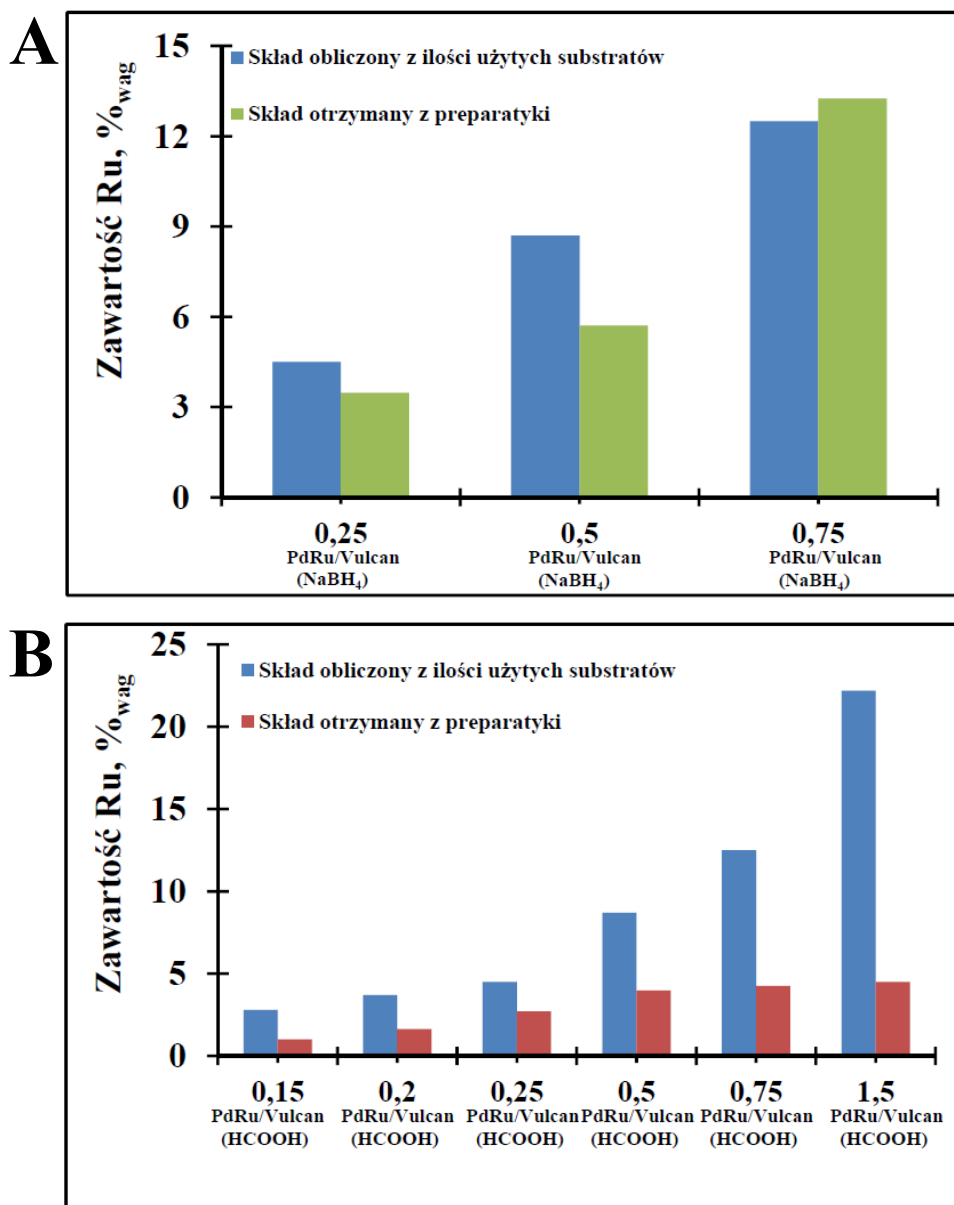
### **5.3.1. Charakteryzacja fizykochemiczna katalizatorów PdRu/Vulcan**

Katalizatory PdRu/Vulcan otrzymane w wyniku redukcji chlorku rutenu(III) na komercyjnym katalizatorze 20% Pd/Vulcan za pomocą borowodorku sodu oraz kwasu mrówkowego poddano analizie fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF). Przeprowadzona analiza dostarczyła informacji na temat składu otrzymanych katalizatorów (tabela 10).

Tab. 10. Skład wagowy katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) oraz PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ).

Katalizator	Zawartość Pd i Ru w całkowitej masie metalu otrzymany z analizy XRF		Procent wagowy przeliczony na całkowitą masę katalizatora	
	Palladu, %	Rutenu, %	Palladu, %	Rutenu, %
0,25PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ )	83,3	15,0	19,3	3,5
0,5PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ )	75,4	22,8	18,9	5,7
0,75PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ )	55,9	42,7	17,3	13,3
0,15PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	92,9	4,7	19,8	1,0
0,2PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	90,2	7,5	19,7	1,6
0,25PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	86,3	12,0	19,5	2,7
0,5PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	82,0	17,0	19,2	4,0
0,75PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	81,0	18,0	19,1	4,3
1,5PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	80,6	19,0	19,0	4,5

Otrzymany z analizy XRF skład serii katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) oraz PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ) porównano z hipotetycznym składem obliczonym z ilości użytych substratów do preparatyki (rysunek 36).



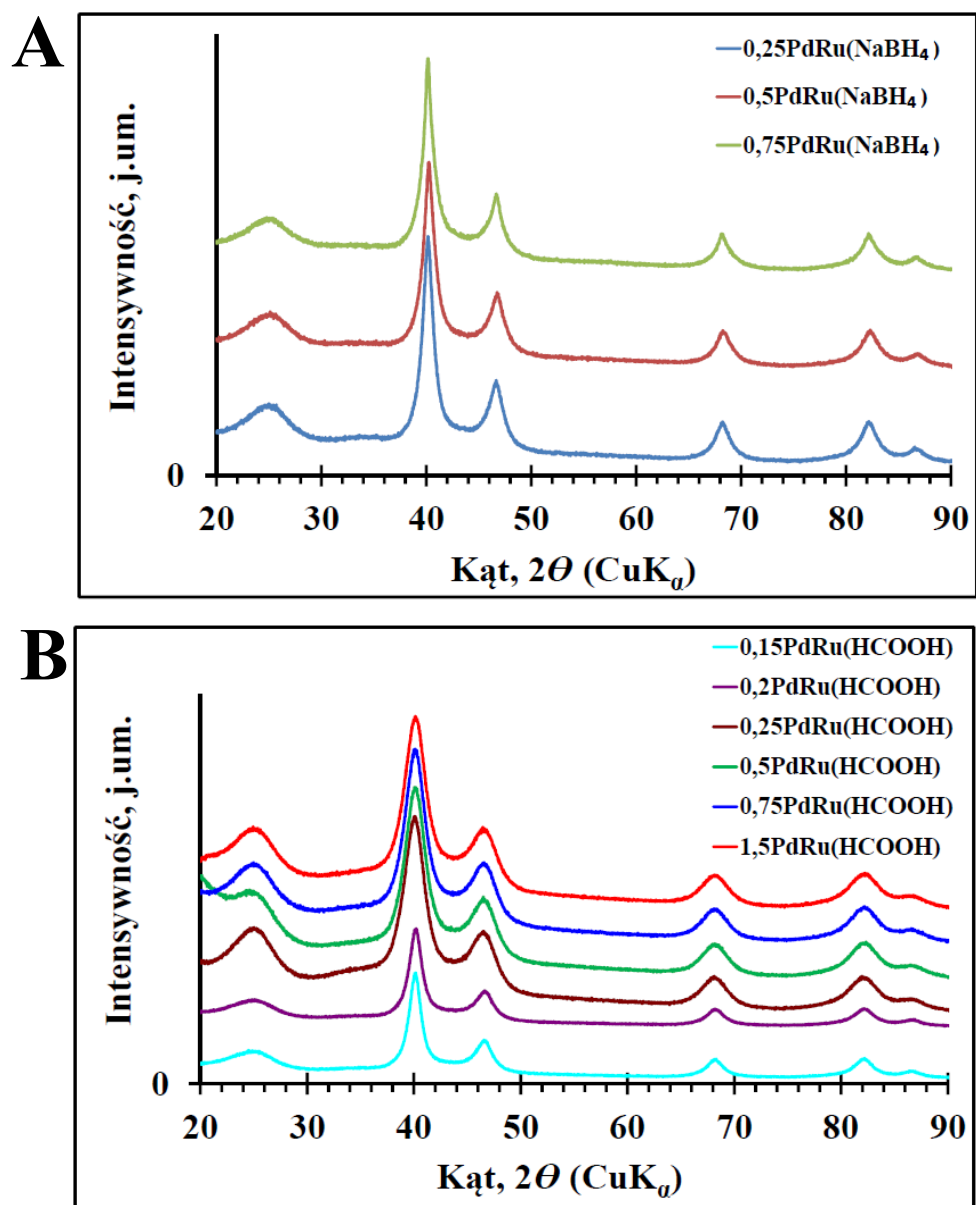
Rys. 36. Procentowa zawartość rutenu w serii katalizatorów: PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) (A) oraz PdRu/Vulcan(HCOOH) (B) w porównaniu do hipotetycznego składu obliczonego z ilości użytych substratów do preparatyki.

Na przedstawionym wykresie (rysunek 36) zawartość rutenu w serii katalizatorów PdRu/Vulcan(HCOOH) jest znacznie mniejsza od składu hipotetycznego. Zawartość rutenu nie przekraczała 4,5%<sub>wag</sub> w badanej serii katalizatorów. Można to wyjaśnić znanym faktem, że na powierzchni katalizatora palladowego zachodzi rozkład kwasu mrówkowego użytego jako reduktora chlorku rutenu(III). Konsekwencją rozkładu kwasu mrówkowego jest tylko częściowa



redukcja soli rutenu. Skład serii katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) jest porównywalny ze składem otrzymanym z ilości użytych reagentów.

Serię katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) oraz PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ) zbadano za pomocą techniki dyfraktometrii rentgenowskiej. Otrzymane widma XRD przedstawiono na rysunku 37.



Rys. 37. Dyfraktogramy serii katalizatorów: A - PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ); B - PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ).

Na wszystkich dyfraktogramach stwierdzono obecność refleksu dla kąta  $2\theta$  równego  $26,4^\circ$  charakterystycznego dla węgla aktywnego – Vulcanu jako nośnika.

Na przedstawionych dyfraktogramach nie zaobserwowano obecności pików odpowiadających refleksom rutenu ani tlenków rutenu. W widmach dyfrakcyjnych serii katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) oraz PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ) zaobserwowano piki przy wartościach kąta  $2\theta$  równych  $40,2^\circ$ ,  $46,5^\circ$ ,  $68,2^\circ$  oraz  $82,08^\circ$ , które odpowiadają refleksom (111), (200), (220) oraz (311) struktury regularnej (fcc) palladu. Szerokości w połowie wysokości (FWHM) pików dla kąta  $2\theta$  równego  $68,2^\circ$  zostały wykorzystane do oszacowania rozmiaru krystalitów palladu w badanych katalizatorach. Oszacowane rozmiary cząstek palladu przedstawiono w tabeli 11.

Tab. 11. Średni rozmiar krystalitów palladu w serii katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) oraz PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ) wyznaczony z analizy widm XRD.

Katalizator	Średni rozmiar krystalitów palladu, nm
20% Pd/Vulcan(Basf)	2,9
0,25PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ )	5,4
0,5PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ )	5,1
0,75PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ )	5,6
0,15PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	5,0
0,2PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	4,6
20% Pd/Vulcan(Premetek)	2,9
0,25PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	3,4
0,5PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	3,4
0,75PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	3,4
1,5PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	3,3

Zaobserwowano, że średni rozmiar krystalitów palladu w spreparowanych katalizatorach PdRu/Vulcan jest większy od rozmiaru krystalitów palladu w katalizatorach 20% Pd/Vulcan, które zostały użyte do spreparowania katalizatorów PdRu/Vulcan. Krystality palladu w katalizatorze 20% Pd/Vulcan pokryte są warstwą tlenku palladu, podobnie jak w przypadku katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 przedstawionego na rysunku 16 w rozdziale 5.1.4.

Zaobserwowany wzrost rozmiaru krystalitów palladu, po nanoszeniu na jego powierzchnię rutenu, może być spowodowany redukcją tlenków palladu znajdujących się w katalizatorze 20% Pd/Vulcan. Te tlenki palladu, podczas preparatyki katalizatorów PdRu/Vulcan, redukują się na powierzchni krystalitów palladu z wytworzeniem dodatkowej warstwy palladu na tych krystalitach. Różnice w średnich rozmiarach krystalitów palladu w katalizatorach PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) i PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ) są spowodowane zastosowaniem podczas preparatyki tych katalizatorów - wyjściowych katalizatorów 20% Pd/Vulcan od dwóch różnych producentów, które prawdopodobnie zawierają różną grubość powierzchniowego tlenku palladu na krystalitach palladu. Seria katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) oraz katalizatory 0,15PdRu( $\text{HCOOH}$ ) i 0,2PdRu( $\text{HCOOH}$ ) zostały spreparowane na katalizatorze 20% Pd/Vulcan, Basf Fuel Cell. Pozostałe katalizatory w serii PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ) spreparowano na katalizatorze 20% Pd/Vulcan, Premetek (P30A200).

Obecność rutenu w badanej serii katalizatorów PdRu/Vulcan potwierdzono za pomocą analizy rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 12.

Tab. 12. Skład powierzchniowy serii katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) i PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ) wyrażony w procentach atomowych otrzymany z analizy rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów.

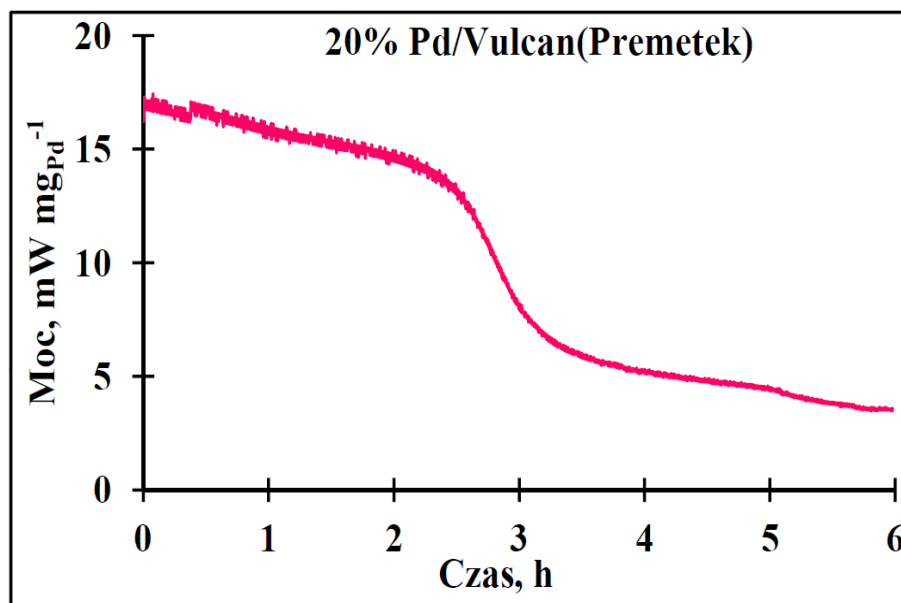
<b>Katalizator</b> \ <b>Skład, %<sub>at</sub></b>	<b>RuO<sub>2</sub></b>	<b>RuO<sub>4</sub></b>	<b>Pd</b>	<b>PdO</b>	<b>C</b>
0,15PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	0,23	0,38	1,00	1,07	97,32
0,2PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ )	0,35	0,43	1,17	1,02	97,03
0,25PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ )	0,68	1,04	1,14	0,77	96,37
0,5PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ )	1,12	1,10	0,97	0,75	96,06
0,75PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ )	1,39	1,19	0,83	0,59	96,00

Analiza metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów wykonana *ex-situ* wykazała, że w przebadanych materiałach katalitycznych ruten występuje w postaci dwóch tlenków – RuO<sub>2</sub> i RuO<sub>4</sub> (tabela 12). W badaniach XRD tlenki te nie były widoczne co sugeruje, że występują one w formie amorficznej w badanych

katalizatorach [152]. Katalizatory te były przechowywane w zamkniętych pojemnikach, które nie były idealnie szczelne i miały dostęp do powietrza. W tych warunkach mogło nastąpić utlenienie rutenu w katalizatorach PdRu/Vulcan. Doświadczenia wykonane z zastosowaniem komory preparatywnej i przenoszeniem próbki bez kontaktu z powietrzem do aparatury XPS wykazały, że w warunkach pracy ogniwa metanolowego ruten występuje w postaci metalicznej, a obecne w próbce wyjściowej tlenki rutenu ulegają redukcji do rutenu metalicznego [153]. Podczas badań w ogniwie DFAFC, badane katalizatory znajdują się w roztworze kwasu mrówkowego, który posiada silniejsze właściwości redukujące od metanolu. W roztworze kwasu mrówkowego następuje redukcja zarówno tlenków rutenu, jak i powierzchniowych tlenków palladu, do odpowiednich metali [152]. W warunkach pracy ogniwa, w badanych katalizatorach ruten i pallad występują więc w postaci metalicznej.

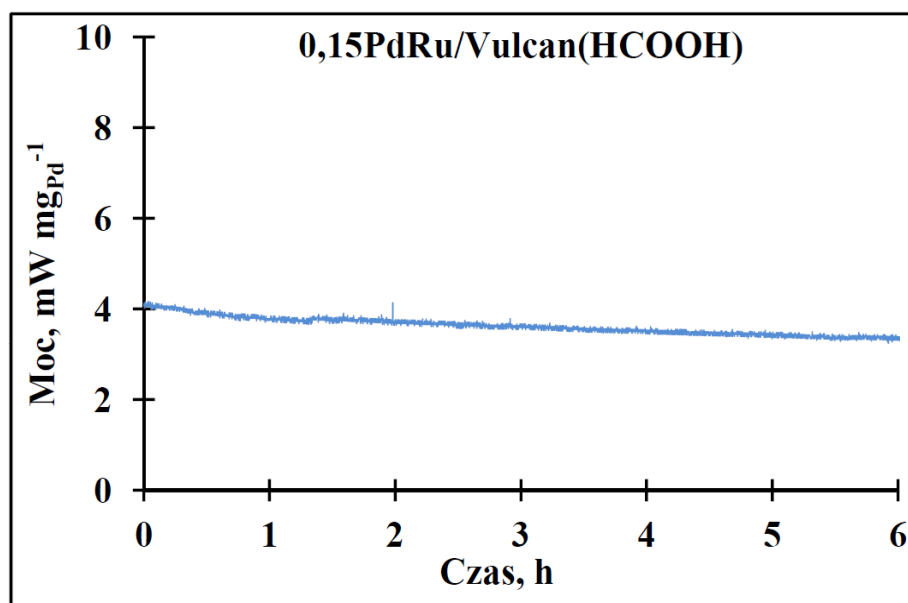
### **5.3.2. Wpływ stężenia rutenu w katalizatorach PdRu/Vulcan na pracę ogniwa DFAFC**

Zbadano stabilność pracy serii katalizatorów PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ) oraz PdRu/Vulcan( $\text{HCOOH}$ ) na anodzie ogniwa DFAFC. Badania te polegały na pomiarze napięcia ogniwa paliwowego przy stałej wartości natężenia prądu ( $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) w funkcji czasu pracy ogniwa paliwowego. Zmierzone wartości napięcia ogniwa wykorzystano do obliczenia mocy uzyskiwanej z jednego miligrama palladu użytego w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Do badań używano stosunkowo taniego roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. Badania stabilności przeprowadzano według procedury przedstawionej w rozdziale 4.4.3. Elementy ogniwa paliwowego przygotowano według procedury opisanej w rozdziale 4.4.2. z tą różnicą, że na anodę ogniwa DFAFC nakładano  $2,5 \text{ mg}_{\text{katalizatora}} \text{ cm}^{-2}$ . Zmiana ta miała na celu znormalizowanie grubości anodowej warstwy katalitycznej podczas przeprowadzania badań katalizatorów o różnych stężeniach metalu aktywnego - palladu. Krzywe mocy ogniwa paliwowego DFAFC w funkcji czasu w zależności od zastosowanego katalizatora elektrotleniania kwasu mrówkowego przedstawiono na rysunkach 38 - 47.

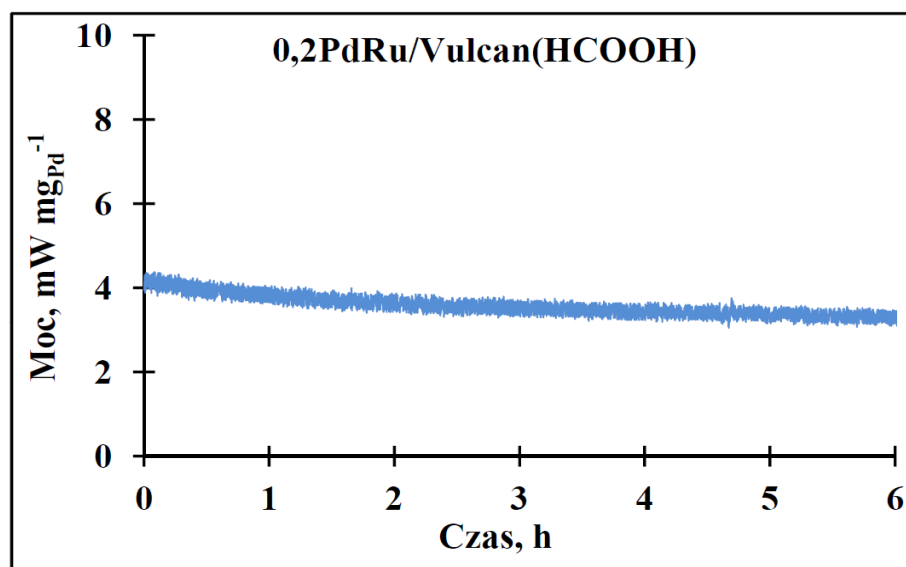


Rys. 38. Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 20% Pd/Vulcan (Premetek); warunki pomiarowe - anoda: 20% Pd/Vulcan (Premetek),  $2,5 \text{ mg}_{\text{katalizatora}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; gęstość prądu  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ; temperatura  $30^\circ\text{C}$ .

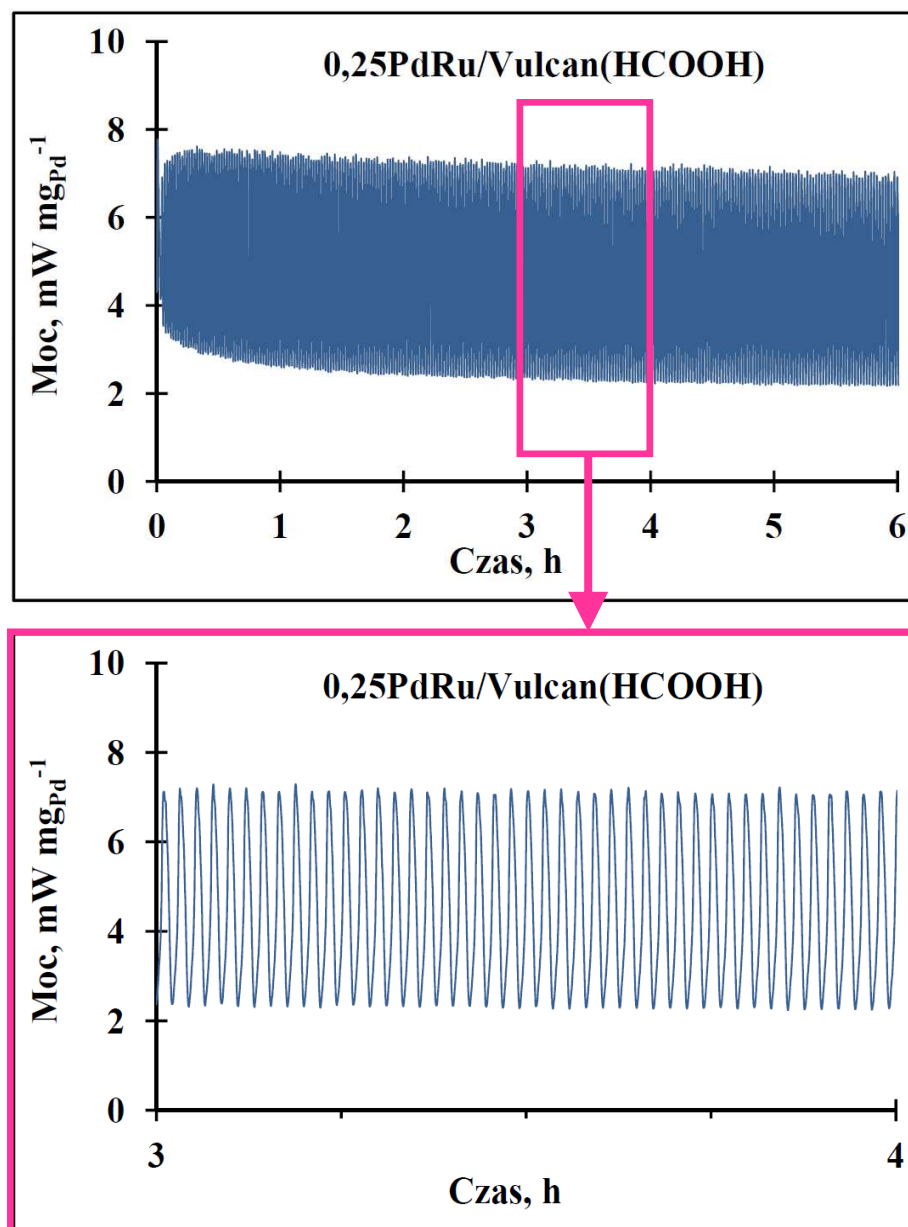
Moc ogniwa paliwowego DFAFC zasilanego roztworem kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. na katalizatorze 20% Pd/Vulcan (rysunek 38) gwałtownie zmniejsza się w funkcji czasu pracy ogniwa paliwowego. Katalizator 20% Pd/Vulcan ulega zatrutowaniu produktami reakcji elektrotleniania organicznych zanieczyszczeń roztworu kwasu mrówkowego. Po sześciu godzinach pracy ogniwa paliwowego DFAFC w roztworze kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. wartość mocy maleje czterokrotnie w porównaniu do wartości mocy początkowej.



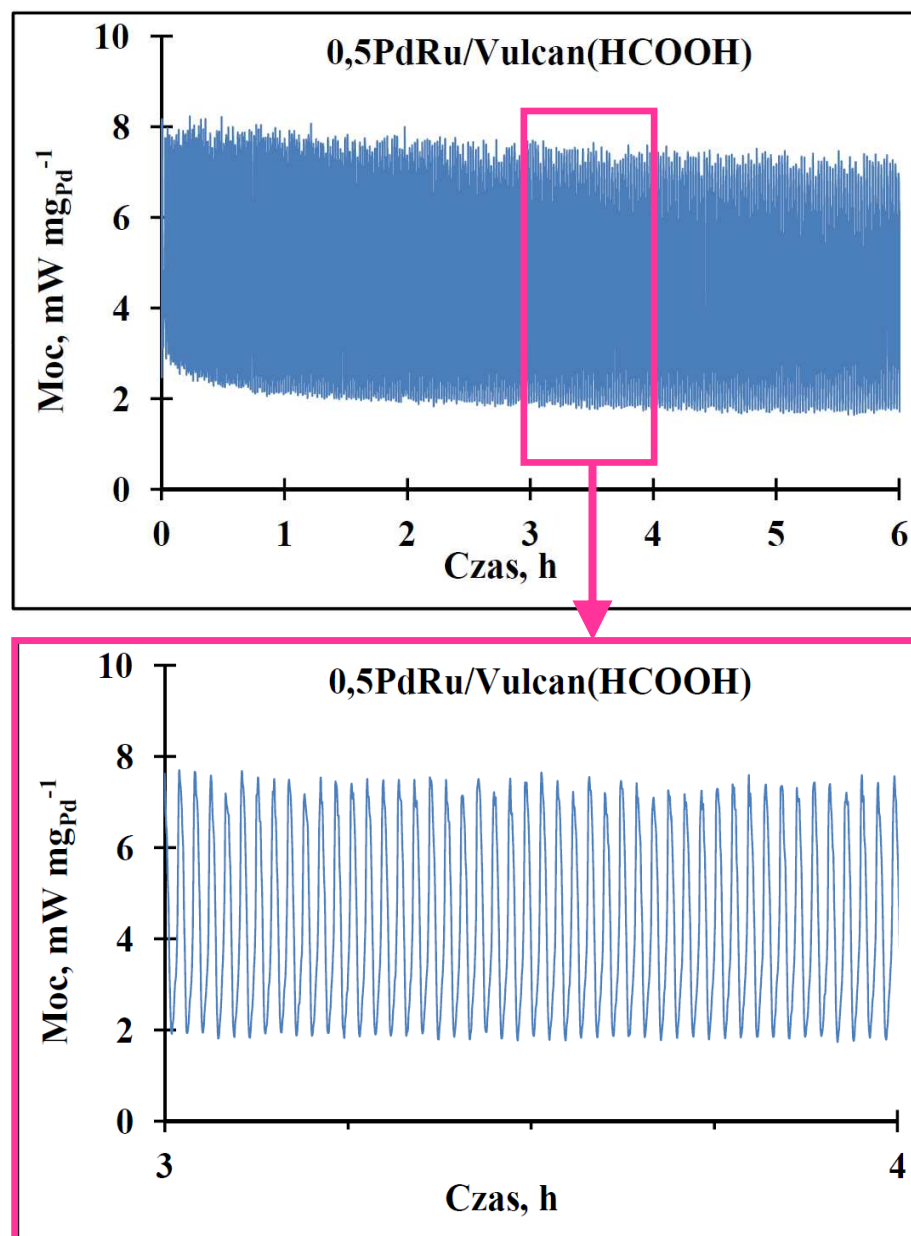
Rys. 39. Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,15PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 0,15PdRu/Vulcan(HCOOH), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.



Rys. 40. Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,2PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 0,2PdRu/Vulcan(HCOOH), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.

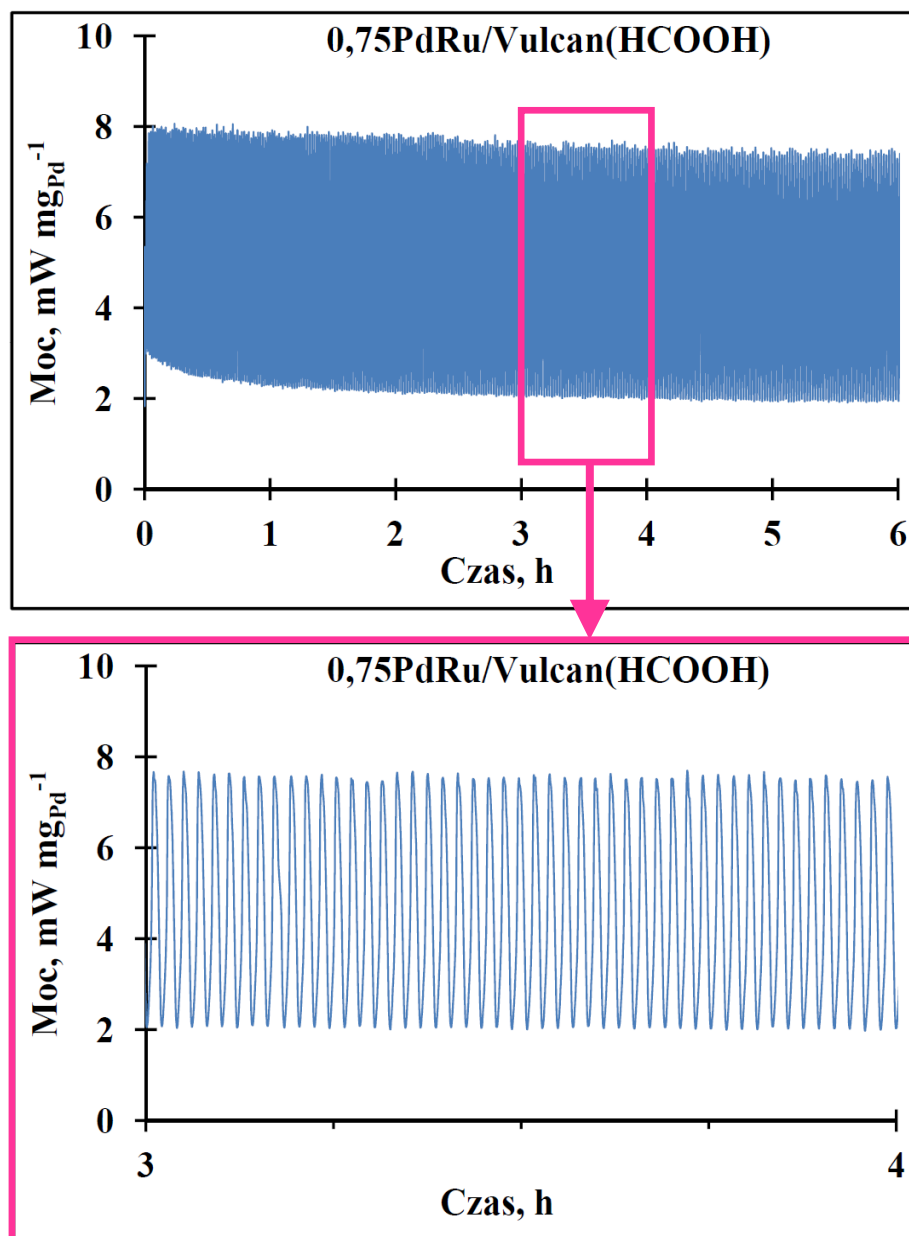


Rys. 41. Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,25PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 0,25PdRu/Vulcan(HCOOH), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.

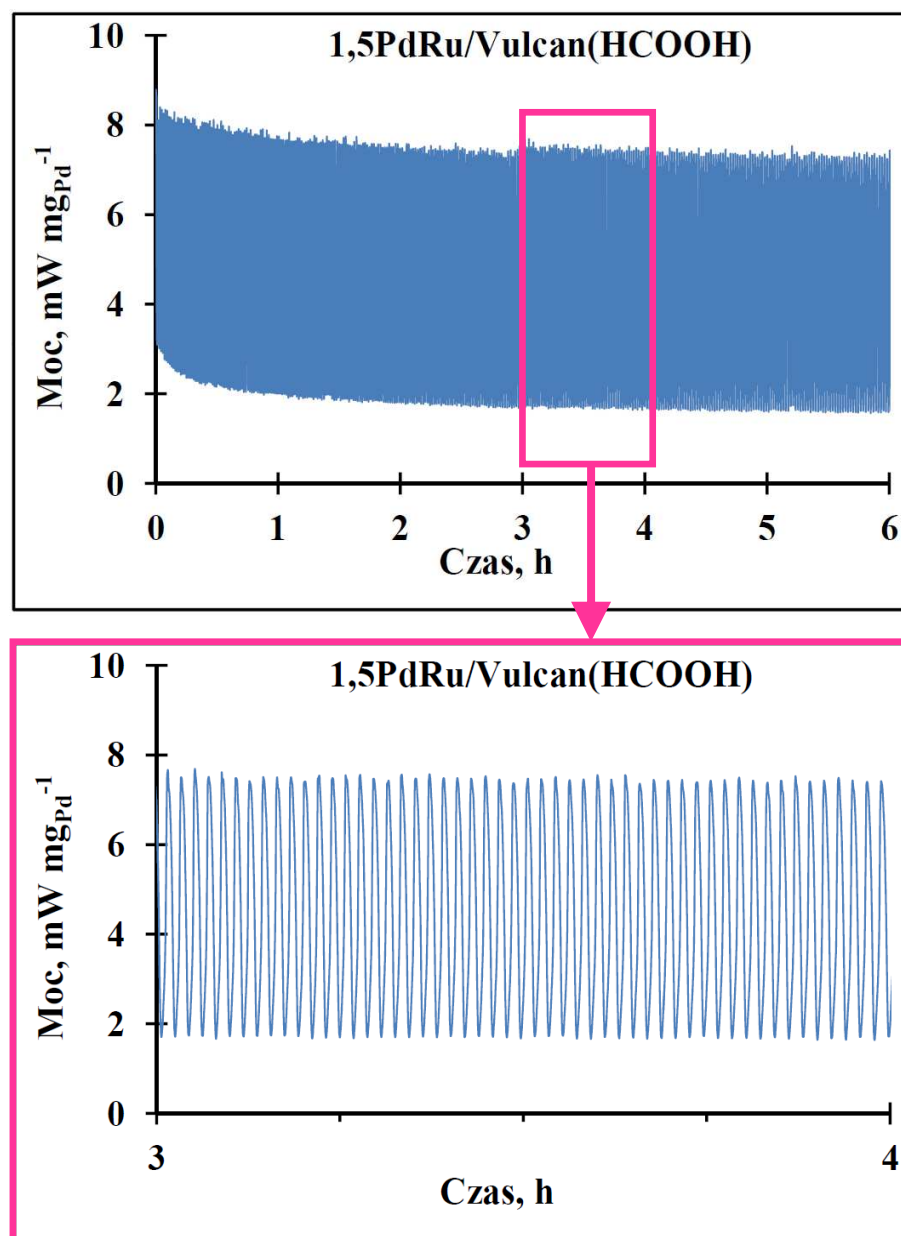


Rys. 42. Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,5PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 0,5PdRu/Vulcan(HCOOH),  $2,5 \text{ mg}_{\text{katalizatora}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; gęstość prądu  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ; temperatura  $30^\circ\text{C}$ .

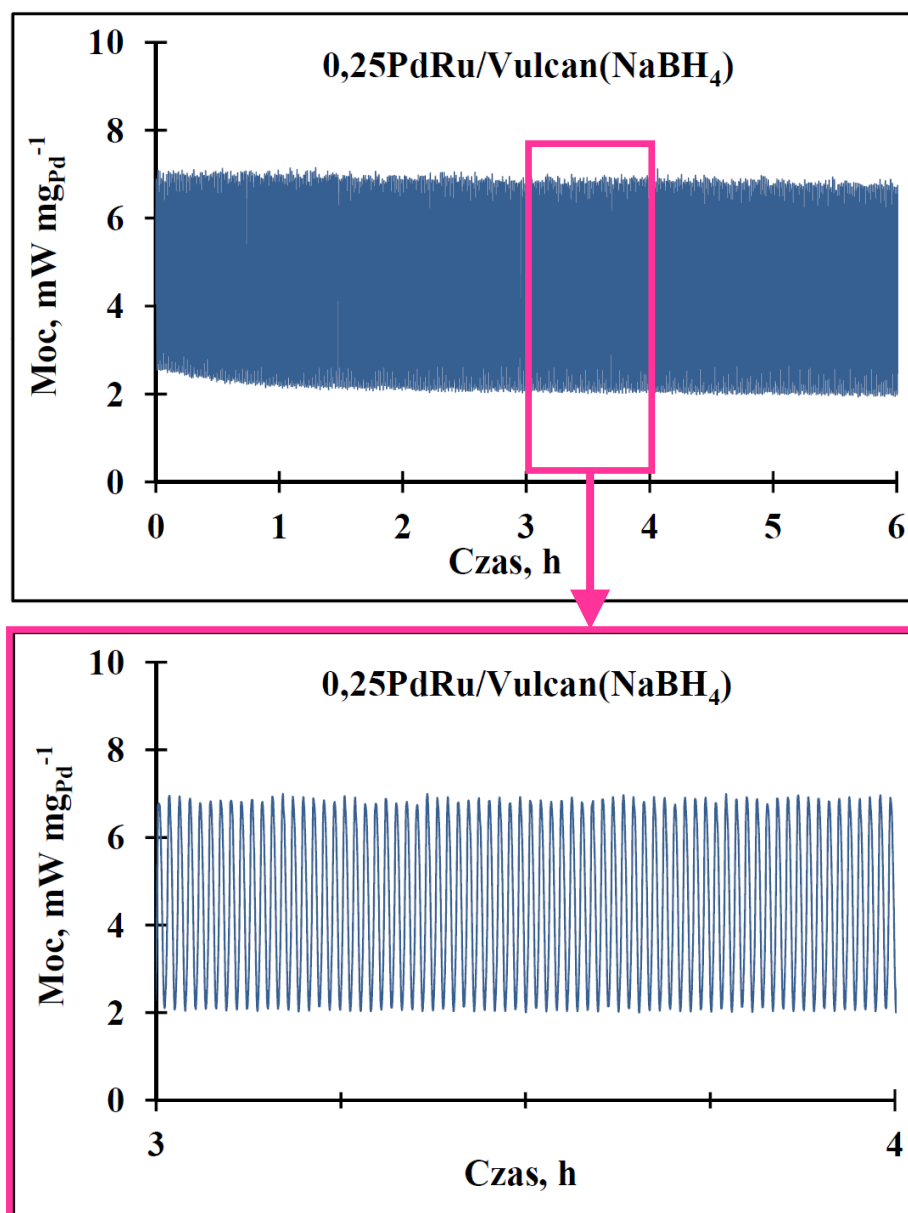




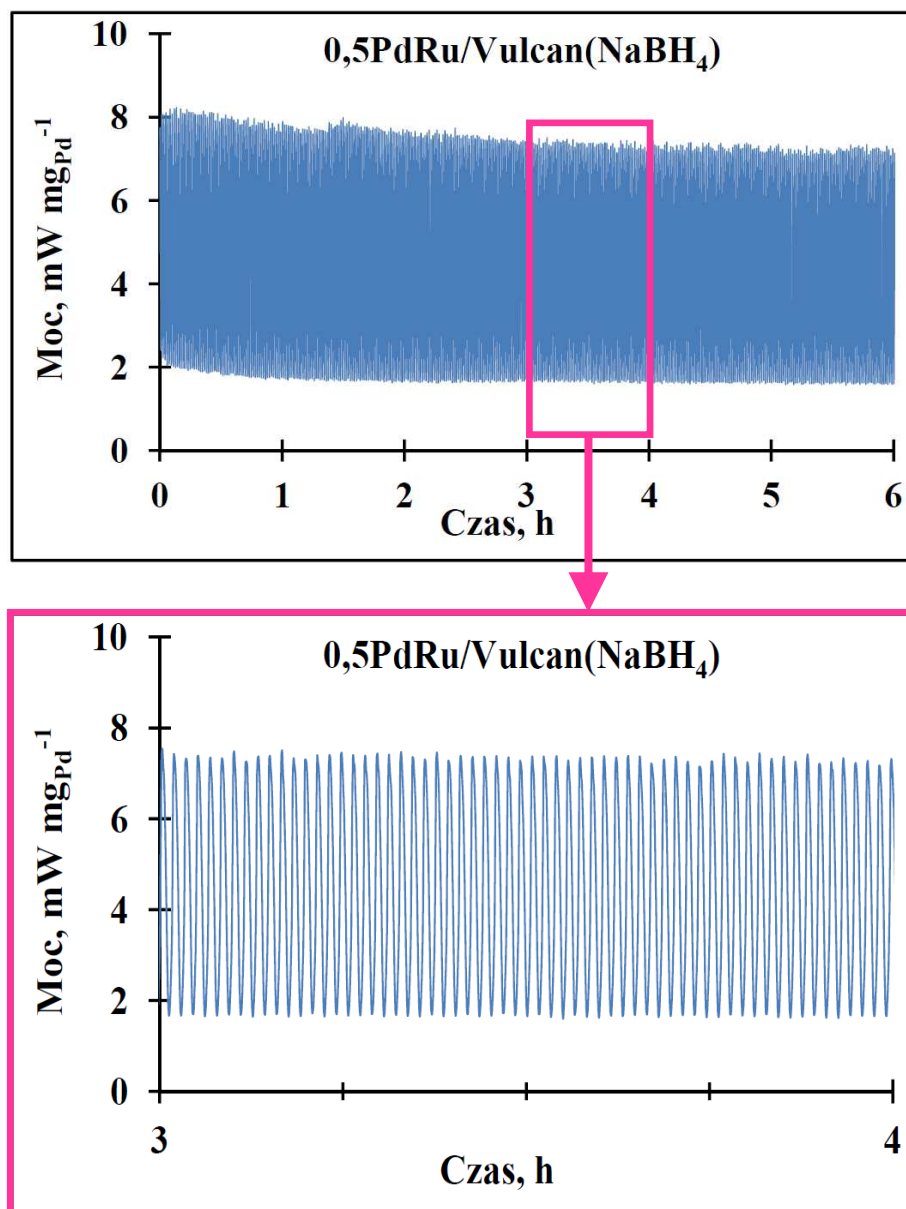
Rys. 43. Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,75PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 0,75PdRu/Vulcan(HCOOH), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.



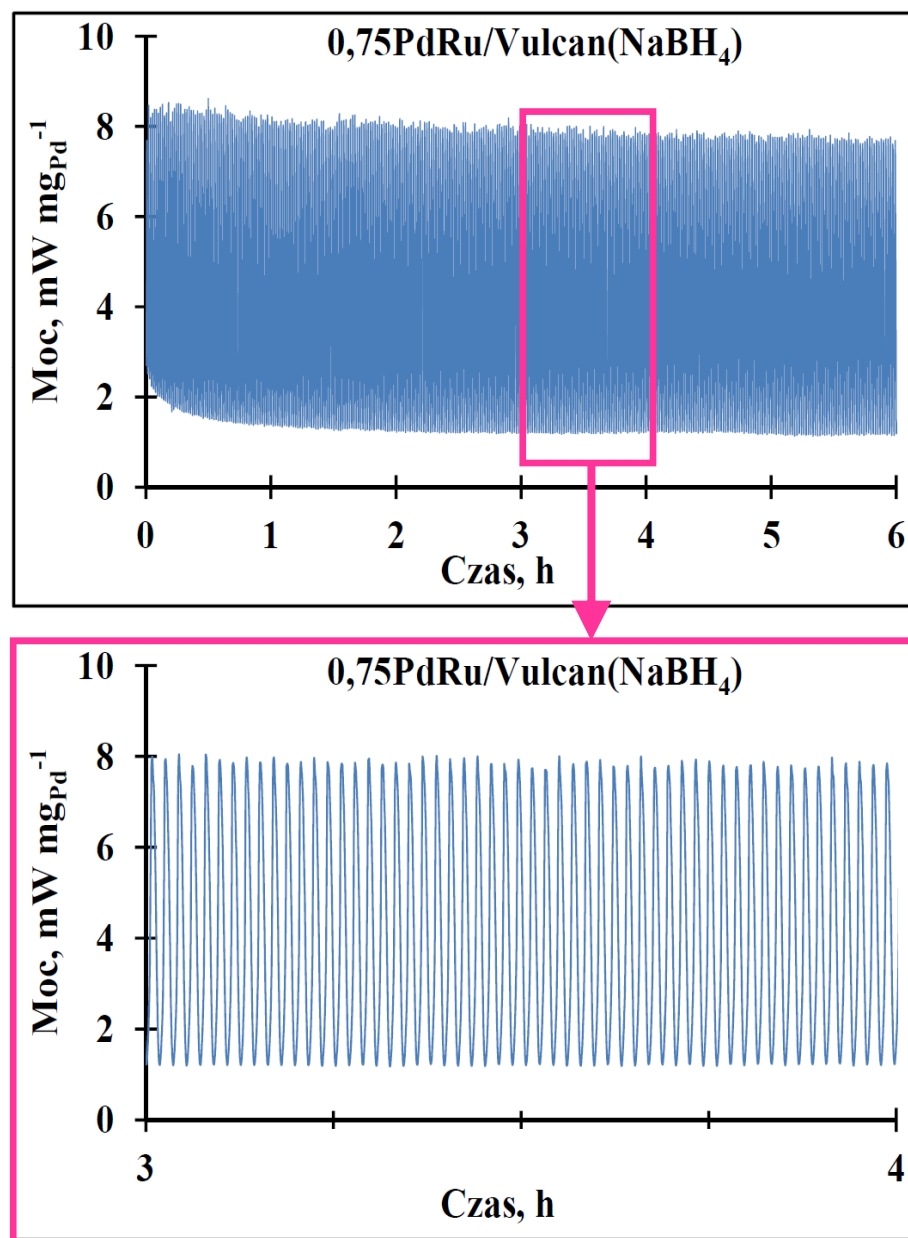
Rys. 44. Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 1,5PdRu/Vulcan(HCOOH); warunki pomiarowe - anoda: 1,5PdRu/Vulcan(HCOOH),  $2,5 \text{ mg}_{\text{katalizatora}} \text{ cm}^{-2}$ , 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ; katoda: 60% Pt/Vulcan,  $4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ ,  $\text{O}_2$ , szybkość przepływu  $1000 \text{ ml min}^{-1}$ ; gęstość prądu  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ; temperatura  $30^\circ\text{C}$ .



Rys. 45. Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>); warunki pomiarowe - anoda: 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.



Rys. 46. Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,5PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>); warunki pomiarowe - anoda: 0,5PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.



Rys. 47. Zależność mocy ogniwa DFAFC od czasu jego pracy dla katalizatora anodowego 0,75PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>); warunki pomiarowe - anoda: 0,75PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.

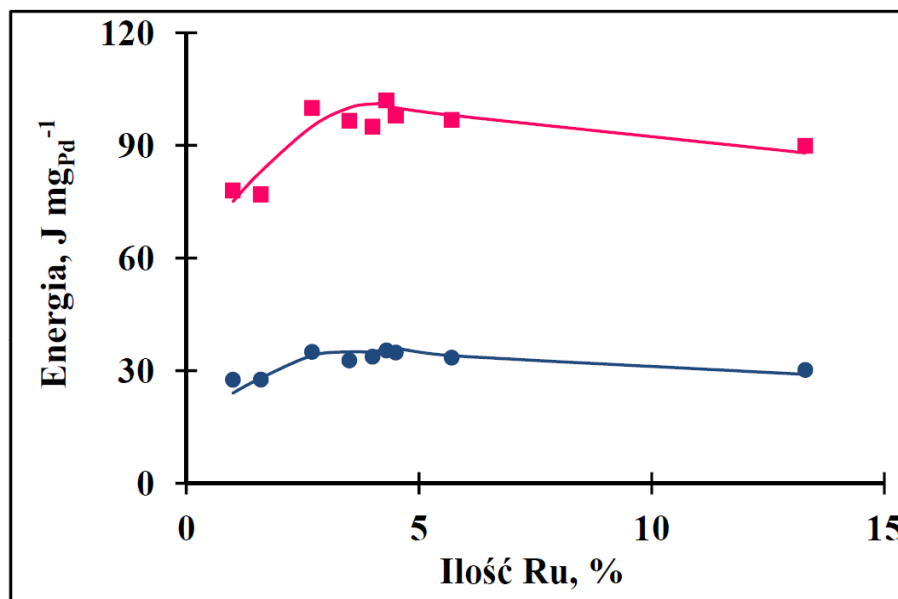
Zastosowanie spreparowanych materiałów 0,15PdRu/Vulcan(HCOOH) i 0,2PdRu/Vulcan(HCOOH) jako katalizatorów elektrotleniania kwasu mrówkowego poprawia stabilność pracy ogniwa paliwowego DFAFC (rysunki 39 - 40). W przeciwieństwie do katalizatora 20% Pd/Vulcan, w badanym okresie czasu nie stwierdzono dezaktywacji katalizatora 0,15PdRu/Vulcan(HCOOH)

i 0,2PdRu/Vulcan(HCOOH). Jednak wartość mocy początkowej otrzymywanej z ogniwa paliwowego wynosi tylko  $4 \text{ mW mg}_{\text{Pd}}^{-1}$ . Jest to wartość znacznie niższa w porównaniu do mocy początkowej otrzymywanej z ogniwa paliwowego pracującego na komercyjnym katalizatorze elektrotleniania kwasu mrówkowego - 20% Pd/Vulcan.

W przypadku zastosowania, jako katalizatorów elektrotleniania kwasu mrówkowego, w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym materiałów katalitycznych PdRu/Vulcan o stężeniu rutenu, w przeliczeniu na całkowitą masę katalizatora, równym co najmniej 2,7%<sub>wag</sub> (tabela 10) zaobserwowano, że wartości napięcia ogniwa oscylują podczas badań stabilności pracy katalizatorów przy stałej wartości natężenia prądu. Oscylujące wartości napięcia wykorzystano do obliczenia mocy uzyskiwanej z ogniwa paliwowego DFAFC w zależności od czasu pracy ogniwa paliwowego zasilanego roztworem kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. (rysunki 41 - 47). Średnia wartość mocy uzyskiwanej z jednego miligrama palladu serii katalizatorów PdRu/Vulcan(HCOOH) oraz PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), w których zaobserwowano oscylujące wartości napięcia prądu jest wyższa w porównaniu do katalizatorów 0,15PdRu/Vulcan(HCOOH) i 0,2PdRu/Vulcan(HCOOH), w których nie zaobserwowano efektu oscylacji napięcia przy stałej wartości natężenia prądu. W celu ilościowego porównania tych katalizatorów wyznaczono energię uzyskiwaną z ogniwa DFAFC ze spreparowanymi materiałami katalitycznymi PdRu/Vulcan jako katalizatorami elektrotleniania kwasu mrówkowego.

Do wyznaczenia wartości energii uzyskiwanej dla każdego z badanych katalizatorów elektrotleniania kwasu mrówkowego wykorzystano pole powierzchni pod krzywą mocy w funkcji czasu. Ilość uzyskiwanej energii z miligrama palladu katalizatora elektrotleniania kwasu mrówkowego w ogniwie DFAFC w zależności od stężenia rutenu znajdującego się w katalizatorach PdRu/Vulcan(HCOOH) i PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) po czasie dwóch i sześciu godzin pracy ogniwa paliwowego przedstawiono na rysunku 48. Ilość energii otrzymanej w wyniku elektrotleniania kwasu mrówkowego na katalizatorach PdRu/Vulcan, w których zaobserwowano efekt oscylującego napięcia, przy stałej wartości natężenia prądu, jest większa w porównaniu do uzyskanej na katalizatorach PdRu/Vulcan, w których nie zaobserwowano zjawiska oscylacji napięcia.

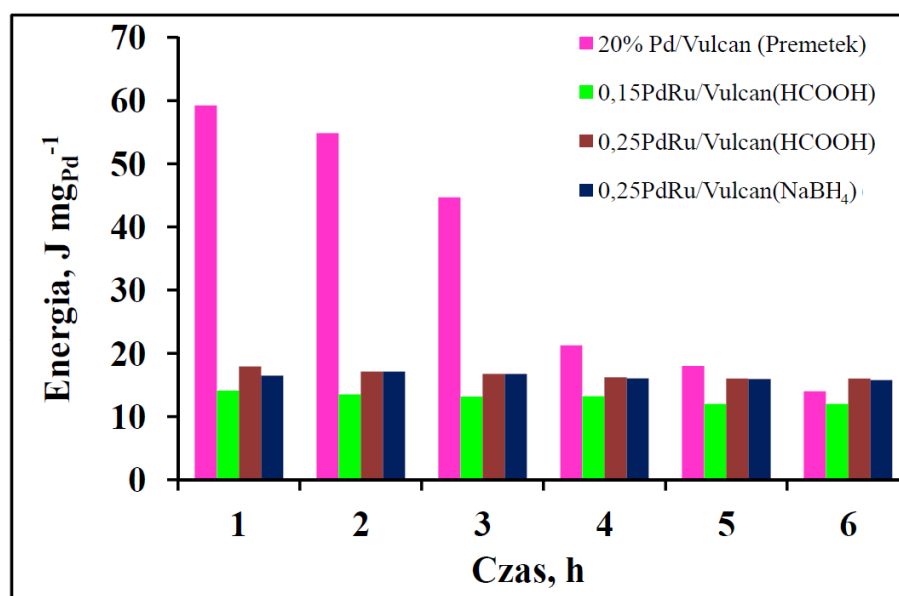
Stwierdzono również, że optymalna ilość rutenu w badanych katalizatorach PdRu/Vulcan wynosi 2,7 - 4,5%.



Rys. 48. Energia otrzymywana z miligrama palladu katalizatora elektrotleniania kwasu mrówkowego w ogniwie DFAFC, pracującym przy gęstości prądu  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , w zależności od stężenia rutenu w katalizatorach PdRu/Vulcan(HCOOH) i PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ), po 2 godzinach (krzywa granatowa) oraz 6 godzinach (krzywa czerwona) pracy; temperatura  $30^\circ\text{C}$ , 3 M HCOOH cz.d.a.

Na rysunku 49 porównano wartości energii uzyskiwanej w czasie jednej godziny pracy ogniwa DFAFC z katalizatorami elektrotleniania kwasu mrówkowego: 20% Pd/Vulcan, 0,15PdRu/Vulcan(HCOOH), 0,25PdRu/Vulcan(HCOOH) oraz 0,25PdRu/Vulcan( $\text{NaBH}_4$ ). Ilość energii otrzymanej w wyniku elektrotleniania kwasu mrówkowego na komercyjnym katalizatorze 20% Pd/Vulcan jest wyższa w porównaniu do ilości energii uzyskiwanej w tym samym procesie na spreparowanych katalizatorach PdRu/Vulcan podczas pierwszych pięciu godzin pracy ogniwa DFAFC. Jednak ilość energii otrzymywanej w jednogodzinnych okresach z ogniwa paliwowego DFAFC z katalizatorem anodowym - 20% Pd/Vulcan (Premetek) maleje wraz ze wzrostem czasu pracy ogniwa. Natomiast, zastosowane w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego katalizatory PdRu/Vulcan dostarczały stałą ilość energii w każdym jednogodzinnym okresie pracy ogniwa. Stwierdzono również, że ilość energii

uzyskiwanej w jednogodzinnych okresach pracy ogniwa DFAFC na katalizatorach PdRu/Vulcan, w których zaobserwowano efekt oscylacji napięcia przy stałej wartości natężenia prądu, jest większa w porównaniu do katalizatora PdRu/Vulcan, w którym nie zaobserwowano tego efektu. Na przedstawionym rysunku 49 nie stwierdzono znacznych różnic w ilości energii otrzymywanej w wyniku elektrotlenienia kwasu mrówkowego na katalizatorach 0,25PdRu/Vulcan(HCOOH) i 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>). Stąd można wnioskować, że rodzaj zastosowanego reduktora soli rutenu nie wpływa na właściwości katalityczne otrzymanego materiału.

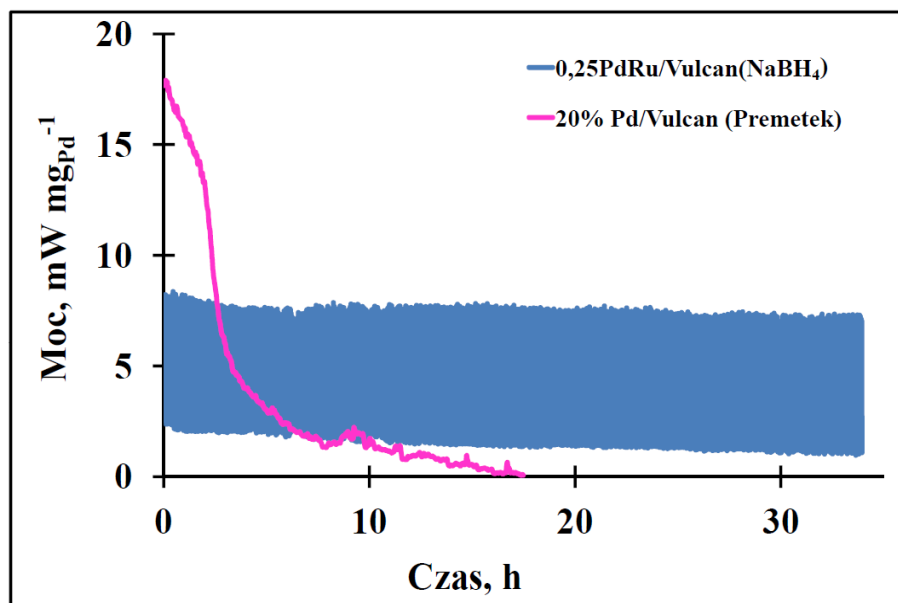


Rys. 49. Wartość energii otrzymywanej w jednogodzinnych okresach w przeliczeniu na miligram palladu katalizatora elektrotlenienia kwasu mrówkowego pracującego przy gęstości prądu 10 mA cm<sup>-2</sup> w zależności od czasu pracy ogniwa DFAFC; temperatura 30°C, 3 M HCOOH cz.d.a.

Katalizator 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) i 20% Pd/Vulcan (Premetek) porównano pod kątem długości czasu pracy ogniwa paliwowego zasilanego roztworem kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. (rysunek 50). Ogniwo paliwowe DFAFC z katalizatorem elektrotlenienia kwasu mrówkowego - 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) w badanym okresie czasu wygenerowało średnią moc na poziomie 5 mW mgPd<sup>-1</sup>. Katalizator 20% Pd/Vulcan (Premetek) wykazywał znacznie wyższą moc początkową. Jednak ulegał on całkowitej dezaktywacji

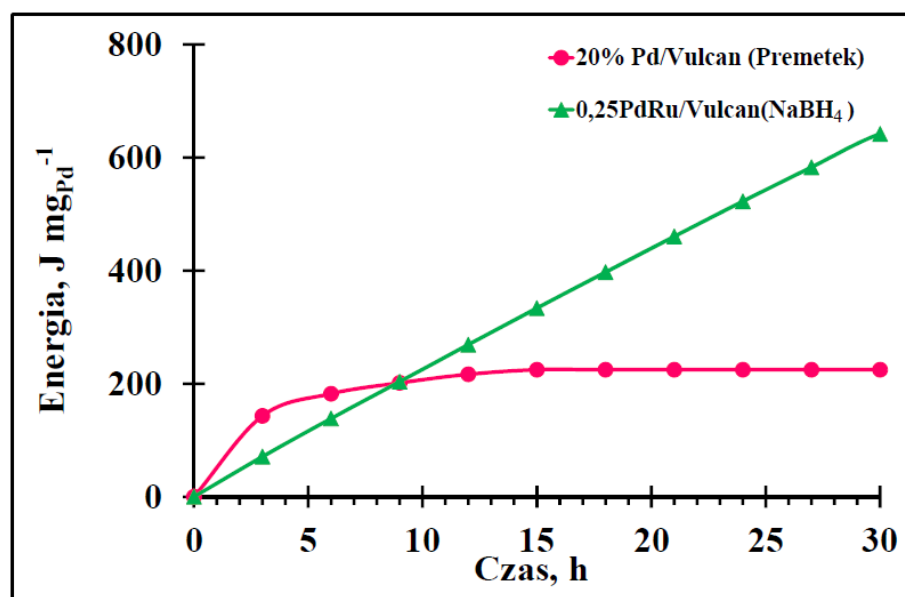


w ciągu osiemnastu godzin pracy w reakcji elektrotlenienia roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a.



Rys. 50. Zależność mocy ogniwa paliwowego od czasu jego pracy dla katalizatorów anodowych 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) oraz 20% Pd/Vulcan (Premetek); warunki pomiarowe - anoda: 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.

W celu porównania obu katalizatorów wyznaczono wartość energii w przeliczeniu na miligram palladu dla każdego z badanych katalizatorów elektrotlenienia kwasu mrówkowego. Do wyznaczenia ilości energii wykorzystano pole powierzchni pod krzywą zależności mocy od czasu. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 51. Po trzynastu godzinach pracy ogniwa paliwowego DFAFC ilość energii otrzymanej w wyniku elektrotlenienia roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. na katalizatorze 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) jest wyższa w porównaniu do ilości energii otrzymanej w wyniku elektrotlenienia roztworu kwasu mrówkowego na komercyjnym katalizatorze 20% Pd/Vulcan (Premetek).



Rys. 51. Energia elektryczna wytwarzana w ogniwie paliwowym DFAFC w przeliczeniu na miligram palladu anodowego katalizatora; katalizatory elektrotleniania kwasu mrówkowego: 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) oraz 20% Pd/Vulcan (Premetek); warunki pomiarowe - anoda: 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>; temperatura 30°C.

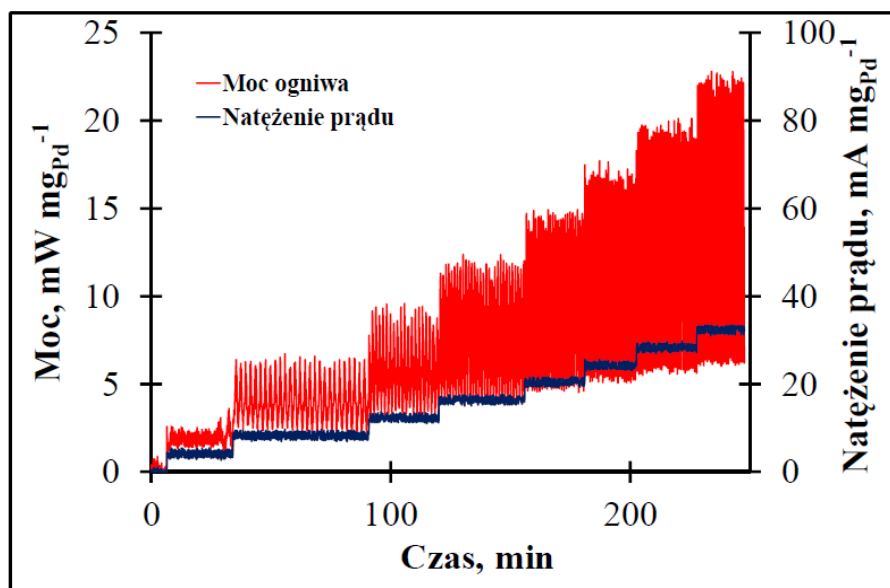
Otrzymane wyniki wskazują, że opracowany materiał katalityczny - 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) może znaleźć zastosowanie w ogniwie paliwowym DFAFC zasilanym relatywnie tanim roztworem kwasu mrówkowego zawierającego zanieczyszczenia organiczne, takie jak aldehyd mrówkowy, kwas octowy, metanol oraz mrówczan metylu.

Na podstawie przedstawionych w tym rozdziale wyników badań wykonano zgłoszenie patentowe (P.401742).



### 5.3.3. Wpływ gęstości prądu i temperatury na pracę ogniwa DFAFC z zastosowaniem katalizatorów PdRu/Vulcan

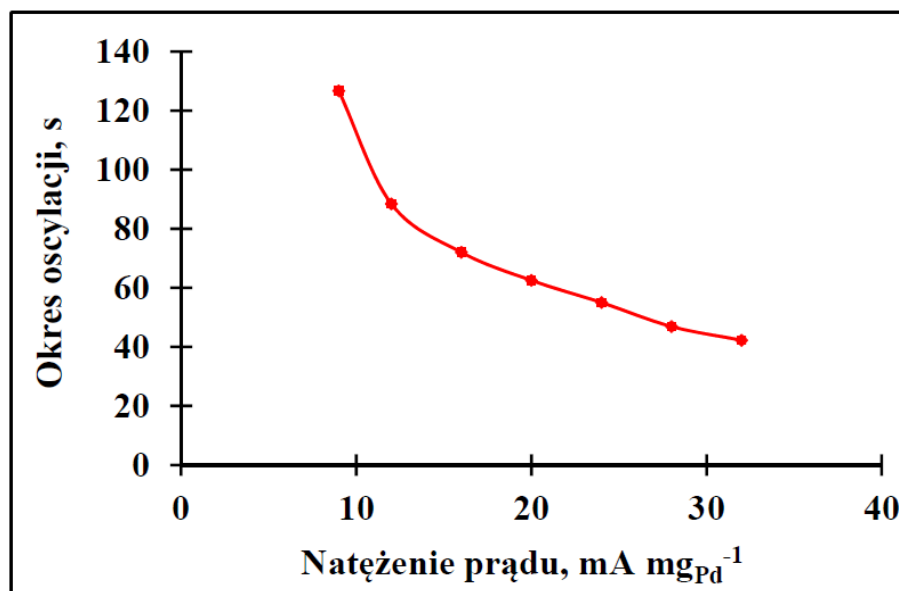
Przebadano w ogniwie DFAFC wpływ natężenia prądu na stabilność pracy spreparowanego anodowego katalizatora 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>). Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 52.



Rys. 52. Moc ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym w zależności od wartości natężenia prądu ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda: 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; temperatura 30°C.

Ogniwo paliwowe DFAFC z katalizatorem anodowym 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) wykazuje samoczynne oscylacje napięcia przy każdej ze stosowanych stałych wartości natężenia prądu. Zaobserwowane oscylacje mogą być wynikiem elektrootleniania trucizn zaadsorbowanych na powierzchni palladu, które powstają w wyniku elektrootleniania zanieczyszczeń roztworu kwasu mrówkowego. To zjawisko można opisać następującym mechanizmem. Po rozpoczęciu pracy ogniwa, katalizator palladowy jest aktywny, potencjał anody jest niski, a więc ruten jest w stanie metalicznym na zerowym stopniu utlenienia

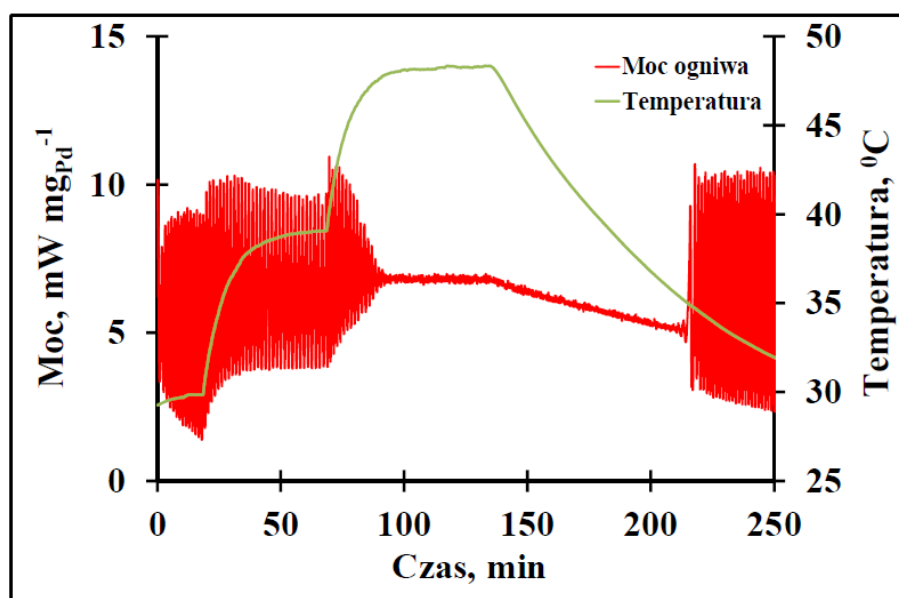
[152]. W trakcie pracy ogniwa paliwowego DFAFC zanieczyszczenia roztworu kwasu mrówkowego utleniają się do tlenku węgla(II), który stopniowo zatrąwa katalizator palladowy. Powoduje to wzrost potencjału anody, a zatem obniżanie napięcia ogniwa paliwowego. Po pewnym czasie potencjał anody osiąga wartość, przy której powierzchnia rutenu pokrywa się grupami –OH. Grupy te reagują z tlenkiem węgla(II) utleniając go do tlenku węgla(IV), który desorbuje z powierzchni aktywnej palladu, co powoduje aktywację katalizatora palladowego. Gdy katalizator palladowy jest aktywny, potencjał anody przyjmuje ponownie niską wartość, co kończy przebieg pojedynczej oscylacji. Podany powyżej model zakłada dyfuzję tlenku węgla(II) na powierzchni katalizatora. Dyfuzja powierzchniowa CO na metalach (np. Pt) jest dobrze udokumentowana [154].



Rys. 53. Okres oscylacji w zależności od wartości natężenia prądu ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda: 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; temperatura 30°C.

Stwierdzono, że okres tych oscylacji maleje wraz ze wzrostem natężenia prądu (rysunek 53). Wiadomo, że wielkość natężenia prądu użytego podczas pomiarów jest proporcjonalna do szybkości reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Wraz ze wzrostem natężenia prądu rośnie potencjał anody i w efekcie tego rośnie również szybkość reakcji elektrotleniania zanieczyszczeń roztworu kwasu mrówkowego. Wzrost szybkości reakcji elektrotleniania zanieczyszczeń

roztworu kwasu mrówkowego powoduje wzrost szybkości powstawania tlenku węgla(II), a więc ten sam stopień pokrycia powierzchni aktywnej palladu tym tlenkiem węgla(II) jest uzyskiwany w krótszym czasie. Jest to zgodne z doświadczalną obserwacją, że okres oscylacji jest odwrotnie proporcjonalny do wartości natężenia prądu.



Rys. 54. Moc ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym w zależności od temperatury pracy ogniwa DFAFC; warunki pomiarowe - anoda: 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>), 2,5 mg<sub>katalizatora</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH cz.d.a., szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 60% Pt/Vulcan, 4 mg<sub>Pt</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; gęstość prądu 10 mA cm<sup>-2</sup>.

Zaobserwowano, że zmiana temperatury pracy ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym wpływa na amplitudę obserwowanych oscylacji napięcia przy stałej wartości natężenia prądu (rysunek 54). Amplituda oscylacji maleje wraz ze wzrostem temperatury ogniwa paliwowego DFAFC. W temperaturze powyżej 48°C stwierdzono brak oscylacji napięcia. Po obniżeniu temperatury ogniwa paliwowego do 35°C ponownie zaobserwowano samoczynne oscylacje napięcia ogniwa przy stałej wartości natężenia prądu. Wiadomo, że zarówno szybkość poszczególnych etapów reakcji, jak i szybkość powierzchniowej dyfuzji tlenku węgla(II) wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Do opisu procesów katalitycznych, w których zaobserwowano oscylacje, stosuje się złożone układy nieliniowych równań różniczkowych [155]. Niewielkie zmiany parametrów

przewodzenia tych procesów mogą spowodować przejścia pomiędzy stanami oscylującymi i nieoscylującymi. W oparciu o przeprowadzone badania nie jest możliwe ilościowe zinterpretowanie obserwowanego zaniku oscylacji ze wzrostem temperatury bez opracowania modelu matematycznego opisującego kinetykę tego procesu. Do opracowania tego modelu konieczne byłoby przeprowadzenie obszernych i systematycznych badań kinetyki tego procesu.

## **5.4. Elektroredukcja tlenu na katalizatorach palladowych w ogniwie paliwowym na kwas mrówkowy**

Jednym z powodów hamujących wdrożenie ogniw paliwowych zasilanych kwasem mrówkowym jest wysoka cena katalizatorów na bazie platyny stosowanych na katodzie tych ogniw. Zastąpienie platyny palladem, który jest kilkakrotnie tańszy od platyny, a jego zawartość w skorupie ziemskiej jest większa w stosunku do platyny, może być rozwiązaniem tego problemu.

Głównym celem tej części rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych, tanich i wydajnych katalizatorów przeznaczonych do reakcji elektroredukcji tlenu zachodzącej na katodzie ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym.

### **5.4.1. Elektroredukcja tlenu w DFAFC na katalizatorach palladowych otrzymanych metodą redukcji octanu palladu(II) za pomocą hydrazyny w obecności etanolu**

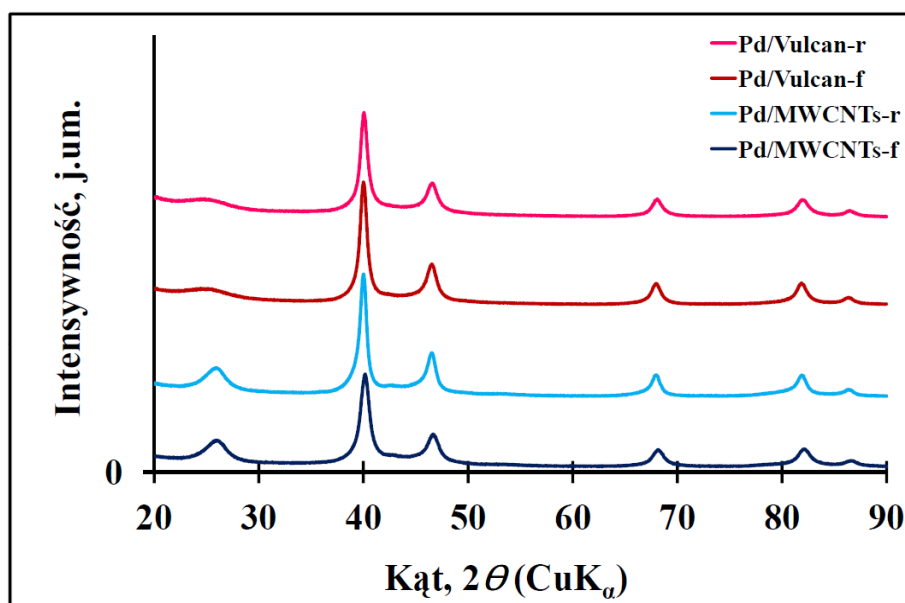
Stężenie palladu w katalizatorach palladowych, których sposób preparatyki przedstawiono w rozdziale 4.2.1., określono metodą analizy termogravimetrycznej. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 13.

Tab. 13. Procent wagowy palladu w serii katalizatorów Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f otrzymany z analizy termogravimetrycznej.

<b>Katalizator</b>	<b>Procent wagowy palladu, %<sub>wag</sub></b>
Pd/Vulcan-r	20,7
Pd/Vulcan-f	20,5
Pd/MWCNTs-r	20,6
Pd/MWCNTs-f	26,2

Serię katalizatorów Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Otrzymane dyfraktogramy przedstawiono na rysunku 55.

W prezentowanych dyfraktogramach badanych katalizatorów stwierdzono obecność pików przy wartościach kąta  $2\theta$  odpowiadających refleksom (111), (200), (220) oraz (311) struktury regularnej palladu. Stwierdzono brak refleksów pochodzących od krystalitów tlenku palladu. Analiza dyfraktogramu za pomocą programu FITYK 0.9.0 i funkcji Pearson 7 wykazała obecność nawęglonej fazy palladu w katalizatorach, których nośniki węglowe były traktowane przez 4 godziny stężonym roztworem kwasu azotowego(V) w temperaturze 80°C. Do oszacowania rozmiarów krystalitów palladu wykorzystano szerokość połówkową refleksu (220) i wzór Scherrera. Średnie rozmiary krystalitów palladu osadzonych na niemodyfikowanych nośnikach węglowych są do siebie zbliżone (tabela 14).



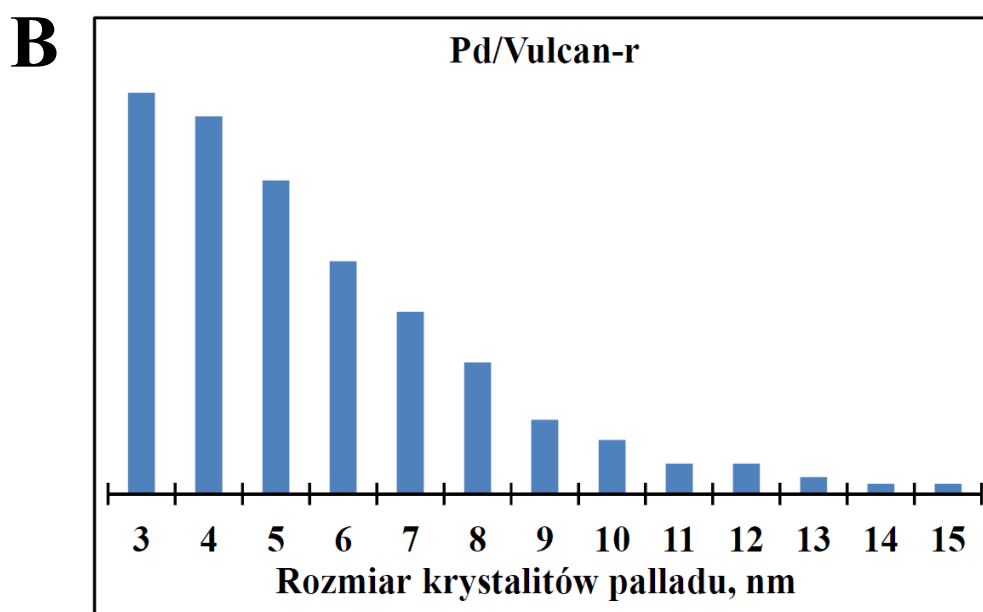
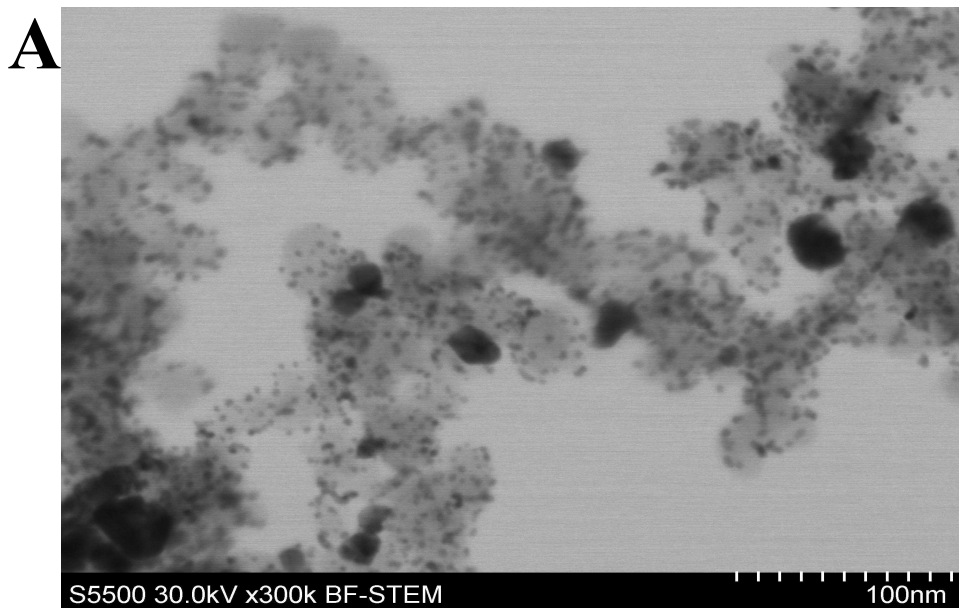
Rys. 55. Dyfraktogramy katalizatorów Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f.

Tab. 14. Rozmiar krystalitów palladu określony z refleksu (220).

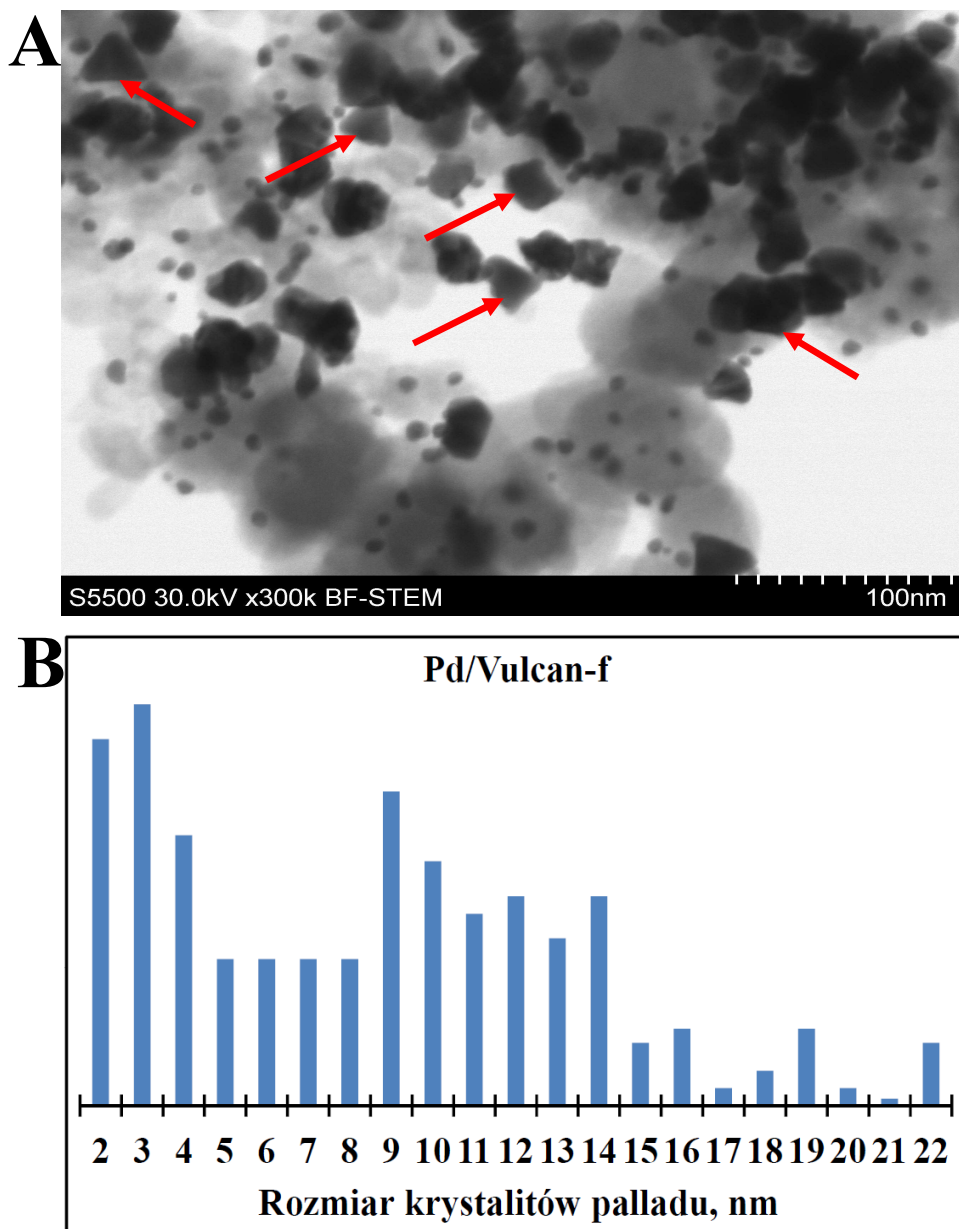
Katalizator	Średni rozmiar krystalitów palladu, nm	Średni rozmiar krystalitów nawęglonej fazy palladu, nm
Pd/Vulcan-r	7,8	--
Pd/Vulcan-f	8,6	4,2
Pd/MWCNTs-r	7,3	--
Pd/MWCNTs-f	10,5	3,5

Serię katalizatorów przeznaczonych do reakcji elektroredukcji tlenu zbadano również za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Otrzymane zdjęcia oraz wyznaczony rozkład rozmiaru krystalitów palladu w badanych katalizatorach przedstawiono na rysunkach 56 - 59.

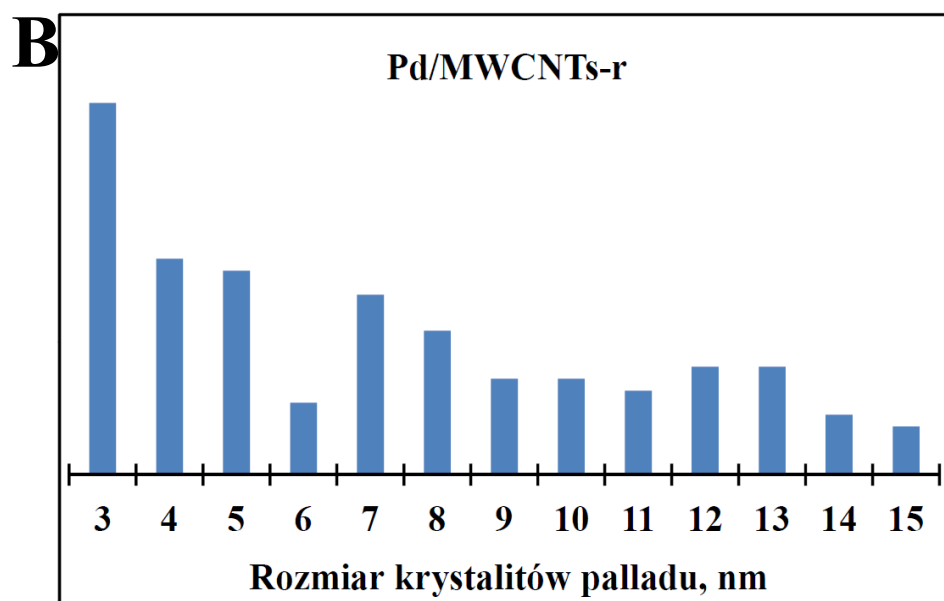
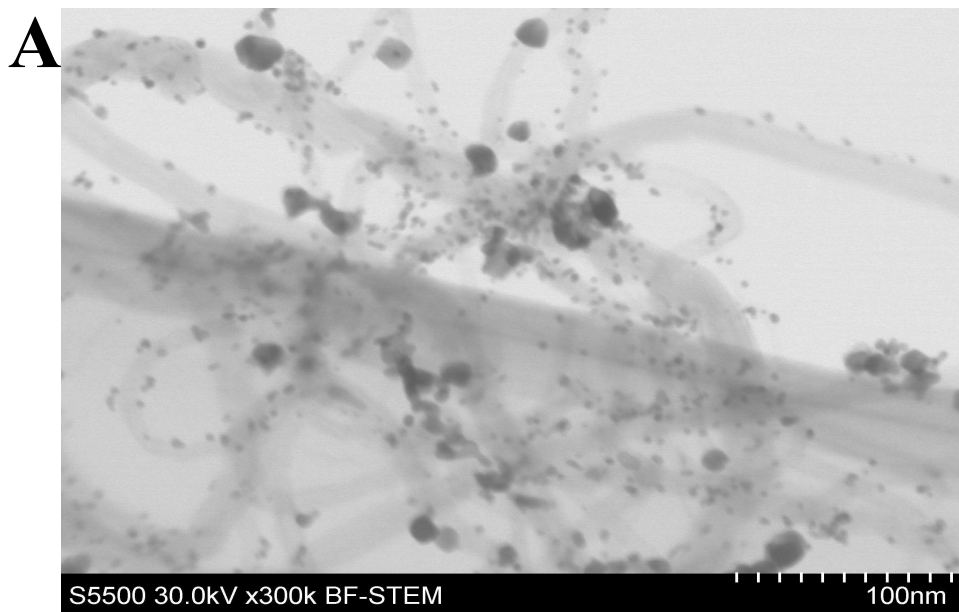




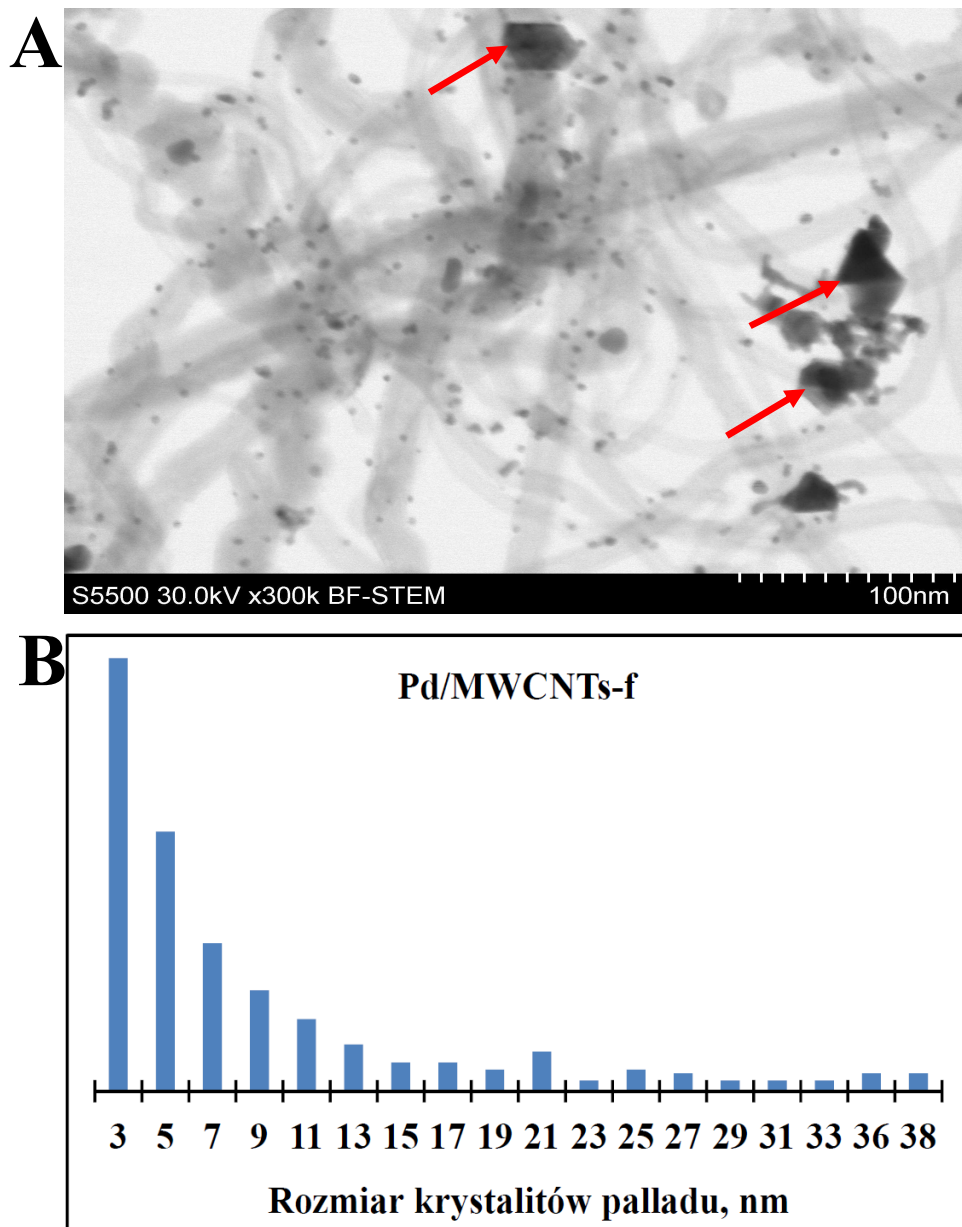
Rys. 56. Zdjęcie TEM (A) oraz rozkład krystalitów palladu (B) w katalizatorze Pd/Vulcan-r.



Rys. 57. Zdjęcie TEM (A) oraz rozkład krystalitów palladu (B) w katalizatorze Pd/Vulcan-f.



Rys. 58. Zdjęcie TEM (A) oraz rozkład krystalitów palladu (B) w katalizatorze Pd/MWCNTs-r.



Rys. 59. Zdjęcie TEM (A) oraz rozkład kryształitów palladu (B) w katalizatorze Pd/MWCNTs-f.

Na zdjęciach katalizatorów Pd/Vulcan-r i Pd/MWCNTs-r stwierdzono stosunkowo duży udział nanokryształitów palladu o średnicy mniejszej niż 5 nm równomiernie rozmieszczonych na nośniku. W przypadku tych katalizatorów stwierdzono tylko niewielki udział procentowy dużych nanocząstek metalu. Średni rozmiar nanocząstek metalu w katalizatorach Pd/Vulcan-f i Pd/MWCNTs-f jest większy w porównaniu do kryształitów palladu znajdujących się w katalizatorach Pd/Vulcan-r i Pd/MWCNTs-r. Zaobserwowano również, że katalizatory spreparowane na sfunkcjonalizowanych nośnikach węglowych posiadają w swoim

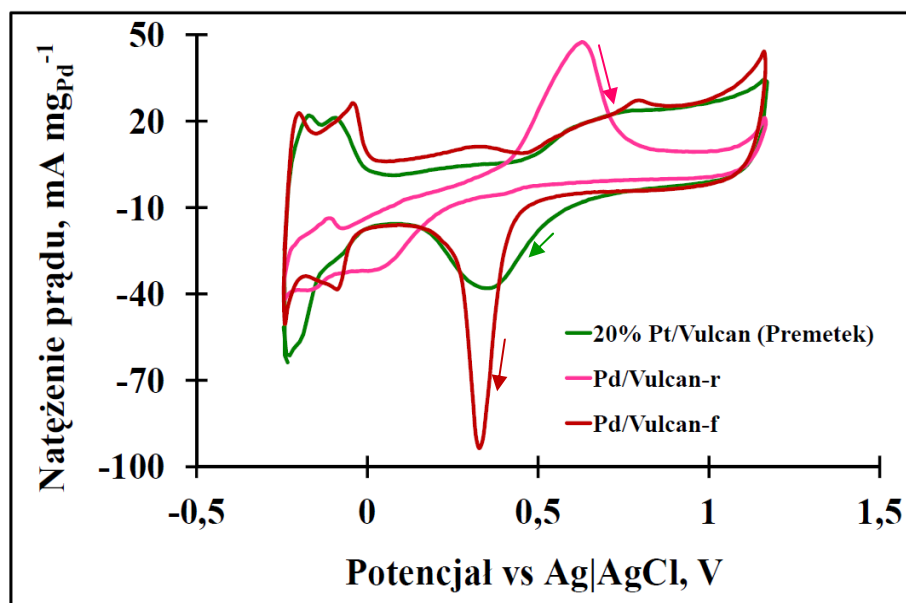
składzie stosunkowo duże krystality palladu (powyżej 20 nm) o wyraźnie zaznaczonych płaszczyznach krystalograficznych. Oznaczono je czerwonymi strzałkami na rysunkach 57 i 59.

Średnie rozmiary nanocząstek palladu w badanych katalizatorach, wyznaczone jako średnia arytmetyczna wszystkich rozmiarów krystalitów palladu, otrzymane ze zdjęć transmisyjnego mikroskopu elektronowego, przedstawiono w tabeli 15.

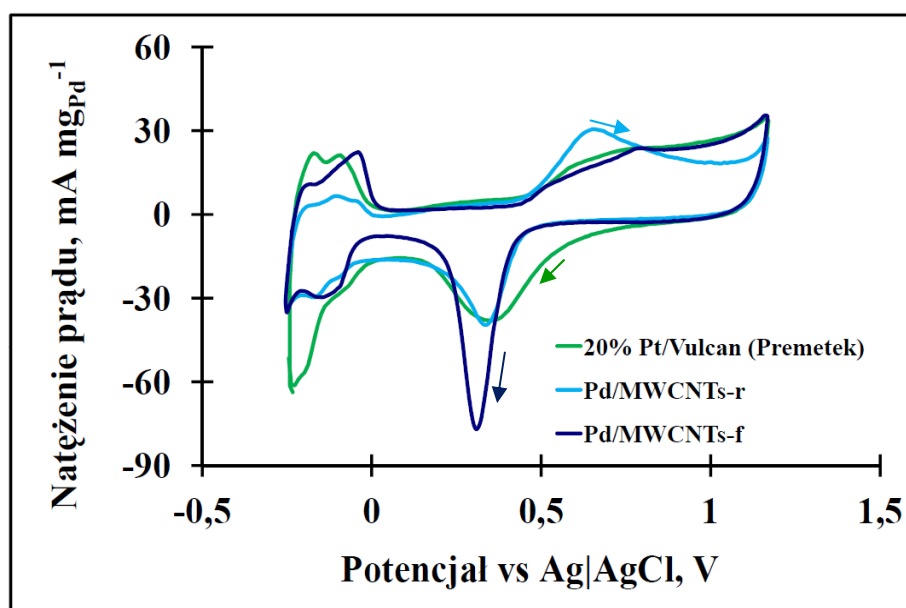
Tab. 15. Średni rozmiar krystalitów palladu otrzymany ze zdjęć TEM w serii katalizatorów: Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r oraz Pd/MWCNTs-f.

<b>Katalizator</b>	<b>Średni rozmiar krystalitów palladu określony z analizy zdjęć TEM, nm</b>
Pd/Vulcan-r	8,0
Pd/Vulcan-f	9,3
Pd/MWCNTs-r	7,1
Pd/MWCNTs-f	11,9

Cykliczne krzywe woltamperometryczne katalizatorów Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f oraz 20% Pt/Vulcan (Premetek), wykonane z zastosowaniem 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, przedstawiono na rysunkach 60 - 61.



Rys. 60. Cykliczne krzywe woltamperometryczne katalizatorów Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f oraz 20% Pt/Vulcan (Premetek); warunki pomiaru: 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, temperatura 25°C, elektroda stacjonarna; szybkość skanowania 50 mV s<sup>-1</sup>.



Rys. 61. Cykliczne krzywe woltamperometryczne katalizatorów Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f oraz 20% Pt/Vulcan (Premetek); warunki pomiaru: 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, temperatura 25°C, elektroda stacjonarna; szybkość skanowania 50 mV s<sup>-1</sup>.

Na przedstawionych krzywych na rysunkach 60 i 61 stwierdzono obecność pików w obszarze potencjałów od - 0,25 V do 0 V związanych ze zjawiskiem adsorpcji i absorpcji oraz desorpcji wodoru na palladzie. W cyklu anodowym

cyklicznych krzywych woltamperometrycznych badanych katalizatorów zarejestrowano wzrost wartości natężenia prądu dla potencjałów powyżej 0,5 V. Ten wzrost wartości natężenia prądu związany jest z powierzchniowym utlenianiem palladu. W cyklu anodowym, dla katalizatorów spreparowanych na niemodyfikowanych nośnikach węglowych - Pd/Vulcan-r i Pd/MWCNTs-r zarejestrowano również pik przy potencjale równym 0,6 - 0,7 V. Pole powierzchni tego piku dla katalizatora Pd/Vulcan-r jest znacznie większe od pola odpowiedniego piku dla katalizatora Pd/MWCNTs-r. Pochodzenie tego piku jest niejasne i będzie przedmiotem dalszych badań – jest on prawdopodobnie związany z zanieczyszczeniami występującymi w niefunkcjonalizowanych nośnikach węglowych.

W cyklu katodowym cyklicznych krzywych woltamperometrycznych katalizatorów Pd/MWCNTs-r, Pd/Vulcan-f i Pd/MWCNTs-f stwierdzono obecność piku w obszarze potencjału 0,3 - 0,4 V związanego z redukcją powierzchniowych tlenków palladu. Powierzchnia tego piku została użyta do oszacowania ilości powierzchniowych atomów palladu w badanych próbkach katalizatorów (tabela 16). W przypadku katalizatora Pd/Vulcan-r nie zaobserwowano piku odpowiadającego redukcji powierzchniowych tlenków palladu.

Tab. 16. Ilość powierzchniowych atomów metalu przeliczona na miligram palladu w katalizatorach Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f oraz 20% Pt/Vulcan.

<b>Katalizator</b>	<b>Ilość powierzchniowych atomów metalu w mg<sub>Pd</sub></b>
Pd/Vulcan-r	
Pd/Vulcan-f	$2,62 \times 10^{17}$
Pd/MWCNTs-r	$1,35 \times 10^{17}$
Pd/MWCNTs-f	$2,52 \times 10^{17}$
20% Pt/Vulcan	$2,11 \times 10^{17}$

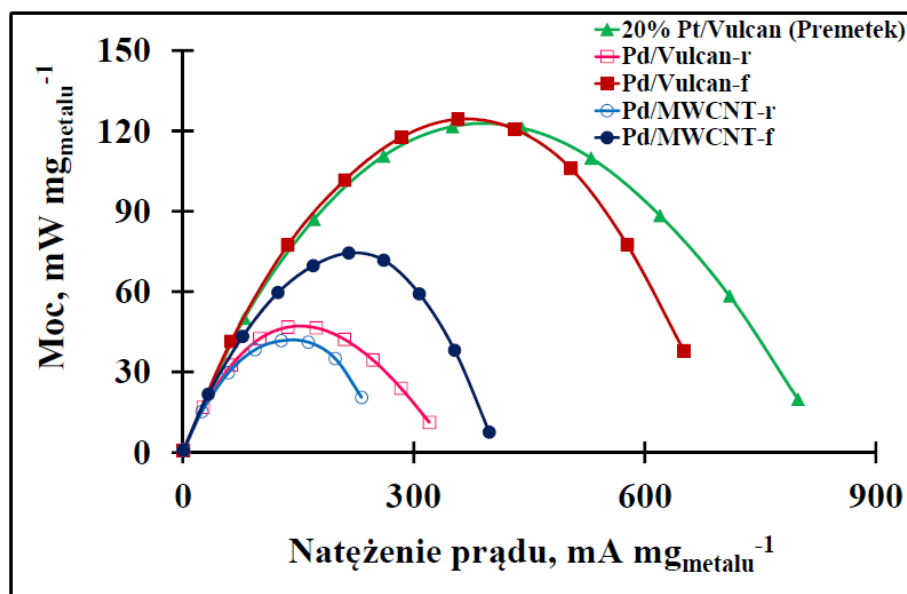
Na podstawie danych przedstawionych w tabeli stwierdzono, że ilość powierzchniowych atomów palladu w katalizatorze Pd/MWCNTs-f jest niemal

dwukrotnie większa w porównaniu do ilości powierzchniowych atomów palladu w katalizatorze Pd/MWCNTs-r. Ilość elektrochemicznie dostępnych powierzchniowych atomów palladu w katalizatorach Pd/Vulcan-f i Pd/MWCNTs-f, których nośniki były traktowane przez 4 godziny stężonym kwasem azotowym(V) w temperaturze 80°C, jest porównywalna, pomimo że średnie rozmiary krystalitów na tym drugim katalizatorze są o ok. 25% wyższe. Zastosowanie nanorurek węglowych jako nośnika powiększa więc udział elektrochemicznie dostępnych krystalitów palladu.

Otrzymane materiały katalityczne zastosowano w reakcji elektrowęglowodorowej zachodzącej na katodzie ogniwa DFAFC. Pomiar wykonano według procedury przedstawionej w rozdziale 4.4.4. Otrzymane krzywe mocy ogniwa paliwowego w funkcji natężenia prądu przedstawiono na rysunku 62.

Na podstawie otrzymanych krzywych mocy ogniwa paliwowego w zależności od natężenia prądu (rysunek 62) stwierdzono, że właściwości katalityczne katalizatorów palladowych w reakcji elektrowęglowodorowej zależą od sposobu modyfikacji nośnika węglowego. Materiały Pd/Vulcan-r i Pd/MWCNTs-r, które zostały spreparowane na niemodyfikowanych nośnikach węglowych, wykazują porównywalną aktywność katalityczną. Stąd można wnioskować, że niemodyfikowane nośniki, zarówno czerń węglowa (Vulcan XC-72) jak i wielościennie nanorurki węglowe (MWCNTs), pokryte są cienką warstwą węgla amorficznego. Funkcjonalizacja nośnika węglowego stężonym kwasem azotowym(V) w temperaturze 80°C przez 4 godziny może powodować usuwanie tej warstwy węgla amorficznego oraz poprawę właściwości katalitycznych materiałów spreparowanych na tych nośnikach. Proces funkcjonalizacji powierzchni nośnika może wpływać na podwyższenie wartości uzyskiwanej mocy w wyniku usunięcia warstwy węgla amorficznego z powierzchni nośnika węglowego [156]. Moc otrzymana dla katalizatorów palladowych osadzonych na funkcjonalizowanych nośnikach węglowych - Pd/Vulcan-f i Pd/MWCNTs-f jest wyższa w porównaniu do wartości mocy otrzymanej dla katalizatorów osadzonych na niefunkcjonalizowanych nośnikach węglowych Pd/Vulcan-r i Pd/MWCNTs-r.





Rys. 62. Zależność mocy właściwej ogniwa paliwowego od natężenia prądu dla katalizatorów katodowych Pd/Vulcan-r, Pd/Vulcan-f, Pd/MWCNTs-r, Pd/MWCNTs-f oraz 20% Pt/Vulcan (Premetek); warunki pomiarowe – anoda: 60% Pd/Vulcan (Premetek), 1,5 mg<sub>Pd</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH for HPLC, szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 0,5 mg<sub>metal</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; temperatura pokojowa (30°C).

Zależności mocy ogniwa paliwowego od natężenia prądu dla katalizatorów Pd/Vulcan-f i 20% Pt/Vulcan (Premetek) są porównywalne. Stwierdzono również, że maksymalna moc uzyskiwana dla katalizatora Pd/Vulcan-f jest o 67% wyższa od maksymalnej mocy uzyskanej na Pd/MWCNTs-f, mimo że elektrochemicznie dostępne powierzchnie metalu są do siebie zbliżone. Efekt ten może być spowodowany większą podatnością na funkcjonalizację nośnika Vulcan-f, a więc wyższą hydrofilowością katody wykonanej z wykorzystaniem tego nośnika. Jak wynika z badań opisanych w literaturze [157] hydrofilowość katody wpływa istotnie na szybkość usuwania wody powstającej w wyniku reakcji elektroredukcji tlenu. Zbyt mała hydrofilowość (wysoka hydrofobowość) warstwy katalitycznej powoduje osuszanie membrany Nafionowej, w wyniku zbyt szybkiego usuwania powstającej na katodzie wody. Natomiast, zbyt duża hydrofilowość warstwy katalitycznej prowadzi do gromadzenia się wody w porach katody i utrudniania dyfuzję tlenu w katodzie, uniemożliwiając jego dostęp do wszystkich cząstek metalu aktywnego osadzonych na nośniku.

Stwierdzony brak korelacji pomiędzy średnimi rozmiarami krystalitów palladu w badanych katalizatorach (tabela 15) a aktywnością katalityczną w reakcji elektrodredukcji tlenu w ogniwie DFAFC może być również spowodowany następującym dodatkowym efektem. W przypadku krystalitów palladu znajdujących się w katalizatorach Pd/Vulcan-f i Pd/MWCNTs-f stwierdzono obecność wyraźnych płaszczyzn krystalograficznych (rysunki 57 i 59). Płaszczyzna krystalograficzna palladu (100) wykazuje ponad 40-krotnie wyższą aktywność w reakcji elektrodredukcji tlenu w porównaniu do płaszczyzny krystalograficznej palladu (110) i 14-krotnie wyższą aktywność w reakcji elektrodredukcji tlenu w porównaniu do płaszczyzny krystalograficznej palladu (111) [84].

#### **5.4.2. Elektrodredukcja tlenu w DFAFC na katalizatorach palladowych otrzymanych metodą redukcji octanu palladu(II) za pomocą hydrazyny w środowisku wodnym**

Przeprowadzone w rozdziale 5.4.1. badania wykazały, że katalizatory palladowe osadzone na czerni węglowej - Vulcan XC-72, którą funkcjonalizowano stężonym kwasem azotowym (V) w temperaturze 80°C przez 4 godziny, charakteryzują się wysoką aktywnością w reakcji elektrodredukcji tlenu w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym.

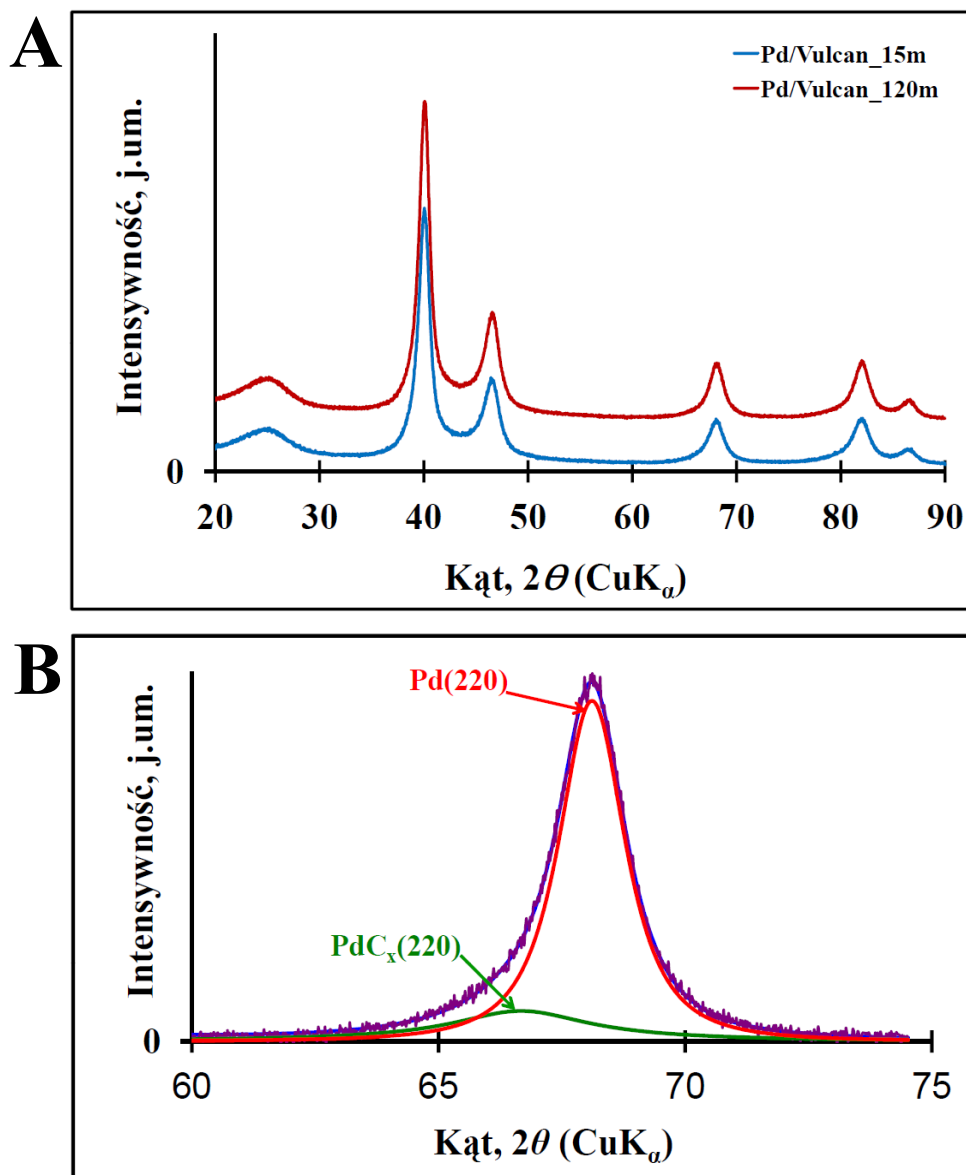
W tej części rozprawy doktorskiej zbadano wpływ czasu redukcji soli prekursora palladu na właściwości katalityczne katalizatorów w reakcji elektrodredukcji tlenu zachodzącej w ogniwie DFAFC.

Spreparowane katalizatory - Pd/Vulcan\_15m i Pd/Vulcan\_120m, których sposób preparatyki przedstawiono w rozdziale 4.2.2, poddano analizie termogravimetrycznej w celu określenia stężenia palladu w badanych katalizatorach. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 17.

Tab. 17. Procent wagowy palladu w serii katalizatorów Pd/Vulcan\_15m i Pd/Vulcan\_120m otrzymany z analizy termogravimetrycznej.

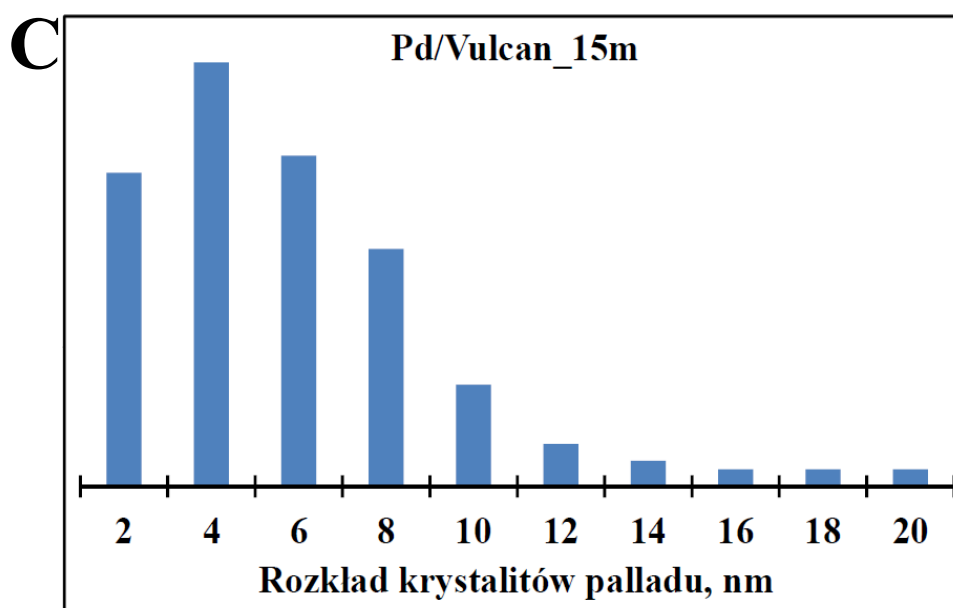
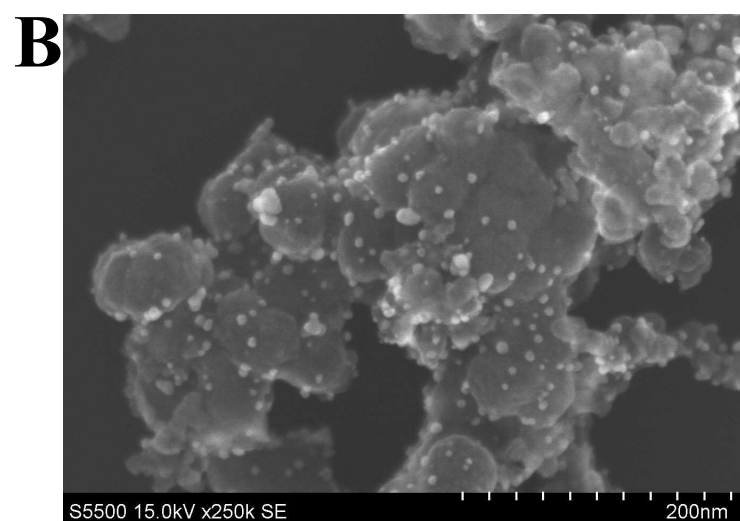
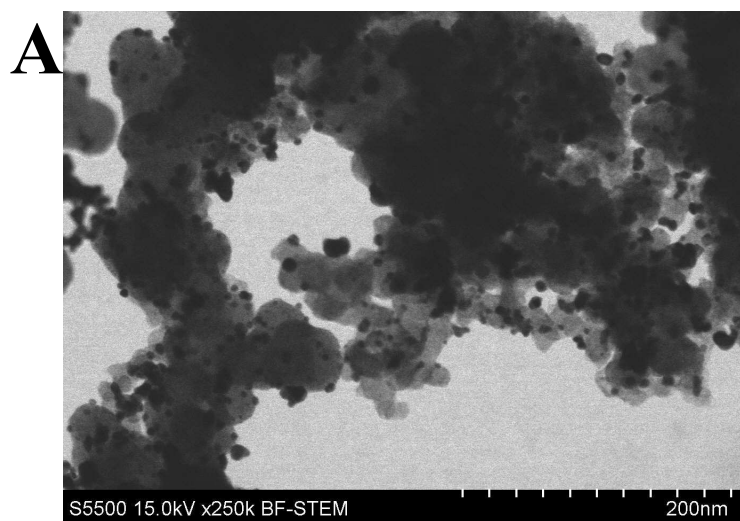
<b>Katalizator</b>	<b>Procent wagowy palladu, %<sub>wag</sub></b>
Pd/Vulcan_15m	20,35
Pd/Vulcan_120m	19,96

Materiały katalityczne Pd/Vulcan\_15m i Pd/Vulcan\_120m poddano następnie badaniu metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Otrzymane widma XRD przedstawiono na rysunku 63.A. Analizę dyfraktogramów wykonano za pomocą programu FITYK 0.9.0 i funkcji Pearson 7. Przeprowadzona analiza wykazała obecność nawęglonej fazy palladu w obu badanych materiałach katalitycznych (rysunek 63.B), dającej pik przy nieznacznie niższym kacie niż pallad. Do oszacowania rozmiarów krystalitów palladu wykorzystano szerokości połówkowe dwóch pików dopasowanych do refleksu (220) oraz wzór Scherrera. Wyznaczony rozmiar krystalitów palladu dla katalizatora Pd/Vulcan\_15m wynosił odpowiednio 5,9 nm. Z kolei rozmiar krystalitów palladu w katalizatorze Pd/Vulcan\_120m wynosił 6,0 nm. Średni rozmiar krystalitów nawęglonej fazy palladu w obu katalizatorach - Pd/Vulcan\_15m oraz Pd/Vulcan\_120m wynosił 2,8 nm.

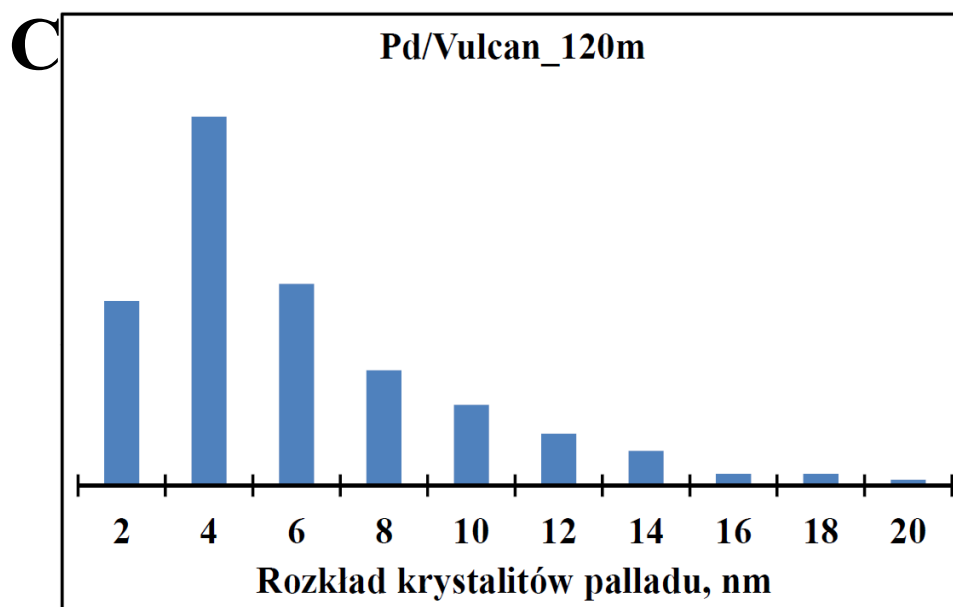
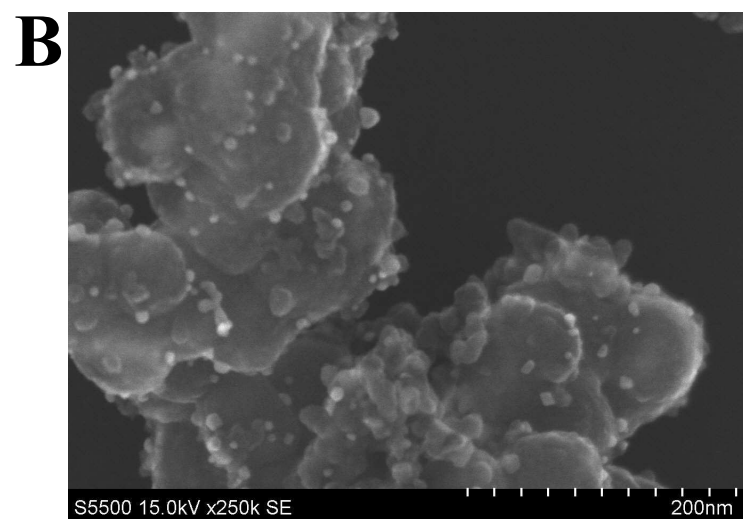
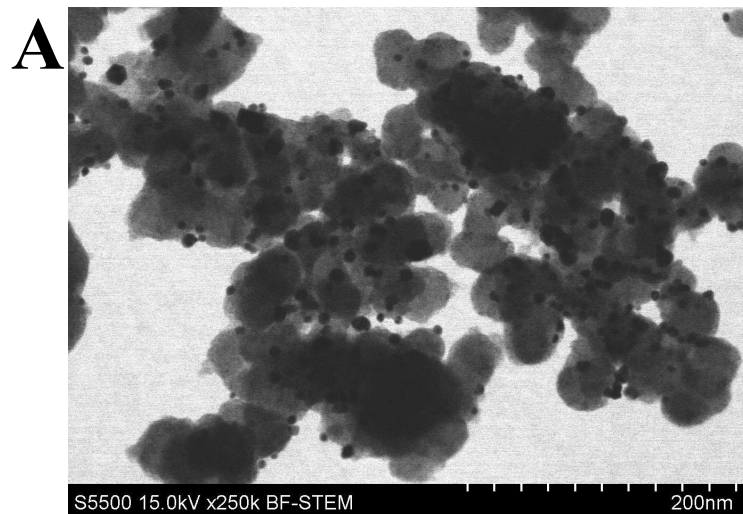


Rys. 63. Dyfraktogramy katalizatorów Pd/Vulcan\_15m i Pd/Vulcan\_120m (A) oraz rozkład pik (220) dla katalizatora Pd/Vulcan\_120m na udziały faz Pd i PdC<sub>x</sub> (B).

Morfologię katalizatorów Pd/Vulcan\_15m i Pd/Vulcan\_150m zbadano za pomocą transmisyjnego i skaningowego mikroskopu elektronowego (TEM i SEM). Otrzymane zdjęcia przedstawiono na rysunkach 64 - 65. Na zaprezentowanych zdjęciach zaobserwowano równomierne rozłożenie krystalitów metalu na powierzchni czerni węglowej w badanych katalizatorach. Średni rozmiar nanocząstek palladu, wyznaczony jako średnia arytmetyczna wszystkich rozmiarów krystalitów palladu, określony na podstawie otrzymanych zdjęć wynosi odpowiednio 5,9 nm dla katalizatora Pd/Vulcan\_15m oraz 6,0 nm dla katalizatora Pd/Vulcan\_120m.

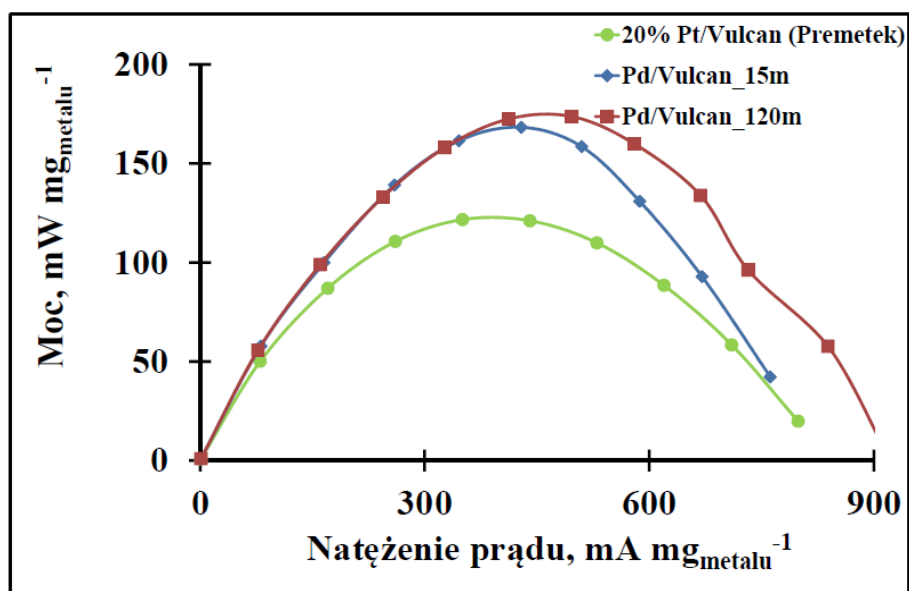


Rys. 64. Zdjęcia TEM (A) i SEM (B) oraz rozkład kryształitów palladu (C) w katalizatorze Pd/Vulcan\_15m.



Rys. 65. Zdjęcia TEM (A) i SEM (B) oraz rozkład krystalitów palladu (C) w katalizatorze Pd/Vulcan\_120m.

Spreparowane materiały katalityczne Pd/Vulcan\_15m i Pd/Vulcan\_120m zostały użyte w reakcji elektroredukcji tlenu zachodzącej w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym. Otrzymane krzywe mocy w zależności od natężenia prądu przedstawiono na rysunku 66.



Rys. 66. Zależność mocy właściwej ogniw DFAFC od natężenia prądu dla katalizatorów katodowych Pd/Vulcan\_15m, Pd/Vulcan\_120m oraz 20% Pt/Vulcan (Premetek); warunki pomiarowe – anoda: 60% Pd/Vulcan (Premetek), 1,5 mg<sub>Pd</sub> cm<sup>-2</sup>, 3 M HCOOH for HPLC, szybkość przepływu 0,5 ml min<sup>-1</sup>; katoda: 0,5 mg<sub>metal</sub> cm<sup>-2</sup>, O<sub>2</sub>, szybkość przepływu 1000 ml min<sup>-1</sup>; temperatura ogniw 30°C.

Zastosowanie opracowanych nowych katalizatorów Pd/Vulcan\_15m i Pd/Vulcan\_120m w reakcji elektroredukcji tlenu na katodzie ogniw DFAFC pozwala uzyskać o 40% wyższą wartość mocy w porównaniu do znacznie droższego komercyjnego katalizatora 20% Pt/Vulcan. Tak wysoka aktywność katalizatorów Pd/Vulcan\_15m i Pd/Vulcan\_120m w porównaniu do aktywności katalizatora 20% Pt/Vulcan jest zaskakująca, biorąc pod uwagę badania prowadzone w wielu ośrodkach badawczych nad zastąpieniem katalizatora platynowego tańszym katalizatorem palladowym, które nie zakończyły się sukcesem [79]. Wysoka aktywność spreparowanych katalizatorów Pd/Vulcan może być spowodowana ich wyższą odpornością na zatrucie będące wynikiem przenikania paliwa przez membranę jonoprzewodzącą ze strony anodowej na stronę katodową ogniw DFAFC.

Otrzymane krzywe mocy w zależności od natężenia prądu pozwalają wnioskować, że czas prowadzenia procesu redukcji soli prekursora palladu podczas preparatyki katalizatorów nieznacznie wpływa na wartość maksimum uzyskiwanej mocy, natomiast wzrost tego czasu pozwala na uzyskiwanie wyższych mocy w zakresie wyższych gęstości prądu (o wartościach powyżej  $450 \text{ mW mg}_{\text{metalu}}^{-1}$ ). Efekt ten może być związany z poprawą szybkości dyfuzji tlenu w warstwie katalitycznej. Wraz ze wzrostem natężenia prądu rośnie szybkość powstawania wody będącej produktem elektrowytworzenia tlenu na katodzie ogniwa. Woda gromadząca się w porach warstwy katalitycznej, przy wysokich wartościach gęstości prądu, utrudnia dyfuzję tlenu w tej warstwie katalitycznej i uniemożliwia jego dostęp do wszystkich miejsc aktywnych palladu. Istnieje możliwość, że podczas preparatyki katalizatorów, oprócz redukcji jonów palladu(II), następuje jednocześnie redukcja grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni węgla, które odpowiadają za zwiększoną hydrofilowość nośnika w porównaniu do nośnika niesfunkcjonalizowanego. Wzrost czasu redukcji może zwiększać hydrofobowość nośnika katalizatora i zwiększać szybkość usuwania wody z tej warstwy katalitycznej, a przez to zwiększać szybkość reakcji elektrowytworzenia tlenu przy wysokich wartościach gęstości prądu i w efekcie pozwala uzyskiwać wyższe wartości mocy. Ten złożony mechanizm wymaga dalszych badań, które byłyby prowadzone z uwzględnieniem pomiaru stopnia hydrofilowości/hydrofobowości warstw katalitycznych.



## 6. Podsumowanie i wnioski

Myślą przewodnią niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie nowych materiałów katalitycznych przeznaczonych na anodę i katodę ogniwa paliwowego zasilanego kwasem mrówkowym.

W części literaturowej rozprawy doktorskiej przedstawiono zasadę działania ogniw paliwowych i dokonano ich klasyfikacji. Szczególną uwagę poświęcono na omówienie zagadnień związanych z ogniwem paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym. Przedstawiono również przegląd literaturowy dotyczący katalizatorów reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego oraz katalizatorów na bazie palladu stosowanych w reakcji elektroredukcji tlenu.

Część doświadczalna omawianej rozprawy doktorskiej obejmuje preparatykę i charakteryzację fizykochemiczną nowych kompozytów katalitycznych przeznaczonych do elektrotleniania kwasu mrówkowego oraz elektroredukcji tlenu w ogniwie paliwowym zasilanym kwasem mrówkowym.

Do reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w ogniwie DFAFC spreparowano, scharakteryzowano oraz zastosowano: (a) katalizatory na bazie palladu i złota osadzone na wielościennych nanorurkach węglowych, (b) katalizator palladowy osadzony na nośniku węglowym powszechnie stosowanym w medycynie – carbo medicinalis ligni (CML) oraz (c) serię katalizatorów na bazie rutenu osadzonych na komercyjnym katalizatorze 20% Pd/Vulcan.

Otrzymane metodą *poly-ol* katalizatory PdAu/MWCNTs wykazywały wyższą aktywność w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w porównaniu do aktywności uzyskanej dla katalizatorów Pd/MWCNTs spreparowanych tą samą metodą. Maksymalna wartość uzyskanej mocy, w przeliczeniu na całkowitą masę metalu katalizatora anodowego, w ogniwie DFAFC dla katalizatora PdAu/MWCNTs\_R200 jest o 26% wyższa w porównaniu do maksymalnej wartości mocy otrzymanej dla katalizatora Pd/MWCNTs\_R200.

Sposób obróbki termicznej po preparatyce wymienionych powyżej katalizatorów wpływa na ich aktywność w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego. Przeprowadzone badania wykazały, że katalizator Pd/MWCNTs\_R200, poddany procesowi redukcji w mieszaninie 5% wodoru

w argonie w temperaturze 200°C, prowadzi do uzyskania wyższej wartości mocy w porównaniu do katalizatora Pd/MWCNTs\_C250, który był poddany procesowi wygrzewania w atmosferze gazu obojętnego – argonu w temperaturze 250°C. W przypadku katalizatora Pd/MWCNTs\_R200 zaobserwowano, że krystaliny palladu pokryte są warstwą tlenku palladu (rysunek 16.A), która podczas kontaktu ze znajdującym się w ogniwie kwasem mrówkowym redukuje się do metalicznego palladu. Z kolei krystaliny palladu katalizatora Pd/MWCNTs\_C250 pokryte są warstwą tlenku palladu, na której znajdują się wyspy depozytów węglowych (rysunek 16.B). Depozyty węglowe utrudniają kontakt kwasu mrówkowego z warstwą tlenku palladu, a czas potrzebny do redukcji tlenku palladu tym kwasem jest znacznie dłuższy, czego efektem jest zaobserwowany wzrost aktywności katalizatora Pd/MWCNTs\_C250 po czasie 1 godziny od momentu umieszczenia elektrody z tym katalizatorem w ogniwie paliwowym wypełnionym paliwem – kwasem mrówkowym.

W przypadku katalizatorów PdAu/MWCNTs traktowanie badanego katalizatora mieszaniną 5% wodoru w argonie w temperaturze 200°C prowadzi do wymieszania składników metalicznych - palladu i złota, a w konsekwencji pozwala otrzymać bimetaliczny stop pallad-złoto osadzony na wielościennych nanorurkach węglowych. W przypadku katalizatora PdAu/MWCNTs\_C250, który był poddany procesowi wygrzewania w atmosferze argonu w temperaturze 250°C, nie zaobserwowano tego zjawiska.

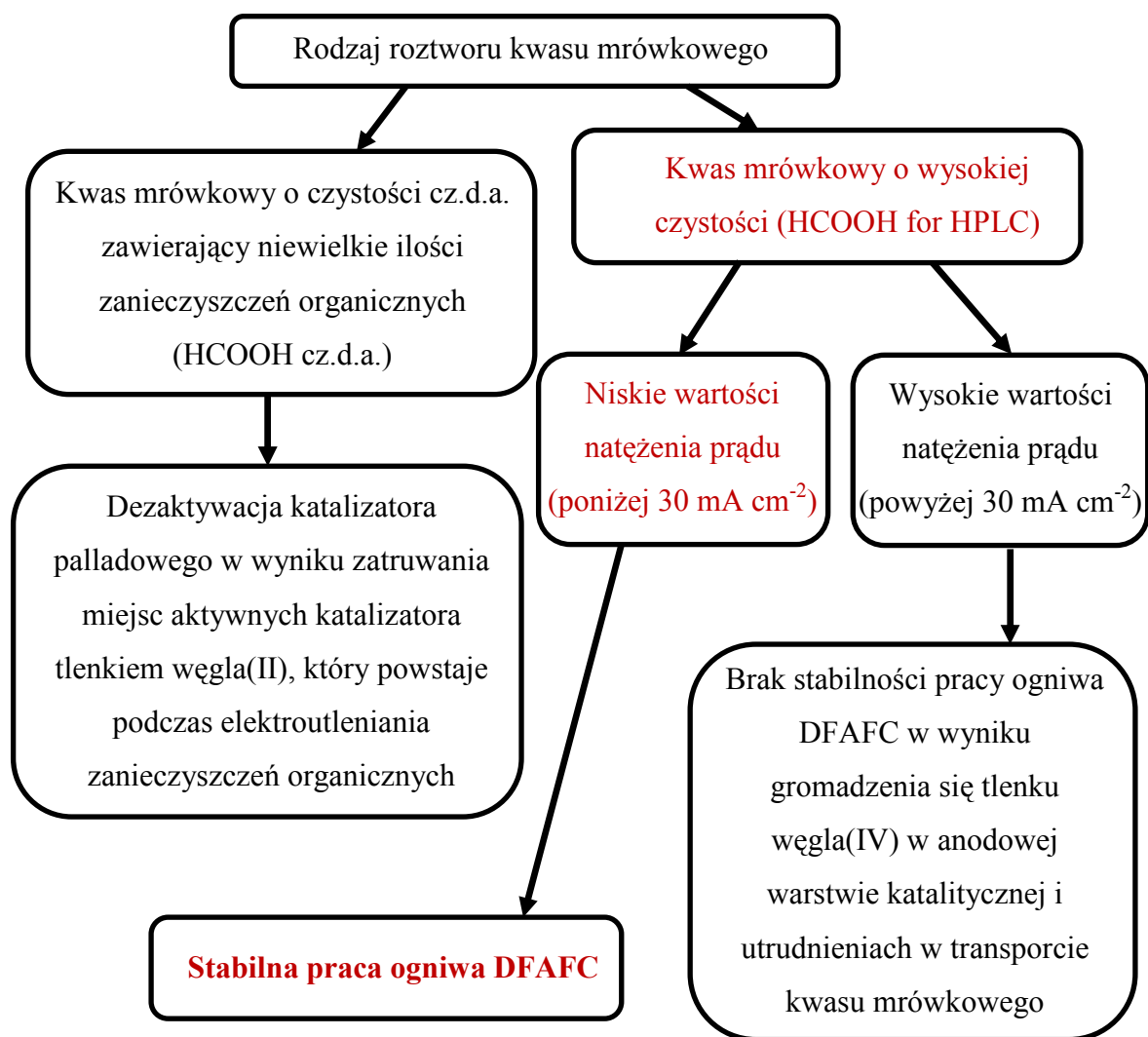
Zastosowanie katalizatora elektrotleniania kwasu mrówkowego - PdAu/MWCNTs nie doprowadziło do oczekiwanego efektu zwiększenia stabilności pracy ogniwa paliwowego DFAFC w porównaniu do stabilności pracy ogniwa DFAFC z zastosowaniem katalizatora Pd/MWCNTs. Może to sugerować, że „efekt geometryczny” związany z obecnością promotora - złota nie odgrywa w tym przypadku znaczącej roli. Wzrost aktywności katalizatora Pd/MWCNTs w porównaniu do katalizatora Pd/MWCNTs może być związany z tzw. „efektem elektronowym” złota jako promotora palladu.

Jednym z głównych problemów hamujących wdrożenie technologii ogniw paliwowych zasilanych kwasem mrówkowym jest szybka dezaktywacja katalizatorów palladowych stosowanych w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego na anodzie tego typu ogniw. W trakcie realizacji rozprawy doktorskiej wykonano serię pomiarów wpływu warunków pracy katalizatorów elektrotleniania

kwasu mrówkowego w ogniwie paliwowym DFAFC na wartość uzyskiwanej mocy z ogniwa w funkcji czasu. Stwierdzono, że zasadniczą rolę w szybkości dezaktywacji katalizatora palladowego odgrywa stopień czystości roztworu kwasu mrówkowego stosowanego jako paliwo ogniwa DFAFC. W przypadku zastosowania jako paliwa w ogniwie DFAFC roztworów kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a., zawierających niewielkie ilości związków organicznych, takich jak: metanol, mrówczan metylu, aldehyd mrówkowy oraz kwas octowy, szybkość dezaktywacji katalizatora palladowego, stosowanego w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego, jest wyższa w porównaniu do szybkości dezaktywacji tego katalizatora palladowego pracującego w roztworze kwasu mrówkowego o wysokiej czystości. Elektrotlenianie roztworów kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. powoduje zatrucie miejsc aktywnych katalizatora palladowego produktami elektrotleniania zanieczyszczeń organicznych paliwa, głównie tlenkiem węgla(II).

Kolejnym ważnym czynnikiem mającym wpływ na szybkość dezaktywacji katalizatora palladowego podczas elektrotleniania kwasu mrówkowego jest wartość natężenia prądu stosowanego podczas pracy ogniwa DFAFC. Szybkość dezaktywacji katalizatora palladowego rośnie wraz ze wzrostem wartości natężenia prądu. Podczas zastosowania roztworu kwasu mrówkowego o wysokiej czystości ogniwo DFAFC pracuje stabilnie przy małych wartościach gęstości prądu (o wartościach poniżej  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Dla wyższych wartości natężenia prądu zarejestrowano spadek wartości uzyskiwanej mocy z ogniwa paliwowego DFAFC w funkcji czasu. Powodem zaobserwowanego zjawiska jest wzrost ilości produktu elektrotleniania kwasu mrówkowego - tlenku węgla(IV), który gromadzi się w anodowej warstwie katalitycznej i utrudnia transport kwasu mrówkowego do powierzchni aktywnej katalizatora.

Schemat podsumowujący otrzymane wnioski z badań związanych z czynnikami wpływającymi na obniżenie wartości uzyskiwanej mocy z ogniwa DFAFC, w którym katalizatorem elektrotleniania kwasu mrówkowego jest katalizator Pd/CML przedstawiono na rysunku 67. Wyznaczenie optymalnych warunków pracy katalizatora palladowego w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego w ogniwie DFAFC wpływa na poprawę stabilności pracy tego ogniwa.



Rys. 67. Podsumowanie wyników badań związanych z czynnikami wpływającymi na stabilność pracy ogniwa DFAFC, w którym katalizatorem elektrotleniania kwasu mrówkowego jest katalizator Pd/CML.

Problem szybkiej dezaktywacji katalizatorów stosowanych w reakcji elektrotleniania kwasu mrówkowego na anodzie ogniwa DFAFC zasilanych roztworami kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. rozwiązano poprzez zastosowanie katalizatorów palladowych promotorowanych rutenem (zgłoszenie patentowe P.401742). Otrzymane katalizatory PdRu/Vulcan, w których stężenie rutenu w przeliczeniu na całkowitą masę katalizatora wynosi co najmniej 2,7%<sub>wag</sub>, wykazują samoczynne oscylacje napięcia przy stałej wartości natężenia prądu. Zaobserwowane oscylacje mogą być wynikiem powstawania i adsorpcji tlenku węgla(II) na powierzchni palladu, który powstaje w wyniku elektrotleniania organicznych zanieczyszczeń roztworu kwasu mrówkowego, a następnie jest

cyklicznie usuwany w reakcji z grupami Ru-OH. Po kilkunastu godzinach, opracowany katalizator 0,25PdRu/Vulcan(NaBH<sub>4</sub>) pozwala uzyskać wyższą wartość energii w wyniku elektrotleniania roztworu kwasu mrówkowego o czystości cz.d.a. w porównaniu do ilości energii otrzymanej w wyniku elektrotleniania kwasu mrówkowego na komercyjnym katalizatorze 20% Pd/Vulcan.

W części doświadczalnej rozprawy doktorskiej przedstawiono także wyniki serii katalizatorów palladowych, osadzonych na wielościennych nanorurkach węglowych oraz na czerni węglowej, przebadanych w reakcji elektroredukcji tlenu na katodzie ogniwa DFAFC. Stwierdzono, że właściwości katalizatorów palladowych w reakcji elektroredukcji tlenu zależą od sposobu modyfikacji nośnika węglowego. Proces funkcjonalizacji nośnika węglowego może powodować usuwanie warstwy węgla amorficznego oraz zmieniać stopień hydrofilowości nośnika, a przez to poprawiać właściwości katalityczne spreparowanych materiałów. Traktowanie nośnika węglowego stężonym kwasem azotowym(V) w temperaturze 80°C przez 4 godziny wpływa na podwyższenie wartości uzyskiwanej mocy z ogniwa paliwowego. Maksymalna wartość mocy otrzymana dla katalizatorów palladowych osadzonych na optymalnie funkcjonalizowanych nośnikach węglowych jest wyższa w porównaniu do wartości mocy otrzymanej dla katalizatorów osadzonych na niefunkcjonalizowanych nośnikach węglowych. W porównaniu do komercyjnego katalizatora 20% Pt/Vulcan, opracowane materiały katalityczne Pd/Vulcan\_15m i Pd/Vulcan\_120m pozwalają uzyskać o 40% wyższą wartość mocy (zgłoszenie patentowe P.404242).

## 7. Bibliografia

1. W. Grove, *Philosophical Magazine*, 3, 127 (1839), 127.
2. Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler, S. Chan Cho, X.C. Adroher, *Applied Energy*, 88 (2011), 981.
3. S. Litster, G. McLean, *Journal of Power Sources*, 130 (2004), 61.
4. M. Łukaszewski, H. Siwek, A. Czerwiński, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 (2010), 1279.
5. M. Łukaszewski, H. Siwek, A. Czerwiński, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13 (2009), 813.
6. A. Kirubakaran, S. Jain, R.K. Nema, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 9 (2009), 2430.
7. W.M. Lewandowski, *Proekologiczne odnawialne źródła energii*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2006.
8. P. Tomczyk, D. Obłakowska, *Tendencje rozwojowe ogniw paliwowych, Jakość i efektywne użytkowanie energii elektrycznej*, Wydawnictwo Wydziału Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Elektroniki Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków 2004.
9. M. Weber, J.T. Wang, S. Wasmus, R.F. Savinell, *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1996), L158.
10. C. Rice, S. Ha, R.I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, T. Barnard, *Journal of Power Sources*, 111 (2002), 83.
11. X. Yu, P.G. Pickup, *Journal of Power Sources*, 182 (2008), 124.
12. J.M. Feliu, E. Herrero, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, *Handbook of Fuel Cells*, vol. 2, Wiley, Nowy Jork 2003.
13. A. Capon, R. Parsons, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 45 (1973), 205.
14. J. Jiang, A. Kucernak, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 520 (2002), 64.
15. S. Park, Y. Xie, M.J. Weaver, *Langmuir*, 18 (2002), 5792.

16. J.D. Lovic, A.V. Tripkovic, S.L. Gojkovic, K.D. Popovic, D.V. Tripkovic, P. Olszewski, A. Kowal, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581 (2005), 294.
17. M. Arenz, V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, K. Wandelt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003), 4242.
18. W.L. Law, A.M. Platt, P.D.C. Wimalaratne, S.L. Blair, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009), B553.
19. U.B. Demirci, *Journal of Power Sources*, 169 (2007), 239.
20. *US Code of Federal Regulations*, 21 CFR 172.515.
21. *US Code of Federal Regulations*, 21 CFR 186.1316.
22. A. Heinzl, V.M. Barragan, *Journal of Power Sources*, 84 (1999), 70.
23. K.M. McGrath, G.K.S. Prakash, G.A. Olah, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10 (2004), 1063.
24. Y.W. Rhee, S.Y. Ha, R.I. Masel, *Journal of Power Sources*, 117 (2003), 35.
25. K.-J. Jeong, C.M. Miesse, J.-H. Choi, J. Lee, J. Han, S.P. Yoon, S. Woo Nam, T.-H. Lim, T.G. Lee, *Journal of Power Sources*, 168 (2007), 119.
26. D. Capon, R. Parsons, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 65 (1975), 285.
27. G.Q. Lu, A. Crown, A. Wieckowski, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999), 9700.
28. C. Rice, S. Ha, R.I. Masel, A. Wieckowski, *Journal of Power Sources*, 115 (2003), 229.
29. P. Waszczuk, T.M. Barnard, C. Rice, R.I. Masel, A. Wieckowski, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002), 599.
30. X.G. Li, I.M. Hsing, *Electrochimica Acta*, 51 (2006), 3477.
31. M. Zhao, C. Rice, R.I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004), A131.

32. R. Larsen, R.I. Masel, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2004), A148.
33. F.S. Thomas, R.I. Masel, *Surface Science*, 573 (2004), 169.
34. E. Casado-Rivera, D.J. Volpe, L. Alden, C. Lind, C. Downie, T. Vazquez-Alvarez, A.C.D. Angelo, F.J. DiSalvo, H.D. Abruna, *Journal of The American Chemical Society*, 126 (2004), 4043.
35. D. Volpe, E. Casado-Rivera, L. Alden, C. Lind, K. Hagerdon, C. Downie, C. Korzeniewski, F.J. DiSalvo, H.D. Abruna, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004), A971 .
36. A.V. Tripkovic, K.D. Popovic, R.M. Stevanovic, R. Socha, A. Kowal, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), 1492.
37. A.S. Bauskar, C.A. Rice, *Electrochimica Acta*, 93 (2013), 152.
38. A. Sáez, E. Expósito, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, *Electrochimica Acta*, 63 (2012), 105.
39. E. Herrero, A. Fernandez-Vega, J.M. Feliu, A. Aldez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 350 (1993), 73.
40. L.J. Zhang, Z.Y. Wang, D.G. Xia, *Journal of Alloys and Compounds*, 426 (2006), 268.
41. F. Matsumoto, C. Roychowdhury, F.J. DiSalvo, H.D. Abruna, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008), B148.
42. X. Xia, T. Iwasita, *Journal of The Electrochemical Society*, 140 (1993), 2559.
43. M. Arenz, V. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Surface Science Reports*, 573 (2004), 57.
44. S. Ha, R. Larsen, Y. Zhu, R.I. Masel, *Fuel Cells*, 4 (2004), 337.
45. Y.M. Zhu, Z. Khan, R.I. Masel, *Journal of Power Sources*, 139 (2005), 15.



46. R. Larsen, J. Zakzeski, R.I. Masel, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005), A291.
47. H.S. Liu, C.J. Song, L. Zhang, J.J. Zhang, H.J. Wang, D.P. Wilkinson, *Journal of Power Sources*, 155 (2006), 95.
48. S. Ha, R. Larsen, R.I. Masel, *Journal of Power Sources*, 144 (2005), 28.
49. R. Larsen, S. Ha, J. Zakzeski, R.I. Masel, *Journal of Power Sources*, 157 (2006), 78.
50. Z.L. Liu, L. Hong, M.P. Tham, T.H. Lim, H.X. Jiang, *Journal of Power Sources*, 161 (2006), 831.
51. L.L. Zhang, T.H. Lu, J.C. Bao, Y.W. Tang, C. Li, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), 1625.
52. L. Zhang, L. Wan, Y. Ma, Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, T. Lu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 138–139 (2013), 229.
53. V. Mazumder, M. Chi, M.N. Mankin, Y. Liu, O. Metin, D. Sun, K.L. More, S. Sun, *Nano Letters*, 12 (2012), 1102.
54. M. Yin, Q. Li, J.O. Jensen, Y. Huang, L.N. Cleemann, N.J. Bjerrum, W. Xing, *Journal of Power Sources*, 219 (2012), 106.
55. D. Morales-Acosta, M.D. Morales-Acosta, L.A. Godinez, L. Sálvarez-Contreras, S.M. Duron-Torres, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, *Journal of Power Sources*, 196 (2011), 9270.
56. W. Wang, S. Ji, H. Wang, R. Wang, *Fuel Cells*, 12 (2012), 1129.
57. L. Shen, H. Li, L. Lu, Y. Luo, Y. Tang, Y. Chen, T. Lu, *Electrochimica Acta*, 89 (2013), 497.
58. C.Y. Du, M. Chen, W.G. Wang, G.P. Yin, P.F. Shi, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010), 843.
59. T. Shobha, C.L. Aravinda, P. Bera, L.G. Devi, S.M. Mayanna, *Materials Chemistry and Physics*, 80 (2003), 656.

60. C. Hsu, C. Huang, Y. Hao, F. Liu, *Nanoscale Research Letters*, 8 (2013), 113.
61. Y.Y. Feng, G.R. Zhang, B.Q. Xu, *RSC Advances*, 3 (2013), 1748.
62. Q.G. He, W. Chen, S. Mukerjee, S.W. Chen, F. Laufek, *Journal of Power Sources*, 187 (2009), 298.
63. L.A. Kibler, A.M. El-Aziz, D.M. Kolb, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 199 (2003), 57.
64. Y. Ohkubo, M. Shibata, S. Kageyama, S. Seino, T. Nakagawa, J. Kugai, H. Nitani, T.A. Yamamoto, *Journal of Materials Science*, 48 (2013), 2142.
65. L. Li, E. Yifeng, J. Yuan, X. Luo, Y. Yang, L. Fan, *Electrochimica Acta*, 56 (2011), 6237.
66. C. Xu, Y. Liu, J. Wang, H. Geng, H. Qiu, *Journal of Power Sources*, 199 (2012), 124.
67. S. Hu, L. Scudiero, S. Ha, *Electrochimica Acta*, 83 (2012), 354.
68. L. Lu, L. Shen, Y. Shi, T. Chen, G. Jiang, Y. Tang, Y. Chen, T. Lu, *Electrochimica Acta*, 85 (2012), 187.
69. H. Sun, J. Xu, G. Fu, X. Mao, L. Zhang, Y. Chen, Y. Zhou, T. Lu, Y. Tang, *Electrochimica Acta*, 59 (2012), 279.
70. B. Habibi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013), 5464.
71. Y. Jiang, Y. Lu, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, *Nanotechnology*, 23 (2012), 105609.
72. Y. Jin, C. Ma, M. Shi, Y. Chu, Y. Xu, T. Huang, Q. Huang, Y. Miao, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012), 3399.
73. X. Wang, Y. Tang, Y. Gao, T.H. Lu, *Journal of Power Sources*, 175 (2008), 784.
74. X.W. Yu, P.G. Pickup, *Journal of Power Sources*, 192 (2009), 279.

75. Z.L. Liu, X.H. Zhang, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), 1667.
76. Z. Liu, X. Zhang, S.W. Tay, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16 (2012), 545.
77. X. Yu, P.G. Pickup, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41 (2011), 589.
78. R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias, *Polymer Electrolyte Fuel Cells in Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, 5 (1997), 195.
79. E. Antolini, *Energy and Environmental Science*, 2 (2009), 915.
80. J. K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004), 17886.
81. M. Shao, *Journal of Power Sources*, 196 (2011), 2433.
82. A. Damjanovic, V. Brusic, *Electrochimica Acta*, 12 (1967), 1171.
83. N.M. Markovic, R.R. Adzic, B.D. Cahan, E.B. Yeager, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 377 (1994), 249.
84. S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009), 12625.
85. M.H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, *Langmuir*, 22 (2006), 10409.
86. T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochimica Acta*, 47 (2002), 3765.
87. J. Zhang, Y. Mo, M.B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R.R. Adzic, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004), 10955.
88. J. Zhang, Y. Mo, M.B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R.R. Adzic, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005), 2131.
89. F.H.B. Lima, J. Zhang, M. Shao, K. Sasaki, B. Vukmirovic, E.A. Ticianelli, R.R. Adzic, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007), 404.

90. M. Arenz, T.J. Schmidt, K. Wandelt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003), 9813.
91. A. Gamez, D. Richard, P. Gallezot, *Resume des Journees d'Etude Piles a Combustible*, Paryż, Francja, 1999, 401.
92. T. Lopes, E. Antolini, E.R. Gonzalez, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008), 5563.
93. J. Yang, J.Y. Lee, Q. Zhang, W. Zhou, Z.L. Yang, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008), B776.
94. G. Andreadis, P. Tsiakaras, *Chemical Engineering Science*, 61 (2006), 7497.
95. H. Ye, R.M. Crooks, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007), 3627.
96. H. Li, G. Sun, N. Li, S. Sun, D. Su, Q. Xin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007), 5605.
97. S. Guerin, B.E. Hayden, C.E. Lee, C. Mormiche, A.E. Russell, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006), 14355.
98. M.H. Shao, K. Sasaki, R.R. Adzic, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006), 3526.
99. O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.I. Ota, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004), 105.
100. J.L. Fernandez, V. Raghuvier, A. Manthiram, A.J. Bard, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005), 13100.
101. J.L. Fernandez, D.A. Walsh, A.J. Bard, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005), 357.
102. J.L. Fernandez, J.M. White, Y.M. Sun, W.J. Tang, G. Henkelman, A.J. Bard, *Langmuir*, 22 (2006), 10426.
103. V. Raghuvier, A. Manthiram, A.J. Bard, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005), 22909.

104. W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D.L. Akins, *Journal of Power Sources*, 167 (2007), 243.
105. L. Zhang, K. Lee, J.J. Zhang, *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 3088.
106. H. Liu, A. Manthiram, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008), 740.
107. W.E. Mustain, K. Kepler, J. Prakash, *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 2102.
108. W.E. Mustain, J. Prakash, *Journal of Power Sources*, 170 (2007), 28.
109. X. Li, Q. Huang, Z. Zou, B. Xia, H. Yang, *Electrochimica Acta*, 53 (2008), 6662.
110. L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 7964.
111. H. Liu, A. Manthiram, *Energy and Environmental Science*, 2 (2009), 124.
112. V. Di Noto, E. Negro, S. Lavina, S. Gross, G. Pace, *Electrochimica Acta*, 53 (2007), 1604.
113. J. Mathiyarasuz, K.L.N. Phani, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007), B1100.
114. S.Q. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras, P.K. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 78 (2008), 381.
115. M.R. Tarasevich, G.V. Zhutaeva, V.A. Bogdanovskaya, M.V. Radina, M.R. Ehrenburg, A.E. Chalykh, *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 5108.
116. R.F. Wang, S.J. Liao, Z.Y. Fu, S. Ji, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008), 523.
117. X.P. Wang, N. Kariuki, J.T. Vaughey, J. Goodpaster, R. Kumar, D.J. Myers, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008), B602.
118. K. Lee, O. Savadogo, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006), A20.

119. G. Ramos-Sanchez, H. Yee-Madeira, O. Solorza-Feria, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008), 3596.
120. L. Cheng, Z. Zhang, W. Niu, G. Xu, L. Zhu, *Journal of Power Sources*, 182 (2008), 91.
121. M. Nie, P. K. Shen, Z. Wei, *Journal of Power Sources*, 167 (2007), 69.
122. A.A. Serov, S.Y. Cho, S. Han, M. Min, G. Chai, K.H. Nam, C. Kwak, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007), 2041.
123. A. Sarkar, A. Vadivel Murugan, A. Manthiram, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008), 12037.
124. A. Sarkar, A. Vadivel Murugan, A. Manthiram, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009), 159.
125. D.J. Myers, *DOE Hydrogen and Fuel Cell Review Meeting*, Arlington, VA, 2008.
126. V. Raghuvier, P.J. Ferreira, A. Manthiram, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), 807.
127. L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. Lu, H.D. Abruna, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2008), 602.
128. W.Z. Li, P. Haldar, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), 1195.
129. X. Yu, P.G. Pickup, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), 2012.
130. M. Watanabe, S. Motoo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 60 (1975), 275.
131. J. Zhang, H.L. Zou, Q. Qing, Y.L. Yang, Q.W. Li, Z.F. Liu, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003), 3712.
132. Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, *Carbon* 37 (1999), 903.
133. J.M. Bonard, H. Kind, T. Stockli, L.O. Nilsson, *Solid-State Electronics*, 45 (2001), 893.

134. C.H. Chen, W.J. Liou, H.M. Lin, S.H. Wu, A. Mikołajczuk, L. Stobinski, A. Borodzinski, P. Kedzierzawski, K. Kurzydłowski, *Physica Status Solidi A*, 207 (2010), 1160.
135. C.H. Chen, W.J. Liou, H.M. Lin, S.H. Wu, A. Borodzinski, L. Stobinski, P. Kedzierzawski, *Fuel cells*, 10 (2010), 227.
136. A. Mikołajczuk, A. Borodzinski, L. Stobinski, P. Kedzierzawski, B. Lesiak, L. Kover, J. Toth, H.M. Lin, *Physica Status Solidi B*, 247 (2010), 3063.
137. J.F. Moulder, W.F. Sticle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin - Elmer Co., Eden Prairie MN, 1992.
138. C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble, *NIST X-ray Photoelectron Database 3.5*, online, PC, DG.
139. G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA 300 Database*, J. Wiley and Sons, Chichester, 1992.
140. R.W.M. Kwok, *XPS Peak Fitting Program for WIN95/98 XPSPEAK*, Version 4.1, Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong.
141. E.G. Allison, G.C. Bond, *Catalysis Reviews*, 7 (1973), 233.
142. D.I. Enache, J. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. Carley, A. Herzing, M. Watanabe, C.J. Kiely, D.W. Knight, G.J. Hutchings, *Science*, 311 (2006), 362.
143. J. Jiang, A. Kucernak, *Electrochimica Acta*, 54 (2009), 4545.
144. M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12 (2008), 1589.
145. M. Łukaszewski, A. Czerwiński, *Electrochimica Acta*, 48 (2003), 2435.
146. X. Yu, P.G. Pickup, *Journal of Power Sources*, 187 (2009), 493.

147. Z. Borkowska, A. Tymosiak-Zielinska, R. Nowakowski, *Electrochimica Acta*, 49 (2004), 2613.
148. G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalysis by Gold (Catalytic Science)*, Imperial College Press, London, 2006.
149. A. Borodziński, M. Bonarowska, *Langmuir*, 13 (1997), 5613.
150. A. Mikołajczuk, A. Borodzinski, P. Kedzierzawski, L. Stobinski, B. Mierzwa, R. Dziura, *Applied Surface Science*, 257 (2011), 8211.
151. A.S. Darling, J.M. Yorke, *Platinum Metals Review*, 4 (1960), 104.
152. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford 1966, 343-349.
153. H. Kim, I. Rabelo de Moraes, G. Tremiliosi-Filho, R. Hasch, A. Wieckowski, *Surface Science Letters*, 474 (2001), L203.
154. P.K. Babu, J.H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski, *Electrochimica Acta*, 53 (2008), 6672.
155. K.P. Strasser, *Kinetic oscillation and spatiotemporal self-organization in electrocatalytic reactions*, Freien Universitat Berlin, 1999, praca doktorska.
156. I. Pelech, U. Narkiewicz, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11 (2011), 7926.
157. E. Antolini, R.R. Passos, E.A. Ticianelli, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002), 383.

B. 455 / 13





Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**F-B.455/13**



90000000186691