



Westfälische  
Hochschule



# DEZVOLTAREA UNOR MATERIALE CATALITICE PE BAZĂ DE NANOFIBRE DE CARBON PENTRU APLICAȚII ÎN CELULE ELECTROCHIMICE

Rezumatul tezei destinate obținerii  
titlului științific de  
Doctor Inginer  
la  
Universitatea Politehnica Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
pentru  
**Ing. Roxana Muntean**

**Cuprins**

|  |    |
|--|----|
| 1. Introducere și scopul lucrării..... | 4  |
| 2. Programul experimental.....         | 6  |
| 3. Concluzii.....                      | 23 |
| 4. Bibliografie selectivă .....        | 25 |

**ABREVIERI**

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| <b><i>b</i></b>                     | Pantă Tafel   |
| <b>CB</b>                           | Negru de fum  |
| <b>CNF</b>                          | Nanofibre de carbon                                   |
| <b>CV</b>                           | Voltametrie ciclică                                   |
| <b>d.c</b>                          | Ciclu de lucru  |
| <b><math>E^\circ</math></b>         | Potențial standard de electrod                        |
| <b><math>E_{\text{corr}}</math></b> | Potențial de coroziune                                |
| <b>ECSA</b>                         | Suprafață electrochimică activă                       |
| <b>EDX</b>                          | Spectroscopie cu energie dispersivă de raze X         |
| <b>GANF</b>                         | Nanofibre de carbon - Grupo Antolin                   |
| <b>GDL</b>                          | Strat de difuzie a gazelor                            |
| <b>HER</b>                          | Reacție de evoluție a hidrogenului                    |
| <b>HOR</b>                          | Reacție de oxidare a hidrogenului                     |
| <b><math>i_{\text{corr}}</math></b> | Densitate curentului de coroziune                     |
| <b><math>i_o</math></b>             | Densitate de curent de schimb                         |
| <b>LSV</b>                          | Voltametrie liniară                                   |
| <b>MEA</b>                          | Ansamblu membrană-electrod                            |
| <b>OCP</b>                          | Potențial în circuit deschis                          |
| <b>OCV</b>                          | Voltaaj în circuit deschis                            |
| <b>OER</b>                          | Reacție de evoluție a oxigenului                      |
| <b>ORR</b>                          | Reacție de reducere a oxigenului                      |
| <b>PCD</b>                          | Depunere prin curent pulsat                           |
| <b>PEMFC</b>                        | Pilă de combustie cu membrană schimbătoare de protoni |
| <b>SCE</b>                          | Electrod saturat de calomel                           |
| <b>SEM</b>                          | Microscopie electronică de baleiaj                    |
| <b>TGA</b>                          | Analiză termogravimetrică                             |
| <b><math>t_{\text{on}}</math></b>   | Durăță de aplicare a curentului de depunere           |
| <b><math>t_{\text{off}}</math></b>  | Durăță dintre pulsuri                                 |
| <b>XRD</b>                          | Difracție de raze X                                   |
| <b>XRF</b>                          | Spectroscopie cu fluorescență de raze X               |
| <b><math>\alpha</math></b>          | Coeficient de transfer                                |

## **1. Introducere și scopul lucrării**

Crearea unui viitor durabil și sustenabil a devenit recent o prioritate. Dezvoltarea economică intensă din ultima perioadă a dus la descoperirea de noi surse de energie, precum și tehnologii alternative viabile pentru a înlocui combustibilii fosili (cărbune, petrol și gaze naturale) [1], ce sunt finiți din punct de vedere al existenței zăcămintelor, nu se regenerează și au un impact negativ asupra mediului. Toate aceste aspecte corelate cu creșterea populației, a cererii precum și a consumului de energie la nivel mondial, au impulsionat dezvoltarea cercetărilor științifice în direcția dezvoltării de surse alternative de energie. Pe de altă parte, este necesar să se depășească problemele legate de mediu, ce sunt asociate cu utilizarea surselor convenționale de energie mai sus menționate. Emisiile de CO<sub>2</sub> provenite din arderea combustibililor fosili sunt principala cauză a apariției fenomenului numit "efect de seră" ce este fundamental responsabil pentru încălzirea globală. Din acest punct de vedere, sunt necesare noi tehnologii ecologice, prin care se poate produce constant energie fără a afecta mediul înconjurător [2].

Recent, datorită studiilor intense realizate în acest domeniu, o varietate de tehnologii noi și eficiente au intrat pe piață și se așteaptă ca în scurt timp, metodele clasice de producere a energiei ce generează intens emisii poluante să fie treptat înlocuite de noi tehnologii revoluționare, curate și eficiente [3]. O mare varietate de resurse regenerabile sunt în prezent utilizate pentru producerea de energie, ca energia solară, eoliană, geotermală, sau biomasă. Printre acestea se numără și pilele de combustie ce aduc o contribuție importantă la producția de energie globală și sunt capabile să reducă dependența de combustibilii fosili. Totodată, acestea pot fi folosite într-o gamă largă de aplicații, de la sisteme portabile până la transport și sisteme staționare [4].

Pilele de combustie sunt dispozitive ce transformă energia chimică în energie electrică, fiind alcătuite din doi electrozi, anod și catod ce sunt separați de un electrolit. Mai multe tipuri de pile de combustie au fost dezvoltate cu scopul a acoperi cerințele diferitelor aplicații, prin varierea modului de operare, temperatură, tipul de electrolit utilizat sau membranele folosite [5]. Un dezavantaj major al acestei tehnologii îl reprezintă costul prohibitiv al catalizatorilor implicați direct în funcționarea pilelor de combustie. Până în prezent, s-a realizat un progres remarcabil în acest domeniu prin reducerea considerabilă a costurilor de producție și prin eficientizarea procesului. Alte probleme fundamentale întâlnite în producerea și exploatarea pilelor de combustie sunt determinate de cinetica redusă a reacțiilor, în special în

partea catodică a pilei, precum și de faptul că hidrogenul nu este un combustibil permanent disponibil pe piață [2]. Pe lângă faptul că hidrogenul nu se formează ca un gaz natural și există doar combinat cu alte elemente, majoritatea producției actuale de hidrogen folosește combustibilii fosili atât ca materie primă cât și ca sursă de energie. Ca alternativă, electroliza apei este considerată o opțiune promițătoare pentru producerea hidrogenului printr-o cale curată, utilizând surse regenerabile [6].

Interesul sporit în dezvoltarea unei tehnologii curate de producere a energiei a adus un progres remarcabil în acest domeniu. Suplimentar, rolul promițător al pilelor de combustie în generarea energiei verzi a fost demonstrat într-o mare varietate de studii.

În stadiul actual al cercetării, platina este considerată unul dintre cele mai eficiente materiale cu efect catalitic pentru reacțiile ce stau la baza conversiei energiei chimice în energie electrică, dar din cauza prețului de cost ridicat și în continuă creștere, utilizarea acesteia în scopuri industriale este strict limitată. Din acest motiv, în ultima perioadă, s-au investigat o mare varietate de materiale cu potențiale proprietăți catalitice cu scopul de a obține noi catalizatori potriviți la prețuri mai accesibile pentru sistemele electrochimice. Pe de altă parte, oamenii de știință s-au concentrat asupra reducerii drastice a cantității de platină utilizate fără a afecta caracteristicile necesare, precum activitatea catalitică, stabilitatea, conductivitatea electrică și rezistența mărită la coroziune.

O altă alternativă pentru reducerea costurilor de producție o reprezintă folosirea materialelor suport ce prezintă suprafață specifică mare. Materialele pe bază de carbon, precum nanofibrele de carbon (CNF) sunt potrivite ca materiale suport pentru depunerea particulele de catalizator, oferind o suprafață specifică ridicată, bune proprietăți mecanice, conductivitate electrică ridicată și nu în ultimul rând o bună interacțiune cu particulele de platină. Un grad de grafitizare superior conferă o rezistență mărită la coroziune și asigură o structură cristalină lipsită de defecte.

Principalul obiectiv al acestui studiu se bazează pe dezvoltarea de materiale cu activitate catalitică ridicată pentru aplicații în celulele electrochimice folosind nanofibre de carbon decorate cu particule de platină, respectiv aliaj platină-cobalt.

Prezenta teză este structurată în 5 capitole:

**Capitolul 1** prezintă o scurtă introducere în tematica selectată, subliniind motivația alegerii prezentului subiect precum și aspectele fundamentale referitoare la necesitatea abordării și dezvoltării acestui studiu. Tot în cadrul acestui capitol se evidențiază actualitatea temei precum și valoarea sa aplicativă.

*Capitolul 2* constă în analizarea stadiului actual al cercetării în domeniul catalizatorilor, prin studiul datelor de literatură, expunând succint aspectele teoretice importante referitoare la obținerea materialelor cu efect catalitic, metode de sinteză, clasificare și aplicații principale. Adicional, este realizată o descriere concisă a tehnologiei pilelor de combustie cu membrană schimbătoare de protoni, evidențiind componentele cheie precum și mecanismele de reacție și fenomene de degradare ce pot interveni pe durata operării.

*Capitolul 3* descrie metodologia și echipamentul folosit în scopul de a realiza programul experimental. Acest capitol oferă o vedere de ansamblu asupra metodelor de investigare și caracterizare aplicate, prezentând principalele tehnici analitice ce pot oferi informații importante referitoare la calitatea și performanța materialelor cu efect catalitic dezvoltate în acest studiu.

*Capitolul 4* este destinat descrierii programului experimental, prezentând sistematic etapele de lucru, cu referire la tratamentul de funcționalizare a fibrelor de carbon, fenomenele de degradare a materialului suport, procesul de depunere a particulelor de catalizator precum și parametrii de lucru utilizați și influența acestora asupra morfologiei structurilor obținute. Tot în această parte a lucrării sunt evidențiate în mod detaliat rezultatele experimentale obținute corelate cu caracterizarea electrozilor precum și aplicațiile importante ale catalizatorilor dezvoltați.

*Capitolul 5* încheie acest studiu prin sublinierea concluziilor importante și evidențierea contribuțiilor originale realizate în prezentul program experimental.

## **2. Programul experimental**

Contribuțiile originale ale prezentului studiu se referă la posibilitatea combinării tratamentului de funcționalizare în **plasmă cu atmosferă de oxigen** a materialului suport pe bază de fibre de carbon cu **metoda electrochimică de depunere** a particulelor de catalizator utilizând pulsuri de curent pentru a obține catalizatori cu conținut scăzut de platină respectiv aliaj platină-cobalt, ce pot fi aplicați în celulele electrochimice (pile de combustie sau electrolizoare). În acest scop, au fost conduse investigații asupra posibilelor fenomene de degradare a materialului suport pe bază de fibre de carbon, în special după aplicarea tratamentului de funcționalizare în plasmă cu atmosferă de oxigen. Această etapă s-a realizat prin testarea rezistenței la coroziune și prin determinarea stabilității termice și a gradului de grafitizare înainte și după procesul de funcționalizare. De asemenea, au fost efectuate studii

asupra mecanismului de depunere a particulelor de platină și respectiv aliaj platină-cobalt dintr-un **electrolit acid dezvoltat în cadrul acestui studiu** prin trasarea și analizarea curbelor de voltametrie liniară și ciclică pe suprafața materialului suport. Evaluarea efectului catalitic al electrozilor obținuți a fost realizată prin determinarea parametrilor cinetici pentru reacția de degajare a hidrogenului precum și pentru reacția de evoluție a oxigenului în medii acide și alcaline. Performanța electrozilor a fost de asemenea verificată in-situ, în cadrul unei pile de combustie cu membrană schimbătoare de protoni, la temperatură normală într-un stand de testare alcătuit dintr-o singură celulă.

Nanoparticulele de platină pe suport de carbon au aplicații în domenii variate, dar una dintre cele mai importante utilizări este ca material cu proprietăți catalitice pentru pilele de combustie. Studiile aprofundate realizate în ultima perioadă au relevat faptul că există o strânsă corelație între dimensiunea și distribuția particulelor de platină pe suprafața materialului suport și eficiența catalizatorului.

În prezentul studiu, au fost folosite ca material suport pentru particulele de catalizator nanofibre de carbon (CNF) cu suprafața specifică ridicată ( $>100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) și un grad înalt de grafitizare ( $\approx 100 \%$ ). Atenția cercetării a fost orientată înspre două direcții principale: pe de-o parte îmbunătățirea reactivității, manipulării și umectabilității fibrelor prin supunerea acestora unui proces de funcționalizare, iar pe de altă parte depunerea particulelor de catalizator pe suprafața acestora și caracterizarea rezultatelor. Figura 1 constituie reprezentarea schematică a programului experimental.

CNF au fost tratate în plasmă cu atmosferă de oxigen iar prin intermediul acestei etape au fost generate pe suprafața acestora grupări funcționale cu caracter majoritar acid de tip carbonil, carboxil sau hidroxil. Avantajele acestui proces sunt variate. Tratamentele cu plasmă crește dispersabilitatea în solvenți polari prin creșterea energiei de suprafață a fibrelor. Prezența grupărilor funcționale conduce la îmbunătățirea considerabilă a reactivității materialului suport, favorizând totodată procesul de depunere a particulelor de catalizator. După tratamentul fibrelor, acestea sunt amestecate cu izopropanol, iar dispersia obținută este pulverizată pe suprafața unui strat de difuzie a gazelor (GDL - produs disponibil comercial) frecvent utilizat în domeniul de specialitate. Electrozii obținuți (GDL acoperit cu un strat intermediar de fibre de carbon) constituie materialul suport pentru particulele de platină și aliaj platină cobalt ce urmează a fi depuse pe suprafața acestuia.

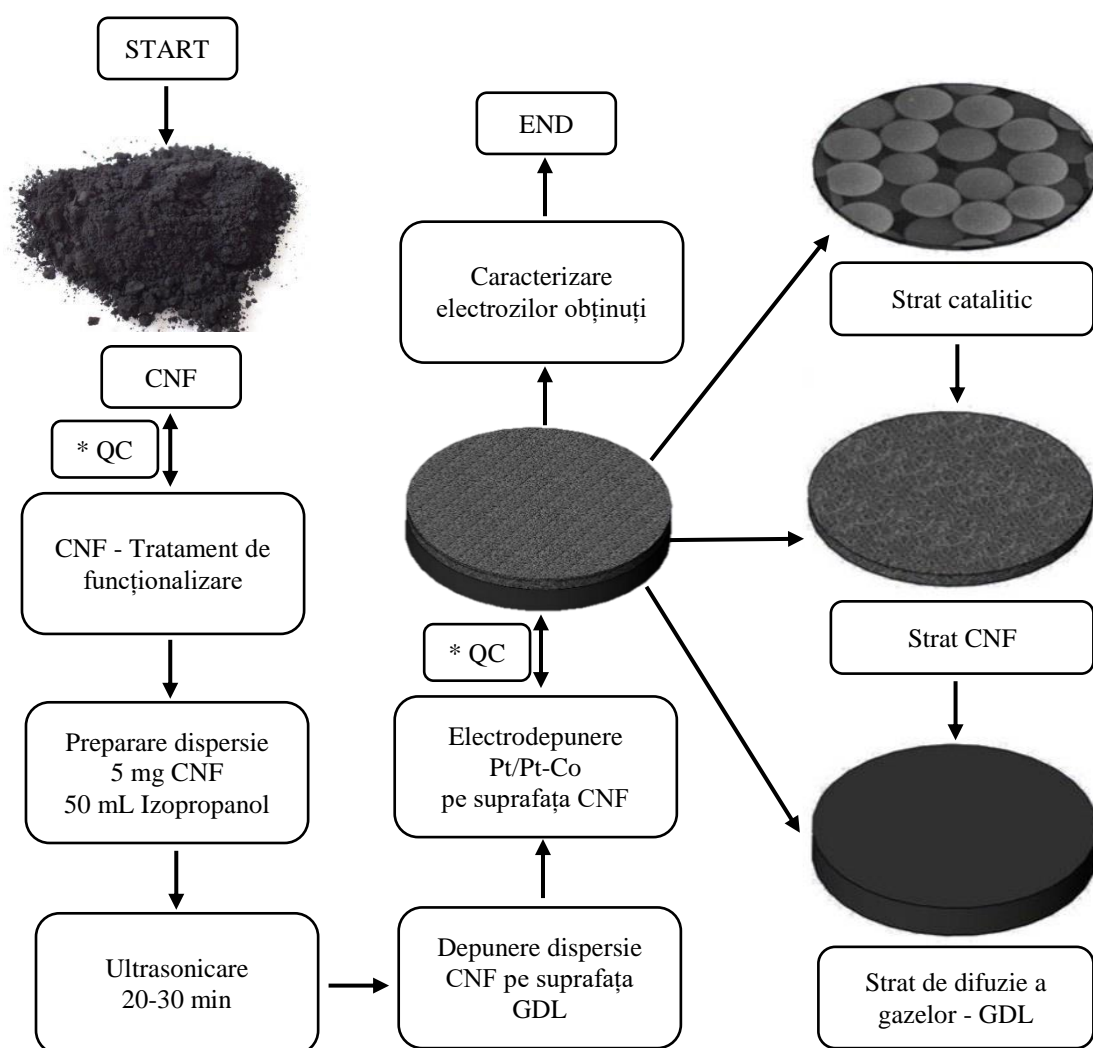


Figura 1. Reprezentare schematică a programului experimental

Fibrele de carbon au fost supuse tratamentului de funcționalizare în plasmă cu atmosferă de oxigen prin aplicarea a trei seturi diferite de parametri ce creează pe suprafața acestora o anumită concentrație de grupări funcționale proporțională cu valorile puterii și durata procesului. Este absolut necesară o estimare a concentrației grupărilor funcționale create pentru fiecare set de parametri aplicați pentru a stabili condițiile optime de lucru în vederea obținerii unui grad de funcționalizare cât mai ridicat. În prezent există numeroase metode de estimare și determinare a tipului de grupări funcționale precum și a concentrației acestora. Raportat la prezentul studiu, se cunoaște că în principal caracterul acestor grupări este de tip acid [7], iar acest aspect permite utilizarea unei metode de estimare a concentrației grupărilor bazată pe o titrare acido-bazică. În plus, măsurătorile termogravimetrice oferă informații importante asupra stabilității termice și a temperaturii de descompunere a CNF, iar prin intermediul acestei analize



se poate identifica atât prezența grupărilor funcționale pe suprafața fibrelor cât și stabilitatea termică a materialului suport. CNF netratate sunt stabile termic până la atingerea temperaturii de 650°C, fără a suferi schimbări de fază. Combustia fibrelor se produce o dată cu depășirea acestui prag de temperatură, decurgând într-o singură etapă și atingând o viteză maximă în jurul temperaturii de 850°C.

Stabilitatea și durabilitatea catalizatorilor este în principal influențată de rezistența la coroziune a materialului suport. Coroziunea electrochimică a carbonului este un factor important ce contribuie la reducerea substanțială a performanței pilelor de combustie pe durata operării. De asemenea, degradarea suportului conduce la o pierdere semnificativă a particulelor de catalizator și în consecință cauzează o scădere drastică a activității electrodului. Negru de fum (CB) este mult mai susceptibil la coroziune în comparație cu alte structuri carbonice, ca de exemplu nanofibrele sau nanotuburile de carbon. S-a demonstrat că rezistența carbonului la coroziune este strâns legată de structura grafitică pe care o prezintă. O stabilitate mai ridicată poate fi atribuită unei prezențe mai reduse de defecte de suprafață, ce contribuie la apariția procesului de oxidare [8]. Rezistența la coroziune a structurilor carbonice depinde de diferiți parametri ca suprafața specifică, reactivitatea suprafeței, morfologia sau porozitatea [9]. Cantitatea de grupări funcționale ce conțin oxigen generate pe suprafața exterioară a fibrelor joacă un rol important în comportamentul la coroziune al materialelor investigate. Hidrofobicitatea suprafeței carbonului este considerată un factor semnificativ de îmbunătățire a rezistenței la coroziune [10]. Defectele de suprafață create în timpul procesului de funcționalizare pot coroda mult mai ușor și facilitează oxidarea rapidă a materialului. S-a putut remarca o ușoară scădere a curentului de coroziune pentru probele funcționalizate în comparație cu cele netratate, iar acest aspect poate fi atribuit prezenței grupărilor funcționale ce creează un strat de protecție capabil să prevină oxidarea carbonului. Potențialul de coroziune  $E_{\text{corr}}$  este deplasat spre valori mai negative datorită reactivității mai ridicate a fibrelor funcționalizate. Densități de curent mai scăzute au fost obținute pentru probele CNF 80 și CNF 100, corelate cu o rezistență îmbunătățită la coroziune. Totodată, gradul de grafitizare obținut din difractogramele XRD a scăzut de la 99,6 % pentru fibrele netratate la 78,8 % pentru proba CNF 120. Cea mai mică variație a gradului de grafitizare s-a putut observa în cazul probei CNF 80 (94.8 %), valoare ce este în concordanță cu rezistența la coroziune a probei respective.

Depunerea particulelor de catalizator s-a realizat cu ajutorul unui Potențiostat/Galvanostat Ivium Technologies Vertex, într-o celulă electrochimică configurată cu trei electrozi, având ca referință electrodul saturat de calomel (SCE) și un disc de platină cu

suprafața de 1 cm<sup>2</sup> la contraelectrod. Electrocul de lucru a fost constituit din materialul GDL (Figura 2) acoperit cu un strat intermediar de fibre (cu și fără tratament de funcționalizare), tăiat în discuri cu suprafața expusă de 1 cm<sup>2</sup>. Electroliții folosiți pentru depunerea particulelor de catalizator au dezvoltat în acest studiu prin amestecarea K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (sursă ioni de platină) cu CoCl<sub>2</sub> sursă ioni cobalt), KCl (ce asigură o conductivitate electrică optimă a electrolitului) și H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (pentru menținerea constantă a valorii pH). Compoziția chimică a băilor de depunere utilizate în acest studiu este prezentată în Tabelul 1.

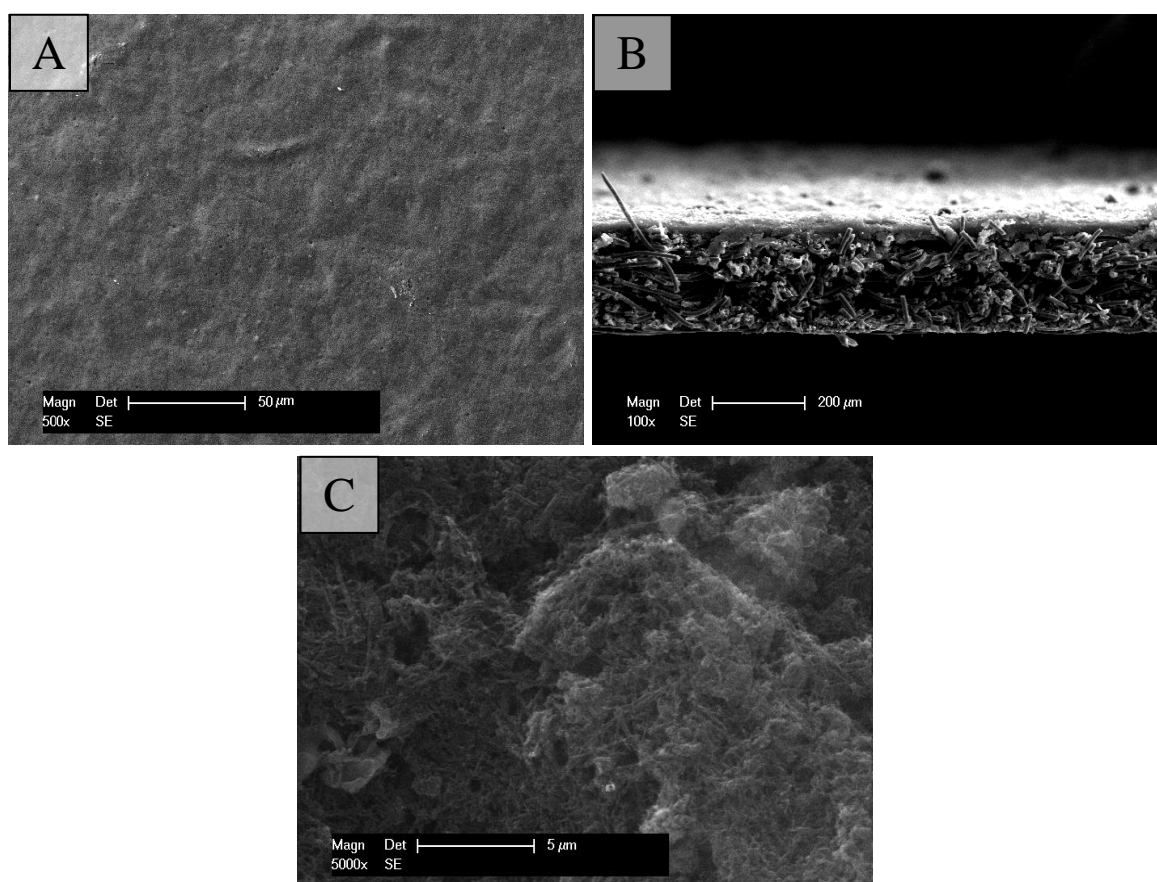
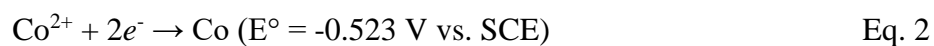
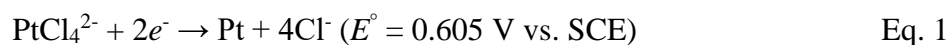


Figura 2. Micrografiile SEM a materialului GDL: A – suprafață; B – secțiune transversală; C – cu strat intermediar de CNF

Procesul de depunere a platinei, respectiv cobaltului din soluțiile de electrolit utilizate are loc conform ecuațiilor *Eq. 1* – *Eq. 2*:



Tabel 1. Compoziția chimică a soluțiilor de electrolit pentru depunerea particulelor de catalizator

| Electrolit | $K_2PtCl_4$<br>[M] | $CoCl_2 \cdot 6 H_2O$<br>[M] |
|------------|--------------------|------------------------------|
| Baia 1     | 0.005              | -                            |
| Baia 2     | -                  | 0.1                          |
| Baia 3     | 0.005              | 0.0025                       |
| Baia 4     | 0.005              | 0.005                        |
| Baia 5     | 0.005              | 0.025                        |
| Baia 6     | 0.005              | 0.05                         |
| Baia 7     | 0.005              | 0.1                          |

Informații concludente referitoare la procesul de depunere a metalelor se pot obține din curbele de voltametrie ciclică (CV) trasate în soluțiile preparate. Polarizările s-au realizat cu viteze de scanare ( $v$ ) de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  pentru 10 cicluri. Curbele reprezentate în Figura 3 corespund ultimului ciclu trasat pentru fiecare electrolit studiat.

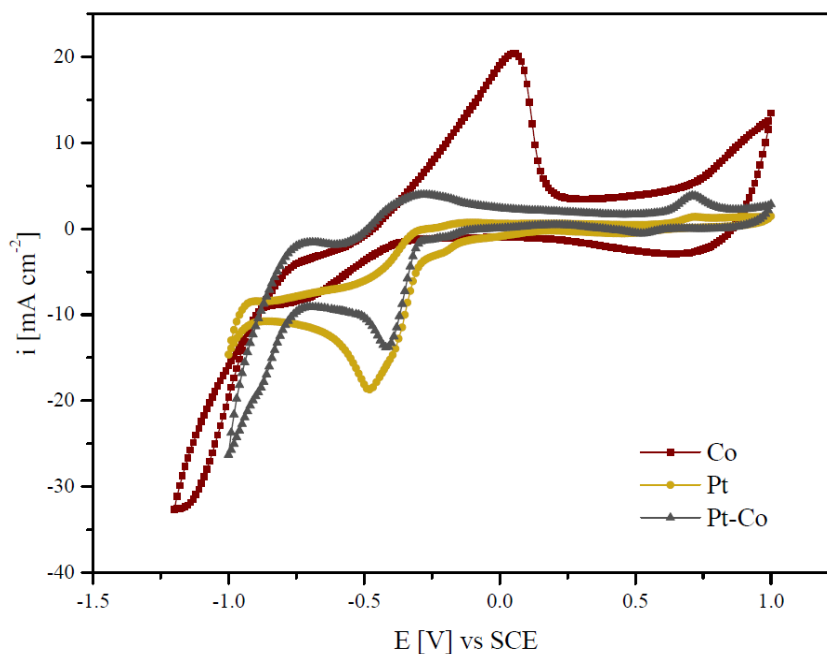


Figura 3. Voltametrie ciclică pentru procesul de depunere a Co (Baia 2), Pt (Baia 1) și aliajului Pt-Co (Baia 3)

Măsurătorile CV oferă informații semnificative legate de mecanismul de reducere și respectiv oxidare al platinei precum și cobaltului din soluțiile de electrolit testate, conducând la o identificare precisă a parametrilor de depunere. Analizând curbele de voltametrie ciclică, se observă că la polarizare catodică, în jurul potențialului de - 0.5 V vs. SCE, procesul de depunere a cobaltului debutează la suprapotențiale mici. Creșterea densității de curent se datorează procesului de nucleație, iar o dată cu dezvoltarea cristalelor de nucleație are loc și procesul de creștere a cristalelor deja formate. La polarizare catodică mai pronunțată, în zona suprapotențialelor mari, procesul de evoluție a hidrogenului are loc concomitent cu depunerea cobaltului ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$ ,  $E^\circ = - 0.52 \text{ V vs. SCE}$ ). În consecință, în imediata vecinătate a electrodului de lucru, soluția este alcalinizată și cationii de Co pot precipita formând  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . În aceste circumstanțe, depunerea cobaltului poate avea loc și prin reducerea compusului  $\text{Co}(\text{OH})_2 - (\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}$ ,  $E^\circ = - 0.97 \text{ V vs. SCE}$ ) [11]. La polarizare anodică, în jurul valorii de - 0.5 V vs. SCE, se poate observa un pic pronunțat ce este asociat procesului de oxidare a cobaltului. Studii similare au raportat un comportament asemănător [12]. Posibilitatea pasivării cobaltului depus anterior pe suprafața electrodului poate fi de asemenea luată în considerare, rezultând specii ca  $\text{CoOOH}$  ce pot proveni de la  $\text{CoOH}$  sau  $\text{Co}(\text{OH})_2$  precedent adsorbite pe suprafața electrodului [13]. La potențiale mai mari de + 0.75 V vs. SCE, reacția de evoluție a oxigenului are loc concomitent cu procesul de dizolvare a cobaltului.

Depunerea platinei debutează la atingerea potențialului de - 0.1 V vs. SCE la polarizare în sens catodic. La atingerea unor potențiale mai negative, în jurul valorii de - 0.25 V vs. SCE, reacția de degajare a hidrogenului evoluează simultan cu reducerea cationilor de platină. La - 0.5 V vs. SCE, densitatea de curent prezintă o limitare cauzată de difuzia ionilor  $\text{Pt}^{2+}$  din soluția de electrolit către electrod, această etapă devenind determinantă de viteză. Când potențialul este scanat în direcție anodică, în jurul valorii de + 0.6 V vs. SCE, densitatea de curent prezintă o ușoară creștere asociată procesului de oxidare a platinei, acesta având corespondent și pe ramura catodică (reducerea oxidului format).

Pentru procesul de depunere a aliajului platină-cobalt, platina fiind un metal mai nobil se va depune preferențial în defavoarea cobaltului. O dată cu scăderea concentrației de platină la interfața electrod-electrolit, cobaltul se reduce, concomitent cu depunerea platinei. Reacția de evoluție a hidrogenului poate fi observată în regiunea catodică, la potențiale mai negative decât - 0.9 V vs. SCE, această reacție fiind catalizată de aliajul Pt-Co depus anterior pe suprafața electrodului. La scanarea potențialului în direcție catodică, se observă că densitatea de curent în regiunea controlată de difuzie este mai redusă în comparație cu cea obținută pentru procesul

de depunere a platinei. Codepunerea celor două elemente poate fi indicată de prezența ambelor picuri de oxidare, pentru cobalt precum și platină, la  $-0.5$  V vs. SCE și respectiv  $+0.6$  V vs. SCE.

Depunerea de particule de catalizator pe suprafața CNF a fost realizată aplicând o tehnică bazată pe curent pulsatoriu (PCD) din soluțiile de electrolit prezentate în Tabelul 1.

Reprezentarea schematică a dependenței  $i-t$  pentru procesul de depunere a catalizatorilor este prezentată în Figura 4.

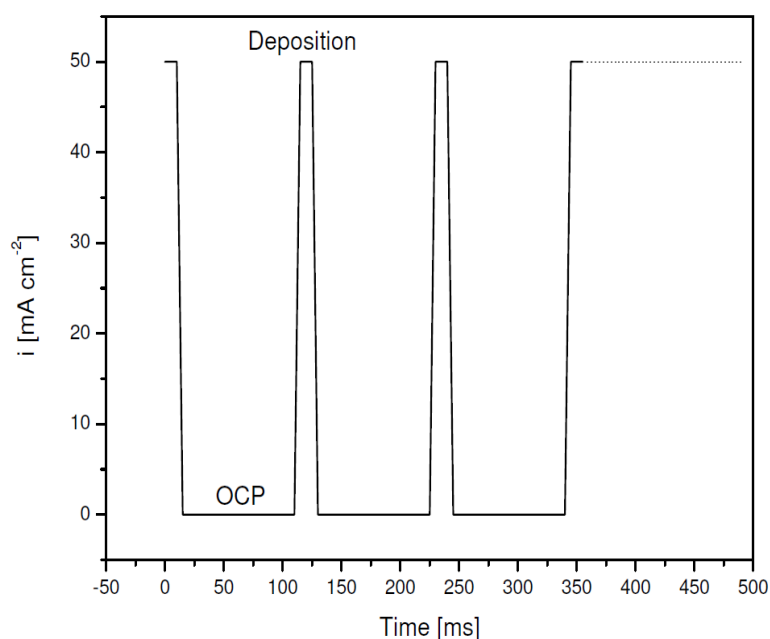


Figura 4. Reprezentare schematică a dependenței  $i-t$  pentru procesul de depunere a particulelor de catalizator prin aplicarea curentului pulsatoriu

Parametrii de depunere au fost ajustați cu scopul de a obține o distribuție uniformă de particule de catalizator cu dimensiuni în domeniul nanometric pe suprafața fibrelor de carbon cu rol de suport. De asemenea, a fost studiat efectul parametrilor semnificativi pentru procesul de depunere a particulelor de catalizator (densitatea de curent, timpul de depunere, numărul de cicluri, ciclul de lucru) asupra morfologiei electrozilor obținuți.

Electrozii CNF-Pt/Pt-Co cu conținut scăzut de platină, rezultați în cadrul acestui studiu, au fost investigați prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) combinată cu spectroscopie cu energie dispersivă de raze X (EDX), spectroscopie cu fluorescență de raze X (XRF), difracție de raze X (XRD) și analiză termogravimetrică (TGA), cu scopul de a determina morfologia, compoziția chimică, distribuția precum și încărcarea probelor cu particule de catalizator.

Suprafața electrochimică activă (ECSA) a fost determinată prin voltametrie ciclică trasată în soluție de 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Investigațiile SEM au relevat o distribuție omogenă a particulelor de catalizator, cu dimensiuni în domeniul nanometric pentru probele obținute pe suport de fibre funcționalizate. O bună dispersie a particulelor pe suprafața CNF este imperios necesară pentru a obține o sensibilitate mărită a catalizatorului. În mod similar, particulele de dimensiuni cât mai reduse conferă o suprafață activă mărită și în același timp favorizează reducerea cantității de catalizator folosite. Prin alegerea corectă a parametrilor de depunere, aceste condiții pot fi cu ușurință atinse. Este riguros necesară corelarea schimbării fiecărui parametru de lucru cu verificarea morfologiei și calității catalizatorului.

O micrografie SEM tipică unui electrod Pt/CNF dezvoltat în acest studiu prin aplicarea parametrilor de lucru optimizați precum și o funcționalizare a suportului folosind o putere de 80 W pentru 1800 s este prezentată în Figura 5. Nanoparticulele de platină, aglomerate în clustere nanometrice cu distribuție uniformă sunt poziționate pe toată suprafața CNF. Spectrul EDX confirmă prezența platinei metalice. În mod asemănător, micrografia SEM a unui electrod Pt-Co/CNF precum și spectrul EDX corespunzător este prezentată în Figura 7.

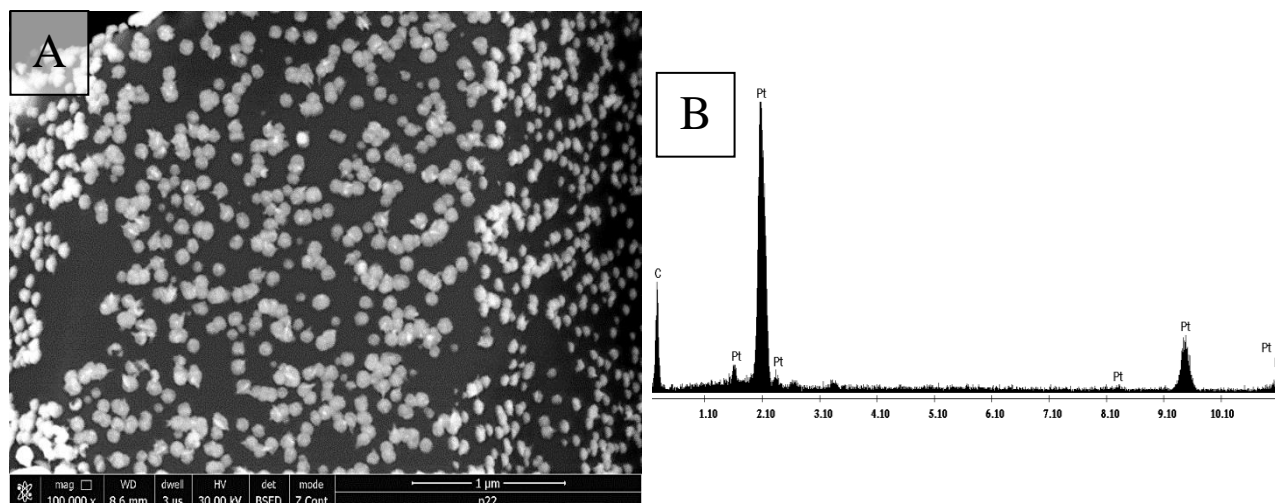


Figura 5. A – Micrografie SEM a electrodului Pt/CNF ; B – Spectrul EDX corespunzător particulelor de catalizator

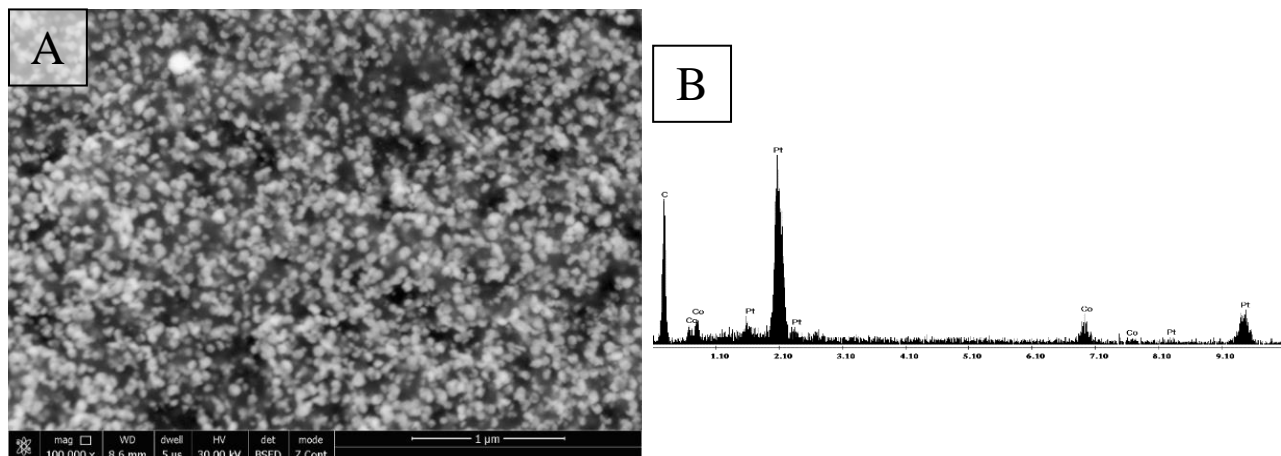


Figura 7. A – Micrografie SEM a electrodului Pt-Co/CNF ; B – Spectrul EDX corespunzător particulelor de catalizator

Spectroscopia cu energie dispersivă de raze X (EDX) a fost folosită în cadrul acestui studiu pentru a determina compoziția chimică elementală și pentru a identifica distribuția planară a elementelor aliajului Pt-Co pe suprafața electrodului. O reprezentare a imaginilor achiziționate prin această metodă este prezentată în Figura 6 și subliniază un grad ridicat de aliere al catalizatorului Pt-Co obținut.

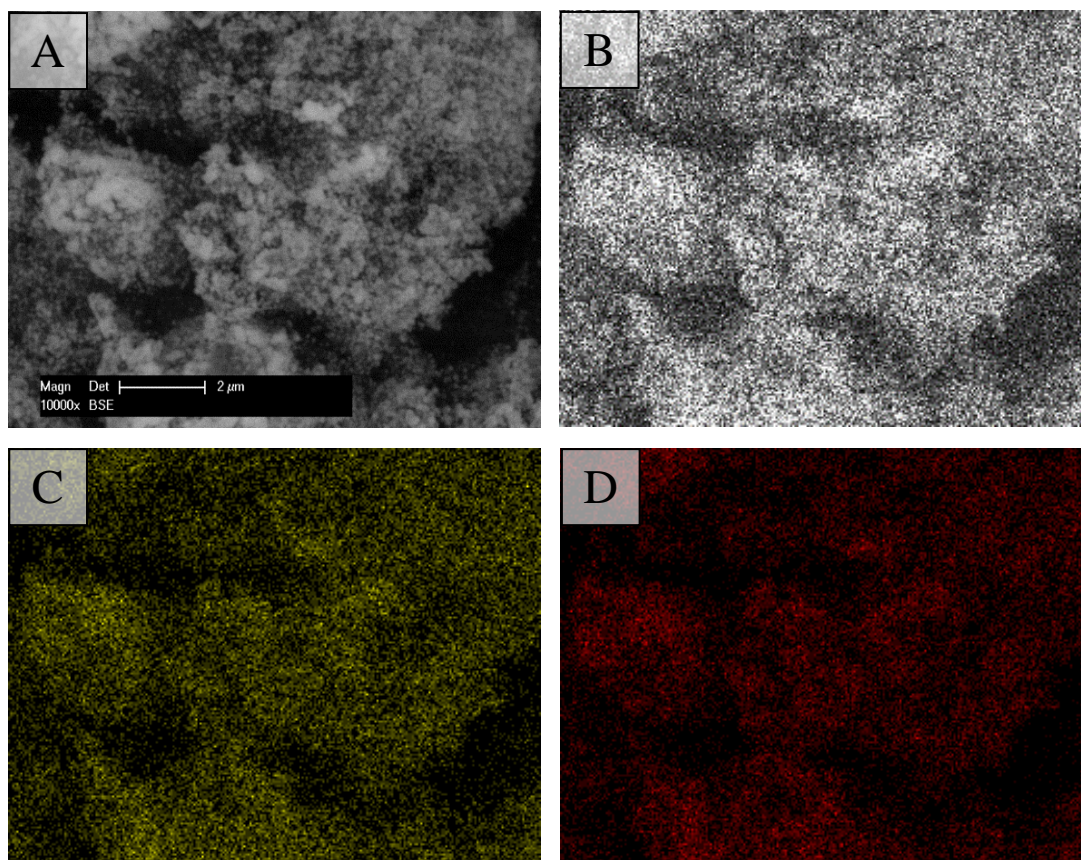


Figura 6. Distribuția planară a elementelor pe suprafața electrodului de Pt-Co obținut din Electrolit 6,  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , 5000 de cicluri (A – Micrografie SEM; B – aliaj Pt-Co; C – Pt; D – Co)



Ambele elemente de aliere sunt uniform distribuite pe întreaga suprafață a electrodului, iar conținutul de platină este mai ridicat comparativ cu cel al cobaltului în conformitate cu analizele XRF și XRD.

Tabel 2 prezintă valori ale ECSA considerabil mai ridicate pentru probele CNF 80 decorate cu Pt în comparație cu probele pregătite utilizând fibre netratate. Datorită distribuției superioare a particulelor obținută după tratamentul de funcționalizare, ce poate fi observată și în micrografiile SEM prezentate, corelată cu o suprafață electrochimică mai mare, obținută în cazul probelor CNF 80, se poate afirma că, prin aplicarea tratamentului de funcționalizare în plasmă (80 W, 1800 s), ECSA și activitatea catalitică sunt substanțial îmbunătățite. Adicional, dimensiunea particulelor scade considerabil datorită intensificării procesului de nucleație în defavoarea celui de creștere a cristalelor, fenomen promovat de prezența grupărilor funcționale. Făcând o analogie cu mărimea cristalitelor determinată prin măsurătorile XRD, se poate preciza că dimensiunea particulelor obținută prin metoda ECSA este mai mare. Această discrepanță poate fi atribuită faptului că anumite particule de platină pot fi doar parțial active electrochimic și totodată particulele sunt compuse din mai multe cristalite de platină aglomerate.

Tabel 2. Cantitatea de platină, ECSA, dimensiunea particulelor de catalizator pentru electrozii selectați

| Proba                | Cantitate Pt [mg] | ECSA [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | Dimensiunea particulelor [nm] |     |
|----------------------|-------------------|--|-------------------------------|-----|
|                      |                   |  | ECSA                          | XRD |
| <b>CNF netratate</b> | 0.157 ± 0.005     | 3.9 ± 0.3                              | 72                            | 41  |
| <b>CNF 80</b>        | 0.185 ± 0.007     | 9.1 ± 0.5                              | 31                            | 12  |
| <b>CNF 100</b>       | 0.175 ± 0.003     | 6.8 ± 0.1                              | 41                            | 21  |
| <b>CNF 120</b>       | 0.167 ± 0.004     | 4.5 ± 0.2                              | 62                            | 28  |

Electrozii obținuți prin aplicarea parametrilor de depunere optimizați în acest studiu au fost investigați suplimentar prin metode electrochimice pentru a identifica activitatea catalitică în ceea ce privește reacția de degajare a hidrogenului (Pt/CNF) sau reacția de evoluție a oxigenului (Pt-Co/CNF) în medii acide, respectiv alcaline. În plus, comportamentul electrozilor drept electrocatalizatori aplicați în pilele de combustie a fost evaluat prin trasarea in-situ a curbelor de polarizare într-un stand de testare PEMFC la temperatură ambiantă.

Caracteristicile (structura, compoziția chimică și morfologia) particulelor catalitice depuse au o influență majoră, în special asupra activității catalitice pe suprafața electrodului în timpul funcționării în electrolizoare cât și în pilele de combustie.



Analizând Figura 8, HER este sesizabil intensificată în cazul probelor Pt/CNF funcționalizate, iar potențialul la care reacția debutează scade considerabil comparativ cu celelalte probe studiate. Această depolarizare observată în curbele de voltametrie liniară este influențată majoritar de cantitatea de platină de pe suprafața electrozilor și în consecință de ECSA. La potențiale mai negative, densitățile curenților catodici sunt vizibil mai ridicate pentru probele obținute folosind suport de fibre funcționalizate, la aceeași valoare a suprapotențialului. La aproximativ -0.4 V vs. SCE, densitatea curentului catodic pentru Pt/CNF 80 atinge valori mult mai ridicate comparativ cu cele ale probelor CNF netratate. Activitatea HER intensificată poate fi atribuită particulelor de dimensiuni mai reduse și respectiv creșterii ECSA.

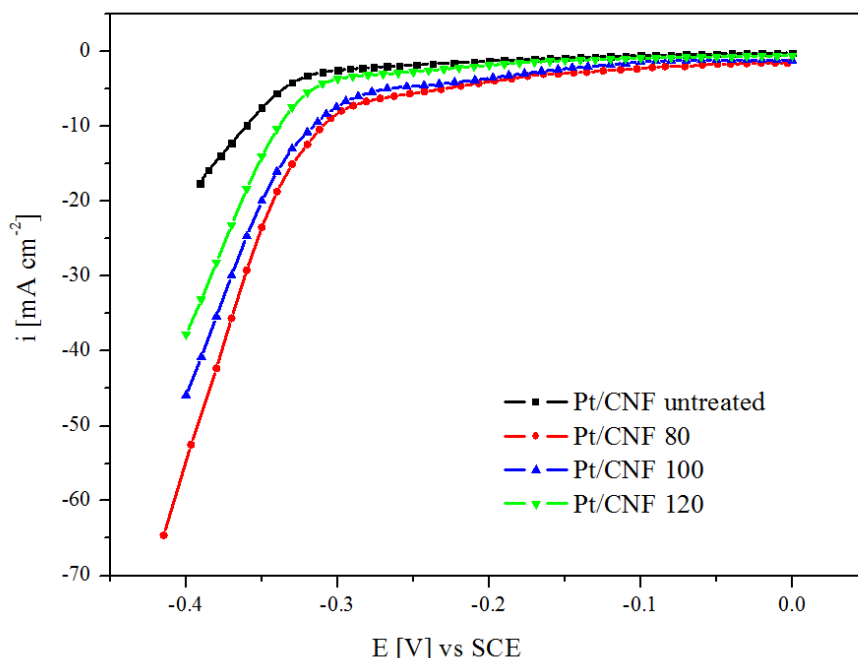


Figura 8. Voltametrie liniară pentru studiul reacției de degajare a hidrogenului pe electrozii selectați în soluție de 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , viteză de scanare  $5 \text{ mV s}^{-1}$

Potrivit Tabel 3, densitatea curentului de schimb este de peste 10 ori mai mare în cazul probelor pregătite cu CNF tratate față de cele obținute pe suport nefuncționalizat. Adicional, comparând densitățile curenților de schimb a probelor pe bază de CNF tratate, se poate observa că, prin aplicarea unei puteri mai mari pe durata tratamentului de funcționalizare, se obține o diminuare a valorii densității curentului de schimb. Coeficientul de transfer de sarcină,  $1-\alpha$  scade ușor de la 0.57 în cazul electrozilor pe bază de CNF netratate la 0.44 pentru probele funcționalizate cu 80 W. Deoarece coeficientul  $1-\alpha$  reprezintă fracțiunea suprapotențialului

catodic folosită pentru intensificarea reacției la electrod, se poate afirma că planul de reacție se deplasează către soluția electrolit. Acest efect cinetic nefavorabil este compensat de creșterea densității curentului de schimb datorată activității mai mari a suprafeței electrozilor cu CNF funcționalizate, comparativ cu cea a probelor produse utilizând CNF netratate. Densitatea curentului de schimb crește datorită concentrației ridicate de protoni la interfața dintre materialul de electrod și electrolit [14].

Tabel 3. Parametrii cinetici pentru reacția degajare a hidrogenului în soluție de 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

| Proba            | b<br>[mV dec <sup>-1</sup> ] | 1- $\alpha$ | i <sub>0</sub><br>[A m <sup>-2</sup> ] |
|------------------|------------------------------|-------------|--|
| Pt/CNF netratate | 103                          | 0.57        | 0.13                                   |
| Pt/CNF 80        | 135                          | 0.44        | 1.88                                   |
| Pt/CNF 100       | 105                          | 0.56        | 1.22                                   |
| Pt/CNF 120       | 129                          | 0.46        | 0.26                                   |

Curbele de polarizare pentru ansamblul membrană-electrod (MEA) au fost trasate într-un stand de testare PEMFC utilizând o sarcină electronică Höcherl & Hackl ZS1806NV. Graficele  $U-i$  au fost obținute în modul curent constant și sunt redată în Figura 9. MEA au fost realizate din electrozii Pt/CNF dezvoltăți și poziționați pe partea anodică a celulei, unde are loc reacția de oxidare a hidrogenului.

Se poate observa că, tensiunea în circuit deschis (OCV) pentru probele investigate este mai mare de 1.0 V. Cea mai mare cădere de tensiune apare la densități de curent mici (0 – 200 mA cm<sup>-2</sup> mg<sup>-1</sup> Pt) și este asociată barierei energiei de activare a reacțiilor electrochimice. Pierderea asociată polarizării de activare este mai mare pentru proba A1 în comparație cu celelalte probe studiate și poate fi corelată cu cantitatea mai scăzută de platină regăsită pe suprafața acestei probe. Începând de la 0.8 V, tensiunea scade aproape liniar cu creșterea curentului, în conformitate cu rezistența electrică a membranei și a electrodului. Căderea ohmică rămâne constantă pentru toate probele investigate, deoarece materialul suport și factorii ce determină acest fenomen rămân constanți.

Rezultatele experimentale indică o densitate de putere maximă de aproximativ 400 mW cm<sup>-2</sup> mg<sup>-1</sup> Pt corelată cu o densitate de curent dezvoltată de 800 mA cm<sup>-2</sup> mg<sup>-1</sup> Pt obținută la o tensiune de 500 mV pentru anodul A3, valoare comparabilă cu alte studii similare [14]. Anozii A1 și A2 prezintă valori ale densităților de putere și curent inferioare

cauzate de cantitatea mai redusă de platină de pe suprafața lor. Diferențele sunt atribuite valorii densității de curent și a numărului de cicluri aplicate în timpul procesului de depunere electrochimică, parametri ce influențează cantitatea de catalizator precum și distribuția acestuia. Valorile densităților de putere și curent obținute pe baza curbelor de polarizare in situ sunt raportate la încărcarea cu platină determinată pentru fiecare dintre probele investigate.

Se poate observa că o cantitate mai mare de platină depusă pe materialul suport de tip CNF duce la o creștere de 60% a puterii dezvoltate, ameliorând performanțele celulei de combustie. Deoarece temperatura de operare din interiorul celulei este joasă, difuzia gazelor și conductivitatea membranei este redusă, fapt ce poate fi corelat cu o diminuare în cinetica reacțiilor. Acest aspect explică motivul pentru care valorile densităților de curent sunt mai mici în comparație cu alte studii similare.

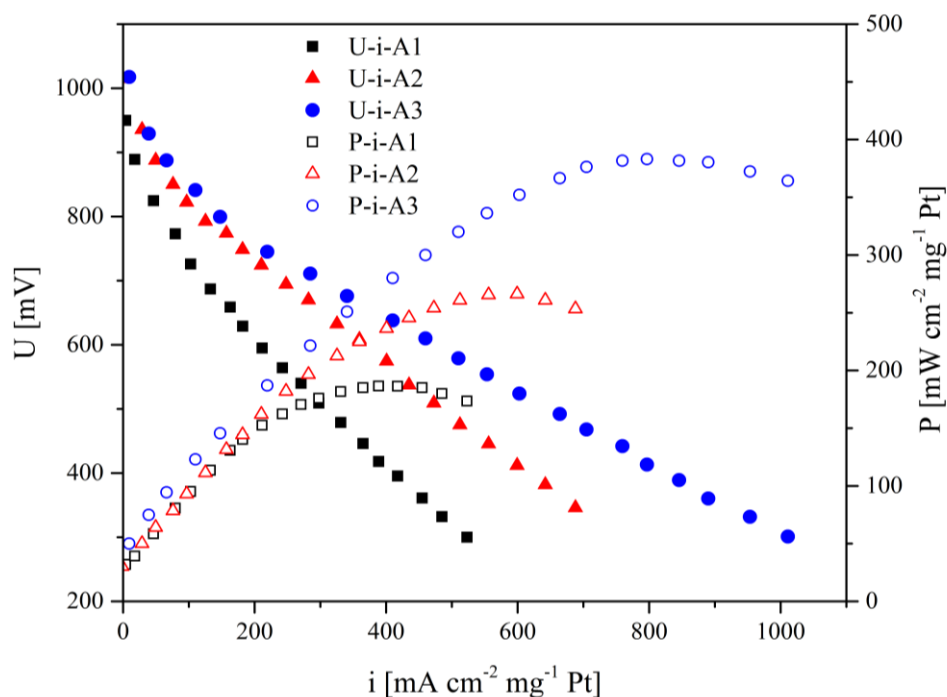


Figura 9. Curbele de polarizare in-situ pentru MEA obținut cu A1 – Pt/CNF 25 mA cm<sup>-2</sup>, 10000 cicluri, A2 - Pt/CNF 50 mA cm<sup>-2</sup>, 5000 cicluri; A3 - Pt/CNF 50 mA cm<sup>-2</sup>, 10000 cicluri

Tabelul 4 prezintă raportul de Pt-Co din aliajul depus, cantitatea (încărcarea) de catalizator și valorile pentru ECSA a electrozilor studiați. Se pot observa diferențe majore în compoziția chimică a probelor Pt-Co /CNF, precum și în ECSA corespunzătoare, calculate din curbele de polarizare CV. Deși concentrația de Co din baia de depunere a fost mai mare decât cea de Pt (pentru toate studiile realizate), metalul mai nobil (Pt) tinde să se depună mai repede.

Acest aspect explică motivul pentru care platina este într-o proporție mai mare, precum și aliajul  $\text{CoPt}_3$  reprezentat de o fază mai bogată în Pt observat în cazul tuturor probelor investigate. Creșterea ECSA a fost atribuită și unui conținut mai ridicat în faza  $\text{CoPt}_3$ .

Tabel 4. Raportul Pt-Co în aliaj, cantitatea de aliaj Pt/Co depus, ECSA, dimensiunea particulelor

| Probă   | Raport Pt-Co [%] |    |     |    | Cantitate catalizator [mg] | ECSA [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ] | Dimensiunea particulelor [nm] |      |
|---------|------------------|----|-----|----|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------|
|         | XRF              |    | XRD |    |                            |                                     | XRD                           | ECSA |
|         | Pt               | Co | Pt  | Co |                            |                                     |                               |      |
| Pt-Co-1 | 72               | 28 | 88  | 12 | 0.28                       | 2.1                                 | 50                            | 130  |
| Pt-Co-2 | 69               | 31 | 87  | 13 | 0.23                       | 2.9                                 | 32                            | 96   |
| Pt-Co-3 | 65               | 35 | 85  | 15 | 0.21                       | 8.6                                 | 13                            | 32   |
| Pt-Co-4 | 61               | 39 | 84  | 16 | 0.18                       | 13.5                                | 12                            | 20   |
| Pt-Co-5 | 62               | 38 | 86  | 14 | 0.2                        | 9.6                                 | 19                            | 30   |

Evaluarea proprietăților catalitice ale electrozilor Pt-Co/CNF dezvoltăți în cadrul acestui studiu s-a realizat prin voltametrie liniară în soluție de 1 M NaOH. Potențialul a fost scanat între 0 V vs. SCE și 0.7 V vs. SCE în direcția anodică, cu  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . Curbele de polarizare obținute sunt prezentate în Figura 10.

Pt-Co 1 manifestă un proces OER lent, comparativ cu celelalte probe, având un potențial de start de aproximativ 0.55 V vs. SCE și o pantă Tafel de  $137 \text{ mV dec}^{-1}$ . Pt-Co-4 deține cel mai redus potențial de start, dezvoltând cele mai ridicate densități de curent. Cinetica OER pentru electrozii studiați este caracterizată de pante Tafel situate în domeniul  $137 \text{ mV dec}^{-1}$  și  $227 \text{ mV dec}^{-1}$ . Studii similare, efectuate pe electrozi de tip Pt-Co în soluții apoase alcaline [16] au raportat valori similare. Activitatea catalizatorilor Pt-Co se îmbunătățește semnificativ prin creșterea concentrației de Co din baia de depunere. Suprafața specifică mărită, precum și compoziția chimică (faza  $\text{CoPt}_3$ ) sunt considerate a avea o contribuție majoră la îmbunătățirea activității catalitice. Intensificarea OER poate fi atribuită prezenței cobaltului în structura platinei, datorată modificărilor structurale și geometrice (scăderea distanței interatomice Pt-Pt) produse prin procesul de aliere [17]. Acestea asigură zone mai favorabile pentru adsorbția disociativă și desorbția oxigenului. Studii similare au arătat că prin alierea platinei cu elemente metalice cu dimensiune atomică mai mică apare contracția rețelei cristaline, ce duce la o

activitate electrochimică sporită. Contrar, alierea cu elemente cu dimensiune mai mare a atomilor duce la dilatarea rețelei cristaline și la diminuarea a activității catalitice [18].

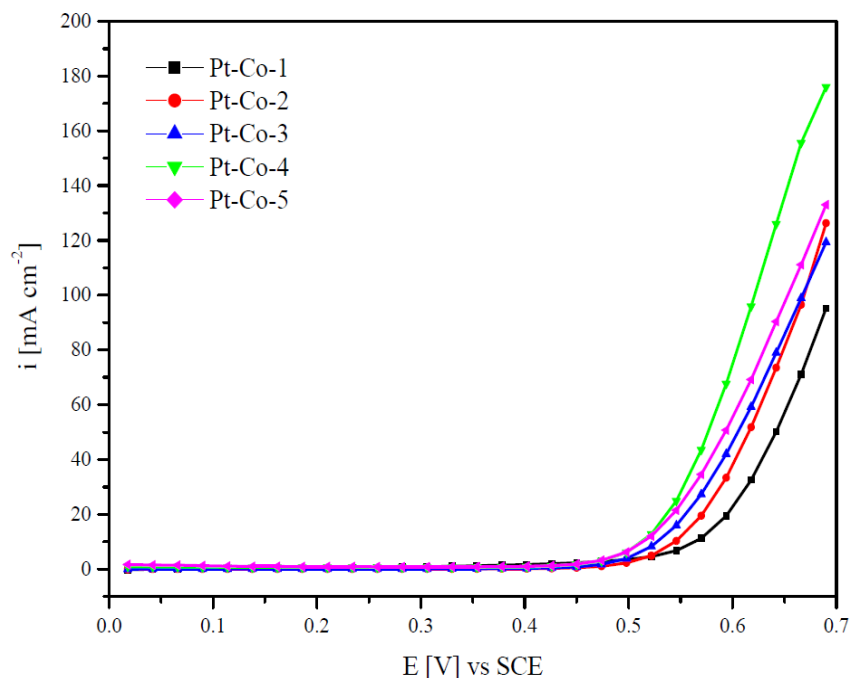


Figura 10. Voltametrie liniară pentru reacția de evoluție a oxigenului pentru electrozii selectați în soluție de 1 M NaOH și viteză de scanare de  $5 \text{ mV s}^{-1}$

Tabelul 5 Parametrii cinetici obținuți din pantele Tafel pentru OER pentru electrozii selectați în soluție de 1 M NaOH

| Proba   | $b$<br>[mV dec <sup>-1</sup> ] | $\alpha$ | $i_0$<br>[A m <sup>-2</sup> ] |
|---------|--------------------------------|----------|-------------------------------|
| Pt-Co-1 | 137                            | 0.43     | 8.74                          |
| Pt-Co-2 | 166                            | 0.36     | 25.32                         |
| Pt-Co-3 | 209                            | 0.28     | 54.55                         |
| Pt-Co-4 | 223                            | 0.26     | 101.03                        |
| Pt-Co-5 | 227                            | 0.26     | 76.81                         |

Activitatea catalitică a electrozilor Pt-Co a fost investigată cu privire la ORR in situ pe standul de testare PEMFC. MEA au fost produse în modul descris anterior pentru electrozii Pt/CNF testați. Curbele de polarizare a electrozilor Pt-Co folosiți drept catodi sunt redată în Figura 11. Se poate observa că, valoarea OCV a probelor investigate se situează sub 0.95 V. De asemenea, cea mai mare cădere de tensiune are loc în regiunea densităților mici de curent ( $0 - 100 \text{ mA cm}^{-2} \text{ mg}^{-1} \text{ Pt}$ ) și se corelează cu bariera energiei de activare. Probele C1 dețin cea mai ridicată pierdere a polarizării de activare, fenomen explicabil de încărcare redusă în aliaj Pt-Co în comparație cu celelalte probe investigate. Curbele de polarizare afișează un maxim al densității de curent de  $300 \text{ mW cm}^{-2} \text{ mg}^{-1} \text{ Pt}$ , asociat unei densități de curent de  $500 \text{ mA cm}^{-2} \text{ mg}^{-1} \text{ Pt}$  (la 500 mV) în cazul probelor C3. Catozii C1 și C2 prezintă valori mai scăzute cauzate de cantitatea redusă de catalizator. Diferențele în comportamentul din timpul polarizării sunt atribuite parametrilor de depunere a aliajului Pt-Co, care determină încărcarea cu catalizator.

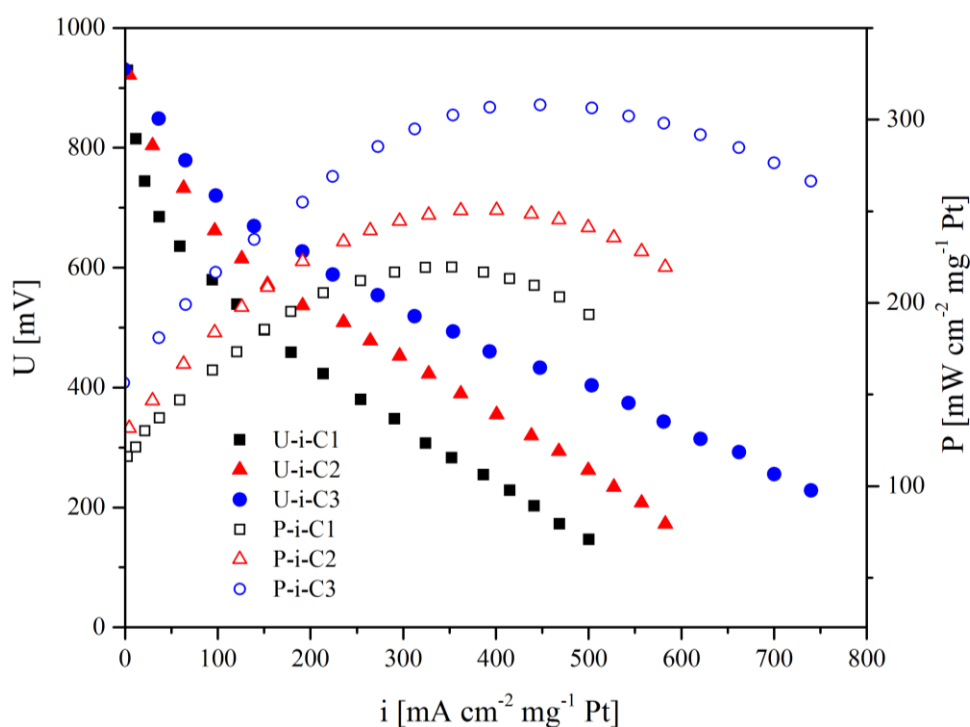


Figure 11. Curbele de polarizare in-situ pentru MEA obținut cu anod Pt/C și catodi:

C1 – Pt-Co/CNF  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , 5000 cicluri, C2 – Pt-Co/CNF  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , 5000 cicluri; C3 – Pt-Co/CNF  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , 10000 cicluri

### **3. Concluzii**

Metoda prezentată în cadrul acestui studiu conduce la o dezvoltare facilă și rapidă a electrozilor cu o activitate catalitică îmbunătățită, promovată de prezența platinei, cel mai electroactiv metal, și prin utilizarea unui material suport cu suprafață specifică ridicată și rezistență mărită la coroziune. Prin alierea platinei cu metale tranziționale (ex. cobalt) se reduce semnificativ costul de producție și se îmbunătățește de asemenea durabilitatea catalizatorilor.

Cercetările originale descrise în prezenta lucrare constau într-un studiu aprofundat asupra datelor de literatură disponibile în domeniul materialelor catalitice, metode de fabricare ale acestora precum și aplicațiile principale. Atenția s-a îndreptat spre aspecte referitoare la producerea catalizatorilor inovatori potriviți pentru aplicații în PEMFC sau electrolizoare. De asemenea, s-a urmărit intens dezvoltarea unor noi metode de obținere avantajoase și facile a electrozilor cu activitate catalitică ridicată, stabilitate și durabilitate.

Prezentul studiu se axează pe dezvoltarea de materiale cu proprietăți catalitice pe bază de CNF printr-o **metodă electrochimică**. Fibrele conferă o suprafață specifică ridicată necesară pentru depunerea particulelor de catalizator, acest aspect contribuind la obținerea unei suprafețe electrochimic active ridicate. Procesul de electrodepunere prezintă numeroase avantaje față de alte metode de depunere aplicate în prezent cu succes, fiind mult mai eficient, la costuri reduse. Această metodă prezintă un control facil al procesului de nucleație și creștere a cristalelor, conferind un grad ridicat de utilizare a particulelor de catalizator. Suplimentar, această tehnică reprezintă o variantă simplă de fabricare a electrozilor și asigură transportul ionilor din soluția de electrolit către materialul suport și depunerea acestora în formă metalică doar în zonele unde conductivitatea protonică și electronică coexistă. Acest aspect este obligatoriu în vederea îndeplinirii zonelor active denumite și „zone de trei-faze”. Adicional, metoda electrochimică bazată pe curent pulsatoriu s-a dovedit a fi o metodă eficientă pentru sinteza nanoparticulelor de catalizator cu densitate mare de atomi și suprafață curată datorată lipsei adaosurilor și stabilizatorilor, preponderent implicați în alte procese de sinteză aplicate în prezent în industrie. Acești compuși se pot adsorbi pe suprafața catalizatorului, otrăvind astfel suprafața activă. Prin aplicarea acestei metode, se poate controla cu ușurință microstructura, aspectul, grosimea straturilor sau compoziția chimică în cazul codepunerii a două sau mai multe metale în vederea obținerii de aliaje. Depunerea utilizând curent pulsatoriu are de asemenea numeroase avantaje în comparație cu metoda electrochimică de depunere prin curent continuu, îmbunătățind distribuția curentului și facilitând procesul de transfer de masă. În consecință, depunerile sunt

mai uniforme și porozitatea este redusă.

Este imperios necesară corelarea tehnicii de depunere cu un tratament de funcționalizare a fibrelor pentru a obține materiale catalitice superioare cu încărcare de platină scăzută. În acest sens, materialul suport pe bază de CNF a fost supus unui tratament de funcționalizare în plasmă de oxigen, generând în felul acesta pe suprafața fibrelor grupări funcționale acide. Funcționalizarea cu plasmă produce legături chimice covalente între atomii de carbon și oxigen, schimbând polaritatea și facilitând în acest fel interacțiunea materialului suport cu alte substanțe sau medii. Aceste legături prezintă stabilitate în timp și nu se degradează în condiții normale de depozitare. Acest tratament se bazează pe un proces rapid și eficient, conferind un grad înalt de funcționalizare a materialului expus. Adicional, pe durata procesului nu se generează produși secundari nocivi, iar tratamentul este foarte rapid, fiind necesare doar câteva minute în comparație cu alte metode de funcționalizare utilizate în prezent.

Tema principală a acestui studiu este bine corelată cu problemele actuale regăsite în dezvoltarea materialelor catalitice cu conținut scăzut de platină și de asemenea, lucrarea își propune să contribuie și să soluționeze o serie de întrebări cheie referitoare la stadiul actual al cercetării în domeniul pilelor de combustie.

Studiul se focusează pe dezvoltarea a două tipuri de materiale catalitice pe bază de nanofibre de carbon decorate cu particule de platină respectiv aliaj platină-cobalt cu potențiale aplicații în celulele electrochimice. Așa cum este menționat și în literatura de specialitate, catalizatorii cu conținut redus de platină sunt potriviți pentru partea anodică a pilelor de combustie unde are loc reacția de oxidare a hidrogenului. Pe de altă parte, reacția catodică este considerată a fi mult mai complicată deoarece constă în două potențiale rute de reducere a oxigenului. Principala cauză a pierderilor de tensiune în cadrul PEMFC sunt atribuite suprapotențialului ridicat de reducere a oxigenului. Catalizatorii folosiți trebuie să prezinte rezistență mărită la coroziune, în special la catod unde reacțiile secundare pot crea medii agresive. În consecință, catodul trebuie să prezinte o încărcare mai mare de platină sau un aliaj al platinei pentru a depăși dificultățile mai sus menționate. În datele de literatură este menționat că aliajele platinei cu metale tranziționale îmbunătățesc considerabil activitatea catalitică și reduc fenomenele de dizolvare și migrare a particulelor de platină, crescând în acest fel durabilitatea materialelor. Cu privire la aceste aspecte, a fost dezvoltat un aliaj pe bază de platină cu conținut scăzut de cobalt pentru cataliza reacției OER și în special pentru reacția catodică ce are loc în PEMFC. Electrozii obținuți au fost caracterizați prin tehnici variate precum SEM, EDX, XRD, XRF, TGA, LV și CV. Suplimentar, comportamentul acestora în



cadrul unei pile de combustie a fost investigat in-situ, într-o PEMFC, prin trasarea curbelor de polarizare la temperatură normală.

Descoperirea unui catalizator ce poate îndeplini concomitent condițiile de stabilitate și activitate atât pentru reacțiile HER/OER și respectiv HOR/ORR reprezintă încă o provocare și un subiect major de cercetare în domeniul electrocatalizatorilor. Deși platina este aproape ideală pentru reacțiile HER, HOR și ORR, totuși aceasta prezintă activitate redusă pentru OER cauzată atât de suprafața insuficientă de reacție cât și de formarea unui strat superficial de oxid de platină ce se comportă ca izolator electric. Aceste aspecte pot fi depășite prin utilizarea unui catalizator convențional de aliaj platină-cobalt.

Prin utilizarea prezentei metode, s-au sintetizat electrocatalizatori cu conținut scăzut de platină. Activitatea electrozilor obținuți este atribuită suprafeței electrochimice ridicate, atinsă prin aplicarea particulelor de catalizator de dimensiuni reduse (15-20 nm). De asemenea, materialul suport a contribuit la creșterea suprafeței active prin suprafața disponibilă expusă. Gradul ridicat de utilizare a platinei are totodată un rol important în atingerea unei activități catalitice ridicate.

Electrozii dezvoltati pot fi aplicați cu succes atât în cadrul pilelor de combustie cât și în electrolizoare. Electrozii Pt/CNF sunt potriviți pentru HER în medii acide și respectiv HOR în PEMFC. În mod similar, electrozii Pt-Co/CNF și-au dovedit eficiența pentru OER în medii alcaline și suplimentar, comportamentul catalitic pentru reacția ORR a fost de asemenea observat.

#### **4. Bibliografie selectivă**

- [1] A. Lavacchi, H. Miller and F. Vizza, *Nanotechnology in Electrocatalysis for Energy*, New York: Springer, 2013.
- [2] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, England: 2nd Edition Wiley, 2003.
- [3] J. G. Martinez, *Nanotechnology for the energy challenge*, Germany: 2nd Edition Wiley-VCH, 2013.
- [4] S. Curtin and J. Gangi, “2013 Fuel Cell Technologies Market Report,” U.S Department of Energy, Washington DC, 2014.

- [5] F. Barbir, PEM Fuel Cells Theory and Practice, 2nd Edition, Waltham: Academic Press, 2013.
- [6] D. P. Wilkinson, J. Zhang, R. Hui, J. Fergus and X. Li, Proton Exchange Membrane Fuel Cell, USA: Taylor & Francis Group, 2010.
- [7] K. L. Klein, A. V. Melechko, T. E. McKnight, S. T. Rack, P. D. Retterer, J. D. Fowlkes, D. C. Joy and M.-L. Simpson, "Surface characterization and functionalization of carbon nanofibers," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 061301, pp. 1-26, 2008.
- [8] S. V. Selvaganesh, G. Selvarani, P. Sridhar, S. Pitchumani and A. K. Shukla, "Graphitic Carbon as Durable Cathode-Catalyst Support for PEFCs," *Fuel Cells*, vol. 11, no. 3, pp. 372-384, 2011.
- [9] V. A. Golovin, E. N. Gribov, A. G. Okunev, I. N. Voropaev, A. N. Kuznetsov and A. V. Romanenko, "Development of Carbon Supports with Increased Corrosion Resistance for Pt/C Catalysts for Oxygen Electroreduction," *Kinetics and Catalysis*, vol. 56, no. 4, pp. 509-514, 2015.
- [10] H. S. Oh, K. H. Lim, B. Roh, I. Hwang and H. Kim, "Corrosion resistance and sintering effect of carbon supports in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 6515-6521, 2009.
- [11] J. Santos, F. Trivinho-Strixino and E. C. Pereira, "Investigation of Co(OH)<sub>2</sub> formation during cobalt electrodeposition using a chemometric procedure," *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, p. 2585, 2010.
- [12] J. S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino and E. C. Pereira, "Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid," *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 644-649, 2007.
- [13] W. A. Badawy, F. M. Al-Kharafi and J. R. Al-Ajmi, "Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, pp. 693-704, 2000.
- [14] C. C. Vaduva, N. Vaszilcsin and A. Kellenberger, "Aromatic amine as proton carriers for catalytic enhancement of hydrogen evolution reaction on copper in acid solutions," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 12089-12096, 2012.

- [15] Y. Wang, J. Jin, S. Yang, G. Li and J. Qiao, "Highly active and stable platinum catalyst supported on porous carbon nanofibers for improved performance of PEMFC," *Electrochimica Acta*, vol. 177, pp. 181-189, 2015.
- [16] A. E. Stoyanova, E. D. Lefterova, V. I. Nikolova, P. T. Iliev, I. D. Dragieva and E. P. Slavcheva, "Water splitting in PEM electrolysis with Ebonex supported catalysts," *Bulgarian Chemical Communications*, vol. 42, no. 1, pp. 167-173, 2010.
- [17] M. Yaldagard, N. Seghatoleslami and M. Jahanshahi, "Preparation of Pt-Co nanoparticles by galvanostatic pulse electrochemical codeposition on in situ electrochemical reduced graphene nanoplates based carbon paper electrode for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell," *Applied Surface Science*, vol. 315, pp. 222-234, 2014.
- [18] M. Min, J. Cho, K. Cho and H. Kim, "Particle size and alloying effects of Pt-based alloys catalysts for fuel cell applications," *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 4211-4217, 2000.