

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΣΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Ru

Αικ. Κρασσακοπούλου¹, Δ. Ζαγοραΐος¹, C. Panaritis², Α. Κατσαούνης¹, Ε.Α. Baranova², Κ.Γ. Βαγενάς^{1,3,*}

¹Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών και Ηλεκτροχημείας, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504, Πάτρα

²Department of Chemical and Biological Engineering, Centre for Catalysis Research and Innovation (CCRI), University of Ottawa, 161 Louis-Pasteur, Ottawa ON, K1N 6N5, Canada

³Ακαδημία Αθηνών, Πανεπιστημίου 28,10679, Αθήνα ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*cgvayenas@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

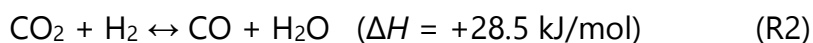
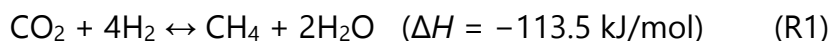
Ιδιαίτερη βαρύτητα έχει δοθεί τα τελευταία χρόνια στην μετατροπή του CO₂ σε χρήσιμα χημικά και καύσιμα, όπως το μεθάνιο ή/και το αέριο σύνθεσης (CO και H₂) με σκοπό την παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων μέσω της αντίδρασης Fischer–Tropsch^[1,2]. Στην παρούσα εργασία μελετάται η αντίδραση της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) με τη χρήση του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης (H.E.) της Κατάλυσης^[3,4]. Ερευνάται η υδρογόνωση του CO₂ σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και σε τρία διαφορετικά καταλυτικά συστήματα: νανοσωματίδια (NPs) Ru, Ru NPs υποστηριγμένα σε οξειδίο του κοβαλτίου (Co₃O₄) και καθαρό Co₃O₄. Και τα τρία καταλυτικά συστήματα ήταν εναποτιθέμενα σε σταθεροποιημένο με οξειδίο του υτρίου ζirkονικό βάριο (BZY), υλικό το οποίο στο υπό μελέτη θερμοκρασιακό εύρος αποτελεί αγωγό πρωτονίων. Αυτή είναι μια από τις πρώτες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, όπου ένα οξειδίο που είναι ημιαγωγός χρησιμοποιείται ως φορέας και εναποτίθεται σε έναν ηλεκτρολύτη - αγωγό πρωτονίων, για την υδρογόνωση του CO₂.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πιο διαδεδομένη πηγή ενέργειας είναι τα ορυκτά καύσιμα, των οποίων η καύση οδηγεί σε απευθείας εκμεταλλεύσιμα ποσά θερμότητας παράγοντας ταυτόχρονα και ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα. Τις τελευταίες δεκαετίες, αυτή η κατάσταση έχει οδηγήσει σε δραματικές κλιματικές αλλαγές, όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη και τα ακραία καιρικά φαινόμενα^[1]. Η αξιοποίηση του CO₂ είναι ένας εναλλακτικός και ελκυστικός τρόπος να επιλυθεί αυτό το περίπλοκο πρόβλημα.

Υπάρχουν δυο τρόποι αξιοποίησης του CO₂. Ο πρώτος είναι η δέσμευση και αποθήκευση αυτού, οδηγώντας αυτόματα στη μείωση της συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα, ενώ ο δεύτερος περιλαμβάνει την αξιοποίησή του για τη σύνθεση υδρογονανθράκων με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο^[1,2]. Η πιο διαδεδομένη αντίδραση αξιοποίησης του CO₂ είναι η υδρογόνωσή του. Παρουσία καταλύτη, η αντίδραση αυτή ακολουθεί δύο διαφορετικές διαδρομές, που σχετίζονται με πολλές παραμέτρους, όπως το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη, τις συνθήκες λειτουργίας, την αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα (metal-support interaction effect MSI) κ.α.^[3,4]. Στην υδρογόνωση του CO₂ μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι μεταλλικοί καταλύτες

όπως Ni, Ru, Fe και Co υποστηριζόμενοι σε διάφορα οξειδία μετάλλων (όπως TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂)^[2]. Γενικά σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, χρησιμοποιώντας καταλύτες Ru, λαμβάνουν χώρα δυο βασικές αντιδράσεις:



Πολλοί υποστηρίζουν ότι η συνύπαρξη ενός οξειδίου μαζί με μεταλλικά σωματίδια ενισχύει την ενεργοποίηση του CO₂. Η διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου διαθέτει κενές θέσεις O₂, οι οποίες επιτρέπουν τη σύνδεσή τους με το CO₂^[2]. Ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της εισαγωγής χημικών προωθητών σε μικρές ποσότητες. Η βελτιωμένη παρατηρούμενη δραστηριότητα προέρχεται από τη δυνατότητα τροποποίησης των χημειοροφητικών ιδιοτήτων του καταλύτη^[3,4]. Το βασικό μειονέκτημα είναι ότι η συγκέντρωση των κλασικών προωθητών δεν μπορεί να ρυθμιστεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης^[4]. Αντίθετα, οι ηλεκτροχημικά προστιθέμενοι ενισχυτές είναι ιόντα που προέρχονται από έναν στερεό ηλεκτρολύτη και μπορούν να τροφοδοτούνται συνεχώς μέσω πόλωσης μιας διεπιφάνειας με μικρά δυναμικά^[3,4]. Ο μηχανισμός δράσης αυτών των ιόντων παρουσιάζει ομοιότητες με τον μηχανισμό MSI, ο οποίος παρατηρείται στην ετερογενή κατάλυση^[4]. Η παρατήρηση ότι αυτά τα προωθητικά ιόντα μπορούν να σχηματίσουν μια ουδέτερη ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα στη διεπιφάνεια μετάλλου/αερίου, αλλάζοντας με αυτό τον τρόπο το έργο εξόδου του καταλύτη και συνεπώς τον χημειοροφητικό δεσμό των αντιδρώντων, ενδιάμεσων και προϊόντων με την επιφάνεια μπορεί να εξηγήσει το παραπάνω φαινόμενο. Η αλλαγή της ισχύος των χημικών δεσμών οδηγεί σε διαφορετική κάλυψη της επιφάνειας και συνεπώς στην αλλαγή του καταλυτικού ρυθμού.

Για την ποσοτικοποίηση του φαινομένου της Η.Ε. χρησιμοποιούνται δυο βασικές παράμετροι: α) ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού, ρ , οριζόμενος από την εξίσωση^[4]:

$$\rho = r/r_o \quad (1)$$

όπου r είναι ο ηλεκτροενισχυμένος ρυθμός και r_o ο καταλυτικός ρυθμός ανοικτού κυκλώματος (χωρίς την επιβολή δυναμικού) και β) η φαινόμενη φαρανταϊκή απόδοση, Λ , οριζόμενη από την εξίσωση^[4]:

$$\Lambda = \Delta r / (I/nF) \quad (2)$$

όπου Δr η υπό επιβολή ρεύματος ή δυναμικού μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού, I το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα, n ο αριθμός των ανταλλασσόμενων ηλεκτρονίων και F η σταθερά του Faraday.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σύνθεση νανοσωματιδίων Ru

Τα νανοσωματίδια Ru συντέθηκαν χρησιμοποιώντας την polyol μέθοδο σύνθεσης^[5]. Το κολλοειδές Ru περιείχε χλωριούχο ρουθίνιο (RuCl₃) διαλυμένο σε αιθυλενογλυκόλη (EG)

και σταθεροποιητή ΤΜΑΟΗ (Tetra-Methyl Ammonium Hydroxide). Αρχικά το pH του διαλύματος ήταν 12, θερμάνθηκε υπό συνθήκες αναρροής (reflux) και όταν έφτασε στους 160 °C αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Το τελικό pH του διαλύματος ήταν 7, υποδηλώνοντας την αναγωγή του μετάλλου.

Προετοιμασία υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Ru

Νανοσωματίδια Ru αναμίχθηκαν με σκόνη Co_3O_4 και 3D νερό και αφέθηκαν υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες. Ακολούθησε ξήρανση του αιωρήματος και φυγοκέντρηση της προκύπτουσας σκόνης με 3D νερό. Τέλος, η καταλυτική σκόνη ξηράνθηκε για άλλη μια φορά στους 120 °C για 3 ώρες. Η τελική φόρτιση του καταλύτη Ru/ Co_3O_4 ήταν 2 wt.%.

Ηλεκτροχημικό κελί

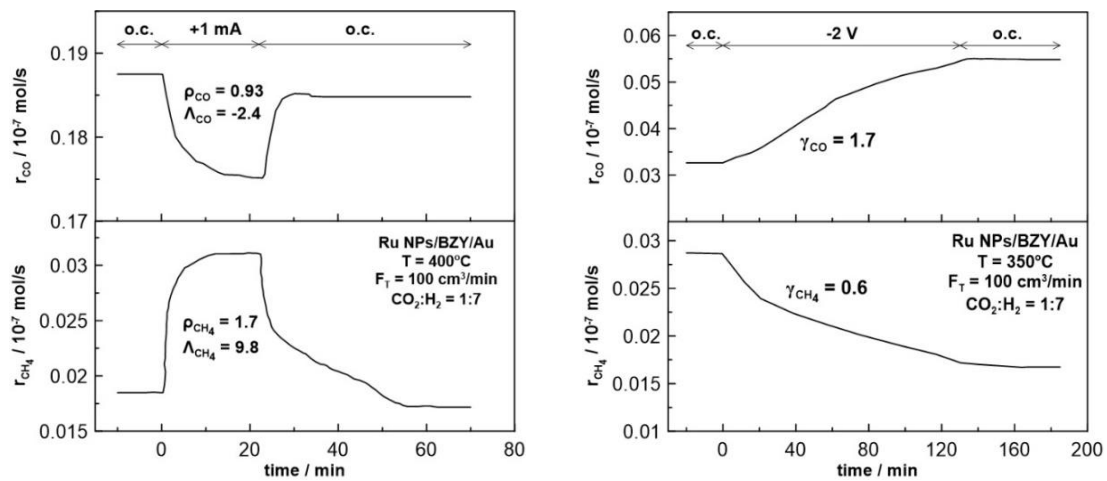
Ένα δισκίο BZY ($\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3 + 1 \text{ wt.}\% \text{ NiO}$) με διάμετρο 18 mm και πάχος 2 mm χρησιμοποιήθηκε ως στερεός ηλεκτρολύτης. Από τη μια πλευρά του ηλεκτρολύτη, εναποτέθηκαν το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιώντας οργανομεταλλική πάστα χρυσού και θερμική κατεργασία στους 650 °C για 1 ώρα. Τυφλά πειράματα έδειξαν ότι ο χρυσός είναι καταλυτικά ανενεργός στη μεθανοποίηση και στην RWGS αντίδραση. Όλοι οι εξεταζόμενοι καταλύτες/ηλεκτρόδια εργασίας (Ru NPs, υποστηριγμένα Ru NPs σε Co_3O_4 και καθαρό Co_3O_4), εναποτέθηκαν στην άλλη πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση των Ru NPs, το κολλοειδές διάλυμα Ru τοποθετήθηκε απευθείας στην BZY και ακολούθησε ξήρανση στους 80 °C για τον σχηματισμό ενός λεπτού υμενίου. Στις άλλες δύο περιπτώσεις, οι καταλύτες Ru/ Co_3O_4 (2 wt.%) και Co_3O_4 , αφού διαλύθηκαν σε ισοπροπανόλη δημιουργώντας ένα αιώρημα, εναποτέθηκαν πάνω στην BZY με τη χρήση μικροπιπέτας. Η τελική μάζα του υμενίου Ru ήταν 0.5 mg, ενώ για τους άλλους δυο καταλύτες ήταν 2.6 mg. Η προεπεξεργασία όλων των δειγμάτων περιελάμβανε αρχικά οξείδωση με αέρα στους 350 °C για 1 ώρα και έπειτα αναγωγή με H_2 για τουλάχιστον 5 ώρες.

Πειραματική διάταξη

Τα καταλυτικά και ηλεκτροκαταλυτικά πειράματα διεξήχθησαν σε ατμοσφαιρική πίεση σε αντιδραστήρα μονού θαλάμου^[4]. Τα αντιδρώντα τροφοδοτούνταν από πρότυπες φιάλες περιεκτικότητας 5% CO_2 σε He και 14.6% H_2 σε He. Το αντιδρών μίγμα αραιώνονταν περεταίρω με υπερκάθαρο (99.999%) He. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων γίνονταν με χρήση αναλυτή υπερύθρου (CO_2 -CO- CH_4) για τη συνεχή ποσοτική μέτρηση των συγκεντρώσεων, ενώ η επιβολή ρευμάτων και δυναμικών γίνονταν μέσω ενός γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη.

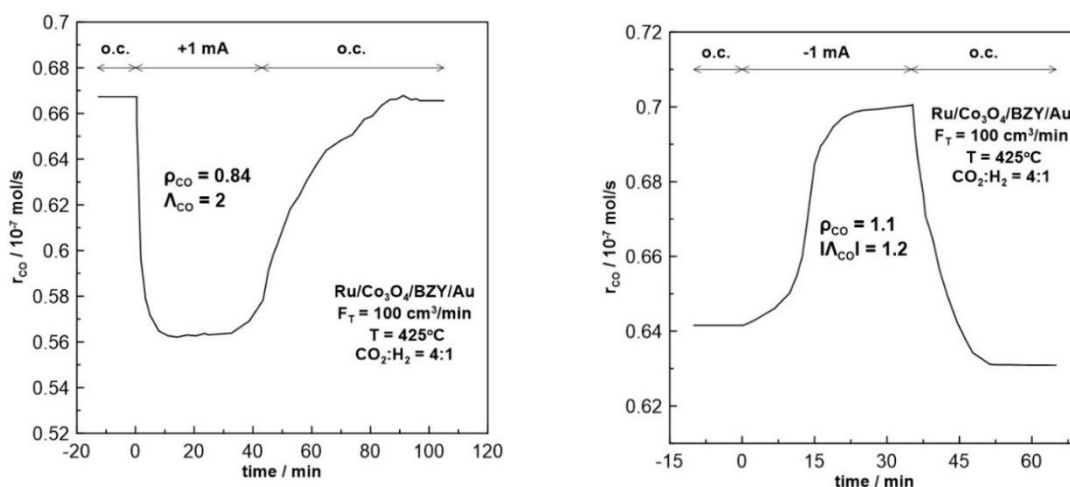
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται ενδεικτικά αποτελέσματα καταλυτικών και ηλεκτροκαταλυτικών πειραμάτων.



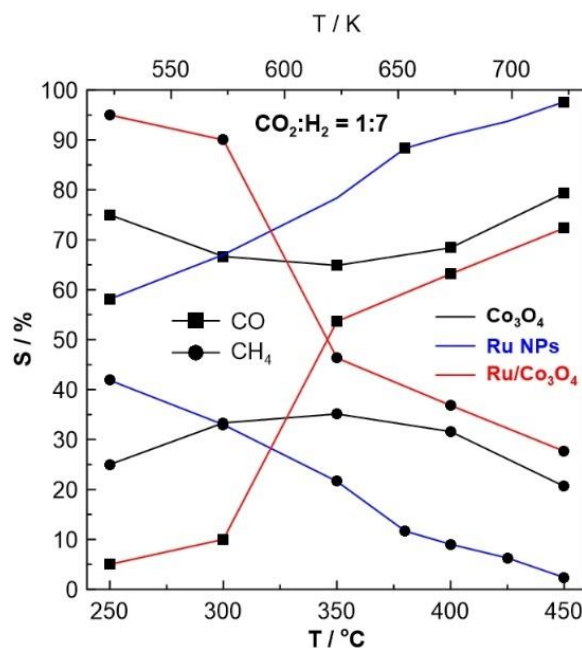
Σχήμα 1. Διαγράμματα δυναμικής απόκρισης της επιβολής ενός θετικού ρεύματος (αριστερά) και ενός αρνητικού δυναμικού (δεξιά) στους ρυθμούς παραγωγής των CH_4 και CO . Νανοσωματίδια Ru , $CO_2:H_2 = 1:7$ (αναγωγικές συνθήκες).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1 (αριστερά), σε αναγωγικές συνθήκες, η επιβολή ενός θετικού ρεύματος προκαλεί μείωση του ρυθμού της αντίδραση (R2) ($\rho_{CO} = 0.93$) και αύξηση κατά 1.7 φορές στο ρυθμό της μεθανοποίησης (R1). Το φαινόμενο αυτό είναι αντιστρεπτό, δηλαδή οι ρυθμοί επανέρχονται στις αρχικές τους τιμές κατά τη διακοπή του επιβαλλόμενου ρεύματος ή δυναμικού. Οι αντίστοιχες τιμές της φαινόμενης Φαρανταϊκής απόδοσης είναι $\Lambda_{CO} = -2.4$ και $\Lambda_{CH_4} = 9.8$. Στο Σχήμα 1 (δεξιά) παρατηρείται η αντίθετη συμπεριφορά, κατά την επιβολή αρνητικού δυναμικού, δηλαδή αύξηση του ρυθμού του CO και μείωση του CH_4 . Σε αυτή την περίπτωση, και οι δυο ρυθμοί παρέμειναν σταθεροί μετά τη διακοπή του επιβαλλόμενου δυναμικού σε αναλογία τελικού προς αρχικό ρυθμό $\gamma_{CO} = 1.7$ και $\gamma_{CH_4} = 0.6$. Το φαινόμενο αυτό στη βιβλιογραφία είναι γνωστό ως permanent-EPOC^[6] και πιθανά οφείλεται στην δημιουργία σταθερών ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διάρκεια του αρνητικού δυναμικού. Τα είδη αυτά παραμένουν, ακόμα και μετά τη διακοπή του δυναμικού οδηγώντας σε μια μόνιμη μεταβολή των καταλυτικών ρυθμών (Σχήμα 1, δεξιά).



Σχήμα 2. Διαγράμματα δυναμικής απόκρισης της επιβολής θετικού ρεύματος (αριστερά) και αρνητικού ρεύματος (δεξιά) στους ρυθμούς παραγωγής του CO . Νανοσωματίδια Ru υποστηριγμένα σε Co_3O_4 (φόρτιση 2 wt.%), $CO_2:H_2 = 4:1$, $T = 425^\circ C$.

Σε οξειδωτικές συνθήκες (Σχήμα 2), η επιβολή θετικού ρεύματος οδηγεί σε μείωση του ρυθμού του CO ($\rho_{CO} = 0.84$). Σε αυτή την περίπτωση η φαινόμενη Φαρανταϊκή απόδοση είναι ίση με 2. Αντίθετα, σε αρνητικά ρεύματα ο ρυθμός παραγωγής CO αυξάνεται κατά 1.1 φορές, ενώ η φαινόμενη Φαρανταϊκή απόδοση είναι $\Lambda_{CO} = -1.2$. Η μικρή μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού συνδέεται με το γεγονός ότι ο υποστηριγμένος καταλύτης βρίσκεται ήδη σε ενισχυμένη κατάσταση (με καταλυτικό ρυθμό αντίδρασης (r_{CO}) 4 φορές μεγαλύτερο από τον αντίστοιχο των ελεύθερων NPs Ru). Διακοπή τόσο του θετικού όσο και του αρνητικού ρεύματος οδηγεί σε επιστροφή του καταλυτικού ρυθμού στην αρχική του κατάσταση. Ο λόγος για τον οποίο η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι υψηλότερη σε σχέση με την περίπτωση των ελεύθερων NPs Ru σχετίζεται με τη σχετικά χαμηλή αγωγιμότητα το Co_3O_4 , ο οποίος είναι ένας p-τύπου ημιαγωγός^[7].



Σχήμα 3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των CO και CH₄ για τα 3 διαφορετικά καταλυτικά συστήματα σε αναγωγικές συνθήκες (CO₂:H₂ = 1:7).

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης για τα 3 διαφορετικά καταλυτικά συστήματα που μελετήθηκαν, Σκοπός του διαγράμματος είναι να γίνει κατανοητή η συνεισφορά του Co₃O₄ στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Για το Co₃O₄ η εκλεκτικότητα παραμένει σταθερή για όλο το θερμοκρασιακό εύρος και περίπου ίση με 75% για το CO. Στα νανοσωματίδια Ru η εκλεκτικότητα ως προς CO υπερτερεί του CH₄ και αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, όπως θα περιμέναμε και από τη θερμοδυναμική. Τέλος, στα νανοσωματίδια Ru που είναι υποστηριγμένα σε Co₃O₄, για θερμοκρασίες από 250-350 °C η εκλεκτικότητα του CH₄ υπερτερεί σε σχέση με εκείνη του CO, ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται αντιστροφή της συμπεριφοράς αυτής. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να ερμηνευτεί μέσω της διλειτουργικότητας του σύνθετου καταλύτη, ο οποίος παρέχει 2 διαφορετικές ενεργές θέσεις ρόφησης. Από την μια πλευρά το CO₂ ροφάται και ενεργοποιείται στην επιφάνεια του οξειδίου, ενώ παράλληλα το H₂ ροφάται κυρίως στην επιφάνεια του μετάλλου. Έτσι, σε χαμηλές θερμοκρασίες ευνοείται θερμοδυναμικά

η αντίδραση (R1), καθώς η επιφάνεια διαθέτει ικανοποιητική κάλυψη από H₂, το οποίο υδρογονώνει το CO₂ προς CH₄, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες το CO₂ διασπάται προς CO μέσω της αντίδρασης (R2).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Επιτεύχθηκε Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ με χρήση ελεύθερων νανοσωματιδίων Ru, καθώς και υποστηριγμένων σωματιδίων Ru σε ημιαγωγό Co₃O₄. Πρόκειται για μια από τις πρώτες μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης με χρήση νανοδιασπαρμένου καταλύτη σε έναν ημιαγωγό. Αύξηση του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου παρατηρήθηκε κατά την επιβολή θετικής πόλωσης με τιμές λόγους προσαύξησης έως και 2. Το φαινόμενο αυτό είναι μη Φαρανταϊκό, καθώς επιτεύχθηκαν τιμές φαρανταϊκής απόδοσης έως και 10. Τα παραπάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με τους κανόνες της Η.Ε., επιβεβαιώνοντας παράλληλα την ισχυρή σύνδεση των φαινόμενων MSI και EPOC.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-01631).



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] W. Li, H. Wang, X. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo, C. Song. RSC Adv. 8 (2018) 7651-7669
- [2] S. Kattel, P. Liu, J.G. Chen, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 9739-9754.
- [3] P. Vernoux, L. Lizarraga, M.N. Tsampas, F.M. Sapountzi, A. De-Lucas Consuegra, J.L. Valverde, S. Souentie, C.G. Vayenas, D. Tsiplakides, S. Balomenou, E.A. Baranova. Chem. Rev. 113(10) (2013) 8192-8260.
- [4] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliagos, S. Brosda, D. Tsiplakides. Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion and Metal-support Interactions, Kluwer Academic/Plenum (2001).
- [5] E.A. Baranova, C. Bock, D. Ilin, D. Wang, B. Macdougall. Surf. Sci. 600 (2006) 3502-3511.
- [6] S. Souentie, C. Xia, C. Falgairrette, Y.D. Li, C. Comninellis, Electrochem. Commun. 12(2) (2010) 323-326.
- [7] D. Zagoraios, A. Athanasiadi, I. Kalaitzidou, S. Ntais, A. Katsaounis, A. Caravaca, P. Vernoux, C.G. Vayenas. Catal. Today (2019), in press.