

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Pd

Δ. Ζαγοραΐος¹, Χρ. Χατζηλιάς¹, Α. Κατσαούνης¹, Κ.Γ. Βαγενάς^{1,2,*}

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

²Ακαδημία Αθηνών, Πανεπιστημίου 28,10679, Αθήνα ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*cgvayenas@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε το φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της Κατάλυσης (Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC) για την ενίσχυση του ρυθμού της οξειδωσης του μεθανίου (CH₄) σε δυο καταλυτικά συστήματα: α) ελεύθερα (μη υποστηριγμένα) νανοσωματίδια παλλαδίου (Pd) και β) υποστηριγμένα νανοσωματίδια Pd σε ημιαγωγό οξειδίου του κοβαλτίου (Co₃O₄). Επιτεύχθηκε ηλεκτροχημική ενίσχυση καταλυτών Pd με μέσο μέγεθος σωματιδίων 2-4 nm, καθώς και νανοδιεσπαρμένων καταλυτών 5 wt.% Pd/Co₃O₄ εναποτεθειμένων σε στερεό ηλεκτρολύτη, αγωγό ιόντων οξυγόνου, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές που έχουν παρατηρηθεί σε προηγούμενες εργασίες^[1,2,3].

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια το φυσικό αέριο (Φ.Α.) κερδίζει συνεχώς θέσεις στη λίστα με τα πιθανά μεταβατικά καύσιμα που μπορούν να αντικαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα για την παραγωγή ενέργειας^[4,5]. Αυτή η παρατήρηση δεν είναι τυχαία, καθώς το Φ.Α. είναι άφθονο στη φύση, φιλικό προς το περιβάλλον, με τις μικρότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας συγκρινόμενο με άλλους υδρογονάνθρακες. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με τις πρόσφατες οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για χρήση αυτού τόσο στον τομέα της ναυτιλίας, όσο και στις μεταφορές καταδεικνύουν την ανάγκη ανάπτυξης συστημάτων αξιοποίησης αυτού του πόρου με σκοπό την μεγιστοποίηση της αποδοτικότητας των διεργασιών^[6]. Αν και με βάση τα παραπάνω φαίνεται πως το ενεργειακό/περιβαλλοντικό πρόβλημα μπορεί εύκολα να επιλυθεί, όπως σε κάθε διεργασία έτσι και εδώ υπάρχουν κάποια μειονεκτήματα. Το σημαντικότερο πρόβλημα που καλούμαστε να αντιμετωπίσουμε κατά την καύση του μεθανίου (κύριο συστατικό του Φ.Α.) είναι η σχετικά μικρή μετατροπή του, οδηγώντας έτσι σε έκλυση αυτού στην ατμόσφαιρα^[7]. Παράλληλα, το μεθάνιο αποτελεί το δεύτερο κατά σειρά αέριο που ευθύνεται για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για τον λόγο αυτόν αποτελεί επιτακτική ανάγκη η ανάπτυξη ενεργών καταλυτών ή/και διεργασιών που ενεργοποιούν τους καταλύτες κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με σκοπό την αύξηση της μετατροπής του μεθανίου. Το φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης (H.E.) της Κατάλυσης^[8] γνωστό και ως φαινόμενο NEMCA (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) αποτελεί αναμφισβήτητα μια εναλλακτική και συνάμα αποδοτική λύση στο παραπάνω πρόβλημα. Το φαινόμενο αυτό βασίζεται στον σχηματισμό μιας αποτελεσματικής ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας, η οποία τροποποιεί το έργο εξόδου ενός καταλύτη επηρεάζοντας τελικά τον καταλυτικό ρυθμό της

αντίδρασης, μέσω της εξασθένησης ή ισχυροποίησης των δεσμών ρόφησης των αντιδρώντων με την επιφάνεια^[8]. Στην παρούσα εργασία διερευνάται η επίδραση του φαινομένου αυτού σε νανοσωματίδια Pd (υποστηριγμένα και μη) για την αντίδραση οξειδωσης του μεθανίου, σε μια προσπάθεια αύξησης της ενεργότητας των συγκεκριμένων καταλυτών.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για την ποσοτικοποίηση του φαινομένου της Η.Ε. χρησιμοποιούνται δυο βασικές παράμετροι: α) ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού, ρ , οριζόμενος από την εξίσωση^[9]:

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

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^[9]:

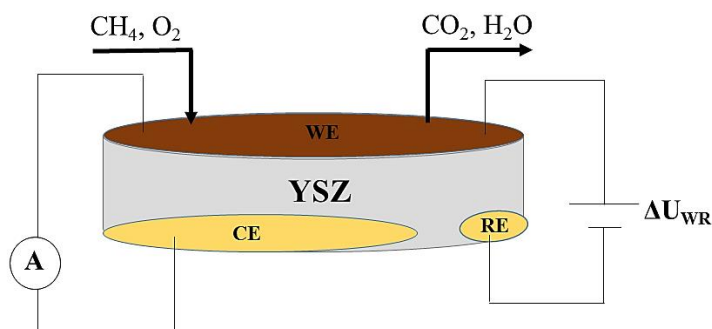
$$\Lambda = \Delta r / (I/nF) \quad (2)$$

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

Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο που χρησιμοποιείται σε μελέτες Η.Ε.^[9] περιλαμβάνει τον στερεό ηλεκτρολύτη (αγωγό ιόντων), πάνω στον οποίο εναποτίθεται το ηλεκτρόδιο εργασίας/καταλύτης (working electrode, WE). Από την άλλη μεριά του ηλεκτρολύτη, εναποτίθενται δυο ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, RE) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode, CE) για τη μέτρηση του δυναμικού και του ρεύματος, αντίστοιχα. Ο στερεός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν σταθεροποιημένη με οξείδιο του υτρίου ζirkονία (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ), ένας αγωγός ιόντων οξυγόνου (Σχήμα 1). Με τη μέθοδο της ιοντοβολής (magnetron sputtering) και χρησιμοποιώντας στόχο καθαρού χρυσού (99.999%) εναποτέθηκαν το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο από τη μια μεριά του ηλεκτρολύτη. Κατά την πραγματοποίηση τυφλών πειραμάτων αποδείχθηκε ότι ο χρυσός εμφανίζει αμελητέα καταλυτική και ηλεκτροχημική δράση και συνεπώς είναι ανενεργός για την υπό εξέταση αντίδραση. Για το πρώτο καταλυτικό σύστημα, με τα ελεύθερα νανοσωματίδια Pd (free standing Pd NPs), το ηλεκτρόδιο εργασίας εναποτέθηκε στην άλλη μεριά του ηλεκτρολύτη με τη χρήση μικροπιπέτας από κολλοειδές διάλυμα Pd σε αιθυλενογλυκόλη (EG). Η διαδικασία σύνθεσης των νανοσωματιδίων Pd έγινε μέσω της τροποποιημένης polyol μεθόδου^[10]. Για το δεύτερο καταλυτικό σύστημα, που μελετήθηκε, τα υποστηριγμένα (σε φορέα Co₃O₄) Pd NPs παρασκευάστηκαν μέσω της διαδικασίας του υγρού εμποτισμού και εν συνεχεία εναποτέθηκαν στον στερεό ηλεκτρολύτη με τη χρήση αιωρήματος της καταλυτικής σκόνης σε ισοπροπανόλη. Τέλος, και στις δυο περιπτώσεις, ακολούθησε πύρωση των δειγμάτων στους 350 °C για 1h, ενώ η τελική φόρτιση ήταν ίση με 1.5 mg. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας σε ατμοσφαιρική πίεση με συνολική ροή 300 cm³/min. Στις συγκεκριμένες συνθήκες

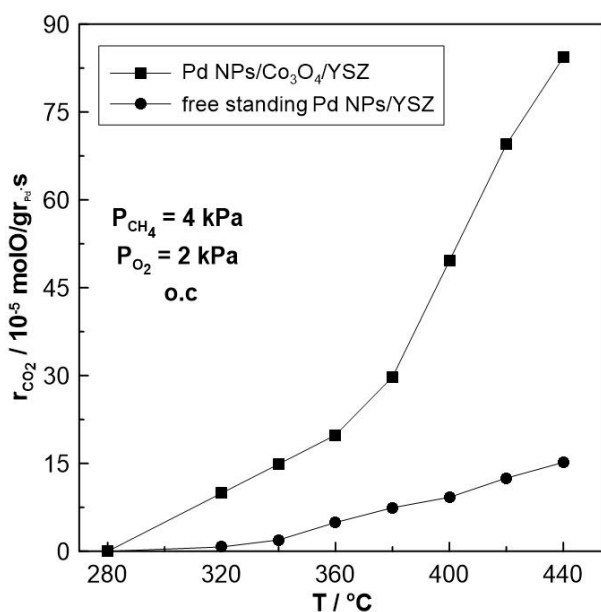
παρατηρήθηκε παραγωγή CO_2 και H_2O , δηλαδή πλήρης καύση του μεθανίου. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων έγινε με τη χρήση αναλυτή υπερύθρου τριών καναλιών (CO_2 , CO , CH_4) σε συνδυασμό με ένα αέριο χρωματογράφο (χρησιμοποιώντας στήλη Porapak Q και ανιχνευτές TCD και FID). Η επιβολή ρευμάτων ή δυναμικών έγινε με τη χρήση ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (AMEL 2053). Καταλυτικά πειράματα και πειράματα Η.Ε. πραγματοποιήθηκαν για τα δύο καταλυτικά συστήματα (ελεύθερα νανοσωματίδια Pd και υποστηριγμένα νανοσωματίδια Pd σε Co_3O_4) σε θερμοκρασιακό εύρος $280 - 440^\circ\text{C}$ και αναγωγικές συνθήκες λειτουργίας (4 kPa CH_4 , 2 kPa O_2).



Σχήμα 1. Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού ηλεκτροχημικού στοιχείου που χρησιμοποιείται σε μελέτες Η.Ε.

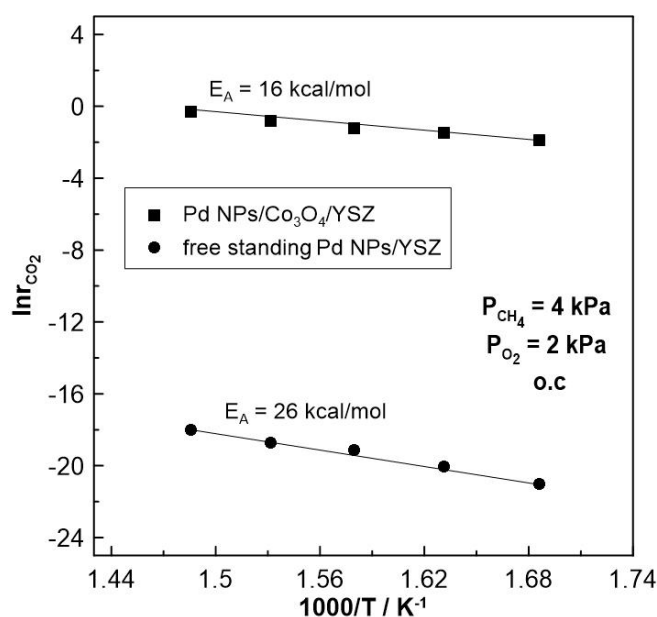
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται ο καταλυτικός ρυθμός παραγωγής του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) ανά γραμμάριο μετάλλου συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση του υποστηριγμένου καταλύτη ο καταλυτικός ρυθμός είναι μεγαλύτερος από εκείνον των μη υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Pd σε όλο το εύρος θερμοκρασιών. Πιο συγκεκριμένα, στη μέγιστη θερμοκρασία, η διαφορά των δύο ρυθμών είναι περίπου ίση με 80%. Αυτό συνδέεται με την υψηλότερη διασπορά και κατά συνέπεια τη μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια που έχει ο υποστηριγμένος καταλύτης τα νανοσωματίδια εμφάνισαν με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται. Μία επιπλέον πιθανή εξήγηση για την παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να είναι η ύπαρξη αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα (Metal Support Interactions, MSI), οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν αύξηση της ενεργότητας υποστηριγμένων καταλυτών. Ειδικότερα, τα ιόντα οξυγόνου που διαχέονται από τον στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική επιφάνεια, μπορούν να δεσμευτούν από τον ημιαγωγό, Co_3O_4 , και στην συνέχεια να διαχυθούν στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Η παρουσία των ιόντων είναι εφικτό να μεταβάλλει τις καταλυτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων μέσω ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων και κατά συνέπεια την ισχύ των δεσμών των ροφημένων ειδών στην καταλυτική επιφάνεια.



Σχήμα 2. Επίδραση του καταλυτικού ρυθμού παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα από την θερμοκρασία για τα καταλυτικά συστήματα: ελεύθερα νανοσωματίδια Pd, και υποστηριγμένα νανοσωματίδια Pd/Co₃O₄ σε αναγωγικές συνθήκες (4 kPa CH₄, 2 kPa O₂).

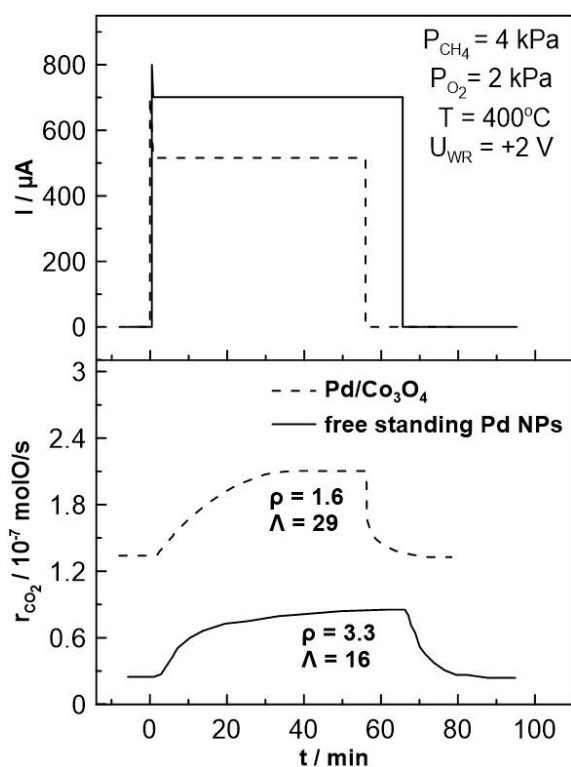
Χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα του παραπάνω σχήματος κατασκευάστηκε το διάγραμμα Arrhenius για τους δύο αυτούς καταλύτες (Σχήμα 3). Σύμφωνα, με το Σχήμα 3 μπορεί να γίνει ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης από την κλίση της βέλτιστης ευθείας που ορίζουν οι πειραματικές μετρήσεις. Στην περίπτωση του υποστηριγμένου καταλύτη η υπολογιζόμενη πειραματικά ενέργεια ενεργοποίησης ισούται με 16 kcal/mol, περίπου 1.5 φορές μικρότερη από εκείνη των ελεύθερων νανοσωματιδίων Pd. Η παρατήρηση αυτή επαληθεύει τους πιθανούς λόγους εμφάνισης υψηλής καταλυτικής ενεργότητας στον υποστηριγμένο καταλύτη, καθώς σε αυτή την περίπτωση απαιτείται μικρότερη ενέργεια προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση.



Σχήμα 3. Διάγραμμα Arrhenius για τα καταλυτικά συστήματα: ελεύθερα νανοσωματίδια Pd, και υποστηριγμένα νανοσωματίδια Pd/Co₃O₄ σε αναγωγικές συνθήκες (4 kPa CH₄, 2 kPa O₂).

Στην περίπτωση των ελεύθερων σωματιδίων Pd παρατηρήθηκε Η.Ε. της αντίδρασης τόσο σε αναγωγικές όσο και σε οξειδωτικές συνθήκες λειτουργίας επιδεικνύοντας ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά (δηλαδή, αύξηση του καταλυτικού ρυθμού με αύξηση του επιβαλλόμενου δυναμικού). Αντίθετα, στην περίπτωση του υποστηριγμένου καταλύτη πραγματοποιήθηκε Η.Ε. μόνο σε αναγωγικές συνθήκες λειτουργίας. Μία πιθανή εξήγηση είναι ότι σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου το Co_3O_4 δεσμεύει ολόένα και περισσότερο οξυγόνο της αέριας φάσης, το αποθηκεύει και εν συνεχεία το τροφοδοτεί στα νανοσωματίδια Pd. Αυτό σε συνδυασμό με το θερμικά διαχεόμενο οξυγόνο από τον στερεό ηλεκτρολύτη, έχει σαν αποτέλεσμα τον μειωμένο αριθμό θέσεων ρόφησης μεθανίου και κατ' επέκταση τη μείωση του παρατηρούμενου καταλυτικού ρυθμού.

Στα πλαίσια της εργασίας πραγματοποιήθηκε σύγκριση της επίδρασης του καταλυτικού ρυθμού κατά την επιβολή δυναμικών σε αναγωγικές συνθήκες λειτουργίας στα δύο διαφορετικά καταλυτικά συστήματα. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης κατά την επιβολή ενός θετικού δυναμικού (+2 V). Όπως εξηγήθηκε και παραπάνω, ο καταλυτικός ρυθμός στην περίπτωση του υποστηριγμένου καταλύτη είναι εμφανώς μεγαλύτερος σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ($t < 0$). Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των ελεύθερων NPs Pd, ο καταλυτικός ρυθμός αυξάνει κατά 1.5 φορές περισσότερο σε σχέση με την παρατηρούμενη αύξηση στα υποστηριγμένα NPs Pd. Η συμπεριφορά αυτή είναι κατανοητή αν αναλογιστεί κανείς ότι ο υποστηριγμένος καταλύτης βρίσκεται ήδη σε μια ενισχυμένη κατάσταση λόγω των αναπτυσσόμενων αλληλεπιδράσεων (MSI). Άλλωστε, στη βιβλιογραφία έχει συχνά παρατηρηθεί η συσχέτιση των φαινόμενων MSI και EPOC^[11]. Επομένως, ο υποστηριγμένος καταλύτης εμφανίζει μικρότερη ενίσχυση ($\rho = 1.6$), αλλά μεγαλύτερη Φαρανταϊκή απόδοση ($\Lambda = 29$), γεγονός που αποδίδεται στην καλύτερη διασπορά των NPs στο υπόστρωμα και συνεπώς στην καλύτερη κάλυψη/"διακόσμηση" αυτών από τα διαχεόμενα προωθητικά ιόντα του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 4. Συγκριτικό διάγραμμα δυναμικής απόκρισης της επιβολής θετικού δυναμικού (+2 V) στο ρυθμό παραγωγής CO_2 και στο ρεύμα του κελιού. Ελεύθερα νανοσωματίδια Pd (συνεχής γραμμή), υποστηριγμένα νανοσωματίδια Pd/Co₃O₄ (διακεκομμένη γραμμή).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Επιτεύχθηκε Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της αντίδρασης οξείδωσης του CH₄ με χρήση ελεύθερων νανοσωματιδίων Pd, καθώς και υποστηριγμένων σε ημιαγωγό Co₃O₄. Τα υποστηριγμένα NPs Pd εμφάνισαν μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα σε σύγκριση με τα ελεύθερα NPs Pd, λόγω των αναπτυσσόμενων αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα η ηλεκτροχημική ενίσχυση του καταλυτικού ρυθμού της οξείδωσης του μεθανίου να είναι μικρότερη στα υποστηριγμένα NPs. Παρόλα αυτά αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι επιτεύχθηκε για πρώτη φορά Η.Ε. ενός υποστηριγμένου (σε ημιαγωγό) καταλύτη^[12], φανερώνοντας έτσι την ισχυρή αλληλεξάρτηση μεταξύ Κατάλυσης και Ηλεκτροχημείας.

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] F. Matei, D. Ciuparu, C. Jiménez-Borja, F. Dorado, J.L. Valverde, S. Brosda. Appl. Catal. B: Environ. 127 (2012) 18-27.
- [2] D. Ciuparu, M.R. Lyubovsky, E. Altman, L.D. Pfefferle, A. Datye. Catalysis Reviews: Science and Engineering 44 (2002) 593-649.
- [3] Y.M. Hajar, B. Venkatesh, E.A. Baranova. Catalysts 9(1) (2019) 48-61.
- [4] M.I. Khan, T. Yasmeen, A. Shakoor, N.B. Khan, M. Wakeel, B. Chen. J. Nat. Gas Sci. Eng. 31 (2016) 351-381.
- [5] W.J. Cole, K.B. Medlock, A. Jani. Energy Economics 60 (2016) 486-496.
- [6] M.I. Khan, T. Yasmeen, A. Shakoor. Renewable and Sustainable Energy Reviews 51 (2015) 785-797.
- [7] P. Gélin, M. Primet. Appl. Catal. B: Environ. 39 (2007) 1-37.
- [8] C.G. Vayenas. J. Solid State Electrochem. 15 (2011) 1425-1435.
- [9] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliagos, S. Brosda, D. Tsiplakides, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2001).
- [10] E.A. Baranova, N. Miles, P.H.J. Mercier, Y.L. Page, B. Patarachao. Electrochim. Acta. 55 (2010) 8182-8188.
- [11] 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.
- [12] D. Zagoraios, A. Athanasiadi, I. Kalaitzidou, S. Ntais, A. Katsaounis, A. Caravaca, P. Vernoux, C.G. Vayenas. Catal. Today (2019), in press.