

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΝΑΝΟΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΧΑΛΚΟΥ-ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO

Κ. Καππής¹, Γ. Παπαβασιλείου^{1,2,*}

¹Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

²Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Πάτρα, Ελλάδα

(*jpapav@iceht.forth.gr; ipapavas@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Υψηλά ενεργοί και εκλεκτικοί καταλύτες CuCeO_x παρασκευάστηκαν μέσω της κατάλληλης τροποποίησης των παραμέτρων (θερμοκρασία, συγκέντρωση) μιας υδροθερμικής μεθόδου. Οι εν λόγω καταλύτες μελετήθηκαν μέσω πληθώρας φυσικοχημικών τεχνικών, ενώ εξετάστηκε η καταλυτική τους απόδοση ως προς την εκλεκτική οξείδωση του CO. Ο κατάλληλος συνδυασμός των υδροθερμικών παραμέτρων αποδίδει καταλύτες CuCeO_x , υψηλής ενεργότητας και εκλεκτικότητας, η οποία είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση για "καθαρή" ενέργεια έχει κατατάξει τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEMFCs) ως ένα από τα αποδοτικότερα συστήματα παραγωγής ενέργειας, ειδικά για κινητές και εκτός δικτύου εφαρμογές ^[1]. Ωστόσο, τα αέρια μίγματα πλούσια σε υδρογόνο (H_2 -rich streams) τα οποία χρησιμοποιούνται ως καύσιμα στο συγκεκριμένο τύπο κυψελίδας καυσίμου περιέχουν ένα ποσοστό μονοξειδίου του άνθρακα (CO) ικανό να δηλητηριάσει τον ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη. Επομένως, κρίνεται αναγκαία η προσθήκη ενός ακόμη σταδίου για τον καθαρισμό αέριων μιγμάτων υδρογόνου από το περιεχόμενο CO σε ποσοστά κάτω από 10 ppm. Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους καθαρισμού, η εκλεκτική οξείδωση του CO (Preferential Oxidation of CO, CO-PROX) θεωρείται ως η πιο αποτελεσματική ^[2].

Τα μεικτά οξειδία χαλκού-δημητρίου (CuCeO_x) έχουν προταθεί ως αποδοτικοί καταλύτες για την εκλεκτική οξείδωση του CO, εμφανίζοντας ελκυστικά χαρακτηριστικά που έχουν να κάνουν με (α) την υψηλή ενεργότητα για τη μετατροπή του CO σε CO_2 , (β) την εκλεκτικότητα σε σχέση με την ανεπιθύμητη οξείδωση του H_2 , (γ) την ανθεκτικότητά τους στην παρουσία CO_2 και H_2O στην τροφοδοσία, (δ) τη σταθερότητά τους, (ε) το χαμηλό κόστος που παρουσιάζουν, σε σχέση με τους καταλύτες που στηρίζονται σε ευγενή μέταλλα ^[3]. Η επίτευξη υψηλής ενεργότητας και εκλεκτικότητας επηρεάζεται από τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες αυτών των καταλυτών, την αλληλεπίδραση των υψηλά διασπαρμένων ενεργών ειδών χαλκού με τη νανοδομή της δημητριάς, την αναγωγιότητά τους, καθώς και από την παρουσία μεγάλου αριθμού ατελειών οξυγόνου στη δημητρία ^[4]. Σημαντικό ρόλο για την ενίσχυση αυτών των ιδιοτήτων που καθορίζουν την απόδοση των καταλυτών CuCeO_x φαίνεται να διαδραματίζει η μέθοδος παρασκευής και για αυτό το λόγο, πληθώρα μεθόδων έχει χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη των παραπάνω χαρακτηριστικών. Ανάμεσα σε αυτές τις μεθόδους, η υδροθερμική μέθοδος θεωρείται ικανή για την παρασκευή νανοκαταλυτών χαλκού-δημητρίου με επιθυμητές ιδιότητες, μέσω του κατάλληλου συνδυασμού των υδροθερμικών παραμέτρων (π.χ. θερμοκρασία, χρόνος, συγκέντρωση) ^[5].

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η επίδραση των υδροθερμικών παραμέτρων στις οξειδοαναγωγικές και καταλυτικές ιδιότητες νανοϋλικών CuCeO_x . Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν μέσω μιας τροποποιημένης υδροθερμικής μεθόδου και παράμετροι της μελέτης ήταν η συγκέντρωση του καυστικού νατρίου (NaOH) και η θερμοκρασία της υδροθερμικής κατεργασίας. Για το χαρακτηρισμό των καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν: α) περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και in-situ XRD, β) ρόφηση-εκρόφηση N_2 , γ) φασματοσκοπία Raman, δ) φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων

ακτίνων-Χ (XPS) και ε) ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Σε κάθε περίπτωση εξετάστηκε η εκλεκτικότητα και η ενεργότητα των καταλυτών ως προς την εκλεκτική οξείδωση του CO.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

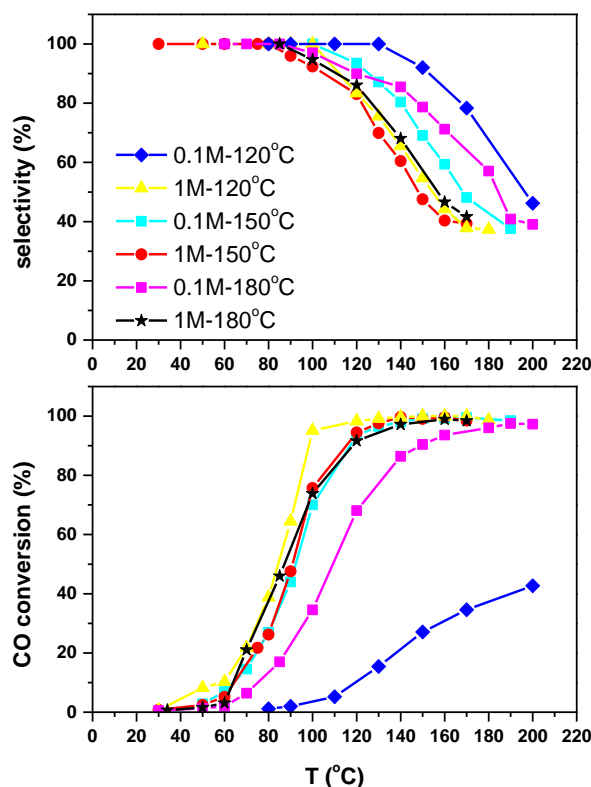
Για την παρασκευή των καταλυτών CuCeO_x (ποσοστό φόρτισης CuO: 7.5 wt. %), κατάλληλες ποσότητες νιτρικού δημητρίου $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ και νιτρικού χαλκού $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ διαλύονται υπό συνεχή ανάδευση με υδατικά διαλύματα κιτρικού οξέος (citric acid), αντίστοιχα. Οι μοριακοί λόγοι του κιτρικού οξέος με το νιτρικό άλας του κάθε μετάλλου υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της κάθε αντίδρασης (citric acid/Ce = 1/1 και citric acid/Cu = 2/3). Ακολούθησε η ανάμειξη των παραπάνω διαλυμάτων, ενώ ταυτόχρονα, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 0.1-1 \text{ M}$). Έπειτα, τα δυο διαλύματα αναμειγνύονται σε ένα ποτήρι από Teflon και το διάλυμα που προκύπτει αφήνεται υπό ανάδευση για 20 λεπτά. Το τελικό διάλυμα κατεργάζεται υδροθερμικά στους 120-180 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας της υδροθερμικής κατεργασίας, η πάστα που έχει απομείνει, διηθείται και ξεπλένεται με τριπλά απιονισμένο θερμό νερό, έως ότου το pH να μεταβεί σε τιμές ουδέτερου διαλύματος. Έπειτα, η πάστα συλλέγεται και τοποθετείται για ξήρανση (70 °C). Τέλος, τα δείγματα πυρώνονται σε ανοιχτό φούρνο στους 400 °C για 2 ώρες.

Προκειμένου να διευκολυνθεί η παρουσίαση των αποτελεσμάτων ακολουθήθηκε ο παρακάτω συμβολισμός: xM-T°C, όπου x συμβολίζει τη συγκέντρωση του NaOH, ενώ T τη θερμοκρασία της υδροθερμικής κατεργασίας.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα που εξήχθησαν μέσω του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού αλλά και των καταλυτικών μετρήσεων, μπορεί να προταθεί ότι η υψηλή καταλυτική απόδοση των καταλυτών οφείλεται στον επιτυχή συνδυασμό των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, όπως ατέλειες κενών θέσεων οξυγόνου και ποσοστό ανηγμένων ειδών χαλκού. Ενδιαφέρον στοιχείο στην παρούσα μελέτη είναι ότι η υψηλή ειδική επιφάνεια δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην επίτευξη υψηλής ενεργότητας και εκλεκτικότητας. Πιο συγκεκριμένα:

- Είναι ευρέως γνωστό ότι η παρουσία ατελειών και ειδικότερα ατελειών κενών θέσεων οξυγόνου λειτουργούν ευεργετικά στην επίτευξη υψηλής ενεργότητας. Για παράδειγμα, το πιο ενεργό δείγμα 1M-120°C (**Σχήμα 1**) παρουσίασε υψηλό λόγο $I_{(600+1174)}/I_{464}$ αλλά και υψηλό ποσοστό επιφανειακών Ce^{3+} (**Πίνακας 1**). Αντιθέτως, το λιγότερο ενεργό δείγμα 0.1M-120°C κατείχε μικρές τιμές για τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Στην παρούσα εργασία φαίνεται ότι η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου επηρεάζεται σημαντικά από τις υδροθερμικές παραμέτρους.
- Παρ' όλο που το δείγμα 1M-150°C είχε την υψηλότερη ειδική επιφάνεια (**Πίνακας 1**) δεν μπόρεσε να συναγωνιστεί την καταλυτική απόδοση του δείγματος 1M-120°C, το οποίο είχε ειδική επιφάνεια ίση με 45 m²/g. Επομένως, στην παρούσα εργασία, η δημιουργία ενός καταλύτη με υψηλή ειδική επιφάνεια δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για την επίτευξη υψηλής ενεργότητας για την αντίδραση CO-PROX.
- Η παρουσία ανηγμένων ειδών χαλκού πάνω στους καταλύτες CuCeO_x φαίνεται να ενισχύει την καταλυτική τους απόδοση. Ένα καλό παράδειγμα του παραπάνω χαρακτηριστικού αποτελεί το υψηλό ποσοστό ανηγμένων ειδών χαλκού που κατέχει το δείγμα 1M-120°C (**Πίνακας 1**).



Σχήμα 1. Διαγράμματα ενεργότητας-εκλεκτικότητας ως προς την εκλεκτική οξείδωση του CO των καταλυτών CuCeO_x .

Πίνακας 1. Επιλεγμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών CuCeO_x που εξήχθησαν μέσω του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού.

Καταλύτες	Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	$I_{(600+1174)}/I_{464}$ [α]	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}_{\text{total}}$ [β]	$\text{Cu}_{\text{sat}}/\text{Cu}_{2\text{p}3/2}$ [γ]
0.1M-120°C	67.0	0.090	0.0486	1.96
1M-120°C	45.0	0.356	0.1455	0.44
0.1M-150°C	33.0	0.432	0.0048	0.56
1M-150°C	223.0	0.310	0.0415	0.75
0.1M-180°C	42.0	0.384	0.0323	0.73
1M-180°C	96.0	0.149	0.1875	0.93

[α]: Όπως υπολογίστηκε από τη φασματοσκοπία Raman. Δείχνει τον αριθμό των ατελειών (κενές θέσεις οξυγόνου). [β], [γ]: Όπως υπολογίστηκε από τη φασματοσκοπία XPS. Δείχνει το ποσοστό των επιφανειακών Ce^{3+} και τον αριθμό των ανηγμένων ειδών χαλκού, αντίστοιχα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, μια σειρά ενεργών και εκλεκτικών καταλυτών CuCeO_x παρασκευάστηκε μέσω της μεθόδου κιτρικών-υδροθερμικής και αξιολογήθηκε ως προς την εκλεκτική οξείδωση του CO. Ο επιτυχής συνδυασμός των υδροθερμικών παραμέτρων φαίνεται να ελέγχει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών και συνεπώς την καταλυτική απόδοση αυτών. Οι μελέτες XRD επέδειξαν την παρουσία υψηλά διεσπαρμένων ειδών χαλκού ή το σχηματισμού στερεού διαλύματος Cu-O-Ce. Ο σχηματισμός ατελειών και συγκεκριμένα κενών θέσεων οξυγόνου καθώς

και η ανίχνευση ανηγμένων ειδών χαλκού, επιβεβαιώθηκε μέσω των φασματοσκοπικών τεχνικών Raman και XPS. Οι μετρήσεις in-situ XRD παρουσίασαν ότι υπό οξειδοαναγωγικές συνθήκες, είναι δυνατόν ο καταλύτης να υποστεί δομική αλλαγή. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης έδειξε ότι οι υδροθερμικές παράμετροι επηρεάζουν το μέγεθος και τη μορφολογία των νανοσωματιδίων. Τέλος, οι καταλυτικές μετρήσεις έδειξαν ότι τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την υψηλή συγκέντρωση NaOH (1 M) είχαν καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά από τα αντίστοιχα που παρασκευάστηκαν με τη μικρή συγκέντρωση (0.1 M). Το χαρακτηριστικό αυτό φαίνεται να συνδέεται με τη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου και το ποσοστό των ανηγμένων ειδών χαλκού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. Li, P. Zhu, R. Zhou, *J. Power Sources* 196 (2011) 9590–9598.
- [2] J. Ding, L. Li, H. Li, S. Chen, S. Fang, T. Feng, G. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 7935–7945.
- [3] J. Papavasiliou, J. Vakros, G. Avgouropoulos, *Catal. Commun.* 115 (2018) 68–72.
- [4] P. S. Barbato, S. Colussi, A. Di Benedetto, G. Landi, L. Lisi, J. Llorca, A. Trovarelli, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 13039–13048.
- [5] Z. Liu, C. He, B. Chen, H. Liu, *Catal. Today* 297 (2017) 78–83.