

Παρασκευή καταλυτικών μεμβρανών μέσω ηλεκτρικά παραγόμενων νανοσωματιδίων μετάλλων**Φ. Μπούκης^{1,3}, Χ. Αθανασέκου¹, Α. Σαπαλίδης¹, Κ. Γιαννακόπουλος¹, Μ. Γκίνη², Κ. Ελευθεριάδης²,
Κ. Μπέλτσιος³**¹ Ινστιτούτο Νανοεπιστημών και Νανοτεχνολογίας, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος»,
Αθήνα, Ελλάδα² Ινστιτούτο Πυρηνικών & Ραδιολογικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ενέργειας & Ασφάλειας, Εθνικό Κέντρο Έρευνας
Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα³ Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, Ελλάδα
(f.boukis@inn.demokritos.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας αποτελεί η παρασκευή καταλυτικών μεμβρανών, μέσω εναπόθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων παραγόμενων από γεννήτρια σπινθήρων με τη μέθοδο ηλεκτρικής εκκένωσης (spark discharge). Οι μεμβράνες που προκύπτουν θα χρησιμοποιηθούν σε διεργασίες υγρής ή ξηρής αναμόρφωσης CH₄ (stem/dry methane reforming), με απώτερο στόχο την ταυτόχρονη παραγωγή και διαχωρισμό H₂. Για προκαταρκτικά πειράματα εναπόθεσης επελέγη Cu, λόγω της εκτεταμένης διαθεσιμότητάς και της χαμηλής τιμής του (παράλληλα παρουσιάζει ικανοποιητικές αλλά όχι ιδανικές καταλυτικές ιδιότητες). Μετά τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας, ο Cu θα αντικατασταθεί από τους κατάλληλους για την εφαρμογή μας καταλύτες (Ni, Pd ή Pt), με στόχο πάντα την παρασκευή μεμβράνης με την βέλτιστη σχέση εκλεκτικότητας / διαπερατότητας H₂.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

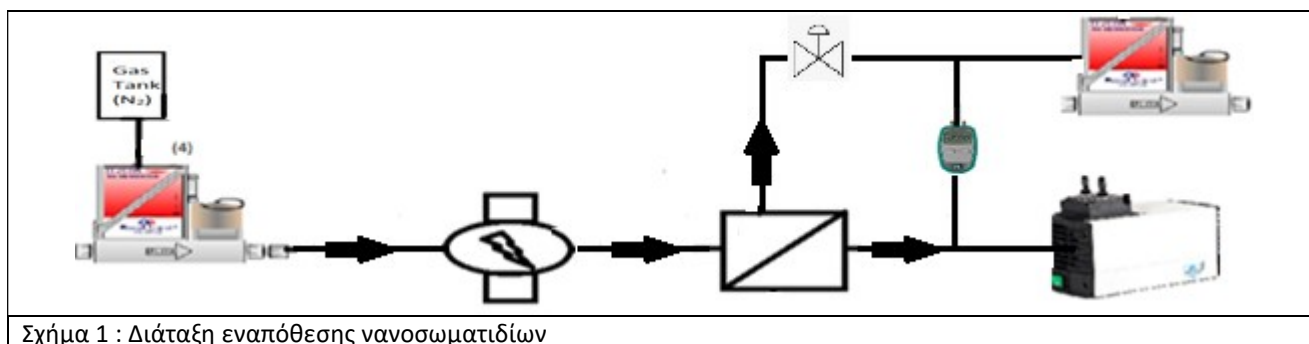
Ο αποτελεσματικός διαχωρισμός βιομηχανικών αερίων μιγμάτων συγκεντρώνει τα τελευταία χρόνια ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς βρίσκει σημαντικές περιβαλλοντικές εφαρμογές, με τις κεραμικές μεμβράνες να κατέχουν εξέχουσα θέση ανάμεσα στα χρησιμοποιούμενα μέσα προς την επίτευξη τέτοιων διαχωρισμών.

Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας αποτελεί η παρασκευή Tailor-made κεραμικών μεμβρανών, μέσω εναπόθεσης νανοσωματιδίων μεταλλικών ενώσεων παραγόμενων από γεννήτρια σπινθήρων με τη μέθοδο ηλεκτρικής εκκένωσης (spark discharge) με ταυτόχρονη παρακολούθηση της διαπερατότητας αυτών^[1]. Ως πηγή παραγωγής νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε συσκευή ιονισμού εκκένωσης σπινθήρα και η εναπόθεση έγινε επί κυλινδρικών μεμβρανών αργιλίας διαμέτρου πόρων 5nm, με στόχο α) την εισαγωγή σε αυτές πιθανών ενεργών καταλυτικών κέντρων και β) τη ρύθμιση του μεγέθους των πόρων τους σε τιμές ικανές για διαχωρισμό H₂.

Ο συγκεκριμένος τρόπος εναπόθεσης παρέχει τρία βασικά πλεονεκτήματα, απαραίτητα για καταλυτικές εφαρμογές. Πρώτον, τα νανοσωματίδια που σχηματίζονται φτάνουν σε τάξη μεγέθους το 1 nm^[2]. Δεύτερον δεν περιέχουν ακαθαρσίες σε σύγκριση με άλλες μεθόδους εναπόθεσης (π.χ cvd)^[3]. Τρίτον, στην συγκεκριμένη μέθοδο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτρόδια δύο ή και περισσότερων στοιχείων, παρέχοντας την δυνατότητα εναπόθεσης νανοσωματιδίων κραμματικών ενώσεων^[4].

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για τις ανάγκες της διεργασίας εναπόθεσης σχεδιάστηκε πειραματική διάταξη (Σχήμα 1) η οποία απαρτίζεται από: α) τη συσκευή γεννήτριας σπινθήρων, η λειτουργία της οποία περιγράφεται παρακάτω, β) το κελί της μεμβράνης, γ) μια αντλία κενού, δ) δύο ελεγκτές ροής και ένα διαφορικό πιεσόμετρο. Τα νανοσωματίδια που παράγονται εντός της συσκευής παραγωγής σπινθήρων μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης οδηγούνται στη μεμβράνη μέσω ροής αδρανούς αερίου (N₂) και εφαρμογής διαφοράς πίεσης. Η κυλινδρική κεραμική μεμβράνη μήκους βαθμωτού πορώδους έχει μήκος 100mm, εσωτερική και εξωτερική διάμετρο 10mm 7mm, αντίστοιχα και βρίσκεται εντός στεγανού ανοξείδωτου κελιού. Οι σύνδεσμοι στεγάνωσης έχουν θερμοαντοχή σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C.



Οι συνθήκες λειτουργίας της συσκευής ηλεκτρικής εκκένωσης Spark, μάρκας fasmatech, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν $Q=0.1\text{ l/min}$, $C=1.94\text{ nF}$, $V=5\text{ kV}$, $f=192\text{ Hz}$, 224 Hz , $V_{\text{dis}}=2200\text{ V}$, $Cu_{122} Q=0.2\text{ l/min}$, $C=1.94\text{ nF}$, $V_{\text{dis}}=2340\text{ V}$, $V=5\text{ kV}$, $f=160\text{ Hz}$, 192 Hz . Κατά τη διάρκεια λειτουργίας της υψηλή τάση εφαρμόζεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων Cu που είναι τοποθετημένα εντός του θαλάμου γεννήτριας νανοσωματιδίων με ροή αδρανούς αερίου^[5]. Όταν η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων Cu φτάσει την τιμή τάσης διάσπασης του αερίου (N_2), το αέριο ιονίζεται σχηματίζοντας πλάσμα. Μετά τη δημιουργία πλάσματος για μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου, η θερμοκρασία στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων γίνεται μεγαλύτερη από 20.000 K και οδηγεί στην εξάτμιση των μεταλλικών σωματιδίων^[6]. Στη συνέχεια, αυτά παρασέρνονται και ψύχονται από τη ροή του N_2 σχηματίζοντας μεταλλικά συμπλέγματα. Τα συμπλέγματα αυτά διανύοντας απόσταση μέχρι την επιφάνεια εναπόθεσης, αυξάνονται σε μέγεθος και δημιουργούν συσσωματώματα, για αυτό και η επιλογή του κατάλληλου μήκους σωληνώσεων στις εκάστοτε διατάξεις κρίνεται κρίσιμη^[7].

Η εναπόθεση πραγματοποιείται υπό ελεγχόμενες συνθήκες, ρυθμίζοντας α) τον ρυθμό παραγωγής νανοσωματιδίων (εφαρμοζόμενη τάση εκκένωσης) β) τη ροή φέροντος αερίου γ) τη διαφορά πίεσης και δ) το χρόνο εναπόθεσης.

Στόχος των πειραμάτων είναι η μείωση της διαπεράσης της μεμβράνης σε αέρια μεγάλου μεγέθους (π.χ N_2 , CH_4), διατηρώντας παράλληλα ικανοποιητικές τιμές διαπεράσης για αέρια μικρού μεγέθους (π.χ He , H_2). Η αύξηση της εκλεκτικότητας της μεμβράνης σε He και N_2 , $sel = \text{Perm}_{He} / \text{Perm}_{N_2}$, ικανοποιεί τον στόχο αυτόν.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1 το κελί της μεμβράνης είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να επιτρέπει τη διήθηση δια μέσου αυτής τόσο με ροή εξαναγκασμένη (Σχήμα 2α) όσο και με μερικώς εξαναγκασμένη (Σχήμα 2β), ανάλογα με το αν η έξοδος της πλευράς τροφοδοσίας της μεμβράνης θα είναι μερικώς, ολικώς ή καθόλου ανοικτή, στοιχείο ρυθμιζόμενο μέσω στραγγαλιστική βαλβίδας. Κινούσα δύναμη σε κάθε περίπτωση είναι η διαφορά πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης, στην πλευρά διηθήματος της οποίας είναι συνδεδεμένη αντλία δημιουργίας κενού της τάξης των 50 mTorr .

Τα πειράματα εναπόθεσης διεξήχθησαν υπό τρεις διαφορετικές τιμές διαφοράς πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης.

- A. $\Delta P = 900\text{ mbar}$ (στραγγαλιστική βαλβίδα τελείως ανοικτή – μη εξαναγκασμένη ροή)
- B. $\Delta P = 1,5\text{ bar}$ (στραγγαλιστική βαλβίδα μερικώς ανοικτή – μερικώς εξαναγκασμένη ροή)
- C. $\Delta P = 2\text{ bar}$ (στραγγαλιστική βαλβίδα τελείως κλειστή – πλήρως εξαναγκασμένη ροή)

Στις ρυθμίσεις A και B η ροή τροφοδοσίας N_2 τέθηκε στα 300 ml/min ενώ για την ρύθμιση C η ροή του N_2 τέθηκε σε τιμή μικρότερη κατά μια τάξη μεγέθους, δηλαδή 30 ml/min . Έγιναν ένα πείραμα διάρκειας 35 min με τη ρύθμιση A, δύο πειράματα των 150 min με τη ρύθμιση B και ένα πείραμα των 150 min με τη ρύθμιση C.

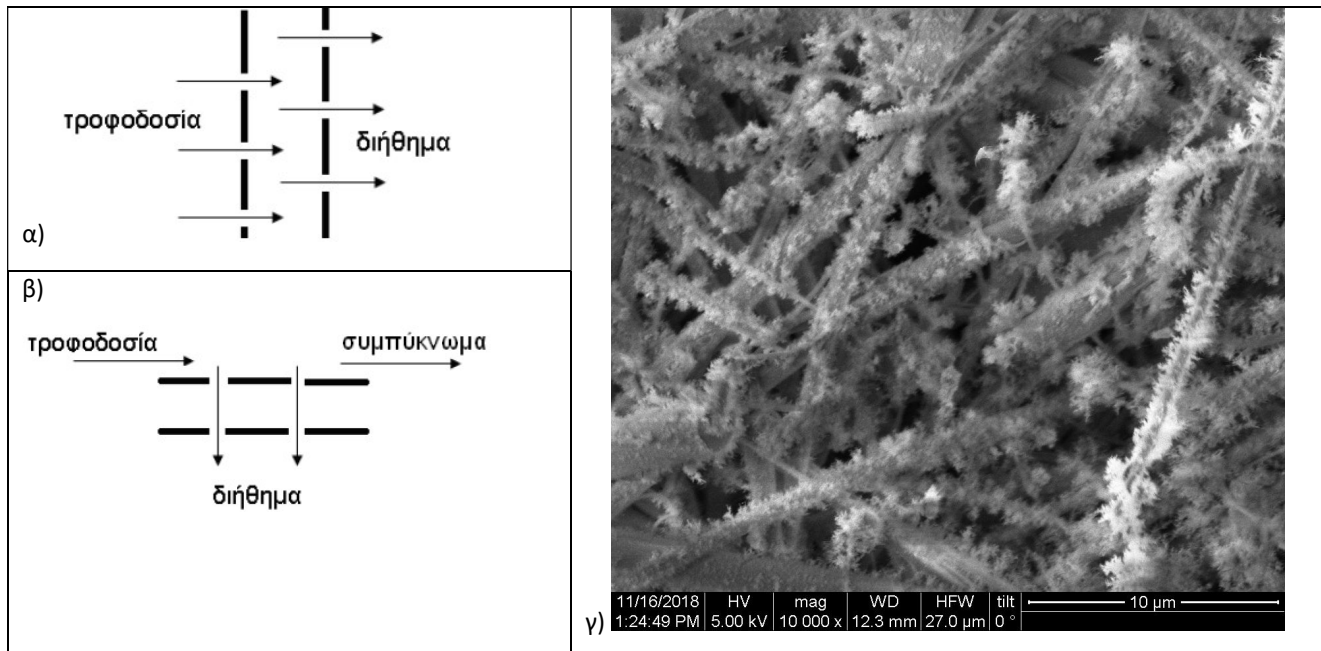
Το διαφορικό πιεσόμετρο και οι ελεγκτές ροής μας έδιναν σε πραγματικό χρόνο την εξέλιξη της διαπερατότητας της μεμβράνης σε N_2 σε συνάρτηση με το βαθμό επικάλυψης νανοσωματιδίων και την έμφραξη των πόρων των μεμβρανών. Οι τιμές διαπεράσης (Perm) προκύπτουν από την πίεση P του συστήματος και της ροής F σύμφωνα με την εξίσωση $\text{Perm}_{\text{eance}} = F (\text{ml/min}) / P (\text{mbar})$. Μεταξύ των επαναλαμβανόμενων κύκλων εναπόθεσης και των μετρήσεων διαπεράσης N_2 σε πραγματικό χρόνο, πειράματα προσδιορισμού της εκλεκτικότητας He/N_2 , έλαβαν χώρα σε δεύτερη εργαστηριακή διάταξη στους $100\text{ }^\circ\text{C}$.

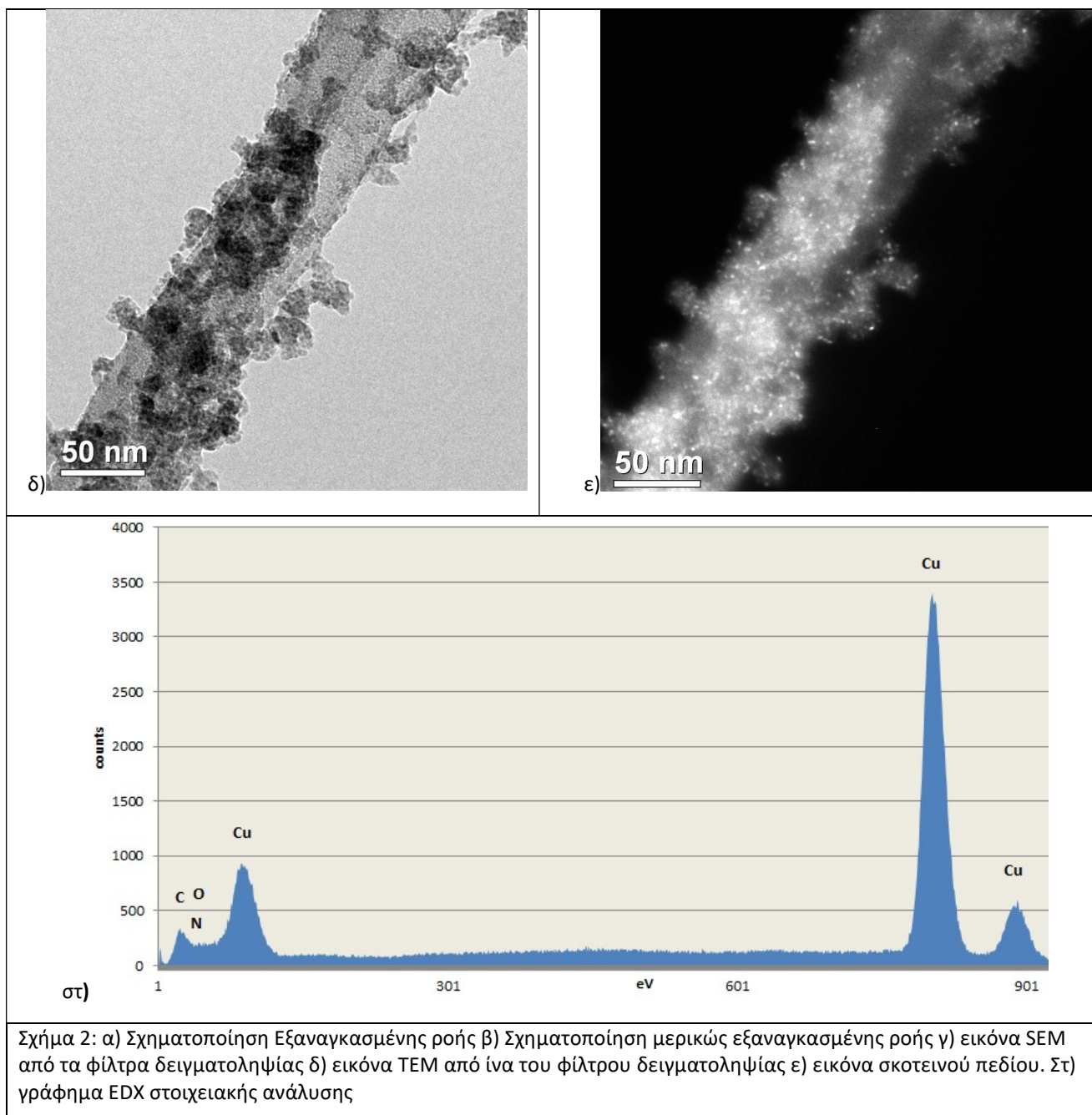
Για κάθε κύκλο εναπόθεσης προέκυψαν προέκυψαν τιμές εκλεκτικότητας He/N₂ όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.

Συνολικός χρόνος εναπόθεσης (min)	Εκλεκτικότητα He/N ₂
0	1,96
35	2,11
185	2,29
335	2,32
485	2,62

Πίνακας 1 : Εκλεκτικότητα He/N₂ για διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης

Προκειμένου να προσδιορίσουμε το μέγεθος και την διασπορά των νανοσωματιδίων που θα επικαθίσει στην μεμβράνη διεξήχθησαν, πριν τα πειράματα εναπόθεσης σε αυτήν, πειράματα εναπόθεσης επί φίλτρων δειγματοληψίας, τα οποία χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM, διέλευσης TEM, αλλά και σκοτεινού πεδίου καθώς και στοιχειακή ανάλυση EDX. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2δ προέκυψαν σωματίδια μεγέθους από 1nm, έως και συσσωματώματα πολλών σωματιδίων τα οποία φτάνουν σε μέγεθος τα 10 nm. Στην ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης σκοτεινού πεδίου (εικόνα 2ε) διακρίνονται οι φωτεινές περιοχές, οι οποίες είναι νανοκρύσταλλοι. Από αυτό καταλαβαίνουμε ότι ο κύριος όγκος των σωματιδίων που παράγονται από την γεννήτρια σπινθήρων και μεταφέρονται με το aerosol αποτελούνται από νανοκρυστάλλους μερικών νανομέτρων. Η στοιχειακή ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με το όργανο EDX (Εικόνα 2στ) έδειξε την παρουσία Cu σε τυχαίο σημείο που επιλέχθηκε από όργανο SEM (Εικόνα 2γ), αποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα του πειράματος εναπόθεσης. Από την Εικόνα 2στ προκύπτει και η ύπαρξη Οξυγόνου, υποδεικνύοντας πως μεγάλο μέρος των σωματιδίων εμφανίζονται στη επιφάνεια ως οξείδια, είτε ως CuO είτε ως Cu₂O. Προκειμένου να μελετηθεί η μεμβράνη ως προς τις καταλυτικές της ιδιότητες, είναι απαραίτητη η αναγωγή των οξειδίων αυτών σε Cu. Οι συνθήκες των πειραμάτων αναγωγής που θα διεξαχθούν θα περιλαμβάνουν την παροχή H₂ στους 250 °C για 60 min^[8].





Σχήμα 2: α) Σχηματοποίηση Εξαναγκασμένης ροής β) Σχηματοποίηση μερικής εξαναγκασμένης ροής γ) εικόνα SEM από τα φίλτρα δειγματοληψίας δ) εικόνα TEM από ένα του φίλτρου δειγματοληψίας ε) εικόνα σκοτεινού πεδίου. Στ) γράφημα EDX στοιχειακής ανάλυσης

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τον Πίνακα 1 προκύπτει ότι μετά από συνολικά 8 ώρες εναπόθεσης η εκλεκτικότητα της μεμβράνης αυξήθηκε από 1,96 σε 2.615, ικανοποιώντας τον στόχο που είχε τεθεί εξ αρχής. Η μεγαλύτερη αύξηση στην εκλεκτικότητα παρατηρήθηκε με πλήρως εξαναγκασμένη ροή στα 2 bar, οπότε για τα μεταγενέστερα πειράματα θα προτιμηθεί η διάταξη αυτή.

Η τροποποιημένη μεμβράνη μελετήθηκε ως προς την σύνθεσή της και την ομοιομορφία της επιφάνειάς της με χρήση μηχανήματος SEM – EDX. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν θα αξιοποιηθούν για την εναπόθεση Ni και Pd ή Pt. Η εναπόθεση των στοιχείων αυτών ή κραματικών τους ενώσεων ενδέχεται να αυξήσει ακόμα περισσότερο την εκλεκτικότητα της μεμβράνης λόγω και της καταλυτικής τους δράσης, κυρίως ως προς το H₂.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια των βιομηχανικών υποτροφιών που παρέχεται από το ίδρυμα Σταύρος Νιάρχος, σε συνεργασία με την εταιρία ΗΛΕΚΤΩΡ. Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς το Εργαστήριο Ραδιενέργειας Περιβάλλοντος του ΙΠΡΕΤΕΑ του ιδρύματος ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ για τον πρώτο κύκλο πειραμάτων. Τέλος θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε το πρόγραμμα ΚΡΗΠΙΣ 2 του INN (Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας), ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.

1. VSPARTICLE B.V., Creating Novel Catalyst Materials with Unique Properties Is Now Possible
2. Pfeiffer, Tobias & Feng, Jicheng & Schmidt-Ott, Andreas. New developments in spark production of nanoparticles. *Advanced Powder Technology*. 01 2014, Τόμ. 25, σσ. 56–70.
3. Bengt O. Mueller, Maria E. Messing, David L. J. Engberg, Anna M. Jansson, Linda I. M. Johansson, Susanne M. Norlén, Nina Turesson & Knut Deppert. Review of Spark Discharge Generators for Production of Nanoparticle Aerosols. *Aerosol Science and Technology*. 46:11, 2012, σσ. 1256-1270.
4. Bau, S., Witschger, O., Gensdarmes, F., Thomas, D. and Borra, J. P. 2010. Electrical Properties of Airborne Nanoparticles Produced by a Commercial Spark-Discharge Generator. *J. Nanopart.*
5. Artyukov, I. A., Feschenko, R. M., Vinogradov, A. V., Bugayev, Y. A., Devizenko, O. Y. Kondratenko, V. V. 2010. Soft X-Ray Imaging of Thick Carbon-Based Materials Using the Normal Incidence Multilayer Optics
6. Garwin, Edward L., A. Schmidt-Ott, and S. Schwyn. Aerosol generation by spark discharge. *Journal of Aerosol Science*. 10 1988, Τόμ. 19, σσ. 639–642.
7. Salman Tabrizi, N. Generation of Nanoparticles by Spark Discharge. TU Delft Repositories.
8. Jae Y. Kim, José A. Rodriguez, Jonathan C. Hanson, Anatoly I. Frenkel, and Peter L. Lee, Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides, 2003