

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο
Τεχνολογιών Επεξεργασίας Αέριων Εκπομπών
Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών
«Περιβαλλοντική & Υγειονομική Μηχανική»

« Μελέτη του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της οξειδωσης μεθανίου σε Rh/YSZ »

Αλέξανδρος Νάκος, Μηχανολόγος Μηχανικός

Εξεταστική επιτροπή: Λέκτορας, Αλέξανδρος Κατσαούνης (Επιβλέπων)

Επίκουρος Καθηγητής, Νίκος Ξεκουκουλωτάκης

Επίκουρος Καθηγητής, Μιχαήλ Κονσολάκης

ΧΑΝΙΑ, Φλεβάρης 2011

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Επεξεργασίας Αερίων Εκπομπών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την απόκτηση του μεταπτυχιακού τίτλου σπουδών στον τομέα της Περιβαλλοντικής & Υγειονομικής Μηχανικής. Μέρος των πειραμάτων, εκπονήθηκαν στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Castilla La Mancha (Ciudad Real, Spain).

Η εργασία αυτή δεν θα μπορούσε να περατωθεί χωρίς την εμπνευσμένη, υπομονετική και ενθαρρυντική καθοδήγηση του Δασκάλου, Λέκτορα κ. Αλέξανδρου Κατσαούνη. Τον ευχαριστώ θερμά για τον χρόνο που μου αφιέρωσε. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους κ. Ξεκουκουλωτάκη Νίκο και Κονσολάκη Μιχαήλ που με τίμησαν με την παρουσία τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την υποψήφια διδάκτωρ και φίλη μου Φωτεινή Σταμάτη, η οποία αν και μη σχετική με το επιστημονικό αντικείμενο της παρούσας εργασίας με βοήθησε εξαιρετικά σε θέματα ύφους και επιστημονικής αρτιότητας, τα οποία θεωρώ ότι κατέχει στο έπακρο. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους μου τους φίλους και φυσικά την οικογένεια μου για την υπομονή και συμπαράσταση τους και κυρίως για την αγάπη τους.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία, διερευνήθηκε η δυνατότητα εμφάνισης του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της Κατάλυσης (Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC) κατά την οξείδωση του CH_4 πάνω σε καταλύτη Rh, εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ. Σκοπός της εργασίας ήταν να διαπιστωθεί εάν και κάτω υπό ποιες προϋποθέσεις η αντίδραση της οξείδωσης του CH_4 σε σύστημα ηλεκτροχημικού κελιού στερεού ηλεκτρολύτη Rh/YSZ μπορεί να ενισχυθεί ηλεκτροχημικά, δηλαδή μέσω της ελεγχόμενης προσαγωγής/απομάκρυνσης προωθητικών ειδών από την καταλυτική επιφάνεια και αυτή η ηλεκτροχημική ενίσχυση να περιγραφεί ποιοτικά και ποσοτικά.

Στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας παρουσιάζονται ορισμένες γενικές γνώσεις σχετικά με τα φαινόμενα της κατάλυσης και ηλεκτροκατάλυσης, καθώς και τα χαρακτηριστικά και οι σημαντικότερες ιδιότητες των στερεών ηλεκτρολυτών και των προωθητών. Οι γνώσεις αυτές θεωρήθηκαν απαραίτητες για την κατανόηση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη αναφορά στις γενικές αρχές του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, τις χρησιμοποιούμενες πειραματικές διατάξεις, τα μεγέθη που το ποσοτικοποιούν και παρουσιάζονται ορισμένα επιλεγμένα παραδείγματα εφαρμογής του φαινομένου σε αντιδράσεις ετερογενούς κατάλυσης προς επίρρωση των γενικών αρχών.

Στο τρίτο κεφάλαιο δίνονται ορισμένες πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες του μεθανίου και τα βασικά χαρακτηριστικά της οξείδωσής του (καταλυτικής ή μη), ενώ παρατίθενται και οι σημαντικότερες εργασίες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης που μελετούν την οξείδωση (πλήρη ή μερική) του μεθανίου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων και διεξαγωγής των πειραμάτων. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτροχημικά κελιά στερεού ηλεκτρολύτη, όπου ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε Ρόδιο (Rh) σε μορφής πάστας ο οποίος εναποτίθεται με

κατάλληλη θερμική επεξεργασία σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ (οξείδιο της ζirkονίας ZrO_2 ντοπαρισμένο κατά 8% με ύττρια Y_2O_3). Οι επιφάνειες των καταλυτικών υμενίων χαρακτηρίζονται με τις τεχνικές της Σάρωσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου (Scanning Electron Microscopy-SEM) και της περιθλάσεως ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction Technique or XRD). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μέτρησης της έντασης του ρεύματος που διαρρέει το κελί στερεού ηλεκτρολύτη συναρτήσει της επιβαλλόμενης τάσης σε συνθήκες αντίδρασης, καθώς και μετρήσεις του καταλυτικού ρυθμού και της τροποποίησής του λόγω επιβολής σταθερών δυναμικών/ρευμάτων σε αναγωγικές, στοιχειομετρικές και οξειδωτικές συνθήκες αντιδρώντος μίγματος. Τα αποτελέσματα σχολιάζονται και εξάγονται συμπεράσματα, καθώς και προτάσεις περαιτέρω μελέτης.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1

Κατάλυση, προωθητές, στερεοί ηλεκτρολύτες και ηλεκτροκατάλυση

1.1 Γενικά	1
1.2 Το φαινόμενο της κατάλυσης	1
1.3 Προωθητές	7
1.4 Στερεοί ηλεκτρολύτες	9
1.4.1 Γενικά	9
1.4.2 Μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας στερεών ηλεκτρολυτών	10
1.4.3 Κατάταξη στερεών ηλεκτρολυτών	12
1.4.4 Χρήση στερεών ηλεκτρολυτών σε πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης	15
1.4.5 Ο στερεός ηλεκτρολύτης YSZ (Yttria Stabilized Zirconia)	16
1.5 Άλλες χρήσεις των στερεών ηλεκτρολυτών	19
1.5.1 Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη	19
1.5.2 Κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη	21
Αναφορές 1 ^{ου} Κεφαλαίου	24

Κεφάλαιο 2

Το φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης (Electrochemical Promotion of Catalysis-EPOC)

2.1 Γενικά	26
2.2 Φαινομενολογία της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης	27
2.3 Πειραματικές διατάξεις για τη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης	30
2.4 Τυπικά πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης	33
2.4.1 Τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού	34
2.4.2 Τροποποίηση της εκλεκτικότητας	40
2.5 Πρόβλεψη της τιμής της φαρανταϊκής απόδοσης	41
2.6 Προοπτικές και περιορισμοί	46
Αναφορές 2 ^{ου} Κεφαλαίου	48

Κεφάλαιο 3

Οξείδωση, καταλυτική οξείδωση και ηλεκτροχημική ενίσχυση της αντίδρασης οξείδωσης του μεθανίου (CH₄)

3.1 Γενικά	51
3.2 Οξείδωση του μεθανίου	53
3.3 Καταλυτική οξείδωση μεθανίου	54
3.4 Μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με καύσιμο μεθάνιο	56
Αναφορές 3 ^{ου} Κεφαλαίου	59

Κεφάλαιο 4

Περιγραφή πειραματικής διάταξης, αποτελέσματα – σχολιασμός

4.1 Γενικά	61
4.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης	61
4.3 Προετοιμασία κελιού στερεού ηλεκτρολύτη και χαρακτηρισμός καταλυτικής επιφάνειας	64
4.4 Αποτελέσματα πειραμάτων-σχολιασμός	74
4.4.1 Διαγράμματα τάσης-έντασης (tafel plots)	74
4.4.2 Οξείδωση μεθανίου σε αναγωγικές συνθήκες	76
4.4.3 Οξείδωση μεθανίου σε στοιχειομετρικές συνθήκες	83
4.4.4 Οξείδωση μεθανίου σε οξειδωτικές συνθήκες	87
Αναφορές 4 ^{ου} Κεφαλαίου	90

Συμπεράσματα	93
---------------------	-----------

Κεφάλαιο 1

Κατάλυση, προωθητές, στερεοί ηλεκτρολύτες και ηλεκτροκατάλυση

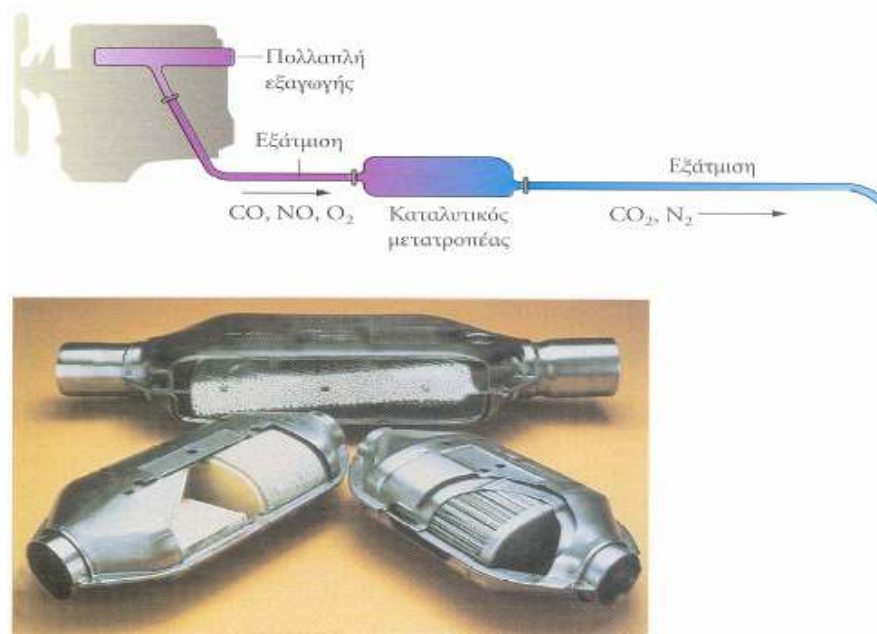
1.1 Γενικά

Για να κατανοήσει κανείς το μηχανισμό και τις βασικές αρχές του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης (Electrochemical Promotion of Catalysis-EPOC), απαιτούνται ορισμένες βασικές γνώσεις σχετικά με τα φαινόμενα της κατάλυσης (catalysis) και ηλεκτροκατάλυσης (electrocatalysis). Επειδή τα φαινόμενα της ηλεκτροκατάλυσης αλλά και της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, στηρίζονται στη χρήση στερεών ηλεκτρολυτών (solid electrolytes), απαιτείται και μια σχετική εξοικείωση με τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους. Εξίσου σημαντική έννοια αποτελεί και αυτή των προωθητών (promoters), οι οποίοι παίζουν σημαντικό ρόλο στις διάφορες καταλυτικές διεργασίες.

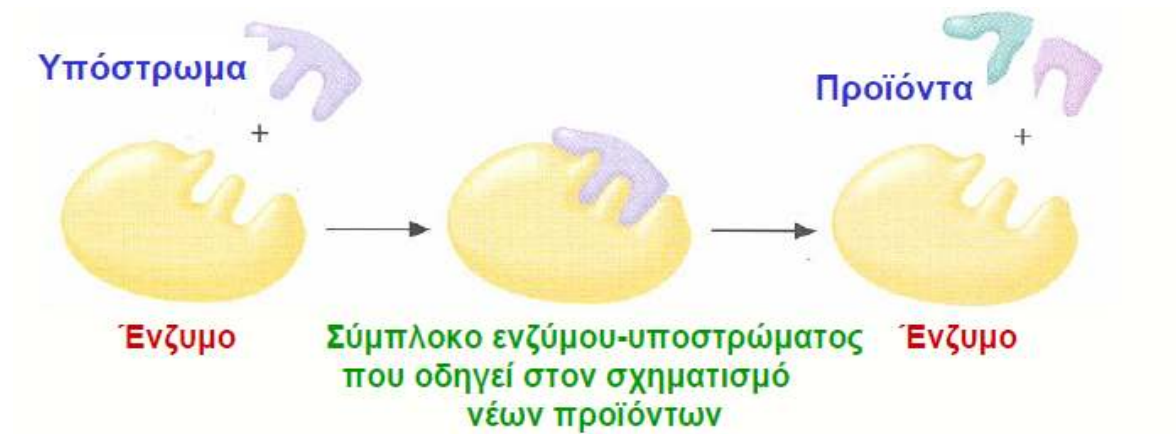
Έτσι, κρίθηκε απαραίτητο να δοθούν ορισμένες γενικές/εισαγωγικές πληροφορίες σχετικά με τα παραπάνω, καθώς και μια σύντομη ανασκόπηση των κυριότερων χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων τους που αφορούν άμεσα τη μελέτη του φαινομένου που πραγματεύεται η παρούσα εργασία. Σκοπός είναι ο αναγνώστης να αποκτήσει μια εποπτική εικόνα του θεωρητικού υπόβαθρου που απαιτείται για την κατανόηση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, το οποίο μελετά και η παρούσα εργασία.

1.2 Το φαινόμενο της κατάλυσης

Το φαινόμενο της κατάλυσης αποτελεί ίσως ένα από τα πιο διερευνημένα και με πλήθος εφαρμογών φυσικοχημικά φαινόμενα της επιστήμης. Οι εκφάνσεις και οι πρακτικές εφαρμογές του φαινομένου της κατάλυσης είναι απεριόριστες. Ενδεικτικά αναφέρουμε τους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς που υπάρχουν αυτή τη στιγμή στο σύνολο σχεδόν των μηχανοκίνητων επιβατικών οχημάτων (βλέπε *Εικόνα 1.1*), τους διάφορους καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές χρήσεις (πχ καταλυτική σύνθεση αμμωνίας από άζωτο και υδρογόνο παρουσία Fe-μέθοδος Haber), καθώς και τις βιοχημικές καταλυτικές (ενζυματικές) διεργασίες (βλέπε *Εικόνα 1.2*) [1,2]. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν συνοπτικά οι κυριότερες αρχές του φαινομένου της κατάλυσης.



Εικόνα 1.1. Τυπικοί τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπείς επιβατηγών οχημάτων [3].



Εικόνα 1.2. Σχηματική αναπαράσταση της βιοχημικής καταλυτικής δράσης των ενζύμων [3].

Το φαινόμενο της κατάλυσης, στηρίζεται στην παρουσία κατά τη διάρκεια μιας χημικής ή βιοχημικής αντίδρασης, μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) με πρωτεύοντα ρόλο στον καθορισμό της πορείας της αντίδρασης, του *καταλύτη*.

Ο καταλύτης είναι μια ουσία, η παρουσία της οποίας σε μια χημική αντίδραση αυξάνει το ρυθμό της, χωρίς η ίδια να υφίσταται κάποια μόνιμη (μη αντιστρεπτή) μεταβολή [5]. Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί η αύξηση του ρυθμού της οξείδωσης του αιθυλενίου (C_2H_4) παρουσία πλατίνας (Pt):



Για ίδιες συνθήκες πίεσης (P), θερμοκρασίας (T) και στοιχειομετρίας, ο ρυθμός της αντίδρασης οξείδωσης του αιθυλενίου παρουσία πλατίνας, είναι πολλαπλάσιας τάξης μεγέθους σε σχέση με την απλή (μη καταλυτική) αντίδραση οξείδωσης:



Στην αντίδραση (1.1), ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεή μορφή και συγκεκριμένα με τη μορφή λεπτομερών συσσωματωμάτων (clusters), συνήθως εναποτεθειμένος σε κάποιο κεραμικό υπόστρωμα (support, *Εικόνα 1.3*), ενώ τα αντιδρώντα βρίσκονται σε αέρια μορφή. Σε αυτή την περίπτωση, το φαινόμενο της κατάλυσης αναφέρεται ως *ετερογενής κατάλυση*, σε αντιδιαστολή με την *ομογενή κατάλυση*, όπου τα αντιδρώντα και ο καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση. Τυπικό παράδειγμα ομογενούς κατάλυσης είναι η αντίδραση της οξείδωσης του διοξειδίου του θείου (SO_2) προς τριοξείδιο του θείου (SO_3), παρουσία μονοξειδίου του αζώτου (NO):



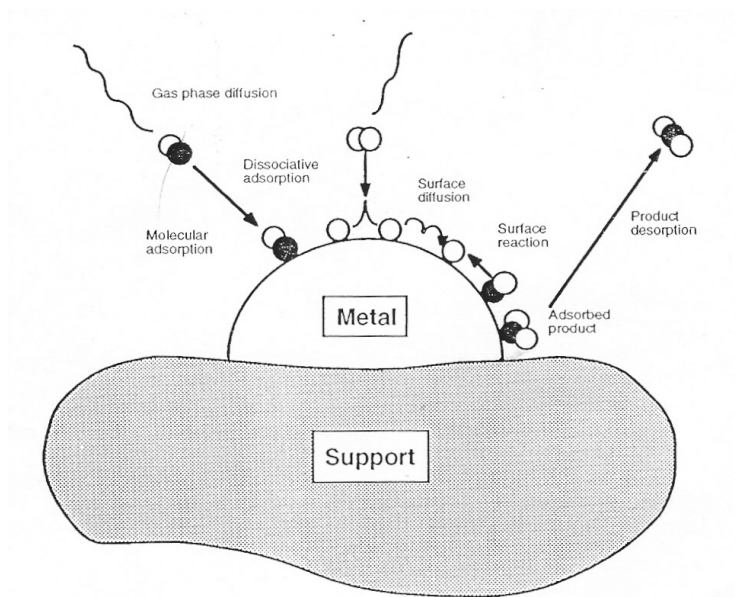
όπου ο δείκτης (g) υποδηλώνει την αέρια φάση.

Ο τυπικός μηχανισμός της ετερογενούς κατάλυσης με τα αντιδρώντα μόρια να βρίσκονται στην αέρια φάση, παρουσιάζεται σχηματικά στην *Εικόνα 1.3* που ακολουθεί. Τα αντιδρώντα μόρια προσροφώνται στην επιφάνεια του καταλύτη ο οποίος συνήθως βρίσκεται διεσπαρμένος σε κατάλληλο υπόστρωμα (διεσπαρμένοι ή υψηλά διεσπαρμένοι καταλύτες), το οποίο στην περίπτωση πχ των τριοδικών καταλυτών των επιβατικών οχημάτων είναι ένα κεραμικό υλικό. Στη συνέχεια λαμβάνουν χώρα φυσικοχημικές διεργασίες διάχυσης/ οξείδωσης/αναγωγής κλπ, με αποτέλεσμα την δημιουργία των τελικών προϊόντων τα οποία τελικά εκροφώνται στην αέρια φάση.

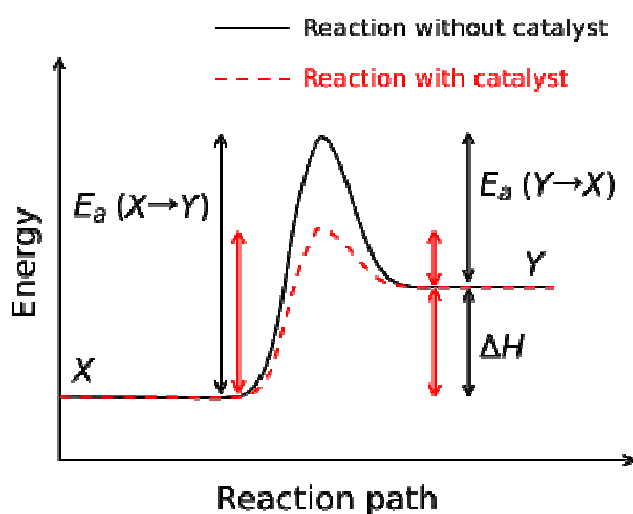
Η χρησιμότητα του καταλύτη, έγκειται στο γεγονός ότι μειώνει το ενεργειακό κατώφλι ή ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy) για την πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 1.4*.

Η δράση των καταλυτών στηρίζεται στη δημιουργία ενδιάμεσων ειδών (ή προϊόντων) των αντιδρώντων με τον καταλύτη. Οι αντιδράσεις σχηματισμού αυτών των ενδιάμεσων ειδών, έχουν χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με τη συνολική αντίδραση.

Έτσι, με διαδοχικά στάδια δημιουργίας και καταστροφής ενδιάμεσων ειδών, μέσω χαμηλών ενεργειακά μονοπατιών, η συνολική αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί πιο αποδοτικά [1,5].



Εικόνα 1.3. Σχηματική παράσταση του φαινομένου της ετερογενούς κατάλυσης που λαμβάνει χώρα σε καταλύτη εναποτεθειμένο σε υπόστρωμα [6].



Εικόνα 1.4. Μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης με τη χρήση καταλύτη [7].

Αν συμβολίσουμε με X, Y τα αντιδρώντα και με Z το παραγόμενο προϊόν, η συνολική αντίδραση θα είναι:



Παρουσία ενός καταλύτη, που συμβολίζεται με C, η παραπάνω αντίδραση γίνεται με ενδιάμεσα στάδια τα οποία είναι:





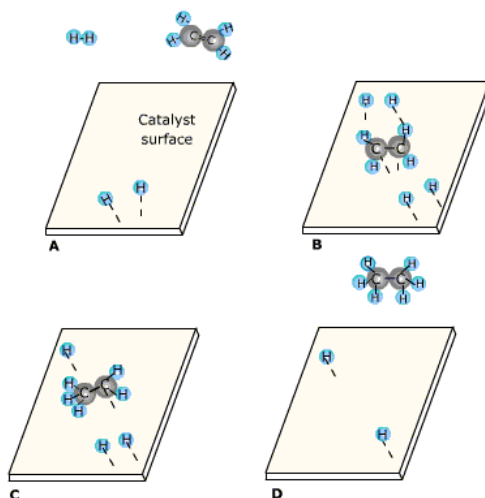
Ο καταλύτης μετά το τέλος του 4^{ου} ενδιάμεσου βήματος δεν υφίσταται κάποια μόνιμη (μη αντιστρεπτή) μεταβολή. Το παραπάνω σχήμα αλληλουχίας ενδιάμεσων αντιδράσεων, πιθανόν να τροποποιείται ανάλογα με την περίπτωση.

Ένα τυπικό παράδειγμα ετερογενούς κατάλυσης είναι η καταλυτική υδρογόνωση του αιθυλενίου (C₂H₄) προς αιθάνιο (C₂H₆), παρουσία καταλύτη πλατίνας (Pt), η οποία παρουσιάζεται σχηματικά στην *Εικόνα 1.5*. Η συνολική αντίδραση:



αποτελείται από τα επιμέρους στάδια [3]:

1. Διάχυση και ρόφηση των μορίων του αιθυλενίου και του υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη
2. Σχηματισμός δεσμών των μορίων των αντιδρώντων με τα μόρια του καταλύτη-ενεργά κέντρα (συγκεκριμένα τα μόρια του υδρογόνου δίδονται σε άτομα υδρογόνου)
3. Τα άτομα του υδρογόνου μεταναστεύουν στην επιφάνεια του καταλύτη και αντιδρούν με τα χημειοροφημένα μόρια του αιθυλενίου, σχηματίζοντας αιθάνιο
4. Τα μόρια του αιθανίου εκροφώνται από τον καταλύτη και διαχέονται στην αέρια φάση

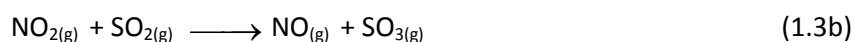


Εικόνα 1.5. Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας καταλυτικής υδρογόνωσης του αιθυλενίου προς αιθάνιο [3].

Άλλο ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί η αντίδραση της οξείδωσης του SO₂ προς SO₃ παρουσία NO ως καταλύτη (αντίδραση 1.3), η οποία έχει ήδη αναφερθεί ως παράδειγμα ομογενούς κατάλυσης. Η συγκεκριμένη αντίδραση:



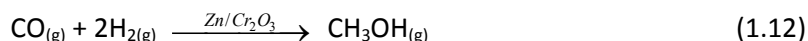
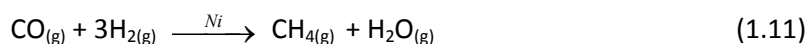
θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα με τα ενδιάμεσα στάδια:



Εκτός από την επιτάχυνση του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης, ο καταλύτης μπορεί και να επηρεάσει την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης, με άλλα λόγια να οδηγήσει τη χημική αντίδραση στην παραγωγή διαφορετικών προϊόντων. Η αντίδραση της οξείδωσης του αιθυλενίου για παράδειγμα, που αναφέρθηκε προηγουμένως ότι οδηγεί στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα (αντίδραση 1.1) παρουσία πλατίνας, μπορεί να οδηγηθεί στην παραγωγή αλδεΐδης, παρουσία οξειδίου του βαναδίου ως καταλύτη:



Άλλο παράδειγμα εκλεκτικότητας παρουσιάζεται στις αντιδράσεις (1.11 & 1.12), όπου το αντιδρών μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου (γνωστό και ως αέριο σύνθεσης), μπορεί να οδηγηθεί στην παραγωγή διαφορετικών αέριων προϊόντων, ανάλογα με την παρουσία διαφορετικής ουσίας που δρα ως καταλύτης.



Συνοψίζοντας, ως καταλύτης (ή καταλυτικά ενεργός φάση) ορίζεται μια ουσία η οποία συνήθως είναι κάποιο μέταλλο μετάπτωσης (Pt, Rh, Pd, Ni, κ.α.), το οποίο κατά κανόνα βρίσκεται διεσπαρμένο σε ένα πορώδες υλικό με μεγάλη ειδική επιφάνεια (TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, κ.α.) γνωστό και ως υπόστρωμα. Πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη επιτελείται η ρόφηση των αντιδρώντων ειδών και η επιτέλεση των φυσικοχημικών αντιδράσεων μέσω

ενεργειακά πιο αποδοτικών μονοπατιών. Η παρουσία της καταλυτικά ενεργού φάσης μπορεί να επηρεάσει:

- Είτε την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης (μείωση ή συνήθως αύξηση),
- Είτε την εκλεκτικότητά της (παραγωγή ορισμένων επιθυμητών προϊόντων σε σχέση με άλλα)

Από πρακτικής άποψης, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η πλέον αξιοσημείωτη ιδιότητα των καταλυτών είναι ότι επιτρέπουν την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που συνεπάγεται αφενός χαμηλότερο κόστος ενέργειας και αφετέρου χαμηλότερο κόστος υλικών, αφού τα υλικά υψηλότερης θερμικής αντοχής είναι κατά κανόνα και υψηλότερου κόστους [2].

1.3 Προωθητές

Μια έννοια κεφαλαιώδους σημασίας στη μελέτη του φαινομένου της κατάλυσης είναι αυτή των προωθητών ή ενισχυτών (promoters). Γενικά η δραστικότητα ενός καταλύτη μπορεί να αυξηθεί με δυο τρόπους [3,8]:

- με αύξηση της επιφάνειάς του (μεγάλα εμβαδά επιφάνειας ανά μονάδα μάζας, δηλαδή αύξηση των ενεργών κέντρων)
- με προσθήκη προωθητών (ενισχυτών)

Οι προωθητές είναι ουσίες, οι οποίες σε μικρές ποσότητες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την εκλεκτικότητα αλλά και την ενεργότητα ενός καταλύτη. Οι ουσίες αυτές έρχονται σε άμεση επαφή και αλληλεπίδραση με την καταλυτικά ενεργό φάση, τροποποιώντας έτσι τις καταλυτικές ιδιότητες [5].

Σε γενικές γραμμές μπορούν να χωριστούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες, στους δομικούς προωθητές (structural promoters) και στους ηλεκτρονιακούς προωθητές (electronic promoters). Οι προωθητές της πρώτης κατηγορίας αυξάνουν και σταθεροποιούν την διασπορά της καταλυτικά ενεργής φάσης στο υπόστρωμα. Από την άλλη μεριά, οι προωθητές της δεύτερης κατηγορίας, προάγουν τις καταλυτικές ιδιότητες της καταλυτικά ενεργής φάσης καθ' εαυτής. Η ιδιότητά τους αυτή προέρχεται από την ικανότητά τους να τροποποιούν τις χημειοροφητικές ιδιότητες της επιφάνειας του καταλύτη και να

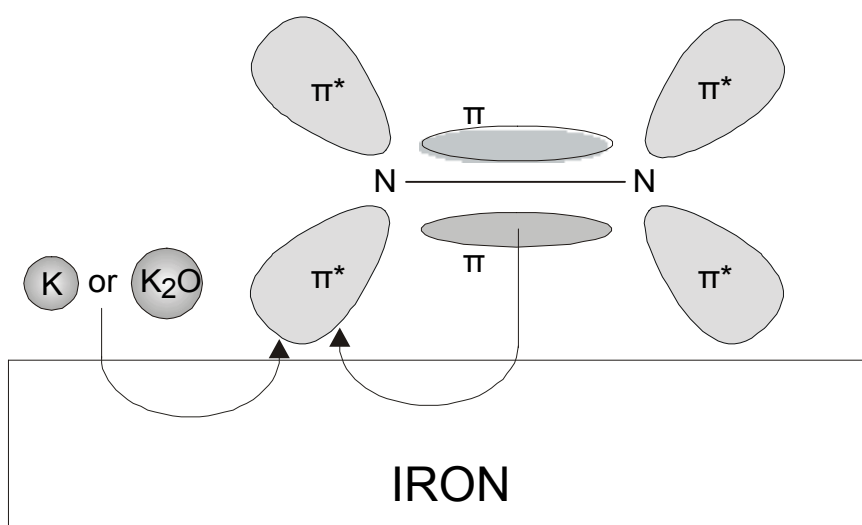
επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την ισχύ του χημειοροφητικού δεσμού των αντιδρώντων και των ενδιάμεσων προϊόντων της αντίδρασης [9].

Ένα κλασικό παράδειγμα προώθησης, είναι η χρήση αλκαλίων (πχ κάλιο-K) σε καταλύτη σιδήρου (Fe), στην περίπτωση της αντίδρασης της σύνθεσης αμμωνίας. Η αντίδραση της σύνθεσης (αέριας) αμμωνίας από μοριακό άζωτο και υδρογόνο (μέθοδος Haber), αποτελεί μια από τις πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενες βιομηχανικές εφαρμογές του φαινομένου της κατάλυσης. Η εν λόγω αντίδραση:



μπορεί να προωθηθεί σε σημαντικό βαθμό με την προσθήκη καλίου (K) με τη μορφή K_2O στον καταλύτη (Fe) της αντίδρασης [3].

Το διεσπαρμένο στην καταλυτική επιφάνεια προωθητικό είδος (K_2O) ενισχύει σε σημαντικό βαθμό την προσρόφηση του αέριου αζώτου (N_2) στην επιφάνεια του καταλύτη, διεργασία η οποία αποτελεί και το κρίσιμο και περιοριστικό βήμα στη συνολική αντίδραση σύνθεσης της αμμωνίας. Στην *Εικόνα 1.6* παρουσιάζεται σχηματικά η χωρική κατανομή των τροχιακών του μορίου του αζώτου, τα οποία εμπλέκονται στην διεργασία της χημειορόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη (Fe). Η προσθήκη του προωθητικού είδους (K ή K_2O), έχει ως αποτέλεσμα την ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στην επιφάνεια χημειορόφησης (η κατεύθυνση της οποίας σημειώνεται με βέλη στην *Εικόνα 1.6*), με αποτέλεσμα την μεταβολή της χημειοροφητικής ικανότητας του καταλύτη [9].



Εικόνα 1.6. Σχηματική αναπαράσταση της χωρικής κατανομής των τροχιακών του αζώτου (N_2) κατά την χημειορόφησης του σε προωθημένη (K ή K_2O) επιφάνεια καταλύτη [9].

1.4 Στερεοί ηλεκτρολύτες

1.4.1 Γενικά

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες (solid electrolytes) ή στερεοί ιοντικοί αγωγοί ή υπεριοντικοί αγωγοί είναι στερεά υλικά, κατά κανόνα κρυσταλλικά, με ιοντική αγωγιμότητα που οφείλεται μερικά ή ολικά σε μεταφορά ιόντων [10].

Η ανακάλυψη των στερεών ηλεκτρολυτών αποδίδεται στον *Michael Faraday* (1791-1867), ο οποίος ήταν ο πρώτος που παρατήρησε τις ιδιότητές τους. Συγκεκριμένα, το 1834 ο M. Faraday παρατήρησε πως ο στερεός φθοριούχος μόλυβδος (PbF_2), όταν θερμανθεί στο θερμοκρασιακό εύρος 500-700 °C παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αρχικά, αυτή η αγωγιμότητα δεν μπορούσε να εξηγηθεί με βάση τις γνωστές θεωρίες της επιστήμης εκείνης της εποχής (άλλωστε και η επιστήμη της ηλεκτροχημείας ήταν τότε εν τη γενέσει της). Χρειάστηκε σχεδόν ένας αιώνας για να εξηγηθεί η παρατηρούμενη αγωγιμότητα του PbF_2 και να αποδοθεί στη μετακίνηση ιόντων F^- .

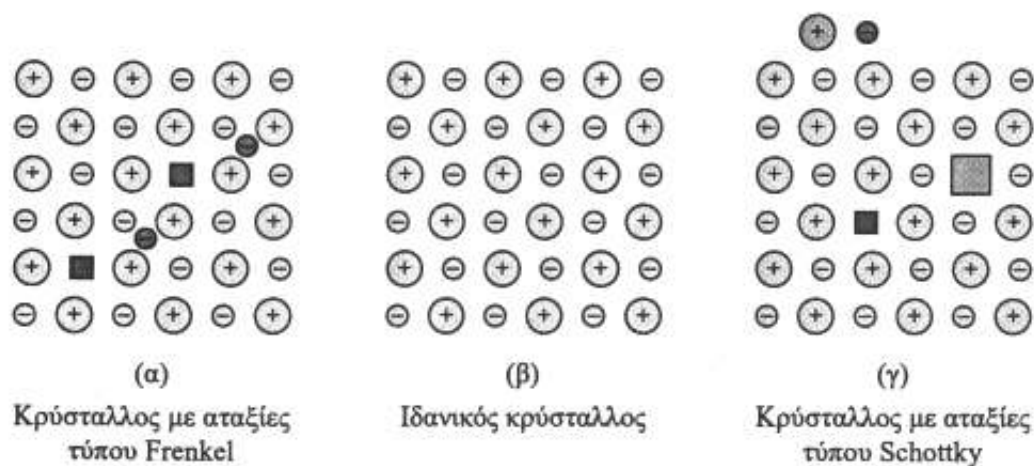
Εν τω μεταξύ, ανακαλύφθηκαν πολλά ακόμη υλικά τα οποία παρουσίαζαν παρόμοια συμπεριφορά, όπως για παράδειγμα ο AgI (αγωγός ιόντων Ag^+) από τους Tubandt και Strock, οι οποίοι απέδειξαν πειραματικά ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 150 °C, η αγωγιμότητα του AgI οφείλεται στην κίνηση των ιόντων Ag^+ , ενώ έγινε γρήγορα γνωστό ότι η διάχυση των ιόντων σε μερικά στερεά μπορεί να λάβει χώρα τόσο ακαριαία, όσο και στα διαλύματα υγρών αλάτων. Σημαντική συνεισφορά στη μελέτη των ιδιοτήτων των στερεών ηλεκτρολυτών, αποδίδεται σε σπουδαίους ερευνητές όπως ο Schottky, ο Frenkel, ο Wagner, ο Joffé κ.α., οι οποίοι συνεισέφεραν στη μηχανιστική ερμηνεία της ιοντικής αγωγιμότητας.

Στις μέρες μας οι στερεοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, με πιο σημαντικές τους αισθητήρες αερίων (πχ μέτρηση οξυγόνου στην εξάτμιση των οχημάτων) και τις εφαρμογές των κελιών (κυψελίδων) καυσίμου (πχ Solid Oxide Fuel Cell-SOFC), καθώς και σε εφαρμογές χημικής συμπαραγωγής, ενώ στερεοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται και στους βηματοδότες των καρδιοπαθών και στο σύστημα αναγέννησης οξυγόνου των διαστημοπλοίων, καθώς και σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [11-14].

1.4.2 Μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας στερεών ηλεκτρολυτών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η ιοντική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών οφείλεται στη μετακίνηση ιόντων από μία θέση σε μία άλλη μέσω της κρυσταλλικής δομής του στερεού. Τα ιόντα αυτά καταλαμβάνουν συνήθως καθορισμένες (ενδοπλεγματικές) θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα αποτελώντας συνολικά ένα σταθερό πλέγμα. Η ύπαρξη αυτού του σταθερού πλέγματος είναι ο λόγος για την χαμηλότερη κινητικότητα των ιόντων στους στερεούς ηλεκτρολύτες σε σύγκριση με τους υγρούς όπου όλα τα ιόντα είναι ευκίνητα [14].

Η μετακίνηση των ιόντων (αγωγή) διαμέσου των στερεών σωμάτων, οφείλεται στην ύπαρξη σημειακών ατελειών (ή μηδενικής διάστασης) στο κρυσταλλικό τους πλέγμα [14,15]. Αυτές οι σημειακές ατέλειες μπορεί να είναι τύπου *Frenkel*, δηλαδή ιόντα που βρίσκονται σε ενδοπλεγματικές θέσεις ανάμεσα σε κανονικές θέσεις πλέγματος, ή να είναι ατέλειες τύπου *Schottky* δηλαδή ζεύγη κενών πλεγματικών θέσεων ανιόντος-κατιόντος, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.7 που ακολουθεί.



Εικόνα 1.7. Ιδανικός κρύσταλλος (β), σε αντιδιαστολή με κρυστάλλους με σημειακές ατέλειες τύπου Frenkel (α) και Schottky (β) [14].

Η συγκέντρωση των σημειακών ατελειών σε ένα στερεό ηλεκτρολύτη είναι της τάξης των 10^{20} cm^{-3} , ενώ στους υπεριοντικούς αγωγούς (στους οποίους η δομική αταξία είναι μεγάλη) η συγκέντρωση των ατελειών είναι κατά δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη.

Οι σημειακές ατέλειες σε ένα στερεό είναι αποτέλεσμα είτε εγγενών είτε εξωγενών παραγόντων. Στην πρώτη περίπτωση οφείλονται σε θερμοδυναμικούς λόγους με ωθούσα

δύναμη την προκαλούμενη πλεγματική αταξία, ενώ στη δεύτερη περίπτωση οφείλονται σε λόγους διατήρησης της ηλεκτροουδετερότητας στο στερεό, προκειμένου να αντισταθμιστεί το φορτίο των ξένων ιόντων διαφορετικού σθένους τα οποία αντιστοιχούν σε προσμίξεις και εισάγονται σκοπίμως στο υλικό για “ντοπάρισμα” (doping), με σκοπό την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας [14].

Ανάλογα με το είδος των σημειακών ατελειών που εντοπίζονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού ηλεκτρολύτη, διακρίνονται δυο βασικοί μηχανισμοί μετακίνησης ιόντων διαμέσου του κρυσταλλικού πλέγματος:

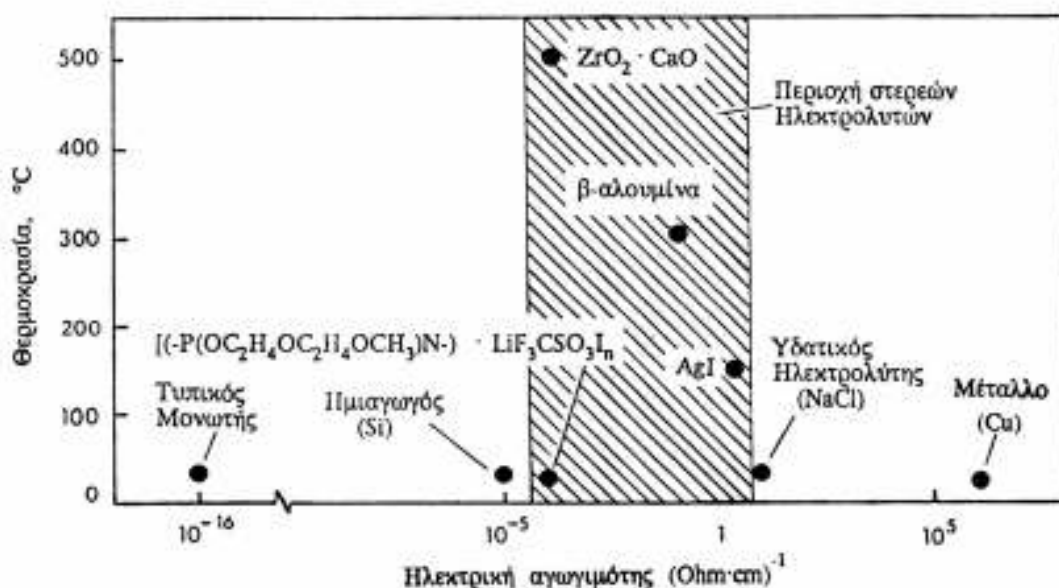
- Ο μηχανισμός *Frenkel*, σύμφωνα με τον οποίο η αγωγιμότητα προκαλείται από μεταπηδήσεις ιόντων διαμέσου μιας σειράς ενδοπλεγματικών θέσεων της κρυσταλλικής δομής. Τα υλικά με ατέλειες αυτού του είδους παρουσιάζουν ιοντική αγωγιμότητα σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με την επόμενη κατηγορία
- Ο μηχανισμός *Schottky*, σύμφωνα με τον οποίο η αγωγιμότητα προκαλείται από τις μετακινήσεις οπών του κρυσταλλικού πλέγματος μεταξύ κανονικών πλεγματικών θέσεων, μέσω διαδοχικών μετακινήσεων ιόντων προς την αντίθετη κατεύθυνση. Οι κενές θέσεις (οπές) δημιουργούνται είτε θερμικά εξαιτίας της απώλειας ιοντικών ζευγών (ατέλειες *Schottky*), είτε με ντοπάρισμα (π.χ. κενές θέσεις O_2 στην ZrO_2 ντοπαρισμένη με Ύττρια-YSZ).

Εκτός από τους δυο παραπάνω τύπους σημειακών ατελειών, στο κρυσταλλικό πλέγμα των στερεών απαντώνται και ηλεκτρονικές αταξίες, οι οποίες οφείλονται στην ύπαρξη είτε ελεύθερων ηλεκτρονίων (e^-), είτε οπών (h^+). Η πυκνότητα των ηλεκτρονιακών αταξιών είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με τους δυο προαναφερθέντες σημειακών ατελειών και πρακτικά για έναν στερεό ηλεκτρολύτη, ο λόγος της ιοντικής προς την ηλεκτρονιακή του αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος του 100 [16].

Τέλος, μια ειδική κατηγορία στερεών ηλεκτρολυτών είναι οι υπεριοντικοί αγωγοί που όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, περιέχουν περίπου δυο τάξεις μεγέθους περισσότερες σημειακές ατέλειες σε σχέση με τους τυπικούς στερεούς ηλεκτρολύτες (10^{20} cm^{-3}) με σημειακές ατέλειες τύπου *Schottky* ή *Frenkel*. Σε αυτού του είδους τους στερεούς ηλεκτρολύτες, όπου ένα είδος ιόντων του πλέγματος κατανέμεται τυχαία μεταξύ των κανονικών πλεγματικών και των ενδοπλεγματικών θέσεων καταλαμβάνοντας το χώρο μεταξύ των πλεγματικών θέσεων του άλλου τύπου ιόντων, η τυχαία αυτή κατανομή έχει ως

αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις κενών θέσεων και ενδοπλεγματικών ιόντων να είναι συγκρίσιμου μεγέθους. Αυτό όπως είναι λογικό, έχει ως αποτέλεσμα οι ιοντικοί αγωγοί αυτού του τύπου (πχ ο AgI, ένας αγωγός ιόντων Ag^+) να παρουσιάζουν υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, όπως αντικατοπτρίζεται και στην *Εικόνα 1.8* που ακολουθεί.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα, η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι υψηλότερη από αυτή των ημιαγωγών, χαμηλότερη από αυτή των υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων (στην περίπτωση υπερionτικών αγωγών, έως και συγκρίσιμη) και σημαντικά χαμηλότερη από αυτή των καθαρών μετάλλων [12].



Εικόνα 1.8. Ηλεκτρική αγωγιμότητα στερεών ηλεκτρολυτών και υπερionτικών αγωγών σε σχέση με αυτή των ημιαγωγών, των υδατικών διαλυμάτων και των καθαρών μετάλλων [12].

1.4.3 Κατάταξη στερεών ηλεκτρολυτών

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν στα προηγούμενα, γίνεται σαφές ότι η κατάταξη των στερεών ηλεκτρολυτών μπορεί να γίνει είτε με βάση το μηχανισμό αγωγής των ιόντων που αναφέρθηκε προηγουμένως (μηχανισμός Frenkel/μηχανισμός Schottky), είτε με βάση το ιόν που άγεται διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη και το οποίο προκαλεί την φαινόμενη αγωγιμότητα.

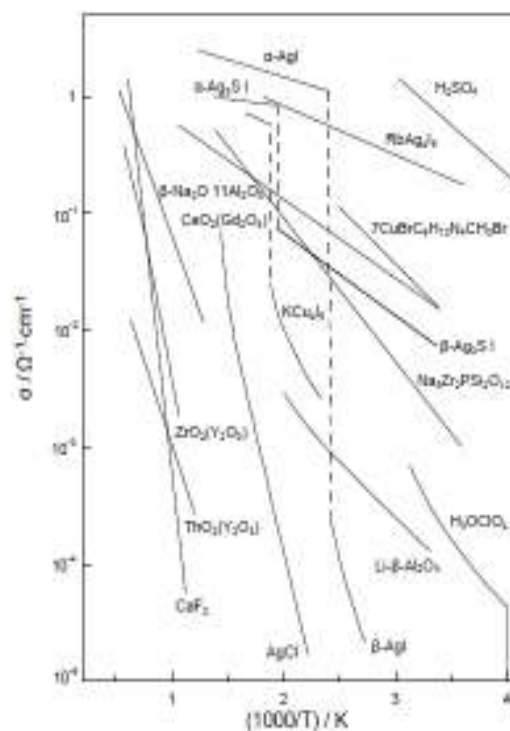
Η κατάταξη γίνεται συνήθως με βάση το δεύτερο από τα προαναφερθέντα κριτήρια και ως εκ τούτου διακρίνονται οι παρακάτω κατηγορίες στερεών ηλεκτρολυτών:

1. *Αγωγοί ιόντων οξυγόνου (O^{2-}):* Πρόκειται για στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων (π.χ. Y_2O_3 , Yb_2O_3 , CaO), σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων (π.χ. ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2). Ο πλέον χρησιμοποιούμενος στερεός ηλεκτρολύτης αυτού του είδους είναι η σταθεροποιημένη με ύπτριο ή ασβέστιο ($CaSZ$ ή YSZ αντίστοιχα) ζirkονία (6-10% mol Y_2O_3 ή 5-15% mol CaO σε ZrO_2). Οι στερεοί ηλεκτρολύτες αυτού του είδους χρησιμοποιούνται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 400-1200 °C, σε εφαρμογές ηλεκτροχημικών αισθητήρων οξυγόνου σε αέρια ρεύματα (πχ έξοδος καυσαερίων MEK, φούρνοι καύσης), καθώς και σε κελιά (κυψελίδες) καυσίμου (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC). Για το στερεό ηλεκτρολύτη YSZ (Yttria Stabilized Zirconia-6-10% mol Y_2O_3 σε ZrO_2), θα γίνει εκτενής αναφορά στη συνέχεια της παρούσας εργασίας, εξαιτίας της ευρείας χρήσης της σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (συμπεριλαμβανομένης και της παρούσας).
2. *Αγωγοί ιόντων νατρίου (Na^+):* Πρόκειται για μη στοιχειομετρικές ενώσεις νατρίου-αλουμινίου-οξυγόνου (κυρίως $\beta-Al_2O_3$ και $\beta''-Al_2O_3$). Οι γενικοί τύποι των ενώσεων αυτών είναι $Na_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2}$ (με $0.15 \leq x \leq 0.3$, όπου το x εκφράζει την περίσσεια του νατρίου σε σχέση με τη στοιχειομετρική ένωση $Na_2O_{11}Al_2O_3$) για τις $\beta-Al_2O_3$ και $Na_{1+x}M_xAl_{11-x}O_{17}$ για τις $\beta''-Al_2O_3$, όπου M αντιπροσωπεύει ένα δισθενές μέταλλο (π.χ. Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). Οι στερεοί ηλεκτρολύτες αυτού του είδους χρησιμοποιούνται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 150-300 °C, σε εφαρμογές κυρίως μπαταριών νατρίου-θείου. Ένας άλλος σημαντικός υπεριοντικός αγωγός Na^+ είναι το μικτό οξείδιο $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, γνωστό ως NASICON.
3. *Αγωγοί πρωτονίων (H^+) και ιόντων λιθίου (Li^+):* Πρόκειται κυρίως για στερεούς ηλεκτρολύτες πολυμερικών ενώσεων. Οι πλέον σημαντικοί στερεοί ηλεκτρολύτες αυτής της κατηγορίας είναι οι μεμβράνες οι οποίες παρουσιάζουν αγωγιμότητα πρωτονίων (Proton Exchange Membranes, PEM) όπως το Nafion 117, το οποίο είναι ένα συμπολυμερές πολυτετραφθωροαιθυλενίου και πολυθειοφθωριδίου το οποίο παρουσιάζει σημαντική αγωγιμότητα ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Τέτοιου είδους στερεοί ηλεκτρολύτες είναι υποψήφιοι για εφαρμογές κελιών καυσίμου μικρού μεγέθους που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως για παράδειγμα οι κυψελίδες καυσίμου με καύσιμο μεθανόλη (αναμόρφωση μεθανόλης ή απευθείας χρήσης της). Υψηλή αγωγιμότητα κατιόντων παρουσιάζουν επιπλέον και ενώσεις με βάση το $CsHSO_4$, το $SrCeO_3$, το $Ca_{0.9}In_{0.1}ZrO_{3-\alpha}$ και το $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-\alpha}$ (BCN-18).

4. Αγωγοί ιόντων καλίου (K^+), καισίου (Cs^+), ρουβιδίου (Rb^+), και τιτανίου (Ti^+): Πρόκειται για διάφορες υποκατεστημένες αλουμίνες (β - και β'' - Al_2O_3). Η ιοντική τους αγωγιμότητα είναι σημαντική στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 200-400 °C.
5. Αγωγοί ιόντων αργύρου (Ag^+): Πρόκειται για ενώσεις όπως οι α - AgI , $RbAg_4I_5$ και Ag_2HgI_4 . Η θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία παρουσιάζουν αγωγιμότητα είναι μεταξύ 150-350 °C.
6. Αγωγοί ιόντων χαλκού (Cu^+): Πρόκειται για ενώσεις όπως Cu_2Se και KCu_4I_5 που παρουσιάζουν αγωγιμότητα σε ιόντα χαλκού στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 250-400 °C.
7. Αγωγοί ιόντων φθορίου (F^-): Πρόκειται για ενώσεις που παρουσιάζουν αγωγιμότητα σε F^- σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, όπως ο PbF_2 (στους 500 °C) και το CaF_2 (στους 600°C).

Στην *Εικόνα 1.9* παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ιοντικής αγωγιμότητας των κυριότερων εκ των προαναφερθέντων στερεών ηλεκτρολυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας (στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας του καθενός), σε σύγκριση με πυκνό διάλυμα θεικού οξέος (H_2SO_4). Από το διάγραμμα της εικόνας μπορεί κανείς να παρατηρήσει τα εξής:

- Ορισμένοι στερεοί ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν σημαντική ιοντική αγωγιμότητα, ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου.
- Η ιοντική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών που άγουν ιόντα οξυγόνου, είναι γενικά χαμηλότερη από αυτή των στερεών ηλεκτρολυτών που άγουν κατιόντα (πχ αλουμίνες, αγωγοί ιόντων Ag^+). Ωστόσο, η υψηλή θερμική τους αντοχή (υψηλό σημείο τήξης) τους καθιστά κατάλληλους για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή θερμοκρασία.



Εικόνα 1.9. Ιοντική αγωγιμότητα των διάφορων στερεών ηλεκτρολυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας σε σύγκριση με την αγωγιμότητα πυκνού διαλύματος H_2SO_4 [14].

1.4.4 Χρήση στερεών ηλεκτρολυτών σε πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης

Μια από τις χρήσεις των στερεών ηλεκτρολυτών είναι σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Για να μπορεί ένας στερεός ηλεκτρολύτης να χρησιμοποιηθεί σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, θα πρέπει να ικανοποιεί ορισμένα κριτήρια, τα οποία είναι τα εξής [14, 10]:

- Ο στερεός ηλεκτρολύτης θα πρέπει να παρουσιάζει μικρή ιοντική αντίσταση R_i , ώστε να παρουσιάζει ανεκτές ωμικές αντιστάσεις οι οποίες δημιουργούνται υπό συνθήκες διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος. Η ιοντική αντίσταση εξαρτάται από την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και τη γεωμετρία του ηλεκτροχημικού κελιού.
- Επίσης, θα πρέπει να είναι καθαρά ιοντικός αγωγός, δηλαδή να παρουσιάζει αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Συγκεκριμένα, ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς $t_i = \sigma_i / \sigma_{ολ}$ (όπου σ_i είναι η ιοντική αγωγιμότητα ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) και $\sigma_{ολ}$ το άθροισμα της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας και των αγωγιμοτήτων όλων των μετακινούμενων ιόντων του ηλεκτρολύτη), θα πρέπει να πλησιάζει τη μονάδα.
- Η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη θα πρέπει να παρουσιάζει χαμηλή αντίσταση στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου.
- Ο στερεός ηλεκτρολύτης θα πρέπει να είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία στις συνθήκες της αντίδρασης.
- Επίσης, θα πρέπει να είναι χημικά αδρανής για τις συνθήκες εργασίας (ανοχή υψηλών δυναμικών ηλεκτρικού ρεύματος, μη αλληλεπίδραση με το αντιδρών μίγμα υπό συνθήκες αντίδρασης, θερμική αντοχή κλπ.). Όσον αφορά το μέγιστο δυναμικό του κελιού, αυτό δίνεται από την διαφορά δυναμικού μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη.
- Τα ευκίνητα ιόντα του ηλεκτρολύτη θα πρέπει να είναι τα δραστικά ιόντα του κελιού.
- Τέλος, ένα κριτήριο που πιθανόν δεν λαμβάνεται με σημαντική βαρύτητα σε εργαστηριακές μελέτες, αλλά θα πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη για την πιθανότητα εμπορικής εφαρμογής, είναι το κόστος παρασκευής του υλικού.

Σε αντίθεση με εφαρμογές σε κελιά καυσίμου, όπου απαιτείται σχετικά υψηλή τιμή ιοντικής αγωγιμότητας της τάξης των $0.1\text{-}1 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, σε εφαρμογές ηλεκτροχημικής ενίσχυσης καθώς και σε εφαρμογές αισθητήρων, αυτή η απαίτηση είναι σημαντικά χαμηλότερη, της τάξης των $10^{-3}\text{-}10^{-4} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή τη χρήση πολλών στερεών ηλεκτρολυτών, σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα, σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι τύποι στερεών ηλεκτρολυτών, όπως [13,14]:

- Η σταθεροποιημένη με οξείδιο του υτρίου ζirkονία (YSZ), σε θερμοκρασίες 280-650 °C.
- Οι αγωγοί ιόντων νατρίου $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON), σε θερμοκρασίες 180-400 °C.
- Οι αγωγοί πρωτονίων CsHSO_4 , $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$, $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\alpha}$ (BCN-18) και *Nafion*, σε θερμοκρασίες 25-150 °C.
- Το CaF_2 (αγωγός ιόντων φθορίου, F^-), σε θερμοκρασίες 550-700 °C.
- Ορισμένα υδατικά αλκαλικά και όξινα διαλύματα, σε θερμοκρασίες 25-60 °C.
- Ενώσεις που παρουσιάζουν μικτή αγωγιμότητα, όπως CeO_2 και TiO_2 .
- Καθώς επίσης και τήγματα αλάτων όπως $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Στη συνέχεια θα γίνει μια πιο εκτενής αναφορά στα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του στερεού ηλεκτρολύτη YSZ, ο οποίος είναι από τους πλέον χρησιμοποιούμενους σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (συμπεριλαμβανομένης και της παρούσας).

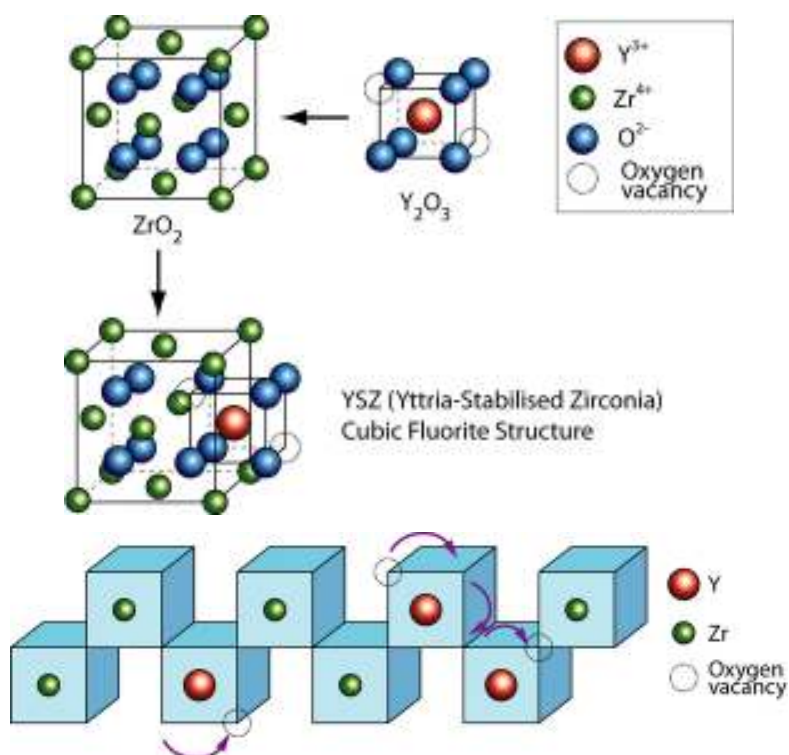
1.4.5 Ο στερεός ηλεκτρολύτης YSZ (Yttria Stabilized Zirconia)

Ένας από τους πλέον χρησιμοποιούμενους σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στερεός ηλεκτρολύτης, είναι το σταθεροποιημένο με οξείδια ύττριας (6-10 mol% Y_2O_3) οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2), γνωστό με την κοινή ονομασία YSZ (Yttria Stabilized Zirconia). Ο εν λόγω στερεός ηλεκτρολύτης είναι ένα σκληρό κεραμικό υλικό, του οποίου η κρυσταλλική δομή το καθιστά αγωγό ιόντων οξυγόνου O^{2-} . Η δομή του, καθώς και ο μηχανισμός μεταφοράς των ιόντων οξυγόνου φαίνεται στην *Εικόνα 1.10* που ακολουθεί.

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες ιόντων οξυγόνου, όπως είναι η YSZ, συνιστούν στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων (Y_2O_3 στην περίπτωση της YSZ), σε οξείδια τετραθενών μετάλλων (ZrO_2 στην περίπτωση της YSZ).

Οι ουσίες αυτές κρυσταλλώνονται στην κρυσταλλική δομή του φθορίτη, στην οποία τα κατίοντα βρίσκονται σε εδροκεντρωμένη-κυβική διάταξη, με τα ανιόντα του οξυγόνου να καταλαμβάνουν όλες τις τετραεδρικές θέσεις όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 1.10*. Αυτή η δομή παρουσιάζει μεγάλα ενδοπλεγματικά κενά, γεγονός που επιτρέπει την εύκολη ιοντική

μετακίνηση. Τα ενδοπλεγματικά κενά (οπές) είναι στην πραγματικότητα φορτισμένες κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου.



Εικόνα 1.10. Η δομή και ο μηχανισμός ιοντικής αγωγιμότητας της YSZ [17].

Η διάχυση των ιόντων του οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού ηλεκτρολύτη ευνοείται σε σχέση με τη διάχυση των κατιόντων των μετάλλων, εξαιτίας της διαφορετικής ιοντικής ακτίνας, με αποτέλεσμα η ιοντική αγωγιμότητα να οφείλεται στα ιόντα του οξυγόνου.

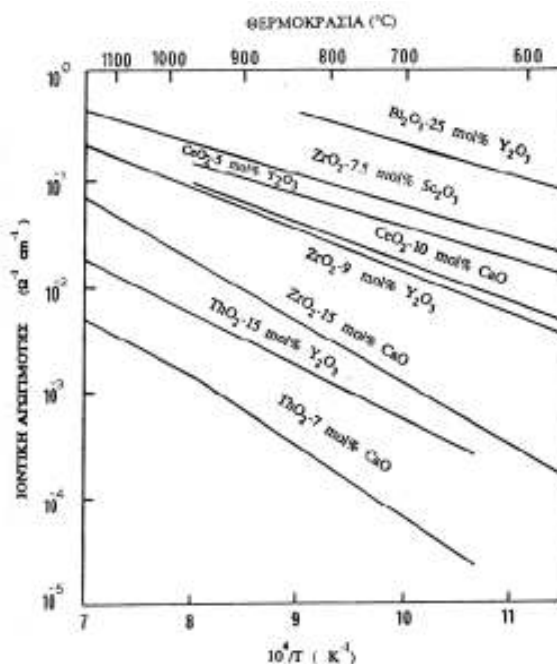
Η κρυσταλλική δομή του καθαρού τετρασθενούς οξειδίου της ζirkονίας (ZrO_2) παρουσιάζει κενές θέσεις (οπές) ιόντων οξυγόνου εξαιτίας της μετακίνησης ιόντων οξυγόνου από τις κανονικές θέσεις τους στο πλέγμα, σε ενδοπλεγματικές θέσεις. Η διάλυση στο πλέγμα του οξειδίου της ζirkονίας οξειδίου μετάλλου χαμηλότερου σθένους (οξείδιο της ύττριας), ονομάζεται ντοπάρισμα (doping) και έχει ως αποτέλεσμα την αντικατάσταση κατιόντων της ζirkονίας (Zr^{4+}) από κατιόντα ύττριας (Y^{3+}). Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου (με ταυτόχρονη μείωση των ιόντων οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις), ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα που διαταράχθηκε από την αντικατάσταση των κατιόντων των μετάλλων.

Συγκεκριμένα, από την ισορροπία φορτίου, για κάθε δυο τρισθενή κατιόντα (Y^{3+}) που αντικαθιστούν τετρασθενή κατιόντα (Zr^{4+}) στο κρυσταλλικό πλέγμα, δημιουργείται μια κενή

θέση ιόντος οξυγόνου (O^{2-}). Έτσι, η αύξηση των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου αυξάνει σημαντικά την ιοντική αγωγιμότητα του κρυσταλλικού πλέγματος.

Ωστόσο, υφίστανται περιορισμοί όσον αφορά την προστιθέμενη ποσότητα του οξειδίου (η αναφορά τους ξεφεύγει από τους σκοπούς του παρόντος) και έχει βρεθεί ότι η βέλτιστη συγκέντρωση προστιθέμενου οξειδίου της ύπτριας είναι περίπου 9% (mol/mol).

Στην *Εικόνα 1.11*, φαίνεται η ιοντική αγωγιμότητα ορισμένων αγωγών ιόντων οξυγόνου (περιλαμβανομένης της YSZ) συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Εικόνα 1.11. Θερμοκρασιακή εξάρτηση στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου [18].

Αν και η αγωγιμότητά της δεν είναι τόσο υψηλή όσο άλλων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου (π.χ. η σταθεροποιημένη με Sc_2O_3 ζirkονία) όπως φαίνεται και στην εικόνα, εντούτοις οι μηχανικές της ιδιότητες (μηχανική και θερμική σταθερότητα, αντίσταση σε διάβρωση και φθορά), σε συνδυασμό με το γεγονός ότι είναι σχετικά φτηνή και εμπορικά διαθέσιμη, την καθιστούν ευρέως χρησιμοποιούμενη σε πλήθος εφαρμογών.

Η μη στοιχειομετρία της YSZ (η οποία συμβολίζεται με $\delta_{O(YSZ)}$) στην οποία αποδίδεται η ικανότητα της να διακινεί μέσα από το πλέγμα της τα ιόντα του οξυγόνου, αποτελεί ένα μετρήσιμο μέγεθος. Σαν τάξη μεγέθους είναι περίπου 10^{-5} και εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα του οξυγόνου στο στερεό ηλεκτρολύτη.

Η ποσότητα του μη στοιχειομετρικού οξυγόνου του στερεού ηλεκτρολύτη μπορεί να μετρηθεί με τη βοήθεια διάταξης ηλεκτροχημικού στοιχείου στερεού ηλεκτρολύτη (υμένια εναποτεθειμένα στις δυο πλευρές πελέτας στερεού ηλεκτρολύτη και εφαρμογή χαμηλού

δυναμικού μεταξύ των δυο υμενίων) σε θάλαμο υπερυψηλού κενού, με απευθείας μέτρηση του εκροφημένου από το κρυσταλλικό πλέγμα στην αέρια φάση, οξυγόνου [13].

Η ποσότητα αυτή του μη στοιχειομετρικού οξυγόνου είναι ικανή να παρέχει οξυγόνο σε τέτοιο βαθμό, ώστε να είναι δυνατός ο σχηματισμός αποτελεσματικών διπλοστοιβάδων πάνω σε πορώδη καταλυτικά υμένια που βρίσκονται εναποτεθειμένα στο πορώδες (~30-40%) καταλυτικό φορέα-στερεό ηλεκτρολύτη (YSZ), χωρίς κάποια σημαντική μεταβολή στη στοιχειομετρία του.

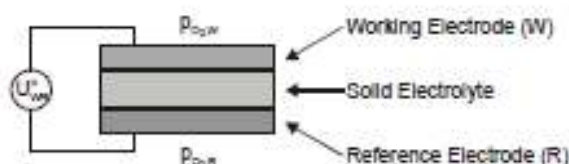
1.5 Άλλες χρήσεις των στερεών ηλεκτρολυτών

Στα προηγούμενα έγινε αναφορά στο φαινόμενο της κατάλυσης, καθώς και μια περιληπτική αναφορά στα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες των στερεών ηλεκτρολυτών. Αναφέρθηκε ότι οι στερεοί ηλεκτρολύτες έχουν την ιδιότητα να άγουν ιόντα διαμέσου του κρυσταλλικού τους πλέγματος (πχ στην περίπτωση του στερεού ηλεκτρολύτη YSZ, ιόντα O^{2-}). Το φαινόμενο της κατάλυσης δεν εμπεριέχει καθαρή μεταφορά (ηλεκτρικού) φορτίου, σε αντίθεση με την *ηλεκτροκατάλυση*, όπου η καταλυτική διεργασία περιλαμβάνει τη μεταφορά φορτίου.

Το φαινόμενο της ηλεκτροκατάλυσης έχει πληθώρα εφαρμογών, με πιο σημαντικές αυτές της υγρής οξείδωσης, καθώς και των κυψελίδων (κελιών) καυσίμου, αλλά και στην ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη και τις εφαρμογές των μπαταριών και στη μελέτη της διάβρωσης. Οι ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των *ηλεκτροδίων* τα οποία συνήθως είναι κάποιο μέταλλο, ή ευγενές μέταλλο ή κάποιο οξείδιο μετάλλου ή σύνθετα υλικά [19].

1.5.1 Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη

Στην περίπτωση που ένας στερεός ηλεκτρολύτης επικαλυφθεί ή έρθει σε επαφή με δυο (ηλεκτρικά) αγώγιμα μεταλλικά υμένια (ηλεκτρόδια), σχηματίζεται αυτό που είναι γνωστό ως *γαλβανικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη* (Εικόνα 1.12).

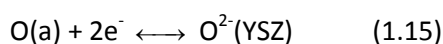


Εικόνα 1.12. Διάταξη γαλβανικού στοιχείου στερεού ηλεκτρολύτη [9].

Στην περίπτωση που το κελί χρησιμοποιεί ως στερεό ηλεκτρολύτη την YSZ, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αισθητήρας οξυγόνου. Πράγματι, η διαφορά δυναμικού η οποία αναπτύσσεται αυθόρμητα ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια-μεταλλικά υμένια, τα οποία συμβολίζονται με W (Working Electrode) και R (Reference Electrode), δίνεται από την εξίσωση Nerst [16]:

$$U_{WR}^0 = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{p_{O_2,W}}{p_{O_2,R}} \right) \quad (1.14)$$

όπου, F η σταθερά του Faraday (98485 C/mol) και $p_{O_2,W}$ και $p_{O_2,R}$ είναι οι μερικές πιέσεις του οξυγόνου στην επιφάνεια των δυο ηλεκτροδίων. Η παραπάνω εξίσωση ισχύει στην περίπτωση που δεν παρατηρείται διέλευση ρεύματος (συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, εξ ου και ο δείκτης ⁰) και ισχύει υπό τον όρο ότι υπάρχει ισορροπία μεταξύ του οξυγόνου στην αέρια φάση και του οξυγόνου το οποίο βρίσκεται ροφημένο στα όρια της τριεπιφάνειας (three phase boundaries, trpb) καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης και συμβολίζεται ως O(trpb) ή O(a). Επιπλέον, απαιτείται να μην υπάρχει ανάμειξη άλλων αερίων (π.χ. H₂, CO) στην τριεπιφάνεια (trpb), τα οποία θα μπορούσαν να αντιδράσουν με τα ιόντα του οξυγόνου δημιουργώντας ένα μικτό δυναμικό, με άλλα λόγια η αντίδραση καθαρής μεταφοράς φορτίου στην τριεπιφάνεια να είναι η:



Κατά τη διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων, η ενεργότητα του ροφημένου οξυγόνου μπορεί να μετρηθεί *in situ*, στην περίπτωση που το ηλεκτρόδιο εργασίας βρίσκεται εκτεθειμένο στο αντιδρών αέριο μείγμα και το ηλεκτρόδιο αναφοράς σε αέριο αναφοράς.

Έστω για παράδειγμα ότι το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι από πλατίνα (Pt) και βρίσκεται εκτεθειμένο σε αέριο μείγμα αιθυλενίου και οξυγόνου. Η πλατίνα (λευκόχρυσος) είναι ως γνωστόν καταλύτης της εν λόγω αντίδρασης. Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού, σχετίζεται με την ενεργότητα του οξυγόνου, α_o , στην καταλυτική επιφάνεια, μέσω της σχέσης [14]:

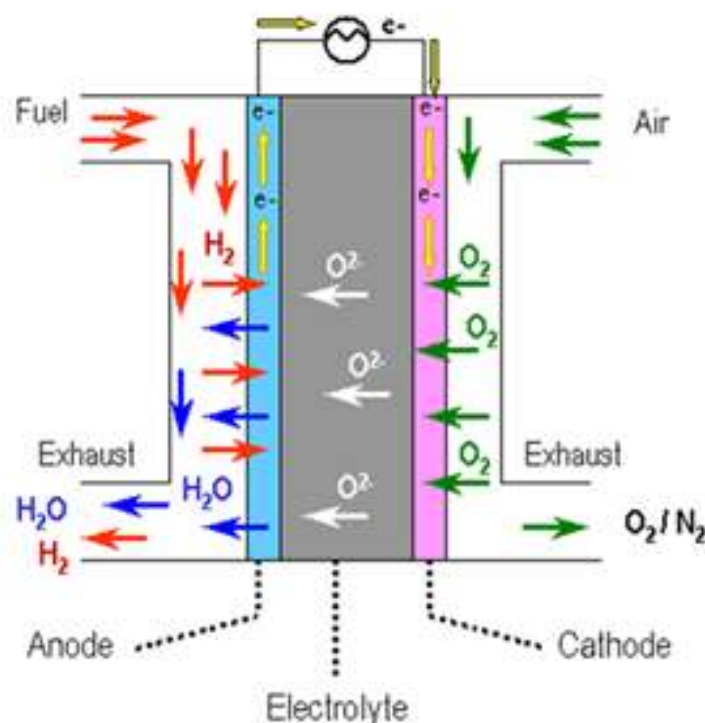
$$U_{WR}^0 = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{\alpha_o^2}{p_{O_2,R}} \right) \quad (1.16)$$

Έτσι, με βάση το μετρούμενο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μπορεί να μετρηθεί *in situ*, δηλαδή υπό συνθήκες πραγματικής αντίδρασης η ενεργότητα του επιφανειακού οξυγόνου, στη θερμοκρασιακή περιοχή που διεξάγονται οι περισσότερες βιομηχανικά ενδιαφέρουσες καταλυτικές αντιδράσεις.

1.5.2 Κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

Τα κελιά ή κυψελίδες καυσίμου (Fuel cells), αποτελούν ίσως την πιο διαδεδομένη και πρακτική εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροκατάλυσης. Μια από τις κατηγορίες των κελιών καυσίμου, είναι αυτή των κελιών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (solid oxide fuel cell-SOFC), το γενικό σχήμα λειτουργίας των οποίων παρουσιάζεται στην *Εικόνα 1.13*.

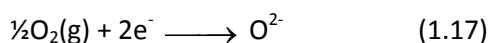
Το κύριο πλεονέκτημα των κελιών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, είναι το γεγονός ότι λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (600-1000 °C), γεγονός που επιτρέπει την επίτευξη ικανοποιητικών ρυθμών αντίδρασης ακόμη και με τη χρήση σχετικά φθηνών καταλυτών. Επιπλέον, είναι δυνατή η χρήση φυσικού αερίου (κύριο συστατικό το μεθάνιο) ως καυσίμου απευθείας και χωρίς αναμόρφωση [20,21].



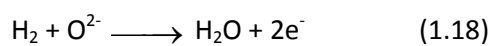
Εικόνα 1.13. Σχηματική παράσταση λειτουργίας κελιού καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) [22].

Στην περίπτωση τώρα που ως στερεός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται η YSZ, η σχηματική παράσταση της αρχής λειτουργίας παρουσιάζεται στην *Εικόνα 1.14* για την περίπτωση της απλής παραγωγής ενέργειας και για την περίπτωση της χημικής συμπαραγωγής (*Εικόνα 1.14 (a)&(b)*, αντίστοιχα).

Το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) δρα ως ηλεκτροκαταλύτης προκειμένου να ενισχύσει την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του οξυγόνου της αέρια φάσης $O_2(g)$ σε O^{2-} [14]:

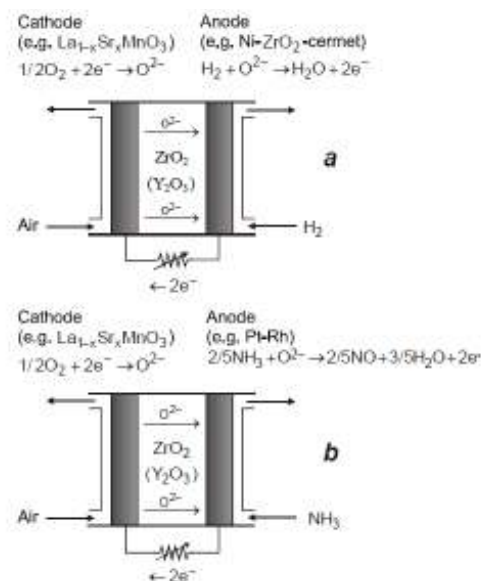


Από την άλλη μεριά, το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) δρα ως ηλεκτροκαταλύτης για την αντίδραση οξείδωσης των ιόντων οξυγόνου O^{2-} , με το καύσιμο (π.χ. το H_2):



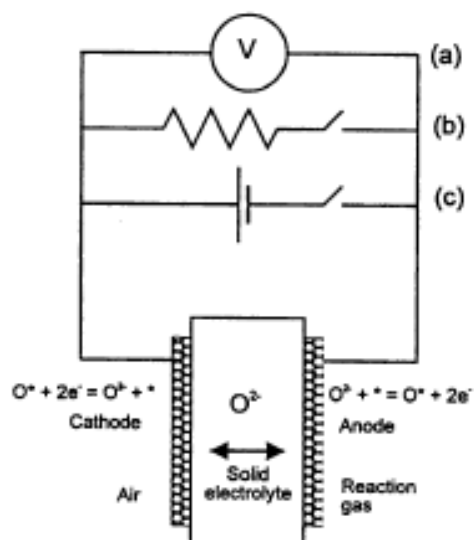
Συνοψίζοντας, στο παρακάτω σχήμα συμπυκνώνεται άριστα η φιλοσοφία των τριών διαφορετικών λειτουργιών που μπορεί να έχει ένα ηλεκτροχημικό κελί στερεού ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα ένα ηλεκτροχημικό κελί στερεού ηλεκτρολύτη, μπορεί να λειτουργήσει:

- Ποτενσιομετρικά όπως αναφέρθηκε ήδη στην περίπτωση της Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry-SEP)
- Ως κελί ή κυψελίδα καυσίμου, όπου το ρεύμα λαμβάνεται μέσω της αγωγίμης σύνδεσης των δυο ηλεκτροδίων (άνοδος και κάθοδος). Σε αυτή την περίπτωση το ρεύμα παράγεται ως αποτέλεσμα της σημαντικής διαφοράς του χημικού δυναμικού του οξυγόνου στις επιφάνειες των δυο ηλεκτροδίων.
- Γαλβανοστατικά/Ποτενσιοστατικά, όπου σε αυτή την περίπτωση επιβάλλεται μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων ένα δυναμικό ή ένα ρεύμα το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την μετακίνηση (άντληση) ιόντων οξυγόνου από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Αυτή η διάταξη λειτουργίας είναι που χρησιμοποιείται στις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, όπου διαπιστώθηκε ότι η ελεγχόμενη μετακίνηση



Εικόνα 1.14. Λειτουργία κελιού καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [9].

ιόντων οξυγόνου, μπορεί να τροποποιήσει σημαντικά τις ιδιότητες μιας καταλυτικής επιφάνειας.



Εικόνα 1.15. Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτροχημικού κελιού στερεού ηλεκτρολύτη (a) σε ποτενσιομετρική λειτουργία (SEP), (b) σε λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου και (c) σε λειτουργία ηλεκτροχημικής άντλησης οξυγόνου [16].

Αναφορές 1^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Swiegers G., MECHANICAL CATALYSIS: Methods of Enzymatic, Homogeneous, and Heterogeneous Catalysis, John Wiley & Sons, 2008.
- [2] Ebbing D. and Gammon S., Γενική Χημεία, Έκτη Έκδοση, Εκδόσεις Τραυλός, Αθήνα 2002.
- [3] Πανεπιστημιακές παραδόσεις του Τμήματος Χημείας (Πανεπιστήμιο Πάτρας), ανακτηθείσες στο διαδίκτυο, [www.chemistry.upatras.gr/...lab.../7Catalysts_Catalysis\(25\).pdf](http://www.chemistry.upatras.gr/...lab.../7Catalysts_Catalysis(25).pdf).
- [4] Heck R. and Farrauto R., Catalytic Air Pollution Control, Commercial Technology, International Thomson Publishing, USA 1995.
- [5] Κονσολάκης Μ., Γενική Χημεία: Θεωρία και εφαρμογές, Εκδόσεις Αέναος, Αθήνα 2008.
- [6] Smith J., Building of a Heterogeneous Catalysis Reactor, ανακτηθέν στο διαδίκτυο στην ηλεκτρονική διεύθυνση www.che.sc.edu/.../jake_smith_reactor_page.html .(εικόνα καταλύτη).
- [7] Webster's Online Dictionary: Catalysis, <http://www.websters-online-dictionary.org>.
- [8] Κωτσιονόπουλος Ν., «Ηλεκτροχημική ενίσχυση και συμπαράγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρήσιμων χημικών προϊόντων σε κυψελίδες στερεού ηλεκτρολύτη», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2007.
- [9] Vayenas C. G., Bebelis S., Pliangos C., Brosda S., Tsiplakides D., "Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions", Kluwer Academic, New York 2001.
- [10] Bruce P. (Ed.), Solid state electrochemistry, Cambridge University Press, Melbourne 3166, Australia, 1995.
- [11] Garagounis I., Kyriakou V., Anagnostou C., Bourganis V., Papachristou I. and Stoukides M. (2010), Review: "Solid Electrolytes: Applications in Heterogeneous Catalysis and Chemical Cogeneration, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, DOI: 10.1021/ie1001058.
- [12] Μπάδας Θ., «Μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης για την αναγωγή του NO από το C₃H₆ ή το CO, παρουσία οξυγόνου σε Rh/YSZ και μελέτη της αρχής του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2003.
- [13] Κατσαούνης Αλ., «Μελέτη της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης μετάλλων χρησιμοποιώντας θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD), θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση (TPO) και

πειράματα δυναμικής απόκρισης υπό συνθήκες υψηλού κενού», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2004.

[14] Κουτσοδόντης Κ., «Η επίδραση του πάχους και της μεθόδου εναπόθεσης του καταλυτικού υμενίου στο φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και νέοι ηλεκτροχημικά ενισχυόμενοι αντιδραστήρες για τη μελέτη αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2008.

[15] Γεντεκάκης Ι., Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 1999.

[16] Metcalfe I., Solid Electrolyte Electrochemical Cells for Catalyst Sensing, διαδίκτυο <http://www.rsc.org/ebooks/archive/free/CL9780854042098/CL9780854042098-00001.pdf>.

[17] Electrolyte, ανακτηθέν στο διαδίκτυο στην ιστοσελίδα του Πανεπιστημίου του Cambridge, http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php.

[18] Subbarao E.C., Solid Electrolytes and their applications, Plenum Press, N.Y., 1980.

[19] Electrocatalysis (definition), ανακτηθέν στο διαδίκτυο στην ηλεκτρονική διεύθυνση <http://ch-www.st-andrews.ac.uk/staff/jac/group/electrocatalysis.html>.

[20] Singhal Subhash C. and Kendall K., High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications, Elsevier, 2003.

[21] Χασίκος Ι., «Ανάπτυξη μεθοδολογίας προβλεπτικού έλεγχου για τη ρύθμιση συστήματος κελιών καύσιμου υδρογόνου», Διπλωματική Εργασία υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, Αθήνα 2008.

[22] Από το site της Sigma-Aldrich <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/alternative-energy-materials/solid-oxide-fuel-cell.html>.

Κεφάλαιο 2

Το φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης (Electrochemical Promotion of Catalysis-EPOC)

2.7 Γενικά

Το φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της Κατάλυσης (Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC) ή πιο απλά Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης, αποτελεί μια από τις σημαντικότερες επιστημονικές ανακαλύψεις του 2^{ου} μισού του περασμένου αιώνα στον τομέα της ηλεκτροχημείας, της ετερογενούς κατάλυσης και της επιστήμης των επιφανειών. Αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1981 από τον Καθηγητή Κ. Βαγενά και τον (τότε) διδακτορικό φοιτητή του Μ. Στουκίδη κατά τη μελέτη της αντίδρασης εποξείδωσης του αιθυλενίου πάνω σε ηλεκτρόδιο Αργύρου (Ag) [1].

Κατά την παραπάνω καταλυτική ετερογενή αντίδραση, παρατηρήθηκε για πρώτη φορά μια μη-Φαρανταϊκή τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας. Έκτοτε, το φαινόμενο το οποίο αρχικά ονομάστηκε Μη-Φαρανταϊκή Ηλεκτροχημική Τροποποίηση της Καταλυτικής Ενεργότητας (Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity-NEMCA effect), όρος που σταδιακά τροποποιήθηκε σε Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Κατάλυσης (Electrochemical Promotion Of Catalysis-EPOC) ή Ηλεκτροχημική Ενίσχυση (Electrochemical Promotion-EP), μελετήθηκε σε πλήθος καταλυτικών συστημάτων, με διαφορετικούς στερεούς ηλεκτρολύτες, καταλύτες και αντιδρώντα μίγματα.

Η μελέτη του φαινομένου κατά το χρονικό διάστημα 1981-2000, καθώς και η θεωρητική και πειραματική θεμελίωσή του, συνοψίστηκε από τον Καθηγητή Κ. Βαγενά και την ερευνητική του ομάδα [2], ενώ σε μια πρόσφατη ανασκόπηση [3], καταγράφηκαν οι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν κατά το χρονικό διάστημα 2001-2008 και συνοψίζονται οι τάσεις και οι προοπτικές στο πεδίο της έρευνας του φαινομένου.

Επίσης, πρόσφατα (2004-2006) πραγματοποιήθηκε και μια επιτυχημένη απόπειρα κατασκευής και λειτουργίας ενός πρωτότυπου μονολιθικού ηλεκτροχημικά ενισχυμένου αντιδραστήρα (Monolithic Electrochemically Promoted Reactor), με σκοπό την ανάπτυξη τεχνογνωσίας η οποία θα μπορούσε να οδηγήσει μελλοντικά σε εμπορική εφαρμογή του φαινομένου [4,5]. Παράλληλα, τέθηκαν οι βάσεις για την εφαρμογή των αρχών της

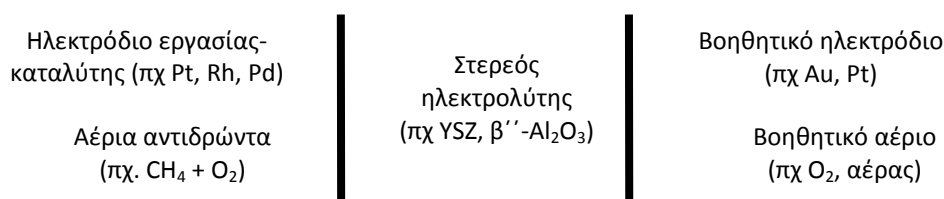
ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου με την τριοδική διάταξη κυψελίδας καυσίμου (Triode Fuel Cell) [6].

2.8 Φαινομενολογία της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκε το φαινόμενο της ηλεκτροκατάλυσης και παρουσιάστηκε η σημαντικότερη ίσως εφαρμογή του, αυτή των κελιών (κυψελίδων) καυσίμου.

Στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου τα δυο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), εναποτίθενται στις αντίθετες πλευρές του στερεού ηλεκτρολύτη και εξαιτίας της πραγματοποίησης ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στην άνοδο και την κάθοδο και της επακόλουθης ιοντικής μετακίνησης διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη, δημιουργείται μια συνεχής ροή ηλεκτρονίων (ηλεκτρικό ρεύμα). Το ηλεκτρικό ρεύμα που λαμβάνεται στις κυψελίδες καυσίμου είναι το αποτέλεσμα και όχι η αιτία ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Μια σχεδόν αντίθετη προσέγγιση των κυψελίδων καυσίμου παρουσιάζεται στην *Εικόνα 2.1* που ακολουθεί. Η γενική διάταξη που χρησιμοποιείται στις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι η εξής:



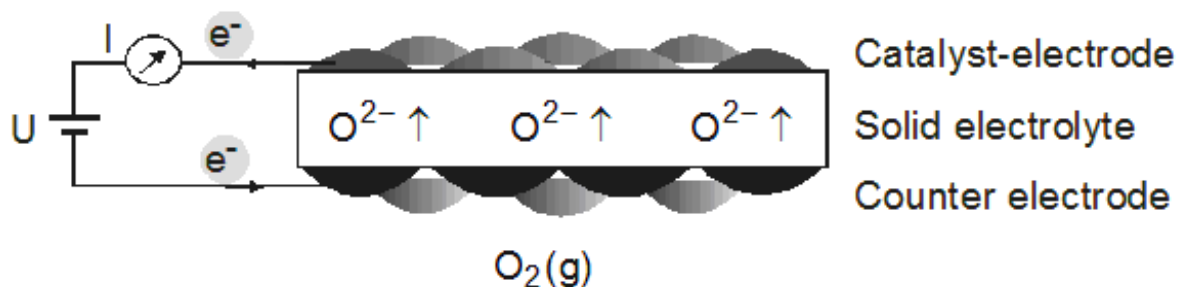
Σε αυτή την διάταξη κελιού στερεού ηλεκτρολύτη, επιβάλλεται ένα σταθερό ρεύμα μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων, εκ των οποίων το ένα έχει επικρατήσει να ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας ή ηλεκτρόδιο καταλύτης (Working Electrode) και το άλλο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter electrode). Αξίζει να σημειωθεί ότι το ηλεκτρόδιο καταλύτης (W) λειτουργεί ταυτόχρονα ως ηλεκτρόδιο και ως καταλύτης.

Έστω ότι μελετάται η καταλυτική οξείδωση του αιθυλενίου (C₂H₄), η οποία είναι η εξής:



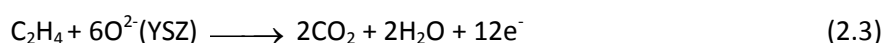
και έστω ότι ο αρχικός καταλυτικός ρυθμός είναι r_0 . Στην περίπτωση που εφαρμοστεί ένα σταθερό ρεύμα I μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων, ο στερεός ηλεκτρολύτης (εφόσον βέβαια

βρίσκεται σε κατάλληλη θερμοκρασία) θα άγει ιόντα (πχ ιόντα O^{2-} στην περίπτωση που ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι η YSZ).



Εικόνα 2.1. Κελί στερεού ηλεκτρολύτη σε γαλβανοστατική/ποτενσιοστατική διάταξη [2].

Τα ιόντα (O^{2-}) τα οποία φτάνουν στην τριεπιφάνεια καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης (three-phase-boundary, trb), συμμετέχουν στις ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις



όπου ο δείκτης (a) συμβολίζει ατομικό οξυγόνο ροφημένο στην καταλυτική επιφάνεια. Ο ηλεκτροκαταλυτικός ρυθμός της αντίδρασης σύμφωνα με το Νόμο του Faraday θα είναι ίσος με $r_e = I/nF$, όπου I το επιβαλλόμενο ρεύμα, n το φορτίο του αγόμενου ιόντος και F η σταθερά του Faraday (98485 C/mol).

Η κλασική θεωρία της ηλεκτροκατάλυσης προβλέπει ότι στην περίπτωση που όλα τα ιόντα οξυγόνου φτάσουν στην τριεπιφάνεια και αντιδράσουν ηλεκτροκαταλυτικά (σύμφωνα με την αντίδραση 2.3), η μέγιστη αύξηση του συνολικού ρυθμού της αντίδρασης θα είναι ίση με $r_e = I/nF$, όπως αναφέρθηκε ήδη.

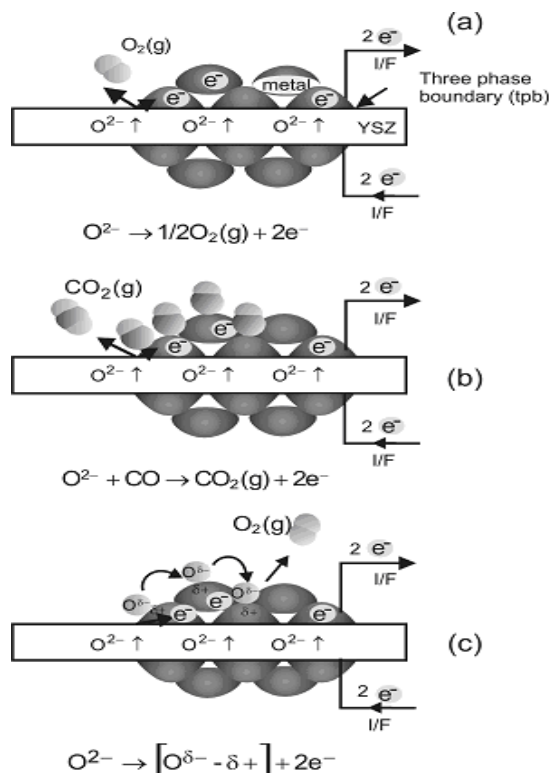
Ωστόσο, αυτό που παρατηρήθηκε και αρχικά φάνηκε να αντιτίθεται στο Νόμο του Faraday και στις θεμελιωμένες παρατηρήσεις της ηλεκτροχημείας, ήταν μια σημαντική αύξηση του ρυθμού της καταλυτικής αντίδρασης (αντίδραση 2.1). Μάλιστα, η αύξηση του ρυθμού της καταλυτικής αντίδρασης (Δr), μπορεί να σε ορισμένες περιπτώσεις να είναι από 10-10000 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με την προβλεπόμενη ηλεκτροκαταλυτική αύξηση (Δr_e).

Με άλλα λόγια, κάθε ιόν που προσάγεται από τον στερεό ηλεκτρολύτη στην τριεπιφάνεια καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης, μπορεί να προκαλέσει την καταλυτική αντίδραση 10-10000 επιπλέον μορίων της αέριας φάσης.

Μια πιο ενδελεχής εξέταση της πιθανής τύχης των ιόντων που φτάνουν στην τριεπιφάνεια (tpb) εξαιτίας της ιοντικής αγωγιμότητας του στερεού ηλεκτρολύτη και σχηματίζουν προσροφημένα άτομα, παρουσιάζεται στην *Εικόνα 2.2* κατά την αντίδραση της οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε κελί στερεού ηλεκτρολύτη YSZ.

Τα ιόντα του οξυγόνου (O^{2-}) που φτάνουν στην τριεπιφάνεια καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη /αέριας φάσης, σχηματίζουν προσροφημένα είδη ($O_{(a)}$), τα οποία έχουν τρεις πιθανότητες:

- Εκρόφιση στην αέρια φάση χωρίς συμμετοχή σε κάποια αντίδραση (περίπτωση a)
- Αντίδραση με τα χημειοροφημένα στην καταλυτική επιφάνεια μόρια (περίπτωση b)
- Μετανάστευση και κάλυψη της εκτεθειμένης στην αέρια φάση καταλυτικής επιφάνειας και στη συνέχεια είτε εκρόφιση στην αέρια φάση, είτε αντίδραση με τα χημειοροφημένα είδη



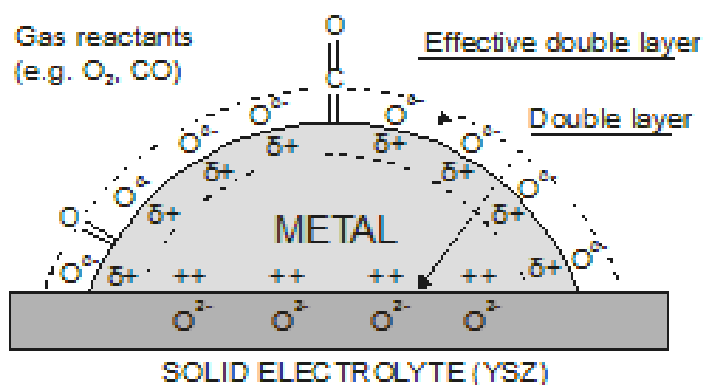
Εικόνα 2.2. Πιθανές οδοί προσροφημένων ειδών $O_{(a)}$ στην τριεπιφάνεια καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης [2].

Στην πρώτη περίπτωση είναι σαφές ότι δε θα παρατηρηθεί αύξηση του καταλυτικού ρυθμού, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης θα είναι κατά μέγιστο $I/2F$ (στην περίπτωση που όλα τα προερχόμενα από το στερεό ηλεκτρολύτη ροφημένα οξυγόνα αντιδράσουν με το ροφημένο μονοξείδιο του άνθρακα ηλεκτροκαταλυτικά). Αντίθετα, στην τρίτη περίπτωση τα προερχόμενα από το στερεό ηλεκτρολύτη ροφημένα άτομα οξυγόνου θα αλληλεπιδράσουν με τα χημειοροφημένα από την αέρια φάση αντιδρώντα, ενώ παράλληλα θα μεταβάλλουν και τις χημειοροφητικές ιδιότητες της καταλυτικής επιφάνειας με έναν απρόβλεπτο τρόπο, ο οποίος δεν υπακούει στο Νόμο του Faraday. Αυτή είναι η περίπτωση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και αυτός είναι ο λόγος που το φαινόμενο αρχικά ονομάστηκε Μη-Φαρανταϊκή Ηλεκτροχημική Τροποποίηση της Καταλυτικής Ενεργότητας (Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity-NEMCA effect) [7].

Για να λάβει χώρα το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης απαιτούνται ορισμένες προϋποθέσεις. Καταρχάς, το δυναμικό μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας (Working Electrode) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (Counter Electrode), πρέπει να είναι σχετικά υψηλό (της τάξης των εκατοντάδων mV), σε αντίθεση με το σχετικά χαμηλό δυναμικό που καταγράφεται στις περιπτώσεις όπου έχουμε καθαρά ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις. Επιπλέον, απαιτούνται σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (κατά κανόνα κάτω από 500 °C).

Η τελευταία προϋπόθεση προκύπτει από το γεγονός ότι το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, οφείλεται στην ηλεκτροχημικά ελεγχόμενη διάχυση (backspillover) ιοντικών ειδών (πχ O^{2-}) από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτικά ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Τα ιοντικά αυτά είδη, συνοδευόμενα από το αντισταθμιστικό τους φορτίο στο μέταλλο σχηματίζουν δίπολα (πχ $O^{\delta-} - \delta^+$), διαχέονται σε όλη την εκτεθειμένη στην αέρια φάση καταλυτική επιφάνεια και δημιουργούν την αποτελεσματική ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα όπως φαίνεται στην *Εικόνα 2.3*. Έχει αποδειχθεί ότι η αποτελεσματική αυτή διπλοστοιβάδα μπορεί να μεταβάλλει σημαντικά την ισχύ του δεσμού χημειορόφησης των αντιδρώντων ή των ενδιάμεσων ειδών, μεταβάλλοντας σημαντικά τον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης [8-9].

Η αποτελεσματική αυτή διπλοστοιβάδα σε υψηλές θερμοκρασίες καταστρέφεται και αυτός είναι ο λόγος που το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχει παρατηρηθεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [2].

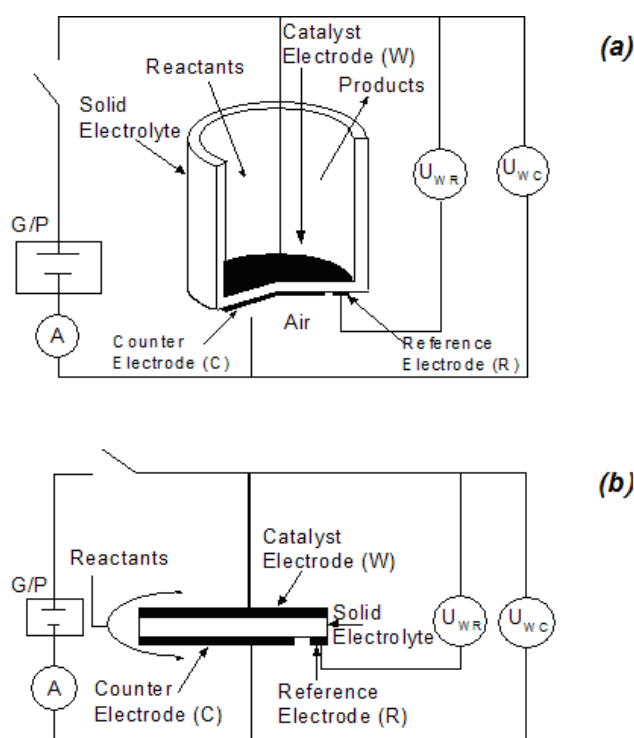


Εικόνα 2.3. Σχηματισμός της διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια μετάλλου/ηλεκτρολύτη και της αποτελεσματικής διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια μετάλλου/αερίου λόγω των διαχεόμενων ιόντων από το στ. ηλεκτρολύτη [8].

2.9 Πειραματικές διατάξεις για τη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης

Για τη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης χρησιμοποιούνται δυο κύριες διατάξεις κελιού στερεού ηλεκτρολύτη όπως φαίνεται στην *Εικόνα 2.4* που ακολουθεί. Στην

περίπτωση της διάταξης τύπου κελιού καυσίμου (fuel cell type reactor, 2.4 (a)), το βοηθητικό αέριο, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode-R), καθώς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter Electrode-C), βρίσκονται σε ξεχωριστό χώρο από το αντιδρών μείγμα και το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode-W). Σε αυτού του τύπου τη διάταξη, το βοηθητικό αέριο είναι συνήθως αέρας ή καθαρό οξυγόνο. Στη διάταξη μονού θαλάμου (single-chamber type reactor, 2.4 (b)), τα τρία ηλεκτρόδια (εργασίας, αναφοράς και βοηθητικό) εκτίθενται στο αντιδρών μείγμα και γι' αυτό το λόγο το ηλεκτρόδιο αναφοράς, καθώς και το βοηθητικό, θα πρέπει να κατασκευάζονται από υλικό το οποίο δεν καταλύει την αντίδραση (συνήθως χρυσός).



Εικόνα 2.4. Πειραματικές διατάξεις για τη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, (a) διάταξη τύπου fuel cell και (b) διάταξη τύπου μονού θαλάμου [2].

Η συμπεριφορά των δύο διατάξεων είναι παρόμοια, όμως με τη χρήση αντιδραστήρα μονού θαλάμου αποφεύγεται η πολυπλοκότητα της χρήσης διαφορετικού αέριου περιβάλλοντος, για τα διάφορα ηλεκτρόδια. Αυτή η διάταξη παρέχει το πλεονέκτημα ότι δεν υπάρχει πλέον ο περιορισμός χρήσης δύο ξεχωριστών διαμερισμάτων (θαλάμων) και επομένως η όλη διάταξη είναι πιο ενδιαφέρουσα από πρακτικής απόψεως.

Ο αντιδραστήρας είναι συνεχούς ροής και η λειτουργία του προσεγγίζει τη λειτουργία ενός αντιδραστήρα ροής πλήρους ανάμιξης (Continuous Stirred Tank Reactor-CSTR), ενώ στην έξοδο του αντιδραστήρα, υπάρχει σύστημα ανάλυσης των αερίων (το οποίο είναι δυνατό

να περιλαμβάνει κατά περίπτωση χρήση αέριας χρωματογραφίας, φασματοσκοπίας μάζας και υπέρυθρης φασματοσκοπίας). Μέσω της ανάλυσης του μείγματος που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, είναι δυνατή η απευθείας παρακολούθηση και καταγραφή του ρυθμού των καταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο υπό μελέτη σύστημα.

Το σημαντικό στοιχείο που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, είναι το γεγονός ότι το ηλεκτρόδιο εργασίας ή ηλεκτρόδιο καταλύτης (W), ενεργεί ταυτόχρονα τόσο ως καταλύτης της αντίδρασης, όσο και ως ηλεκτρόδιο της ηλεκτροχημικής αντίδρασης μεταφοράς φορτίου:



που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο είναι ηλεκτρονικά αγωγίμο, έχει συνήθως τη μορφή πορώδους λεπτού υμενίου πάχους 3-20 μm και συντελεστή τραχύτητας 3-500 και βρίσκεται εναποτεθειμένο πάνω στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη. Δεδομένου ότι το πάχος του καταλυτικού υμενίου έχει σημαντική επίδραση τόσο στις καταλυτικές όσο και στις ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις, έχει μελετηθεί εξίσου και η επίδραση του σε αντιδράσεις ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [10].

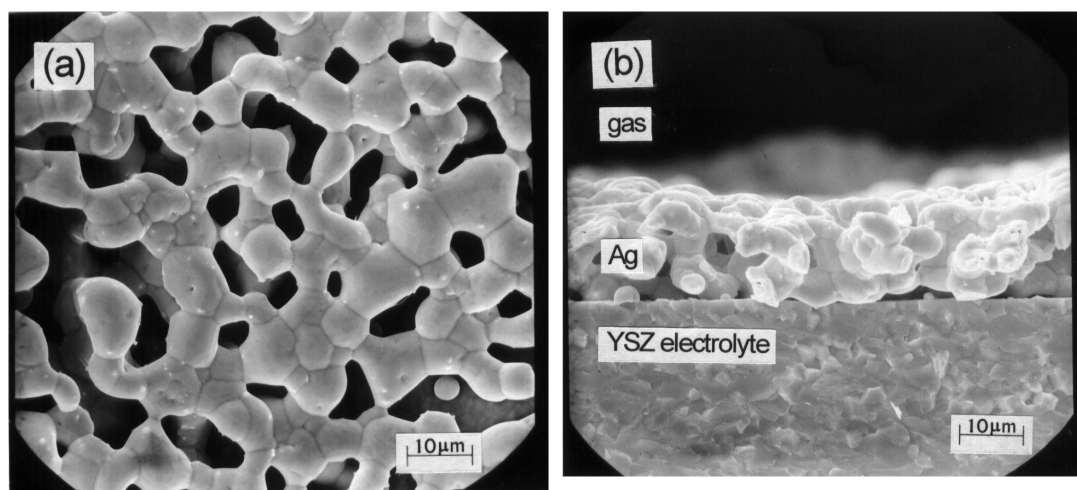
Η φαινόμενη ή γεωμετρική επιφάνεια του, είναι της τάξης των 1-2 cm², ενώ η πραγματική προσεγγίζει τα 50-2000 cm², όπως αυτή υπολογίζεται από μετρήσεις με την τεχνική της ισοθερμοκρασιακής τιτλοδότησης οξυγόνου με μονοξείδιο του άνθρακα (CO) ή αιθυλένιο (C₂H₄) [8,9]. Μια τυπική εικόνα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας με την τεχνική της μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM), παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.5 που ακολουθεί.

Για την κατασκευή του ηλεκτροδίου εργασίας, δυο είναι οι κύριες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται:

- Η τεχνική της εφαρμογής μεταλλικής πάστας με διαδοχικές επικαλύψεις, ακολουθούμενες από κατάλληλα προγραμματισμένη ξήρανση και θέρμανση (η τεχνική αυτή θα συζητηθεί διεξοδικά στο πειραματικό μέρος, αφού είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη)
- Η τεχνική της φυσικής εναπόθεσης ατμών (Physical Vapour Depositio-PVD), υπό συνθήκες κενού.

Όσον αφορά τώρα τα άλλα δυο ηλεκτρόδια, δηλαδή το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode-R) και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Counter Electrode-C), αυτά εναποτίθενται στην

άλλη πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη και οι απαιτήσεις της καταλυτικής τους επιφάνειας είναι πιο χαμηλές σε σχέση με του ηλεκτροδίου εργασίας.



Εικόνα 2.5. Μικρογραφία ηλεκτρονιοακής σάρωσης επιφάνειας (σε κάτοψη (a) και τομή(b)), ηλεκτροδίου εργασίας Ag εναποτεθειμένου σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ [11].

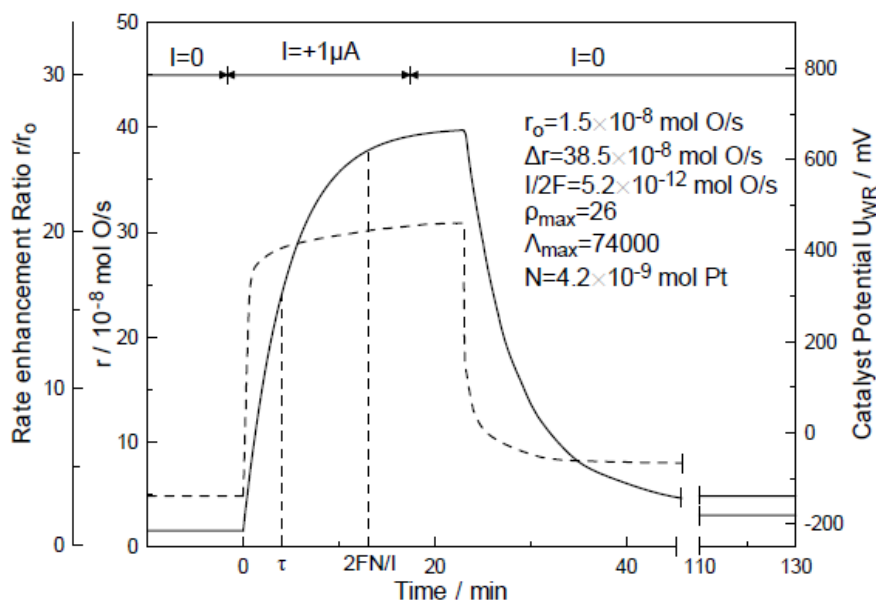
Για την επιβολή σταθερών ρευμάτων ή/και των δυναμικών χρησιμοποιείται ένας γαλβανοστάτης/ποτενσιοστάτης αντίστοιχα. Στην περίπτωση που επιβάλλεται ένα σταθερό ρεύμα μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (C) I_{WC} , δηλαδή υπάρχει γαλβανοστατική λειτουργία του κελιού στερεού ηλεκτρολύτη, μετράται ταυτόχρονα το δυναμικό μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς U_{WR} . Αντίθετα, σε ποτενσιοστατική λειτουργία του κελιού, επιβάλλεται μια σταθερή τάση U_{WR} , και καταγράφεται το ηλεκτρικό ρεύμα I_{WC} . Κατά σύμβαση το ρεύμα I_{WC} ορίζεται ως θετικό όταν ανιόντα παρέχονται προς (ή κατιόντα απομακρύνονται από) την καταλυτική επιφάνεια.

2.10 Τυπικά πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης

Στη συνέχεια παρουσιάζονται δυο τυπικά παραδείγματα πειραμάτων ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, μια εφαρμογή όπου παρατηρείται τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης και μια εφαρμογή όπου παρατηρείται τροποποίηση της εκλεκτικότητας μιας χημικής αντίδρασης. Παράλληλα, μέσω αυτών των παραδειγμάτων παρουσιάζονται και επεξηγούνται οι βασικές παράμετροι που το ορίζουν.

2.10.1 Τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού

Στο Διάγραμμα 2.1 παρουσιάζεται ένα τυπικό πείραμα δυναμικής απόκρισης του καταλυτικού ρυθμού της οξείδωσης του αιθυλενίου από οξυγόνο, υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.



Διάγραμμα 2.1. Τυπικό πείραμα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης κατά την οξείδωση του αιθυλενίου σε καταλύτη Pt εναποτεθειμένο σε YSZ σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ($T = 370^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 4.6 \text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.36 \text{ kPa}$) [12].

Στο πείραμα αυτό που πραγματοποιήθηκε σε πειραματική διάταξη τύπου κελιού καυσίμου (βλέπε Εικόνα 2.4(a)), η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η πλήρης οξείδωση του αιθυλενίου (C_2H_4) σε ηλεκτρόδιο εργασίας (W) από πλατίνα (Pt) εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ, σε πλήρως οξειδωτική ατμόσφαιρα (περίσσεια οξυγόνου).

Το ηλεκτρόδιο εργασίας έχει μια ενεργό επιφάνεια που αντιστοιχεί σε $N = 4.2 \times 10^{-9}$ moles Pt και είναι εκτεθειμένο σε αέριο μίγμα με σύσταση $p_{\text{O}_2} = 4.6 \text{ kPa}$ και $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.36 \text{ kPa}$ και θερμοκρασία $T = 370^{\circ}\text{C}$, σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής CSTR.

Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, δηλαδή πριν την επιβολή ρεύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ($I_{\text{WC}} = 0$), ο καταλυτικός ρυθμός σε μόνιμη κατάσταση ανέρχεται σε $r_0 = 1.5 \times 10^{-8}$ moles O/s. Με βάση τη γνωστή ενεργό επιφάνεια του καταλύτη και το μετρημένο καταλυτικό ρυθμό, μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός αναστροφής (turnover frequency, TOF), ίσος με 3.57 s^{-1} . Η φυσική έννοια του εν λόγω ρυθμού αναστροφής είναι ότι στη μονάδα του χρόνου αντιδρούν κατά μέσο όρο 3.57

άτομα ροφημένου οξυγόνου με άτομα ροφημένου αιθυλενίου ανά ενεργό κέντρο του καταλύτη.

Τη χρονική στιγμή $t=0$ μέσω ενός γαλβανοστάτη επιβάλλεται ένα σταθερό ρεύμα $I_{wc} = 1 \mu A$, μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) να προσάγονται ηλεκτροχημικά από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική επιφάνεια και συγκεκριμένα την τριεπιφάνεια (trp) καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης με σταθερό ρυθμό $I/2F=5.2 \times 10^{-12}$ moles O/s, σύμφωνα με το νόμο του Faraday. Ο καταλυτικός ρυθμός αυξάνει προοδευτικά και έπειτα από 25 περίπου λεπτά σταθεροποιείται σε μια νέα μόνιμη κατάσταση σε μια τιμή ίση με $r=4.0 \times 10^{-7}$ moles O/s, η οποία είναι 26 φορές μεγαλύτερη από την αρχική τιμή του καταλυτικού ρυθμού r_0 . Επίσης, η νέα τιμή του ρυθμού αναστροφής (TOF) είναι ίση με $95.2 s^{-1}$, δηλαδή πλέον αντιδρούν κατά μέσο όρο 95.2 (σε σχέση με τα αρχικά 3.57) άτομα οξυγόνου ανά ενεργή θέση του καταλύτη στη μονάδα του χρόνου.

Το ερώτημα που τίθεται σε αυτό το σημείο είναι κατά πόσο αυτή η αύξηση του καταλυτικού ρυθμού οφείλεται στα προσαγόμενα στην τριεπιφάνεια ιόντα οξυγόνου από το στερεό ηλεκτρολύτη. Η θεωρία της ηλεκτροκατάλυσης προβλέπει ότι η μέγιστη αναμενόμενη αύξηση του καταλυτικού ρυθμού σύμφωνα με το νόμο του Faraday, ισούται με $I/2F=5.2 \times 10^{-12}$ moles O/s.

Ωστόσο, η μετρούμενη αύξηση του καταλυτικού ρυθμού, η οποία ισούται με $\Delta r = r - r_0 = 3.85 \times 10^{-7}$ moles O/s, είναι 74000 φορές μεγαλύτερη από την προβλεπόμενη σύμφωνα με το νόμο του Faraday. Με άλλα λόγια, για κάθε ιόν O^{2-} που προσάγεται από το στερεό ηλεκτρολύτη στην τριεπιφάνεια καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης, προκαλείται (σε μόνιμη κατάσταση) η αντίδραση 74000 επιπλέον (σε σχέση με τη μόνιμη κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος) ροφημένων από την αέρια φάση οξυγόνων με C_2H_4 προς σχηματισμό CO_2 και H_2O .

Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, δηλαδή της σε αξιοσημείωτο βαθμό παραβίασης του νόμου του Faraday, το νέο φαινόμενο όταν ανακαλύφθηκε ονομάστηκε Μη-Φαρανταϊκή Ηλεκτροχημική Τροποποίηση της Καταλυτικής Ενεργότητας (Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity, NEMCA effect) [12,13].

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις, ορίστηκε η *φαρανταϊκή απόδοση, ή παράγοντας προσαύξησης Λ* , ως:

$$\Lambda = \Delta r / (I/2F) \quad (2.5)$$

Για το παραπάνω πείραμα, η μέγιστη τιμή του Λ που καταγράφεται ισούται με 74000. Στη γενική περίπτωση, μια αντίδραση παρουσιάζει μη-φαρανταϊκή συμπεριφορά (δηλαδή λαμβάνει χώρα το φαινόμενο NEMCA) όταν $|\Lambda| > 1$. Στην περίπτωση που ισχύει $\Lambda > 1$ οι καταλυτικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ηλεκτρόφοβες, ενώ στην περίπτωση που $\Lambda < -1$ οι αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ηλεκτρόφιλες. Μέχρι σήμερα, στις διάφορες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, έχουν καταγραφεί τιμές του συντελεστή προσαύξησης σε μεγάλο εύρος τιμών, από -5×10^4 (για ηλεκτρόφιλες αντιδράσεις) μέχρι και 3×10^5 (για ηλεκτρόφοβες αντιδράσεις). Ένα σημαντικό στοιχείο που πρέπει να επισημανθεί σε αυτό το σημείο, είναι το γεγονός ότι είναι δυνατόν ο συντελεστής προσαύξησης να προβλεφθεί εκ των προτέρων για μια αντίδραση με απλές ηλεκτροχημικές μετρήσεις (δες παράγραφο 2.5).

Μια άλλη παράμετρος η οποία περιγράφει το φαινόμενο είναι ο *λόγος προσαύξησης του καταλυτικού ρυθμού* ρ , ο οποίος ορίζεται από τη σχέση:

$$\rho = r/r_o \quad (2.6)$$

όπου, r είναι ο καταλυτικός ρυθμός σε μόνιμη κατάσταση σε συνθήκες επιβολής σταθερού δυναμικού/ρεύματος, ενώ r_o είναι ο καταλυτικός ρυθμός σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Μέχρι σήμερα, στις διάφορες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, έχουν καταγραφεί τιμές του λόγου προσαύξησης έως και 150, ενώ τιμές του ρ έως και μηδέν (πλήρης απενεργοποίηση του καταλύτη) έχουν καταγραφεί για τις περιπτώσεις μείωσης του καταλυτικού ρυθμού [2].

Επίσης, από τα στοιχεία του *Διαγράμματος 2.1*, αλλά και από παρόμοια πειράματα δυναμικής απόκρισης του καταλυτικού ρυθμού, έχει παρατηρηθεί ότι η μεταβολή του ρυθμού συναρτήσει του χρόνου, μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$\Delta r = \Delta r_{\max} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (2.7)$$

η οποία προσεγγίζει την απόκριση ενός συστήματος πρώτης τάξης με σταθερά χρόνου τ . Η σταθερά χρόνου χαλάρωσης του ρυθμού, τ , προσδιορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει ο ρυθμός στο 63% της τελικής του τιμής (στη νέα μόνιμη κατάσταση) κατά τη διάρκεια ενός τυπικού γαλβανοστατικού πειράματος δυναμικής απόκρισης, όπως αυτό που περιγράφηκε παραπάνω.

Όπως φαίνεται και στο *Διάγραμμα 2.1*, η σταθερά χρόνου χαλάρωσης του ρυθμού τ , είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ποσότητα $2FN/I$ ($\tau \approx 2FN/I$) και αυτό αποτελεί μια

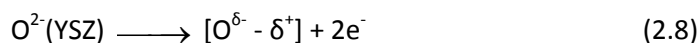
γενικότερη παρατήρηση σε μελέτες NEMCA όπου γίνεται χρήση YSZ ως στερεού ηλεκτρολύτη.

Η παράμετρος $2FN/I$ αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτείται για το σχηματισμό ενός μονοστρώματος (monolayer) ατομικού οξυγόνου σε μια καταλυτική επιφάνεια με N διαθέσιμα προς ρόφηση ενεργά κέντρα, όταν οξυγόνο παρέχεται ηλεκτροχημικά υπό την μορφή ιόντων O^{2-} με ρυθμό $I/2F$ από το στερεό ηλεκτρολύτη στην καταλυτική επιφάνεια, εξαιτίας της επιβολής δυναμικού ή ρεύματος. Η παραπάνω διαπίστωση αποτέλεσε μια από τις πρώτες κινητικές αποδείξεις ότι το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης οφείλεται σε μια ηλεκτροχημικά ελεγχόμενη μετακίνηση και διάχυση (backspillover) ιόντων οξυγόνου από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την εκτεθειμένη σε αέριο μίγμα καταλυτικά ενεργή επιφάνεια.

Με τη χρήση διάφορων τεχνικών όπως XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X), TPD (Temperature Programmed Desorption, Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση), Cyclic Voltametry (Κυκλική Βολταμετρία), AC impedance spectroscopy (Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης), UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους), RAMAN (Surface Enhanced Raman Scattering, Ενισχυμένη από την επιφάνεια φασματοσκοπία RAMAN), κ.α., έχει αποδειχθεί ότι το ηλεκτροχημικά παρεχόμενο από το στερεό ηλεκτρολύτη οξυγόνο, ροφάται ισχυρά στην καταλυτική επιφάνεια σε μια νέα ενεργειακή θέση ρόφησης.

Το είδος αυτό του οξυγόνου είναι πολύ λιγότερο ενεργό (προς αντίδραση) σε σύγκριση με το κανονικά ροφημένο από την αέρια φάση οξυγόνο. Επίσης διαφοροποιεί σημαντικά (αυξάνει) το έργο εξόδου της καταλυτικής επιφάνειας και αποδυναμώνει την ισχύ του δεσμού ρόφησης του κανονικά ροφημένου από την αέρια φάση οξυγόνου οδηγώντας το σε ασθενέστερα ροφημένες (επομένως και πιο ενεργές) θέσεις. Ταυτόχρονα, δρα και ως θυσιαζόμενος ενισχυτής (sacrificial promoter), αντιδρώντας με το C_2H_4 ή κάποιο άλλο ροφημένο αντιδρών μόριο, με ρυθμό Λ φορές μικρότερο απ' ό τι αντιδρά το ασθενέστερα ροφημένο ατομικό οξυγόνο που προέρχεται από την αέρια φάση.

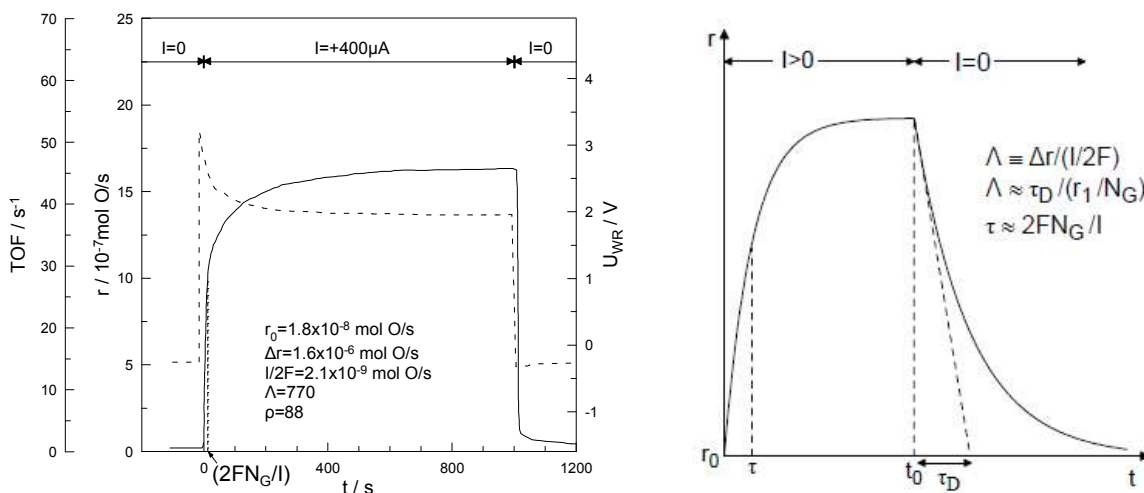
Τα προερχόμενα από το στερεό ηλεκτρολύτη προωθητικά ιοντικά είδη, $O^{\delta-}$, με τη μορφή διπόλου ($O^{\delta-} - \delta^+$, όπου δ^+ είναι το αντισταθμιστικό τους φορτίο) σχηματίζουν όπως έχει ήδη ειπωθεί μια αποτελεσματική ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα (βλέπε *Εικόνα 2.3*) στο όριο των τριών φάσεων (tpb) σύμφωνα με την αντίδραση:



Σε μόνιμη κατάσταση ο ρυθμός της κατανάλωσης r_c των προωθητικών αυτών ειδών, μέσω της αντίδρασης τους με το C_2H_4 , θα πρέπει να ισούται με τον ρυθμό σχηματισμού τους $I/2F$. Ο ρυθμός κατανάλωσης σε μόνιμη κατάσταση, του ροφημένου από την αέρια φάση οξυγόνου είναι $r_o + \Delta r \approx \Delta r$, ο οποίος είναι Λ φορές μεγαλύτερος από το $I/2F$ δηλαδή το ρυθμό κατανάλωσης των προωθητικών ειδών. Με άλλα λόγια, η φαρανταϊκή απόδοση ή συντελεστής προσαύξησης, Λ , ουσιαστικά εκφράζει τον λόγο της δραστηρότητας των δύο ειδών, δηλαδή του ροφημένου από την αέρια φάση και ηλεκτροχημικά παρεχόμενου ατομικού οξυγόνου, στην καταλυτική επιφάνεια.

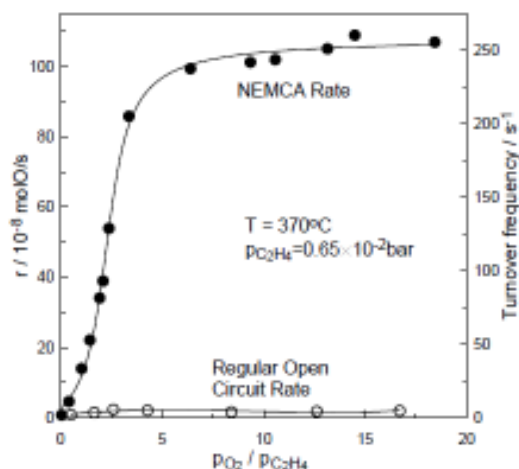
Επιπλέον, με βάση τα παραπάνω θα πρέπει να ισχύει και $\Lambda = r/r_c = TOF/TOF_c$, όπου TOF είναι ο ρυθμός αναστροφής της καταλυτικής αντίδρασης (μεταξύ ροφημένου από την αέρια φάση οξυγόνου και αιθυλενίου) υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και TOF_c είναι ο ρυθμός αναστροφής της αντίδρασης των προωθητικών ειδών οξυγόνου με το αιθυλένιο. Έτσι, για το πείραμα του Διαγράμματος 2.1 μπορεί εύκολα να υπολογιστεί ότι $TOF_c = TOF/\Lambda = 1.3 \cdot 10^{-3}$ s. Συνεπώς, ο μέσος χρόνος ζωής των προωθητικών ειδών στην καταλυτική επιφάνεια είναι ίσος με TOF_c^{-1} (περίπου 13 λεπτά), εκτίμηση που βρίσκεται σε εξαιρετική συμφωνία με τη σταθερά χρόνου χαλάρωσης του καταλυτικού ρυθμού, μετά τη διακοπή του επιβαλλόμενου ρεύματος.

Η παραπάνω παρατήρηση, υπήρξε ένα από τα πρώτα αδιαμφισβήτητα επιχειρήματα υπέρ του μηχανιστικού μοντέλου μετακίνησης και διάχυσης ιοντικών ειδών O^{2-} , από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική επιφάνεια (oxygen backspillover mechanism) και μπορεί να παρατηρηθεί σε όλα τα πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με δυναμική απόκριση (Διάγραμμα 2.2 αριστερά), γεγονός που επιτρέπει ακόμη και την έμμεση εκτίμηση (κατά προσέγγιση) της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας από τέτοιου είδους πειράματα (Διάγραμμα 2.2 δεξιά) αντί της ισοθερμοκρασιακής τιτλοδότησης που αναφέρθηκε σε προηγούμενα.



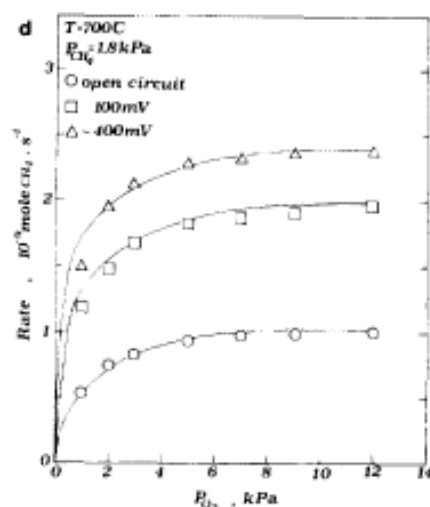
Διάγραμμα 2.2. Δυναμική απόκριση του καταλυτικού ρυθμού της οξείδωσης του αιθυλενίου (C_2H_4) σε καταλύτη Rh εναποτεθειμένο σε YSZ ($T=350\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2}=2.6\text{ kPa}$, $p_{C_2H_4}=5.9\text{ kPa}$) και προσεγγιστικός τρόπος υπολογισμού της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας από πειράματα δυναμικής απόκρισης [14 (αριστερά), 15 (δεξιά)].

Στο **Διάγραμμα 2.3** φαίνεται η επίδραση της επιβολής ενός σταθερού δυναμικού $U_{WR} = +1\text{ V}$, στον καταλυτικό ρυθμό (σε μόνιμη κατάσταση) της οξείδωσης του αιθυλενίου σε καταλύτη Pt εναποτεθειμένο σε YSZ, συναρτήσει του λόγου των μερικών πιέσεων O_2 και C_2H_4 . Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας, το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης ευνοείται κατά πολύ υπό οξειδωτικές συνθήκες αερίου μίγματος, όπου παρατηρείται μια αύξηση κατά 60 φορές τόσο στον καταλυτικό ρυθμό όσο και στο ρυθμό αναστροφής TOF.



Διάγραμμα 2.3. Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων στον ρυθμό της αντίδρασης οξείδωσης του C_2H_4 σε Pt/YSZ, σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού ($U_{WR} = +1\text{ V}$) κυκλώματος [12].

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται και στο **Διάγραμμα 2.4**, όπου φαίνεται η επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου (με σταθερή την πίεση του μεθανίου) στον καταλυτικό και ηλεκτροχημικά ενισχυμένο καταλυτικό ρυθμό της οξείδωσης του μεθανίου σε καταλύτη Pt εναποτεθειμένο σε YSZ, τόσο στην περίπτωση του ανοιχτού κυκλώματος, όσο και στην περίπτωση της επιβολής σταθερού δυναμικού (0.1 και -0.4 V).



Διάγραμμα 2.4. Επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στον ρυθμό της αντίδρασης οξείδωσης του CH_4 σε Pt/YSZ, σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού ($U_{WR} = +0.1, -0.4\text{ V}$) κυκλώματος [16].

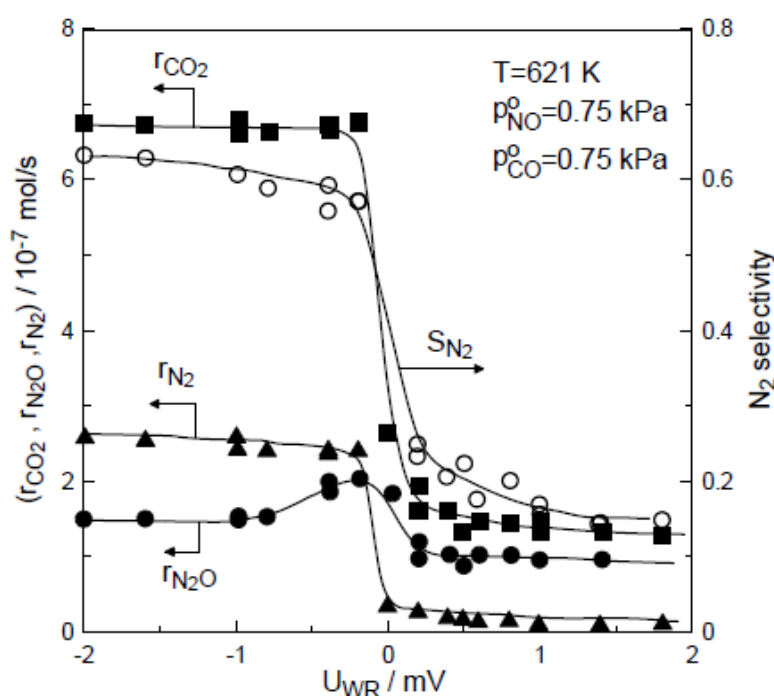
Τα έντονα φαινόμενα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης υπό οξειδωτικές συνθήκες μίγματος (περίσσεια οξυγόνου σε σχέση με την στοιχειομετρικά απαιτούμενη), αποτελούν μια γενικότερη παρατήρηση στις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης που αφορούν αντιδράσεις οξείδωσης. Η παρατήρηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι ο σχηματισμός των ροφημένων

ιοντικών οξυγόνων (αποτελεσματική ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα) προερχόμενων από το στερεό ηλεκτρολύτη, λαμβάνει χώρα σε μια επιφάνεια σχεδόν καλυμμένη από οξυγόνα της αέριας φάσης. Κατά συνέπεια, η εξασθένηση του δεσμού των προερχόμενων από την αέρια φάση ροφημένων οξυγόνων (που καλύπτουν σε μεγάλο ποσοστό την καταλυτική επιφάνεια), υπό την παρουσία ιοντικού οξυγόνου, έχει ως αποτέλεσμα την μεταπήδησή τους σε πιο ενεργές προς αντίδραση θέσεις και τελικώς την αύξηση του καταλυτικού ρυθμού [9,10].

2.10.2 Τροποποίηση της εκλεκτικότητας

Εκτός από την τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού μιας αντίδρασης, περίπτωση που εξετάστηκε παραπάνω, το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να τροποποιηθεί σημαντικά η κατανομή των προϊόντων, δηλαδή η εκλεκτικότητα των καταλυτικών αντιδράσεων [2].

Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 2.5, όπου φαίνεται η επίδραση του δυναμικού στην εκλεκτικότητα των προϊόντων στην περίπτωση της αντίδρασης της αναγωγής του NO από CO σε καταλυτικό ηλεκτρόδιο Pt, εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (έναν αγωγό ιόντων Na^+).



Διάγραμμα 2.5. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη U_{WR} στο ρυθμό σχηματισμού των διάφορων προϊόντων (CO_2 , N_2 , N_2O) κατά τη διάρκεια της αναγωγής του NO από CO ($T= 348 ^\circ\text{C}$) [2].

Η αντίδραση της αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου από το μονοξείδιο του άνθρακα:



είναι ύψιστης περιβαλλοντικής σημασίας, αφού τόσο το CO όσο και το NO είναι ανεπιθύμητα συστατικά των αερίων της εξάτμισης των αυτοκινήτων. Η αναγωγή των οξειδίων του αζώτου από το μονοξείδιο του άνθρακα, όπως ήταν φυσικό αποτέλεσε μια από τις πρώτες καταλυτικές αντιδράσεις που μελετήθηκαν από την επιστημονική κοινότητα [17,18].

Στην περίπτωση τώρα της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, όπως φαίνεται στο διάγραμμα, με την εφαρμογή αρνητικού δυναμικού, δηλαδή με ηλεκτροχημική παροχή ιόντων νατρίου (Na^+) από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική επιφάνεια, παρατηρείται μια σημαντική αύξηση στους ρυθμούς παραγωγής CO_2 , N_2 και N_2O και τριπλασιασμός στην εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή N_2 .

Η συγκεκριμένη περίπτωση μελέτης αποτελεί μια από τις σπάνιες περιπτώσεις όπου ένας μόνο προωθητής αυξάνει τόσο τον συνολικό καταλυτικό ρυθμό, όσο και την εκλεκτικότητα ενός επιθυμητού προϊόντος. Αυτή η ταυτόχρονη σημαντική αύξηση τόσο της καταλυτικής ενεργότητας όσο και της εκλεκτικότητας οφείλεται στην ενίσχυση της διασπαστικής ρόφησης του NO πάνω στην καταλυτική επιφάνεια της Pt [2].

Εξαιτίας της περιβαλλοντικής της σημασίας, η αντίδραση της αναγωγής του οξειδίου του αζώτου έχει μελετηθεί εκτενώς σε πειραματικές διατάξεις ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [10, 15, 19, 20].

2.11 Πρόβλεψη της τιμής της φαρανταϊκής απόδοσης

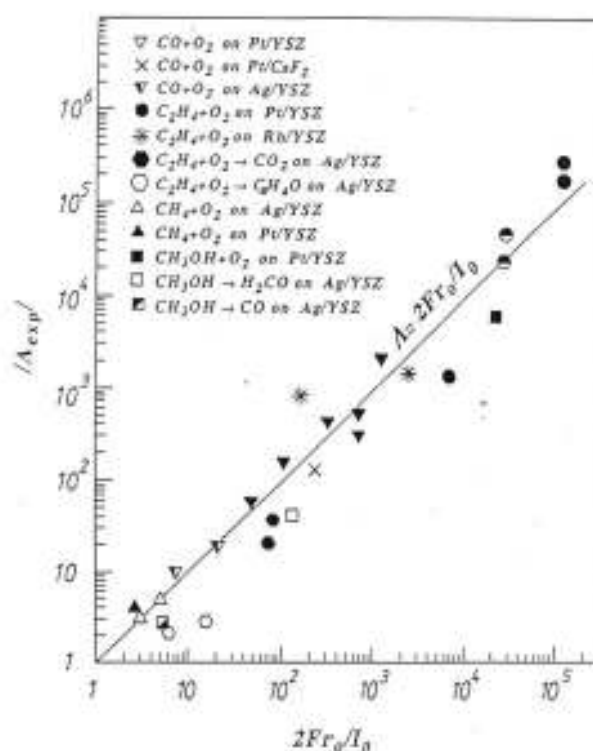
Μια πολύ σημαντική παράμετρος του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι το γεγονός ότι η τάξη μεγέθους της απόλυτης τιμής $|A|$ της φαρανταϊκής απόδοσης μπορεί να εκτιμηθεί για κάθε τύπο αντίδρασης, καταλύτη και στερεού ηλεκτρολύτη από την προσεγγιστική έκφραση [21,22]:

$$|A| \approx r_o / (I_o / 2F) \quad (2.10)$$

όπου r_o είναι ο καταλυτικός ρυθμός υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και I_o το ρεύμα ανταλλαγής της διεπιφάνειας καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη και F είναι η σταθερά του

Faraday. Αυτό, ενισχύει ακόμη περισσότερο την ντετερμινιστική φύση του φαινομένου και αποτελεί χρήσιμο εργαλείο αξιολόγησης.

Στο Διάγραμμα 2.6 φαίνεται η σύγκριση των προβλεπόμενων και των πειραματικών τιμών της φαρανταϊκής απόδοσης Λ για μια σειρά πειραμάτων ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.



Διάγραμμα 2.6. Σύγκριση των προβλεπόμενων και των πειραματικών τιμών της φαρανταϊκής απόδοσης σε πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [22].

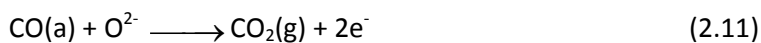
Η τιμή του ρεύματος ανταλλαγής I_0 μπορεί να υπολογισθεί από διαγράμματα ρεύματος-υπέρτασης (Tafel plots). Το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι ένα καταλυτικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα σε ολόκληρη την εκτεθειμένη στην αέρια φάση καταλυτική επιφάνεια.

Ωστόσο, έχει αποδειχθεί [2] ότι βαρύνουσας σημασίας για την περιγραφή του είναι οι ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην τριεπιφάνεια καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης (trb). Η πιο σημαντική εξ αυτών είναι η αντίδραση:



που έχει ήδη αναφερθεί. Παράλληλα ωστόσο και παρουσία των οξειδωτικών αντιδρώντων πάνω από την καταλυτική επιφάνεια, είναι δυνατό να λαμβάνουν χώρα παράλληλα με την

παραπάνω αντίδραση και άλλες ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις. Έτσι, για παράδειγμα, παρουσία υψηλής συγκέντρωσης CO, λαμβάνει χώρα απευθείας αντίδραση του CO με O^{2-} :



Ο βαθμός στον οποίο τέτοιες αντιδράσεις πραγματοποιούνται παράλληλα με την κύρια αντίδραση (2.4), είναι γενικά δύσκολο να προσδιορισθεί ποσοτικά, καθώς η συνολική αντίδραση (2.11) μπορεί να αποτελείται από το στοιχειώδες βήμα (2.4) ακολουθούμενο από την αντίδραση μεταξύ του ροφημένου CO και του ροφημένου O στην καταλυτική επιφάνεια:



Βέβαια, ο βαθμός στον οποίο τέτοιες παράλληλες αντιδράσεις συνεισφέρουν στο μετρούμενο ρεύμα δεν είναι εύκολο να ποσοτικοποιηθεί. Αυτό που χρειάζεται, είναι να μετρηθεί η συνολική ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα της τριεπιφάνειας (trpb) και αυτό μπορεί να γίνει με προσδιορισμό της τιμής μίας απλής παραμέτρου, του ρεύματος ανταλλαγής I_0 και το οποίο σχετίζεται με την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_0 μέσω της σχέσης:

$$i_0 = I_0/A_E \quad (2.13)$$

όπου A_E είναι η επιφάνεια του ηλεκτρολύτη στην οποία είναι εναποτεθειμένο το καταλυτικό ηλεκτρόδιο.

Το ρεύμα ανταλλαγής I_0 είναι ένα μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας (trpb) για μία δοθείσα ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση και εκφράζει τους ρυθμούς της υπό μελέτη ανοδικής και καθοδικής ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης (π.χ. της αντίδρασης 2.11), όταν δεν υπάρχει καθαρή μεταφορά ρεύματος (no net current) από τη διεπιφάνεια μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη, ή ισοδύναμα, από το trpb. Σε αυτήν την περίπτωση, οι ρυθμοί της πρόσω (ανοδικής) και αντίστροφης (καθοδικής) αντίδρασης είναι ίσοι.

Η μέτρηση του ρεύματος ανταλλαγής I_0 ή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής i_0 , βασίζεται στην εξίσωση Butler-Volmer:

$$I = I_0[\exp(\alpha_a F \eta_{ac,j}/RT) - \exp(-\alpha_c F \eta_{ac,j}/RT)] \quad (2.14)$$

όπου: I είναι το ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτρόδιο,

I_0 είναι το ρεύμα ανταλλαγής (exchange current),

α_a και α_c είναι ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα (anodic and cathodic transfer coefficient),

$\eta_{ac,j}$ είναι η υπέρταση ενεργοποίησης του ηλεκτροδίου j που είναι υπό εξέταση,

T είναι η θερμοκρασία (σε K),

F είναι η σταθερά του Faraday και

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Η μέτρηση του ρεύματος ανταλλαγής I_0 , δίνει πληροφορίες για τις ηλεκτροκινητικές ιδιότητες του συγκεκριμένου συστήματος, αποτελεί δηλαδή μέτρο της ενεργότητας στη μεταφορά φορτίου για το συγκεκριμένο σύστημα ηλεκτροκαταλύτη-ηλεκτροδίου υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων όπως της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο, του περιβάλλοντος, της φύσης του ηλεκτροδίου, της κάλυψής του από ροφημένα είδη, καθώς και της θερμοκρασίας.

Μια υψηλή τιμή του I_0 σημαίνει μικρή αντίσταση στη μεταφορά φορτίου ή αλλιώς μικρή πολωσιμότητα του ηλεκτροδίου. Για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη το I_0 έχει αποδειχθεί ότι είναι ευθέως ανάλογο με το μήκος των ορίων των τριών φάσεων (tpb). Είναι γνωστό ότι όταν ένα γαλβανικό στοιχείο όπως αυτό που χρησιμοποιείται σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης διαρρέεται από ρεύμα, η διαφορά δυναμικού (μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και βοηθητικού) U_{wc} που καταγράφεται, είναι διαφορετική από αυτή του ανοιχτού κυκλώματος U^o_{wc} όπως αυτή προβλέπεται από την εξίσωση Nernst.

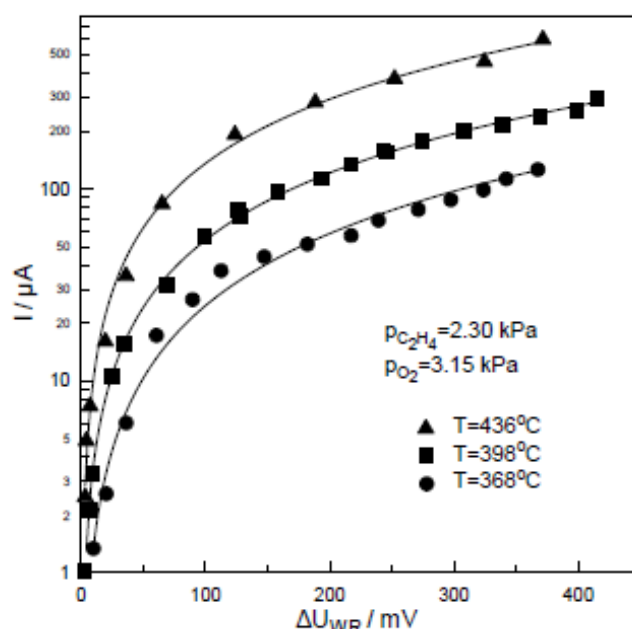
Ορίζουμε ως υπέρταση του γαλβανικού στοιχείου, αυτή τη διαφορά, δηλαδή:

$$\eta_{wc} = U_{wc} - U^o_{wc} \quad (2.15)$$

Η διαφορά αυτή οφείλεται σε αναντιστρεπτότητες λόγω αντιστάσεων στη μεταφορά φορτίου καθώς και σε ηλεκτρικές αντιστάσεις ωμικής φύσεως, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα να καταναλώνεται ένα μέρος της προσδιδόμενης στο σύστημα ηλεκτρικής ισχύος ώστε να υπερνικηθούν οι αναντιστρεπτότητες αυτές.

Χωρίς να επεκταθούμε περαιτέρω, αποδεικνύεται ότι η μετρούμενη υπέρταση η_{wr} σε πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, ουσιαστικά αντιπροσωπεύει με καλή προσέγγιση την υπέρταση του ηλεκτροδίου εργασίας η_w ή η .

Η συνήθης διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό της τιμής του ρεύματος ανταλλαγής I_0 είναι η μέτρηση της υπέρτασης του ηλεκτροδίου εργασίας η_w ή η , ως συνάρτηση του ρεύματος I και στη συνέχεια η γραφική παράσταση του $\ln|I|$ ως προς την υπέρταση η (το λεγόμενο Tafel plot). Ένα τέτοιο διάγραμμα είναι το Διάγραμμα 2.7 που ακολουθεί για ένα καταλυτικό ηλεκτρόδιο Ag.



Διάγραμμα 2.7. Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα Tafel και τις αντίστοιχες τιμές ρεύματος ανταλλαγής I_0 της διεπιφάνειας Ag/YSZ κατά την αντίδραση οξείδωσης του C_2H_4 [24].

Ο προσδιορισμός του ρεύματος ανταλλαγής I_0 , μπορεί να γίνει από το διάγραμμα Tafel με προεκβολή του γραμμικού τμήματος του διαγράμματος $\ln|I| = f(\eta)$, στο σημείο που αντιστοιχεί στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος $\eta=0$. Οι κλίσεις των γραμμικών τμημάτων των διαγραμμάτων αυτών δίνουν τον ανοδικό και καθοδικό συντελεστή μεταφοράς φορτίου, α_a και α_c .

Έτσι με μια απλή μέτρηση της ηλεκτροχημικής ενεργότητας της καταλυτικής επιφάνειας (η οποία προσδιορίζεται από το ρεύμα ανταλλαγής I_0), είναι δυνατόν εκ των προτέρων να προβλεφθεί το μέγεθος της απόλυτης τιμής $|A|$ της φαρανταϊκής απόδοσης.

Να σημειωθεί ότι αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι το I_0 αυξάνει εκθετικά με τη θερμοκρασία σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το A είναι αντιστρόφως ανάλογο του I_0 , εξηγείται γιατί το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης περιορίζεται συνήθως σε θερμοκρασίες μικρότερες των 600°C . Πράγματι, έχει παρατηρηθεί σε πολλά πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, ότι δοθείσης συγκεκριμένης καταλυτικής αντίδρασης, η

φαρανταϊκή απόδοση Λ μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και πλησιάζει τη μονάδα σε θερμοκρασίες όπου τα αντιδρώντα δε ροφώνται άλλο στην καταλυτική επιφάνεια [2].

Πολύ κατατοπιστική σε αυτή την κατεύθυνση είναι η παρατήρηση των φάσματος θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) οξυγόνου [9], όπου σε θερμοκρασίες πάνω από τους 650°C πρακτικά δεν υπάρχει χημειοροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια του καταλυτικού ηλεκτροδίου, με άλλα λόγια δεν υπάρχει πλέον η αποτελεσματική διπλοστοιβάδα που όπως ειπώθηκε σε προηγούμενα, προκαλεί την ηλεκτροχημική ενίσχυση. Σε αυτές τις συνθήκες πράγματι αποδεικνύεται ότι μόνο το ηλεκτροχημικά αντλούμενο οξυγόνο αντιδράει, όποτε και λαμβάνουν χώρα απλές ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις ($\Lambda=1$).

2.12 Προοπτικές και περιορισμοί

Όπως φάνηκε στο παρών κεφάλαιο, το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης παρουσιάζει ορισμένα χαρακτηριστικά που το καθιστούν μοναδικό. Ίσως το πλέον σημαντικό είναι το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια του εμφανίζεται μια αξιοσημείωτη παραβίαση του Νόμου του Faraday, στον οποίο υπακούουν οι τυπικές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις όπως η διάβρωση των μετάλλων, η ηλεκτρόλυση και η εναπόθεση, κλπ [8].

Το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης αποτελεί στην πραγματικότητα τον συγκερασμό της κατάλυσης, της ηλεκτροχημείας και της χημικής προώθησης, σε μια συναρμογή που αποτελεί ίσως και το ξεπέρασμά τους.

Έχει εφαρμογή τόσο στη στερεή όσο και στην υγρή ηλεκτροχημεία, ενώ μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλο πλήθος καταλυτικών αντιδράσεων όπως πλήρεις ή μερικές οξειδώσεις, αναγωγή του NO (από CO, υδρογονάνθρακες, κλπ), υδρογονώσεις και αφυδρογονώσεις, ισομεριώσεις, καθώς και αντιδράσεις αναμόρφωσης του φυσικού αερίου.

Συνοψίζοντας, η σημαντικότητα του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης μπορεί να αποδοθεί σε δυο κυρίως χαρακτηριστικά του:

- Η τροποποίηση της ενεργότητας και της εκλεκτικότητας της καταλυτικής επιφάνειας μπορεί να ελεγχθεί ηλεκτροχημικά, σε αντίθεση με την όχι τόσο απόλυτα ελεγχόμενη ενίσχυση που μπορεί να επιτευχθεί με την παρουσία αέριων αντιδρώντων ή στερεών προωθητών

- Η απόδοση της αντίδρασης μπορεί να αυξηθεί με επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος χαμηλότερου από αυτό που προβλέπει η κλασική ηλεκτροκαταλυτική θεωρία (ανάλογα με το συντελεστή ενίσχυσης ή παράγοντα προσαύξησης Λ).

Παρά το γεγονός ότι το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχει μελετηθεί αναλυτικά και έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε πληθώρα καταλυτικών συστημάτων, δεν έχει γίνει έως τώρα καμία επιτυχημένη εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα. Οι δύο κυριότεροι λόγοι γι' αυτό είναι η χρήση μεγάλου πάχους (τυπικά από 0.1 έως 5 μm) και επομένως υψηλού κόστους καταλυτικών υμενίων με διασπορά κάτω από 0.1% και η έλλειψη ενός αποτελεσματικού και συμπαγούς αντιδραστήρα που να επιτρέπει την εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με έναν ελάχιστο αριθμό ηλεκτρικών συνδέσεων προς την εξωτερική πηγή παροχής ενέργειας.

Αναφορές 2^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Stoukides M. and Vayenas C.G. (1981), "The effect of Electrochemical Oxygen Pumping on the Rate and Selectivity of Ethylene Oxidation on Polycrystalline Silver", *Journal of Catalysis* (**70**), 137-146.
- [2] Vayenas C. G., Bebelis S, Pliangos C., Brosda S., Tsiplakides D., "Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions", Kluwer Academic, New York 2001.
- [3] Katsaounis A. (2010), "Recent developments and trends in the electrochemical promotion of catalysis (EPOC)", *Journal of Applied Electrochemistry* (**40**), 885-902.
- [4] Balomenou S., Tsiplakides D. et al. (2004), "Novel monolithic electrochemically promoted catalytic reactor for environmentally important reactions", *Applied Catalysis B: Environmental* (**56**), 251-258.
- [5] Balomenou S., Tsiplakides D. et al. (2006), "Monolithic electrochemically promoted reactors: A step for the practical utilization of electrochemical promotion", *Solid State Ionics* (**177**), 2201-2204.
- [6] Balomenou, Sapountzi et al. (2006), "Triode Fuel Cells", *Solid State Ionics* (**177**), 2023-2027.
- [7] Vayenas C., Bebelis S., and Neophytides S. (1988), "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity", *Journal of Physical Chemistry* (**92**), 5083-5085.
- [8] Λάμπου Δ. «Διερεύνηση της ηλεκτροχημικής τροποποίησης της ενεργότητας καταλυτών Pt, Pt-Ru σε ζεολιθικό φορέα και άνθρακα και μελέτη καταλυτών κατά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξυγόνου», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2007.
- [9] Κατσαούνης Α., «Μελέτη της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης μετάλλων χρησιμοποιώντας θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD), θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση (TPO) και πειράματα δυναμικής απόκρισης υπό συνθήκες υψηλού κενού», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2004.
- [10] Κουτσοδόντης Κ., «Η επίδραση του πάχους και της μεθόδου εναπόθεσης του καταλυτικού υμενίου στο φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και νέοι ηλεκτροχημικά ενισχυόμενοι αντιδραστήρες για τη μελέτη αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2008.

- [11] Hong J.K., Oh I.-H., Hong S.-A. and Lee W.Y. (1996), "Electrochemical Oxidation of Methanol over a Silver Electrode Deposited on Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte", *Journal of Catalysis* (**163**), 95-105.
- [12] Bebelis S. and Vayenas C.G. (1989), "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: 1. The case of Ethylene Oxidation on Pt", *Journal of Catalysis* (**118**), 125-146.
- [13] Vayenas C.G., Bebelis S., Yentekakis I.V., and Lintz H.-G. (1992), "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: A Status Report (Review Paper)", *Catalysis Today* (**11**), 303-442.
- [14] Pliangos C., Yentekakis I.V., Verykios X.E., and Vayenas C.G. (1995), "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: 8. Rh-catalyzed C₂H₄ oxidation", *Journal of Catalysis* (**154**), 124-136.
- [15] Κωνσταντίνου Ι., «Εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στην αναγωγή των οξειδίων του αζώτου από C₃H₆ παρουσία O₂ σε καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh και στην οξείδωση του αιθυλενίου και του τολουολίου σε καταλυτικά ηλεκτρόδια RuO₂», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2005.
- [16] Tsiakaras P. and Vayenas C.G. (1993), "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: VII. The case of Methane Oxidation on Platinum", *Journal of Catalysis* (**140**), 53-70.
- [17] Roth J. F. and Doerr R. C. (1961), "Air Pollution Studies: Oxidation-Reduction Catalysts" *Industrial and Engineering Chemistry* (**53**), 293-296.
- [18] Klimisch R. L. and Barnes G. J. (1972), "Chemistry of Catalytic Nitrogen Oxide Reduction in Automotive Exhaust Gas", *Environmental Science and Technology* (**6**), 543-548.
- [19] Σουεντίε Σ., «Νέοι αντιδραστήρες και λεπτά υμένα για την πρακτική εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης σε αντιδράσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2009.
- [20] Μπάδας Θ., «Μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης για την αναγωγή του NO από το C₃H₆ ή το CO, παρουσία οξυγόνου σε Rh/YSZ και μελέτη της αρχής του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2003.

- [21] Σαπουντζή Φ., «Μελέτη της ηλεκτρικής απόδοσης και ηλεκτροχημική ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας ανόδων πλατίνας και χρυσού κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2003.
- [22] Ράπτης Κ., «Ηλεκτροχημική ενίσχυση της αναγωγής των οξειδίων του αζώτου σε καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh/YSZ», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2003.
- [23] Κωτσιονόπουλος Ν., «Ηλεκτροχημική ενίσχυση και συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρήσιμων χημικών προϊόντων σε κυψελίδες στερεού ηλεκτρολύτη», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2007.
- [24] Bebelis S. and Vayenas C.G. (1992), "Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity 6. Ethylene epoxidation on Ag deposited on stabilized ZrO_2 ", *Journal of Catalysis* (**138**), 588-610.

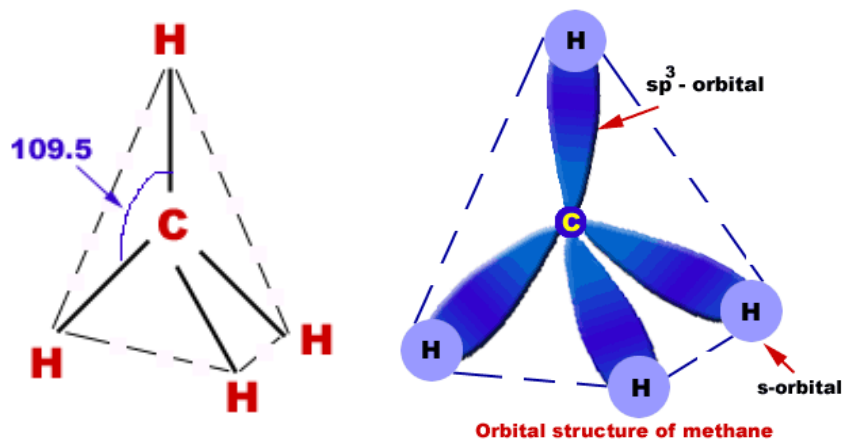
Κεφάλαιο 3

Οξείδωση, καταλυτική οξείδωση και ηλεκτροχημική ενίσχυση της αντίδρασης οξείδωσης του μεθανίου (CH_4)

3.5 Γενικά

Το μεθάνιο (CH_4), η στερεοδομή του οποίου φαίνεται στην *Εικόνα 3.1* που ακολουθεί, αποτελεί τον απλούστερο υδρογονάνθρακα της οικογένειας των αλκανίων με γενικό τύπο $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ [1]. Αποτελεί το βασικό συστατικό του φυσικού αερίου σε ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ 70-90%, γεγονός που σε συνδυασμό με την υψηλή ενεργειακή απόδοση της πλήρους καύσης του, το κάνει ένα ιδιαίτερα ελκυστικό καύσιμο.

Στις μέρες μας, οι κύριες χρήσεις του ως καύσιμο είναι στους κύκλους παραγωγής ισχύος, στις κυψελίδες (κελιά) καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs), καθώς και σε εφαρμογές αυτοκίνησης (Natural Gas Vehicles-NGVs) [2,3].



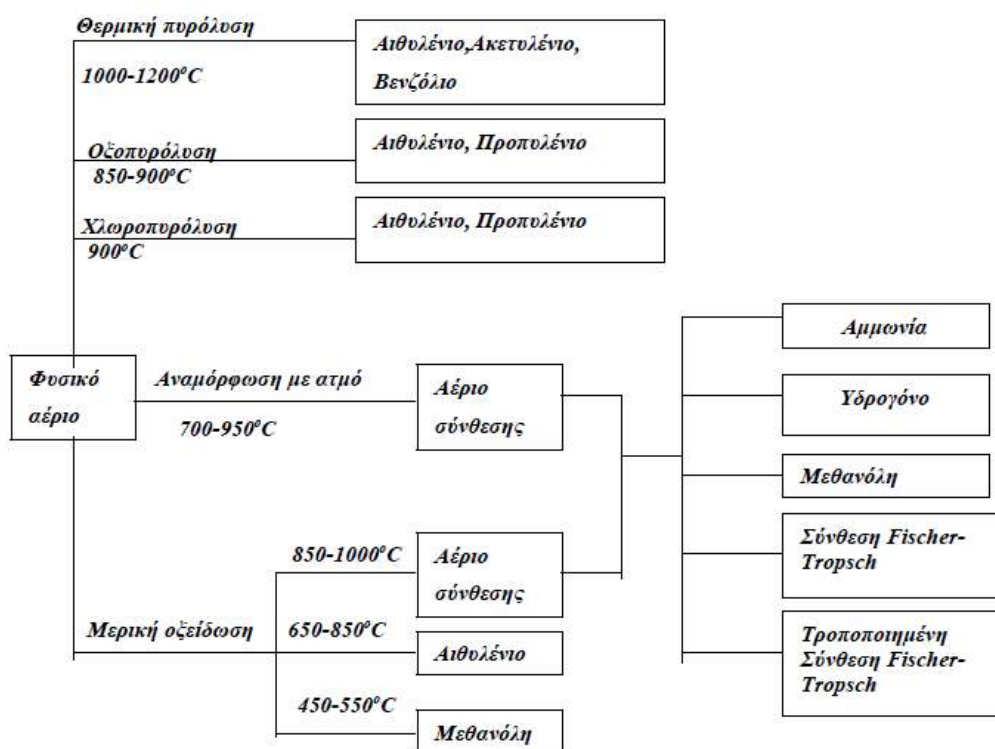
Εικόνα 3.1. Η στερεοδομή του μορίου του μεθανίου [1].

Σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το μεθάνιο βρίσκεται σε αέρια μορφή, ενώ σε αντίθεση με άλλους αέριους υδρογονάνθρακες όπως π.χ. το προπάνιο και το βουτάνιο, δεν μπορεί να υγροποιηθεί μόνο με συμπίεση, αλλά απαιτείται και ψύξη του κάτω από τη θερμοκρασία ζέσης (-163°C). Το γεγονός αυτό δυσχεραίνει τη μεταφορά του η οποία γίνεται είτε σε αέρια μορφή (αγωγοί φυσικού αερίου) είτε σε υγροποιημένη μορφή (Liquified Natural Gas, LNG), καθώς επίσης και τη χρησιμοποίησή του σε ορισμένες εφαρμογές (πχ αυτοκίνηση) όπου η αποθήκευση αποτελεί κρίσιμο παράγοντα.

Οι πιο σημαντικές ίσως χημικές αντιδράσεις του μεθανίου με βιομηχανικό και περιβαλλοντικό ενδιαφέρον, είναι:

- Η πλήρης οξείδωση (combustion or complete oxidation) που αφορά κυρίως σε μονάδες παραγωγή ισχύος αλλά και σε Μηχανές Εσωτερικής Καύσης (ΜΕΚ)
- Η αναμόρφωση με ατμό (steam reforming) αλλά και η μερική οξείδωση για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas, μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου) το οποίο είναι εξαιρετικό καύσιμο σε κυψελίδες καυσίμου

Εκτός από τις παραπάνω, το μεθάνιο συμμετέχει και σε πλήθος άλλων χημικών και βιοχημικών αντιδράσεων (πχ αναερόβια μεθανιογέννεση, αλογόνωση, πυρόλυση, κ.λ.π.). Ωστόσο, οι προηγουμένως αναφερθείσες εφαρμογές είναι οι πιο σημαντικές από τη σκοπιά της εφαρμοσμένης εργαστηριακής και βιομηχανικής έρευνας λόγω της σημαντικότητας των κλάδων (αυτοκίνηση, παραγωγή ενέργειας) στους οποίους βρίσκουν εφαρμογή. Στην *Εικόνα 3.2* φαίνονται εποπτικά οι κυριότερες χρήσεις του φυσικού αερίου στη χημική βιομηχανία.



Εικόνα 3.2. Οι κυριότερες χρήσεις του φυσικού αερίου στη χημική βιομηχανία [4].

Στις μέρες μας, σημαντική έρευνα πραγματοποιείται στην κατεύθυνση της επίλυσης των προβλημάτων σε κινητήρες εσωτερικής καύσης με φυσικό αέριο (NGVs). Η χρήση του

φυσικού αερίου ως καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης (στο εξής MEK), προσφέρει μια σειρά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις MEK με καύσιμο βενζίνη ή diesel.

Συγκεκριμένα, οι MEK με καύσιμο φυσικό αέριο μπορούν να λειτουργήσουν σε συνθήκες φτωχού μίγματος καυσίμου (lean conditions), έτσι ώστε η αποδοτικότητα του καυσίμου να είναι αυξημένη σε σχέση με τις στοιχειομετρικές συνθήκες καύσης. Επιπλέον, σε συνθήκες φτωχού μίγματος, οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου είναι σημαντικά μειωμένες. Αυτό οφείλεται στον υψηλό λόγο αέρα-καυσίμου που έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερες θερμοκρασίες καύσης. Επιπλέον, μειωμένες είναι και οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, εξαιτίας του υψηλού λόγου H:C του μορίου του μεθανίου, το οποίο όπως έχει ήδη αναφερθεί αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου.

Τέλος, δεδομένου του χαμηλού περιεχομένου σε θείο του φυσικού αερίου, οι εκπομπές των οξειδίων του θείου (SO_x) στα καυσάτρια είναι ιδιαίτερα χαμηλές, ενώ ένα πολύ κρίσιμο πλεονέκτημα σε σχέση με τις MEK με καύσιμο diesel είναι και το χαμηλό περιεχόμενο σε σωματίδια (particulates). Ωστόσο, όπως είναι λογικό, η παραπάνω τεχνολογία παρουσιάζει και ορισμένα σημαντικά αλλά όχι περιοριστικά μειονεκτήματα, με πιο σημαντικό την εκπομπή άκαυστου μεθανίου, όπως θα αναλυθεί πιο διεξοδικά παρακάτω.

3.6 Οξείδωση του μεθανίου

Η πλήρης οξείδωση του μεθανίου με αέρα ή οξυγόνο, προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και νερού, αποτελεί μια πολύ σημαντική αντίδραση για την παραγωγή ενέργειας σε κύκλους παραγωγής ενέργειας (ατμοηλεκτρικοί σταθμοί με καύσιμο φυσικό αέριο). Η πλήρης καύση του μεθανίου γίνεται σε επιμέρους βήματα. Αρχικά το μεθάνιο μετασχηματίζεται σε φορμαλδεΰδη (HCHO ή H₂CO) η οποία παράγει ρίζες HCO[•] οι οποίες με τη σειρά τους μετασχηματίζονται σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Η παραπάνω διεργασία είναι γνωστή ως οξειδωτική πυρόλυση (oxidative pyrolysis):



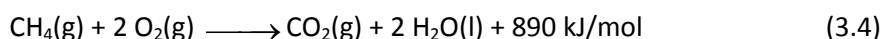
Στη συνέχεια, το παραγόμενο υδρογόνο οξειδώνεται παράγοντας νερό και απελευθερώνοντας θερμότητα σύμφωνα με την αντίδραση:



η οποία είναι πολύ γρήγορη (λιγότερο από ένα ms). Τέλος, το μονοξείδιο του άνθρακα οξειδώνεται περαιτέρω σε διοξείδιο του άνθρακα με ταυτόχρονη απελευθέρωση θερμότητας, σύμφωνα με την αντίδραση:



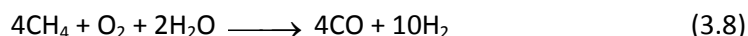
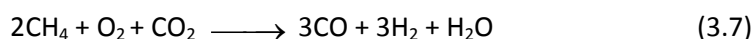
Η συνολική αντίδραση της πλήρους οξείδωσης του μεθανίου είναι η [5]:



Παράλληλα με την παραγωγή CO_2 , λαμβάνει χώρα και παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα από την αντίδραση μερικής οξείδωσης του CH_4 , σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Επίσης, παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα μπορεί να λάβει χώρα μέσω αυτόθερμων διεργασιών αναγέννησης (autothermal reforming process-ATR), σύμφωνα με τις αντιδράσεις [6]:



Οι παραπάνω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα αποκλειστικά σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου υπάρχει ήδη παραγωγή CO_2 και H_2O από την οξείδωση του CH_4 .

3.7 Καταλυτική οξείδωση μεθανίου

Η πραγματοποίηση μιας αντίδρασης με την παρουσία καταλύτη έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο 1^ο Κεφάλαιο. Στην περίπτωση για παράδειγμα της οξείδωσης του μεθανίου (φυσικού αερίου) στους αεριοστροβίλους παραγωγής ενέργειας, η χρήση καταλυτών επιτρέπει την λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που έχει σημαντικό αντίκτυπο τόσο στο κόστος των υλικών, όσο και τη μείωση των εκπομπών NO_x .

Η καταλυτική οξείδωση του μεθανίου, ακριβώς λόγω της σημαντικότητας της αντίδρασης, έχει μελετηθεί σε εκτεταμένο βαθμό για διάφορους καταλύτες [2,3,7]. Ορισμένες μελέτες προσανατολίζονται στην εξεύρεση καταλυτών ικανών να διατηρούν τη δομή και τις ιδιότητές τους σε υψηλές θερμοκρασίες σε αέριο περιβάλλον με περιεχόμενο σε οξυγόνο και ατμό. Επίσης, σημαντική ερευνητική δουλειά έχει γίνει προς την κατεύθυνση της μείωσης των εκπομπών άκαυστου μεθανίου στην έξοδο συσκευών καύσης μεθανίου ή φυσικού αερίου.

Μια τέτοια εφαρμογή είναι για παράδειγμα οι μηχανές εσωτερικής καύσης φυσικού αερίου όπου σε διάφορες φάσεις του κύκλου ισχύος είναι πιθανόν να υπάρχουν εναλλαγές πλούσιου/φτωχού μείγματος καυσίμου. Φυσικά, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι σε εναλλασσόμενους κύκλους όπως είναι αυτοί των MEK, θα υπάρχει και σημαντική διαφοροποίηση της θερμοκρασίας εξόδου των καυσαερίων, γεγονός που δεν υφίσταται σε σταθερές εφαρμογές παραγωγής ισχύος, όπου οι κύκλοι λειτουργούν σε σταθερές (και βέλτιστες) συνθήκες για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Συγκεκριμένα, το υψηλό ποσοστό άκαυστων υδρογονανθράκων, με κύριο το μεθάνιο, στην έξοδο των κινητήρων εσωτερικής καύσης φυσικού αερίου, αποτελεί ίσως το μοναδικό μειονέκτημα των συγκεκριμένων εφαρμογών σε σχέση με τους συμβατικούς κινητήρες πετρελαίου. Επιπλέον, οι εφαρμογές MEK με καύσιμο φυσικό αέριο, παρουσιάζουν ορισμένες ιδιαίτερες συνθήκες που θέτουν σοβαρούς περιορισμούς [3]:

- Ο καταλύτης θα πρέπει να είναι αποτελεσματικός σε χαμηλές θερμοκρασίες (συνήθως λιγότερο από 500-550 °C),
- Οι συγκεντρώσεις του μεθανίου στο μείγμα των καυσαερίων είναι χαμηλές (της τάξης των 500-1000 ppm),
- Στο μείγμα των καυσαερίων εντοπίζονται μεγάλα ποσά υδρατμών και (10-15%) καθώς και διοξειδίου του άνθρακα (15%).
- Μεγάλη περίσσεια οξυγόνου και
- Παρουσία SO_x (περίπου 1 ppm) και NO_x

Αν ληφθεί υπόψη το υψηλό δυναμικό του μεθανίου αναφορικά με το φαινόμενο του θερμοκηπίου (23 φορές υψηλότερο από αυτό του διοξειδίου του άνθρακα), γίνεται σαφές ότι η χρήση αποτελεσματικών καταλυτών για την πλήρη οξείδωση του, αποτελεί επιτακτική τεχνολογική απαίτηση και αντικείμενο εντατικής επιστημονικής έρευνας.

Οι πλέον κατάλληλοι καταλύτες για την πλήρη οξείδωση του μεθανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι το Pd και η Pt [3]. Από την άλλη πλευρά το Rh έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί έναν πολύ καλό καταλύτη για την αντίδραση της μερικής οξείδωσης του προς παραγωγή αερίου σύνθεσης [8, 9]. Το Pd και η Pt έχουν το πλεονέκτημα ότι παρουσιάζουν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα ανά ενεργή καταλυτική θέση και μεγαλύτερη αντίσταση στην δηλητηρίαση από θείο σε χαμηλές θερμοκρασίες (<500°C), σε σχέση με τους καταλύτες μεταλλικών οξειδίων, οι οποίοι ωστόσο πλεονεκτούν από άποψη κόστους [2]. Ιδιαίτερα το Pd αποτελεί τον καλύτερο καταλύτη για την αντίδραση της πλήρους οξείδωσης του μεθανίου, αφού παρουσιάζει υψηλή καταλυτική ενεργότητα σε θερμοκρασίες άνω των 250 °C, θερμοκρασία σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με αυτή άλλων ευγενών μετάλλων, ενώ επιπλέον, το κόστος του είναι σχετικά χαμηλό [10].

3.8 Μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με καύσιμο μεθάνιο

Εξαιτίας της σημαντικότητας του μεθανίου στην παραγωγή ενέργειας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με το εν λόγω καύσιμο. Συγκεκριμένα, μεταξύ άλλων έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες της πλήρους οξείδωσης του με τη χρήση ηλεκτροδίων εργασίας-καταλύτη Pd [10,11], καθώς και ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη Pt [12], εναποτεθειμένα σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ.

Δεδομένου ότι τα παραπάνω μέταλλα αποτελούν πολύ καλούς καταλύτες και των απλών καταλυτικών αντιδράσεων, όπως είναι λογικό παρουσίασαν σημαντική ηλεκτροχημική ενίσχυση με τιμές ρ έως και 90 και Λ έως και 250 [10,14].

Επίσης έχει μελετηθεί σε διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού στερεού ηλεκτρολύτη, η ενεργοποίηση/απενεργοποίηση της αντίδρασης της μερικής οξείδωσης του μεθανίου προς παραγωγή αερίου σύνθεσης με ηλεκτρόδιο εργασίας/καταλύτη Rh εναποτεθειμένο σε μεικτό στερεό ηλεκτρολύτη TiO_2/YSZ σε υψηλές θερμοκρασίες και σε μείγματα καυσίμου ισχυρά αναγωγικά [13].

Στον Πίνακα 3.1, συνοψίζονται οι σημαντικότερες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με καύσιμο μεθάνιο που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα και αφορούν τόσο στην πλήρη όσο και στην μερική οξείδωσή του και αναφέρονται σε μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί τόσο σε αντιδραστήρα μονού θαλάμου, όσο και σε διάταξη κυψελίδας καυσίμου.

Όπως φαίνεται και από τα στοιχεία του πίνακα, ο καταλύτης Rh δεν έχει μελετηθεί σε βάθος, αφού η μόνη μελέτη ηλεκτροχημικής ενίσχυσης που έχει πραγματοποιηθεί, είναι περισσότερο προσανατολισμένη στην αντίδραση της μερικής οξείδωσης του CH₄ για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (μείγμα CO και H₂). Η μελέτη αυτή εξετάζει αφενός κατά πόσο επηρεάζεται η εκλεκτικότητα του συστήματος ως προς την παραγωγή CO έναντι του CO₂ σε ένα ευρύ φάσμα αναλογιών αντιδρώντος μείγματος, *ιδιαίτερα σε ισχυρά αναγωγικά μείγματα αντιδρώντων* (έλλειψη οξυγόνου ή ισοδύναμα περίσσεια καυσίμου). Επίσης, το σύστημα του ηλεκτροχημικού κελιού στερεού ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε (Rh εναποτεθειμένο σε μεικτό στερεό ηλεκτρολύτη TiO₂/YSZ) είναι πολύ διαφορετικό ως προς την συμπεριφορά του με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη (Rh εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ).

Πίνακας 3.1. Οι σημαντικότερες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της πλήρους και μερικής οξείδωσης του μεθανίου.

Προϊόντα	Καταλύτης/ηλεκτρόδιο εργασίας	Στερεός ηλεκτρολύτης	T/°C	$\Lambda_{\max}$	$\rho_{\max}$	Αναφορά
CO ₂	Pd	YSZ	380-440	200	90	[10]
CO ₂	Pd	YSZ	400	150	70	[11]
CO ₂	Pt	YSZ	600-750	5	70	[12]
CO ₂ , CO	Rh	TiO ₂ /YSZ	550	-	11	[13]
CO ₂	Pd	YSZ	150-750	258	2.5	[14]
CO ₂	Pd	YSZ, CeO ₂ /YSZ	470-600	-	2.6	[15]
CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Ag	YSZ	720-850	5	30	[16]
C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO ₂ CO, H ₂	Pt	YSZ	600-800	4	0.1	[17]
CO ₂ , CO	Ag	YSZ	700	3	9	[18]
CO ₂	Pt	SrCe _{0.92} Dy _{0.08} O _{3-a}	600-645	330	2	[19]
C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO ₂	MnO _x	YSZ	800	-	4	[20]
C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO ₂	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	YSZ	880	2	15	[21]

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι δεν έχει μελετηθεί η συμπεριφορά του ηλεκτροχημικού κελιού στερεού ηλεκτρολύτη Rh/YSZ σε χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος (<500°C), καθώς και το γεγονός ότι δεν έχει μελετηθεί σε βάθος η πλήρης οξείδωση του σε

συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, αλλά και η από διάφορους ερευνητές αναφερθείσα ασταθής συμπεριφορά του καταλύτη, κρίθηκε απαραίτητο να διερευνηθεί ένα σύστημα το οποίο θα επικεντρώνεται στα εν λόγω ζητήματα.

Ένα πολύ σημαντικό μειονέκτημα του μεταλλικού Rh κατά τη χρήση του ως καταλύτη, είναι το γεγονός ότι απενεργοποιείται (χάνει τις καταλυτικές του ιδιότητες) σχετικά εύκολα, τόσο εξαιτίας της εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια του (carbon deposition), όσο και εξαιτίας της οξείδωσης του κυρίως προς Rh_2O_3 (ιδιαίτερα σε οξειδωτικές συνθήκες μείγματος αντιδρώντων) [13]. Αυτό όπως είναι λογικό λειτουργεί ως σημαντικός ανασταλτικός παράγοντας για τη χρήση του σε οξειδωτικές συνθήκες αντίδρασης, σε αντίθεση για παράδειγμα με το Pd, η ενεργή φάση του οποίου είναι το οξείδιου του [10].

Αναφορές 3^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Chemistry of methane, από το διαδίκτυο, <http://www.citycollegiate.com/organic6.htm>.
- [2] Choudhary T.V., Banerjee S. and Choudhary V.R. (2002), "Review: Catalysts for combustion of methane and lower alkanes", *Applied Catalysis A: General* (**234**), 1–23.
- [3] Gélin P. and Primet M. (2002), "Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review", *Applied Catalysis B: Environmental* (**39**), 1-37.
- [4] Πίγκα Α., «Προηγμένοι αντιδραστήρες μερικής οξειδωσης του μεθανίου προς αέριο σύνθεσης», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2003.
- [5] The Combustion of methane, <http://www.naturalgas.org/overview/combust.asp>
- [6] Pena M.A., Gómez J.P., Fierro J.L.G (1996), "Review: New catalytic routes for syngas and hydrogen production", *Applied Catalysis A: General* (**144**), 7-57.
- [7]. Chin Y.-H. and. Resasco D. E (1999), "Catalytic oxidation of methane on supported palladium under lean conditions: kinetics, structure and properties", *Catalysis* (**14**), 1-39.
- Giannikos A., Frantzis A.D. et al. (1998), "Electrochemical promotion of CH₄ oxidation on Pd", *Ionics* (**4**), 53-60.
- [8] Baranova E.A., Fóti G. and Comninellis C. (2004), "Current-assisted activation of Rh/TiO₂/YSZ catalyst", *Electrochemistry Communications* (**6**), 170-175.
- [9] Hickman D.A., Haupfear E.A. and Schmidt L.D. (1993), "Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Rh monoliths", *Catalysis Letters* (**17**), 223-237.
- [10] Giannikos A., Frantzis A.D. et al. (1998), "Electrochemical promotion of CH₄ oxidation on Pd", *Ionics* (**4**), 53-60.
- [11] Frantzis A.D., Bebelis S., and Vayenas C.G. (2000), "Electrochemical promotion (NEMCA) of CH₄ and C₂H₄ oxidation on Pd/YSZ and investigation of the origin of NEMCA via AC impedance spectroscopy", *Solid State Ionics* (136-137), 863-872.
- [12] Tsiakaras P. and Vayenas C.G (1993), "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity.VII. The case of methane oxidation on Platinum", *Journal of Catalysis* (**140**), 53-70.
- [13] Baranova E.A., Fóti G. and Comninellis C. (2004), "Promotion of Rh catalyst interfaced with TiO₂", *Electrochemistry Communications* (**6**), 389-394.
- [14] Roche V., Karoum R., Billard A., Revel R., Vernoux P. (2008), "Electrochemical promotion of deep oxidation of methane on Pd/YSZ", *J. Appl. Electrochem.* (**38**), 1111-1119.

- [15] Jiménez-Borja C., Dorado F. et al. (2009), "Complete oxidation of methane on Pd/YSZ and Pd/CeO₂/YSZ by electrochemical promotion", *Catalysis Today* (**146**), 326-329.
- [16] Tsiakaras P. and Vayenas C.G. (1993), "Oxidative coupling of CH₄ on Ag catalyst-electrodes deposited on ZrO₂ (8 mol% Y₂O₃)", *Journal of Catalysis* (**144**), 333-347.
- [17] Eng D. and Stoukides M. (1991), "Catalytic and Electrochemical Oxidation of Methane on Platinum", *Journal of Catalysis* (**130**), 306.
- [18] Mar'ina O.A., Sobyanin V.A., Belyaev V.D., and. Parmon V.N (1992), "The effect of electrochemical oxygen pumping on catalytic properties of Ag and Au electrodes at gas-phase oxidation of CH₄", *Catalysis Today* (**13**), 567-570.
- [19] Belyaev V.D., Sobyanin V.A., Gorelov V.P., Gal'Vita V.V. (1995), "Effect of hydrogen pumping on the rate of methane oxidation over a platinum electrode", *Catalysis Today* (**24**), 301-303.
- [20] Dimoulas G., Markos S., Tsiakaras P. (1997), "Catalytic and Electrocatalytic Activation of Methane over Manganese Oxides Deposited on YSZ", *Ionics* (**3**), 453-456.
- [21] Tsiakaras P., Athanasiou C., et al. (1998), "Methane Activation on a LSCF Perovskite. Catalytic and Electrocatalytic Results", *Applied Catalysis A: General* (**169**), 249.

Κεφάλαιο 4

Περιγραφή πειραματικής διάταξης, αποτελέσματα - σχολιασμός

4.5 Γενικά

Τα πειράματα της παρούσας μελέτης εκπονήθηκαν κατά το μεγαλύτερο μέρος τους στο Εργαστήριο Τεχνολογιών Επεξεργασίας Αερίων Εκπομπών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, ενώ μέρος των πειραμάτων εκπονήθηκε στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Castilla La Mancha (Ciudad Real, Spain).

Σκοπός των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, ήταν να διερευνηθούν ορισμένες πτυχές του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της οξείδωσης του μεθανίου (CH_4) σε ηλεκτροχημικό κελί με καταλύτη Ρόδιο (Rh) εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ, σε χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος (350-550 °C) για πλούσιο, φτωχό και στοιχειομετρικό μείγμα καυσίμου. Η προετοιμασία του κελιού στερεού ηλεκτρολύτη και η μέθοδος προετοιμασίας και χαρακτηρισμού της καταλυτικής επιφάνειας, αποτελούν επίσης αντικείμενο της μελέτης.

Για τη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ηλεκτροχημικής ενεργότητας της διεπιφάνειας μετάλλου/ηλεκτρολύτη σε συνθήκες αντίδρασης, καθώς και πολλαπλά ποτενσιοστατικά και γαλβανοστατικά πειράματα σε διάφορες αναλογίες του μίγματος των αντιδρώντων.

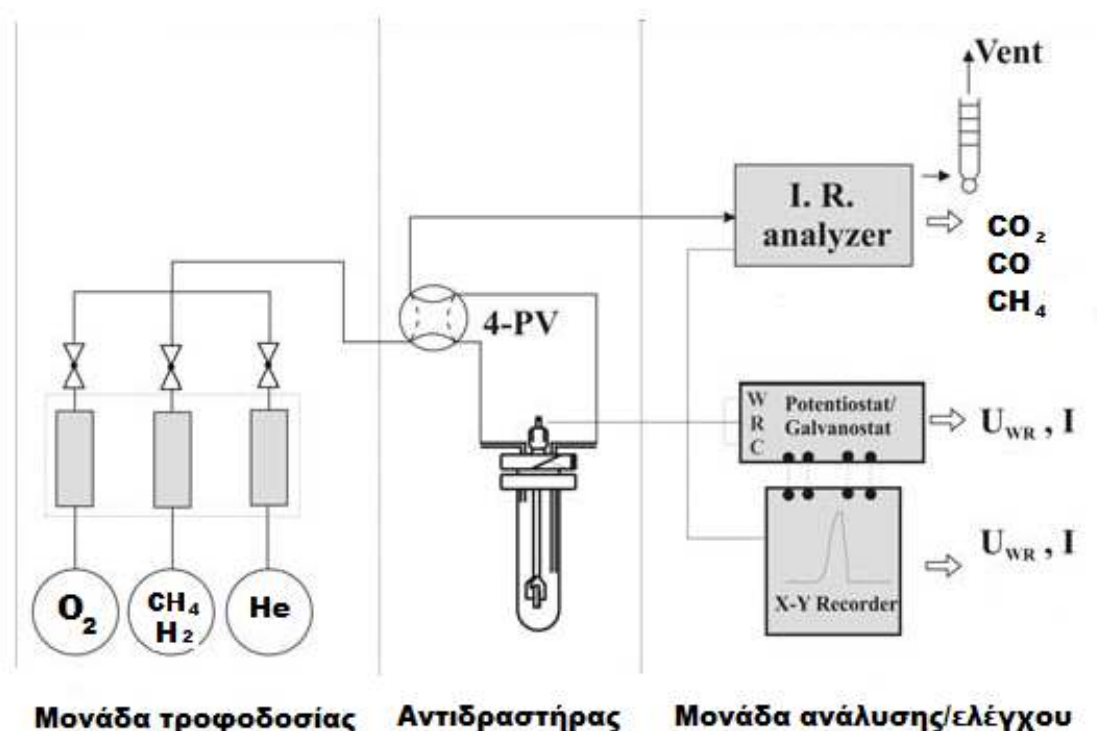
Η αστάθεια της μεταλλικής (άρα και καταλυτικά ενεργής) φάσης του καταλύτη (η οποία οξειδώνεται δημιουργώντας μη καταλυτικά ενεργά οξείδια) είναι σημαντική, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγάλος αριθμός επαναλήψεων των διάφορων πειραμάτων για να μπορούν να εξαχθούν ασφαλή και αξιοποιήσιμα συμπεράσματα. Έτσι, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο αντίστοιχο κομμάτι της εργασίας, αποτελούν ενδεικτικά μιας σειράς ίδιων πειραμάτων με αντίστοιχα δείγματα.

4.6 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί και στο 2^ο Κεφάλαιο, για τη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν δυο διαφορετικές διατάξεις, ήτοι

η διάταξη τύπου κυψελίδας καυσίμου και η διάταξη αντιδραστήρα μονού θαλάμου. Τα πειράματα της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη αντιδραστήρα μονού θαλάμου, παρόμοιο με αυτό που έχει χρησιμοποιηθεί σε πλήθος μελετών [1-6].

Η σχηματική περιγραφή της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε, φαίνεται στην *Εικόνα 4.1* που ακολουθεί.



Εικόνα 4.1. Σχηματική περιγραφή της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.

Η πειραματική διάταξη χωρίζεται στα επιμέρους τμήματα, τα οποία είναι:

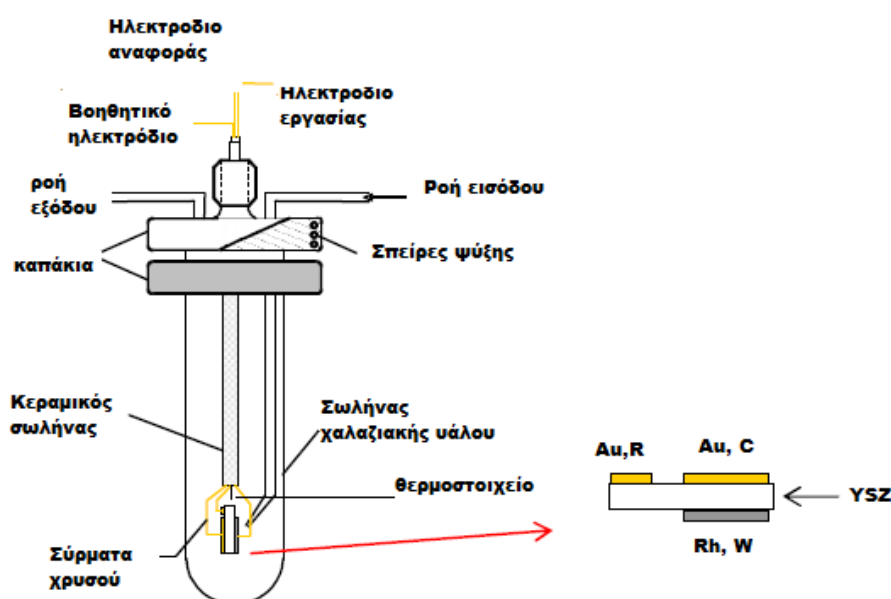
- Η μονάδα τροφοδοσίας
- Ο αντιδραστήρας
- Η μονάδα ανάλυσης/ελέγχου

Η τροφοδοσία του αερίου μίγματος στον αντιδραστήρα, γίνεται από φιάλες αερίων με χρήση ρυθμιστών πίεσης (αφού η εσωτερική πίεση των φιαλών είναι της τάξης των 200 bar) και συστήματος βαλβίδων, συστήματος σωληνώσεων, καθώς και αναλογικών ροόμετρων. Οι ρυθμιστές πίεσης καθώς και τα αναλογικά ροόμετρα φαίνονται στην διπλανή εικόνα.



Τα αέρια είναι μίγματα υψηλής καθαρότητας και αυστηρά καθορισμένης σύστασης. Συγκεκριμένα, στην πειραματική διάταξη χρησιμοποιήθηκαν φιάλες αερίων CH₄ (2% σε He), H₂ (5% σε He) και O₂ (20% σε He), ενώ χρησιμοποιήθηκε και ροή καθαρού He για τη ρύθμιση της συνολικής παροχής και σύστασης του εισερχόμενου στον αντιδραστήρα μίγματος. Η μέτρηση της συνολικής παροχής και η βαθμονόμηση των ροόμετρων πραγματοποιήθηκε με χρήση ροομέτρου φυσαλίδας. Ο καθορισμός της απαιτούμενης κάθε φορά σύστασης του μίγματος τροφοδοσίας πραγματοποιήθηκε με κατάλληλο υπολογισμό των αναλογιών των επιμέρους παροχών από κάθε φιάλη.

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι ο κλασικός τύπος αντιδραστήρα μονού θαλάμου που χρησιμοποιείται σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και φαίνεται σχηματικά στην *Εικόνα 4.2* που ακολουθεί. Στον αντιδραστήρα αυτού του τύπου, η αντίδραση λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό σωλήνα χαλαζιακής ύαλου (quartz) διαμέτρου 30 mm και μήκους 12-15 cm. Ο αντιδραστήρας έχει έναν συνολικό όγκο ίσο με 70 cm³, ενώ στο εσωτερικό του επικρατεί ατμοσφαιρική πίεση. Το ανώτερο μέρος του αντιδραστήρα είναι στερεωμένο σε ατσάλινη κεφαλή ενώ η αεροστεγής προσαρμογή του σωλήνα του αντιδραστήρα σε αυτήν, επιτυγχάνεται μέσω λαστιχένιων δακτυλίων (O-ring). Στο εσωτερικό μέρος της μεταλλικής κεφαλής ρέει νερό σε διαμορφωμένες σπείρες που χρησιμεύει ως ψυκτικό μέσο με σκοπό την προστασία των δακτυλιδιών από την υπερθέρμανση.



Εικόνα 4.2. Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα τύπου μονού θαλάμου που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη.

Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, το μίγμα των αέριων αντιδρώντων κατευθύνεται προς το ηλεκτρόδιο εργασίας (W), μέσω ενός ακροφυσίου. Δεδομένου ότι η συνολική παροχή των αερίων αντιδρώντων είναι $200 \text{ cm}^3 \text{ (STP)/min}$, επιτυγχάνεται καλή ανάμειξή τους και η συμπεριφορά του αντιδραστήρα προσομοιώνει αυτή ενός αντιδραστήρα συνεχούς ροής με ανάδευση (CSTR), έτσι ώστε να αποφεύγονται περιορισμοί λόγω φαινομένων μεταφοράς μάζας. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται μέχρι το ύψος της κεφαλής σε κυλινδρικό φούρνο εφοδιασμένο με κατάλληλα ρυθμιζόμενο τροφοδοτικό τάσης.

Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με χρήση θερμοστοιχείου τύπου K, το οποίο περιβάλλεται από σωλήνα χαλαζιακής ύαλου (για να μην συνεισφέρει καταλυτικά) και τοποθετείται μέσα στον αντιδραστήρα σε πολύ μικρή απόσταση από την επιφάνεια του καταλυτικού υμενίου. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με ακρίβεια $\pm 1^\circ\text{C}$, μέσω αναλογικού ρυθμιστή και η ανάγνωσή της γίνεται μέσω ενός ψηφιακού θερμομέτρου.

Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, το δισκίο της σταθεροποιημένης με οξείδιο του υτρίου ζirkονίας (ZrO_2 -8% mol Y_2O_3), στηρίζεται μεταξύ δύο κεραμικών ράβδων, οι οποίες πιέζουν τρία σύρματα χρυσού (Au), τα οποία βρίσκονται σε επαφή με τα εναποτεθειμένα πάνω στο δισκίο του στερεού ηλεκτρολύτη ηλεκτρόδια (βοηθητικό, αναφοράς και ηλεκτρόδιο εργασίας). Η παρασκευή των ηλεκτροδίων θα αναλυθεί διεξοδικά παρακάτω.

Το μίγμα των αερίων που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα οδηγείται προς ανάλυση σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας (InfraRed spectroscopy, Fuji Electric) η οποία φαίνεται στη διπλανή εικόνα (διακρίνεται και η ψηφιακή ένδειξη της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα). Τέλος, για την επιβολή σταθερών ρευμάτων και δυναμικών, χρησιμοποιήθηκε γαλβανοστάτης/ποτενσιοστάτης AMEL 2053.



4.7 Προετοιμασία κελιού στερεού ηλεκτρολύτη και χαρακτηρισμός καταλυτικής επιφάνειας

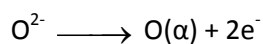
Το κελί στερεού ηλεκτρολύτη αποτελεί το σημαντικότερο ίσως κομμάτι της πειραματικής διάταξης. Στην παρούσα μελέτη το κελί συνίσταται από μια πελέτα YSZ (οξείδιο της ζirkονίας ZrO_2 σταθεροποιημένο με οξείδιο του υτρίου Y_2O_3 8% mol), διαμέτρου 20 mm και πάχους 2 mm (Technox 802 της Dynamic Ceramic), η οποία

καλύπτεται στις δυο επιφάνειές της με τα τρία ηλεκτρόδια (εργασίας, αναφοράς, βοηθητικό).

Τα μεταλλικά καταλυτικά υμένια και τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στις μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας ως πρόδρομα υλικά, εμπορικές οργανομεταλλικές πάστες του εκάστοτε μετάλλου. Συγκεκριμένα, για την παρασκευή του ηλεκτροδίου εργασίας (Working electrode-Rh), χρησιμοποιήθηκε οργανομεταλλική πάστα Engelhard 8826, ενώ για την παρασκευή των ηλεκτροδίων αναφοράς και βοηθητικό (Reference and Counter electrodes-Au), χρησιμοποιήθηκε οργανομεταλλική πάστα Engelhard 8300.

Η διαδικασία παρασκευής του καταλυτικού υμενίου (~10 μm) πορώδους μορφής, είναι ένα πολύ καθοριστικό στάδιο διότι αντανακλά στις μηχανικές, ηλεκτρικές και καταλυτικές ιδιότητες του ηλεκτροδίου ανάλογα με την τεχνική που κάθε φορά ακολουθείται. Πολύ σημαντικό είναι το καταλυτικό υμένιο να είναι αρκετά πορώδες, ούτως ώστε η εκτεθειμένη στην αέρια φάση επιφάνειά του, δηλαδή η καταλυτικά ενεργή επιφάνειά του A_G , να είναι 30 με 3000 φορές μεγαλύτερη από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη A_E , πάνω στην οποία το καταλυτικό υμένιο είναι εναποτεθειμένο, για να μπορεί να δώσει μετρήσιμο καταλυτικό ρυθμό αντίδρασης στο επιθυμητό εύρος θερμοκρασιών.

Το πορώδες του καταλυτικού υμενίου, καθώς και το μήκος των ορίων των τριών φάσεων (trb-three fase boundary) στερεός ηλεκτρολύτης/καταλύτης/αέρια φάση, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (sintering). Να θυμίσουμε ότι στο όριο των τριών φάσεων λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις, όπως είναι για παράδειγμα ο μετασχηματισμός των O^{2-} από το πλέγμα της ζιρκονίας προς οξυγόνο ατομικά ροφημένο $O(\alpha)$ πάνω στο καταλυτικό φίλμ:



Συγκεκριμένα, αυξάνοντας τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, επιτυγχάνεται μείωση του μήκους του ορίου των τριών φάσεων (αύξηση της πολωσιμότητας του ηλεκτροδίου), ακολουθούμενη με μια αντίστοιχη μείωση στην καταλυτικά ενεργή επιφάνεια (μείωση των καταλυτικών ρυθμών). Με άλλα λόγια, υπάρχει άμεση εξάρτηση του καταλυτικού ρυθμού από τη μέθοδο και το αποτέλεσμα της προετοιμασίας της επιφάνειας του καταλύτη.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η προετοιμασία του ηλεκτροδίου εργασίας (W-Rh), πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τα εξής βήματα:

- Εφαρμογή-επάλειψη με χρήση πινέλου, μίας πολύ λεπτής στρώσης οργανομεταλλικής πάστας Engelhard 8826 πάνω στο στερεό ηλεκτρολύτη.
- Θερμική κατεργασία σε θερμοπρογραμματιζόμενο φούρνο υπό ροή αέρα, με σχετικά αργό ρυθμό θέρμανσης ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) μέχρι τη θερμοκρασία των 450°C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 30 min. Σε αυτό το στάδιο επιτυγχάνεται η εξάτμιση των οργανικών διαλυτών. Μετά το πέρας της συγκεκριμένης κατεργασίας, στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη παραμένει λεπτόκοκκο μεταλλικό υλικό.
- Πυροσυσσωμάτωση (sintering), η οποία λαμβάνει χώρα με την αύξηση της θερμοκρασίας με αργό ρυθμό θέρμανσης ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) μέχρι τη θερμοκρασία των 830°C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 1 hr. Σε αυτό το στάδιο επιτυγχάνεται ομοιογένεια του μεταλλικού υμενίου και η καλή συνάφειά του με το στερεό ηλεκτρολύτη, έτσι ώστε να είναι αγωγίμο σε όλα τα σημεία της επιφάνειας του, στοιχείο απαραίτητο για τις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

Όσον αφορά τώρα την επιλογή της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης, αυτή γίνεται με κριτήριο αφενός μεν την αποφυγή μεταβολής της πραγματικής επιφάνειας των ηλεκτροδίων κατά την διάρκεια των πειραμάτων ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και αφετέρου τη μείωση του μήκους της τριεπιφάνειας στερεός ηλεκτρολύτης/καταλύτης/αέρια φάση. Αυτό όπως έχει ήδη αναφερθεί, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της τιμής του ρεύματος ανταλλαγής και την αύξηση της πολωσιμότητας του ηλεκτροδίου-καταλύτη στις συνθήκες των πειραμάτων. Κάτι τέτοιο είναι ιδιαίτερα επιθυμητό κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, διότι αναμένεται να οδηγήσει σε εμφάνιση μεγάλων τιμών παράγοντα προσαύξησης Λ , δηλαδή σε εντονότερη μη-φαρανταϊκή συμπεριφορά. Από την άλλη μεριά, η μείωση του μήκους της τριεπιφάνειας με αύξηση του βαθμού πυροσυσσωμάτωσης συνοδεύεται και από μείωση της πραγματικής επιφάνειας, η οποία είναι ανεπιθύμητη πέρα από το σημείο όπου δεν επιτυγχάνονται πλέον μετρήσιμοι ρυθμοί στη θερμοκρασία των πειραμάτων. Για το λόγο αυτό η επιλογή των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης για κάθε καταλύτη έχει προκύψει ως αποτέλεσμα μεγάλου αριθμού σχετικών δοκιμών, αλλά και με βάση παλαιότερες εργασίες στον τομέα [7].

Για να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα της επάλειψης και να τυποποιηθεί σε κάποιο βαθμό η διαδικασία της προετοιμασίας του καταλυτικού υμενίου, προετοιμάστηκαν 8 συνολικά δείγματα κελιού στερεού ηλεκτρολύτη (χωρίς τα ηλεκτρόδια αναφοράς και

βοηθητικό), με διαδοχικές επαλείψεις της οργανομεταλλικής πάστας και θερμικής επεξεργασίας και ενδιάμεσα ζύγιση των δειγμάτων έπειτα από τη θερμική επεξεργασία και πριν τη νέα επάλειψη. Τα αποτελέσματα της εν λόγω διαδικασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί.

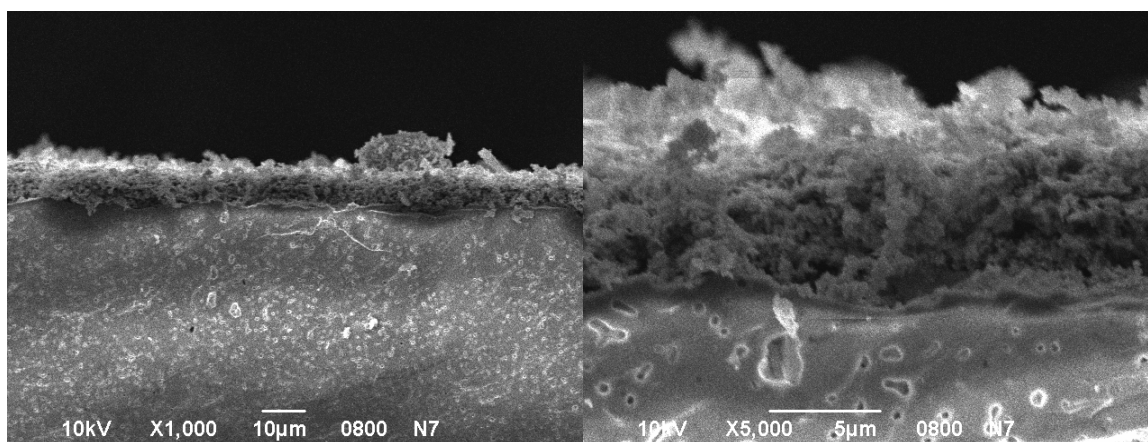
Πίνακας 4.1. Φόρτιση της επιφάνειας του στερεού ηλεκτρολύτη με καταλυτικό υμένιο (ηλεκτρόδιο εργασίας) στις διάφορες διαδοχικές επαλείψεις.

Pelet	Net weight (gr)	1st load (mg)	2nd load (mg)	3rd load (mg)
1	1,581	1,1	0,9	0,8
2	1,6007	0,9	0,6	1,4
3	1,5856	0,6	0,6	0
4	1,5879	0,7	0,5	0
5	1,5684	0,7	0,8	0,9
6	1,5933	0,7	0,8	0,9
7	1,619	0,6	0,8	0,7
8	1,5964	0,6	0,7	0,7
Pelet	4th load (mg)	5th load (mg)	6th load (mg)	Total load (mg)
1	0,7	-	-	3,5
2	0,6	-	-	3,5
3	-	-	-	1,2
4	-	-	-	1,2
5	-	-	-	2,4
6	-	-	-	2,4
7	1,1	3,9	4,6	4,6
8	1	3,9	4,8	4,8

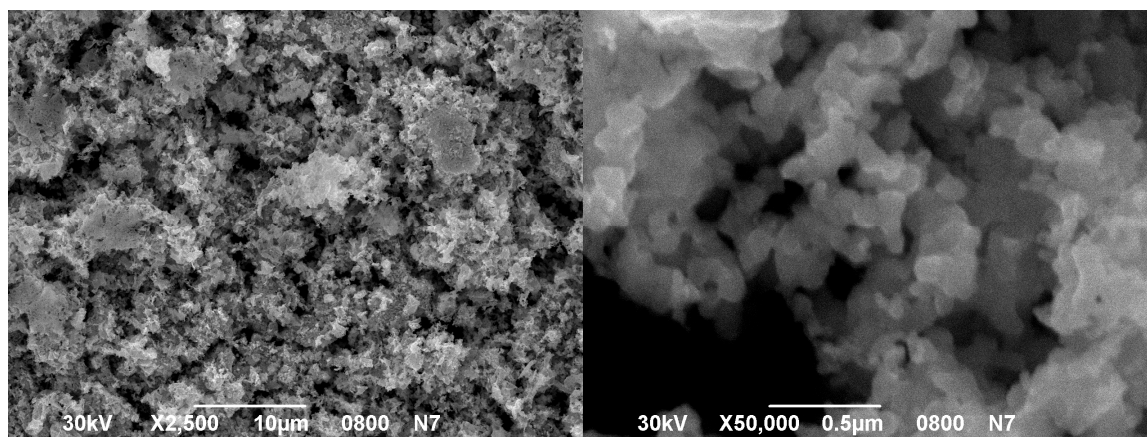
Σκοπός της εν λόγω διαδικασίας ήταν να εκτιμηθεί η ποσότητα φόρτισης με καταλύτη της επιφάνειας του στερεού ηλεκτρολύτη ανά διαδοχική επάλειψη (η οποία όπως είναι λογικό δεν είναι απόλυτα ελεγχόμενη αφού γίνεται με μη μηχανικά μέσα) καθώς και να ετοιμαστούν σετ δειγμάτων με παρόμοια φόρτιση καταλύτη, ώστε στη συνέχεια να διαπιστωθεί κατά πόσο η ποσότητα του καταλύτη επηρεάζει τον ρυθμό της αντίδρασης, καθώς και κατά πόσο είναι δυνατή η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Στην Εικόνα 4.3 παρουσιάζεται μια φωτογραφία (σε δυο διαφορετικές μεγεθύνσεις) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), ενός μέρους της τομής του κελιού στερεού ηλεκτρολύτη (δείγμα No 7), όπου διακρίνεται το καταλυτικό υμένιο (ηλεκτρόδιο εργασίας), εναποτεθειμένο στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη. Στην εικόνα, φαίνεται καθαρά το πορώδες του καταλυτικού υμενίου, ενώ μπορεί να εκτιμηθεί με σχετική ακρίβεια και το πάχος του, το οποίο είναι της τάξης των 10 μm .

Αντίστοιχα στην *Εικόνα 4.4* παρουσιάζεται μια φωτογραφία (πάλι σε δυο διαφορετικές μεγεθύνσεις) της άνω όψης του καταλυτικού υμενίου, όπου φαίνεται το πορώδες της καταλυτικής επιφάνειας, αλλά και η κρυσταλλομορφική/κοκκώδης δομή του καταλύτη.



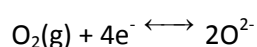
Εικόνα 4.3. Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) μιας τομής του κελιού στερεού ηλεκτρολύτη.



Εικόνα 4.4. Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) της καταλυτικής επιφάνειας.

Όσον αφορά τώρα τα ηλεκτρόδια αναφοράς (R) και βοηθητικό (C), αυτά εναποτίθενται μετά την εναπόθεση του ηλεκτροδίου εργασίας, στην απέναντι επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται άλλωστε και στην *Εικόνα 4.2*. Τα δυο αυτά ηλεκτρόδια, όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατασκευάζονται από χρυσό (Au), το οποίο θεωρείται γενικά ως το πιο αδρανές μέταλλο και παρουσιάζει αμελητέα πόλωση (σχεδόν μηδαμινή αντίσταση στην μεταφορά φορτίου).

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς (R) προκύπτει από την ισορροπία της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου:



η οποία λαμβάνει χώρα στα όρια των τριών φάσεων (tpb) χρυσού/στερεού ηλεκτρολύτη/αέριου μίγματος. Η ισορροπία της αντίδρασης ελάχιστα επηρεάζεται από την παρουσία άλλων αερίων, γεγονός που το καθιστά ιδανικό ηλεκτρόδιο ψευδο-αναφοράς [8].

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (C) εναποτίθεται ακριβώς απέναντι από το ηλεκτρόδιο εργασίας στην αντίθετη πλευρά του ηλεκτρολύτη, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η μεταξύ τους απόσταση και κατά συνέπεια να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η ωμική πτώση τάσης. Αυτή η συμμετρική διάταξη των ισοεπιφανειακών ηλεκτροδίων οδηγεί σε συμμετρική κατανομή του ρεύματος στο εσωτερικό του ηλεκτροχημικού κελιού. Η αναλογία επιφανειών ηλεκτροδίου αναφοράς και βοηθητικού είναι αυτή περίπου που φαίνεται στην διπλανή εικόνα.



Δεδομένου ότι τα ηλεκτρόδια αναφοράς και βοηθητικό δε συμμετέχουν στις καταλυτικές αντιδράσεις και χρησιμεύουν μόνο ως ηλεκτρονιακοί αγωγοί, το πορώδες και η μικροδομή των υμενίων τους είναι ελάχιστονος σημασίας σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες του ηλεκτροδίου εργασίας.

Η προετοιμασία τους είναι αντίστοιχη με αυτή του ηλεκτροδίου εργασίας και πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τα εξής βήματα:

- Εφαρμογή-επάλειψη οργανομεταλλικής πάστας Engelhard 8300 πάνω στο στερεό ηλεκτρολύτη.
- Θερμική κατεργασία σε θερμοπρογραμματιζόμενο φούρνο υπό ροή αέρα, με σχετικά αργό ρυθμό θέρμανσης ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) μέχρι τη θερμοκρασία των 450°C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 30 min.
- Πυροσυσσωμάτωση (sintering), η οποία λαμβάνει χώρα με την αύξηση της θερμοκρασίας με αργό ρυθμό θέρμανσης ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) μέχρι τη θερμοκρασία των 750°C και παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία για 1 hr.

Ο σκοπός των πειραμάτων όπως έχει ήδη αναφερθεί ήταν να μελετηθεί η ηλεκτροχημική ενίσχυση της οξειδωσης του CH_4 σε ένα χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος, στο οποίο δεν είχε μελετηθεί από άλλους ερευνητές για το συγκεκριμένο συνδυασμό καυσίμου/καταλύτη/ στερεού ηλεκτρολύτη. Η μόνη παρεμφερής μελέτη [9] πραγματοποιείται μια διάταξη κελιού στερεού ηλεκτρολύτη ελαφρώς διαφορετική, αφού στη συγκεκριμένη μελέτη το υπόστρωμα κάτω από το ηλεκτρόδιο εργασίας (Rh) είναι TiO_2/YSZ , το οποίο ωστόσο έχει τελείως διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τον απλό στερεό ηλεκτρολύτη YSZ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.

Επιπλέον, το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο αναφέρεται η μελέτη αυτή είναι μεγαλύτερο (550-600 °C), ενώ και οι εξεταζόμενες στοιχειομετρίες καυσίμου/οξυγόνου, προσανατολίζονταν περισσότερο στην κατεύθυνση της μερικής οξείδωσης (προς παραγωγή αερίου σύνθεσης), παρά της πλήρους οξείδωσης (deep oxidation).

Επειδή είναι γνωστό από παλαιότερες μελέτες [10,11] ότι η ποσότητα και κυρίως το πάχος του καταλυτικού υμενίου επιδρά στο μέγεθος (ή στην έκταση) της καταγραφόμενης ηλεκτροχημικής ενίσχυσης όπως αυτή ορίζεται από τα αντίστοιχα μεγέθη της (ρ και Λ), πραγματοποιήθηκαν προκαταρκτικά πειράματα με δείγματα των τεσσάρων διαφορετικών κλάσεων φόρτισης καταλύτη (βλέπε Πίνακα 4.1).

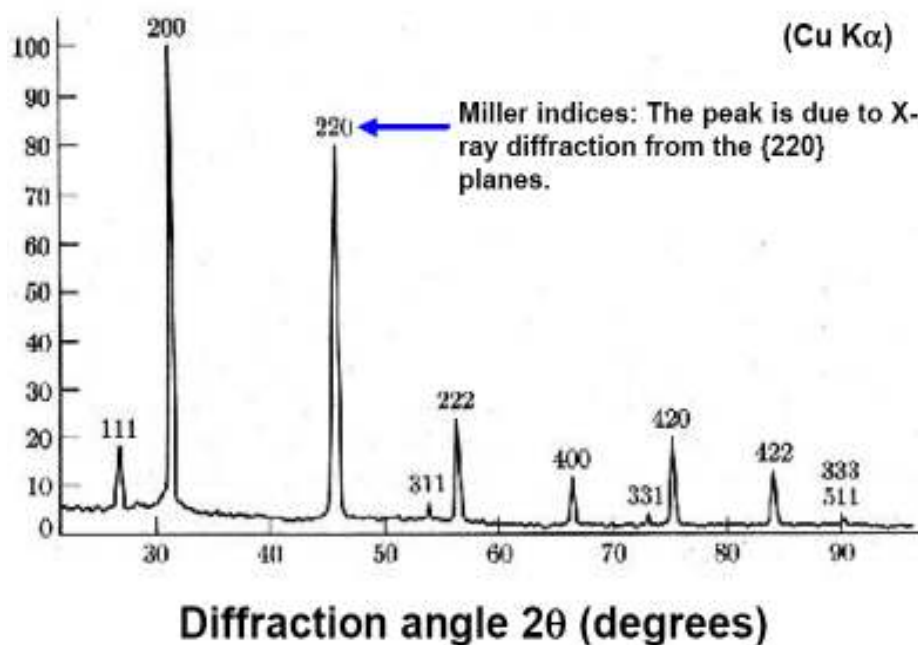
Όπως αναφέρθηκε και στο 3^ο Κεφάλαιο, το Rh έχει την τάση να μεταπίπτει από την μεταλλική (καταλυτικά ενεργή) φάση σε οξειδωμένες (μη καταλυτικά ενεργές) φάσεις. Για να εξακριβωθεί αυτό, ορισμένα δείγματα κελιού στερεού ηλεκτρολύτη από αυτά που προετοιμάστηκαν (βλέπε Πίνακα 4.1), στάλθηκαν για εξέταση με την τεχνική της περιθλάσεως ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction Technique or XRD).

Η τεχνική αυτή συνίσταται ουσιαστικά στην ακτινοβολήση της προς εξέταση επιφάνειας με δέσμη ακτίνων Χ (βλέπε Εικόνα 4.5) υπό όλες τις γωνίες και ανάλογα με την προκαλούμενη περίθλασή τους, συλλέγεται με μειωμένη ένταση στον ανιχνευτή. Με κατάλληλο τρόπο αυτό το σήμα μετατρέπεται και μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για την κρυσταλλογραφία της προς εξέταση επιφάνειας [12,13].



Εικόνα 4.5. Τυπική μορφή οργάνου φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ [12].

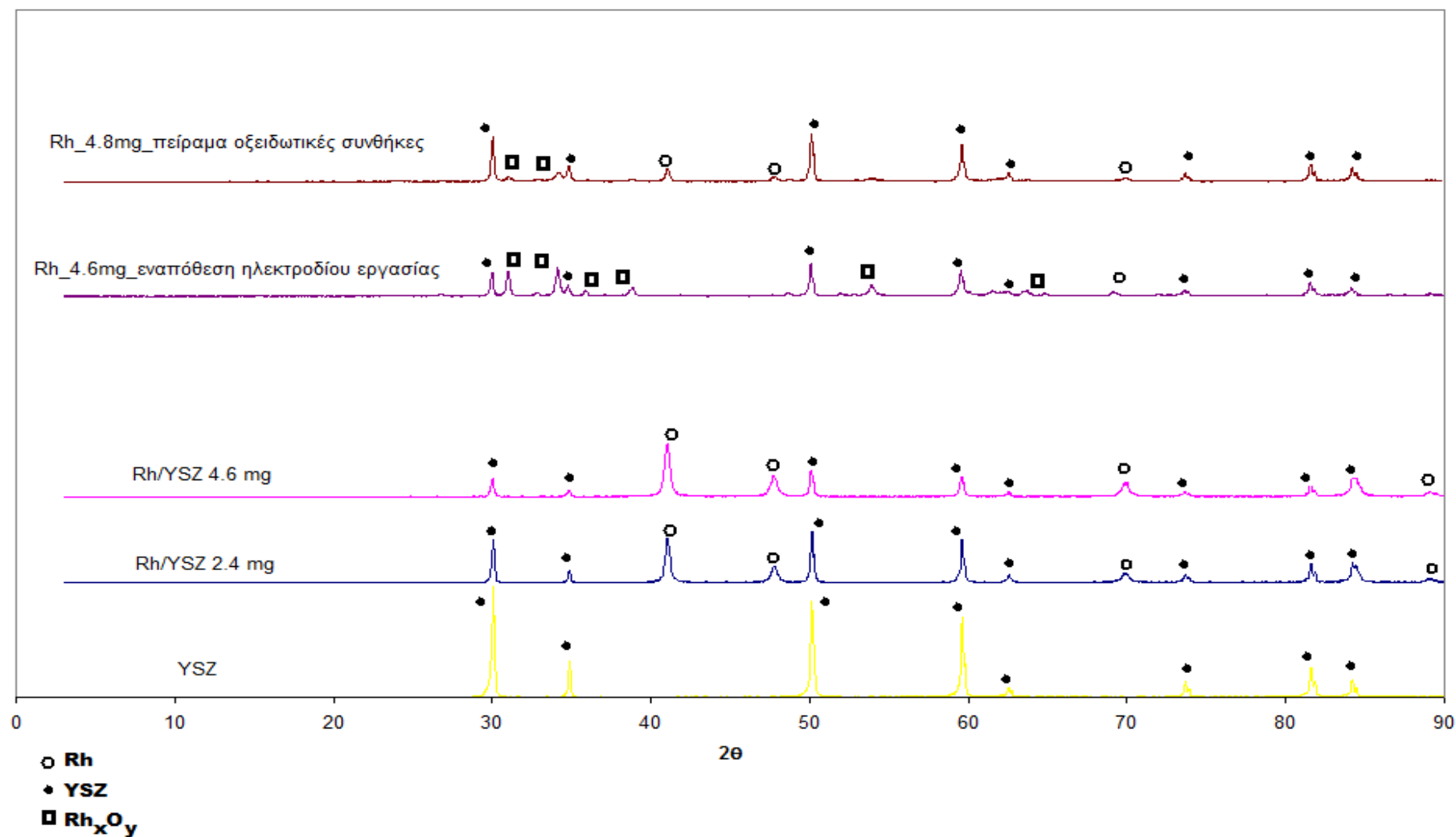
Στην *Εικόνα 4.6* φαίνεται το διάγραμμα ακτίνων Χ ενός δείγματος από υλικό που κρυσταλλώνεται σε κυψελίδα τύπου F, όπου ανάλογα με τη θέση, το εύρος και την ένταση των κορυφών, μπορούν να προσδιοριστούν τα διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του προς εξέταση δείγματος, το μέγεθος των κόκκων του υλικού, κλπ.



Εικόνα 4.6. Διάγραμμα ακτίνων Χ, όπου οι διάφορες κορυφές αντιπροσωπεύουν κρυσταλλογραφικά επίπεδα [13].

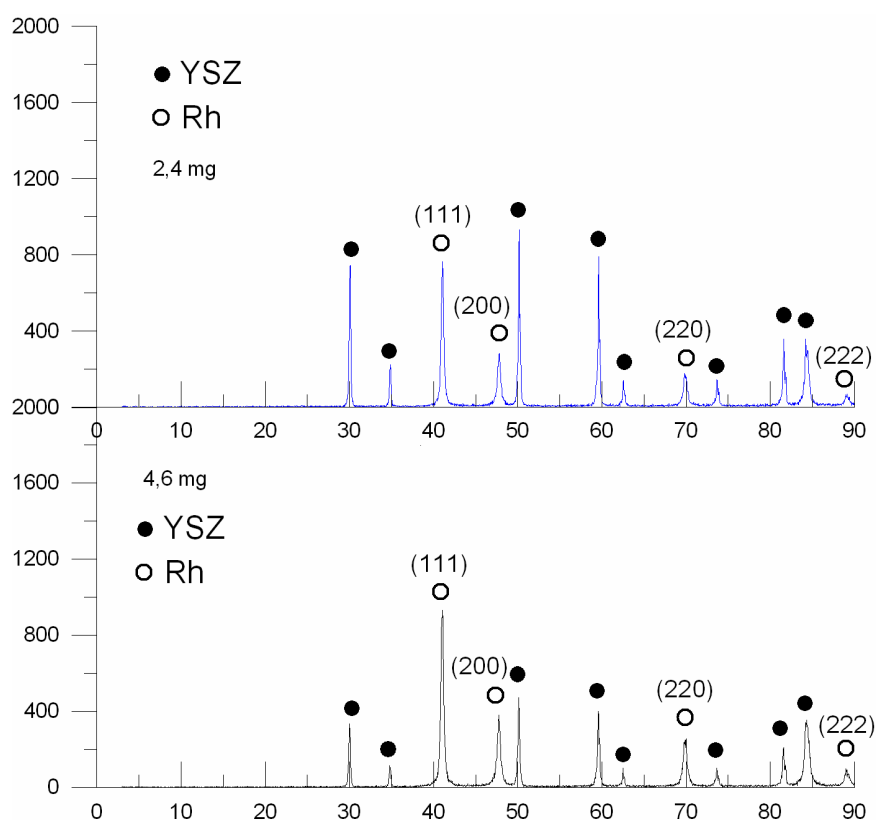
Τα διαγράμματα ακτίνων Χ για 5 δείγματα που στάλθηκαν προς εξέταση, παρουσιάζονται στην *Εικόνα 4.7* που ακολουθεί. Τα δείγματα που στάλθηκαν προς εξέταση ήταν:

- Ένα δείγμα στερεού ηλεκτρολύτη YSZ
- Δυο δείγματα με εναπόθεση ηλεκτροδίου εργασίας (δυο διαφορετικές φορτίσεις της επιφάνειας του στερεού ηλεκτρολύτη). Για να διασφαλιστεί ότι τα δείγματα δε θα περιέχουν οξείδια του μετάλλου, παρά μόνο τη μεταλλική φάση του καταλύτη, πριν από την εξέταση εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα καθαρού H_2 ($FT = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$) σε σταθερή θερμοκρασία 350°C για 30 min.
- Ένα δείγμα με το εναποτεθειμένο ηλεκτρόδιο εργασίας, αμέσως μετά τη θερμική κατεργασία εναπόθεσής του.
- Ένα δείγμα, μετά τη διεξαγωγή πειράματος σε οξειδωτικές συνθήκες.



Εικόνα 4.7. Διάγραμμα ακτίνων Χ της επιφάνειας του στερεού ηλεκτρολύτη (κίτρινη γραμμή), δυο κελιών στερεού ηλεκτρολύτη με εναποτεθειμένο ηλεκτρόδιο εργασίας (μπλε και ροζ γραμμές) αμέσως μετά την παρασκευή τους και με έκθεση σε ροή καθαρού υδρογόνου (καταστροφή οξειδίων) και δυο κελιών στερεού ηλεκτρολύτη με εναποτεθειμένο το ηλεκτρόδιο εργασίας και λειτουργία σε οξειδωτικές συνθήκες αερίου μίγματος (καφέ γραμμή) και έπειτα από την κατεργασία εναπόθεσης του ηλεκτροδίου εργασίας.

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα της *Εικόνας 4.7*, στα δυο δείγματα που έχει προηγηθεί επεξεργασία σε ροή καθαρού H_2 , παρατηρούνται πέραν των κορυφών που αντιπροσωπεύουν τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του στερεού ηλεκτρολύτη και ορισμένες ακόμη κορυφές. Επιπλέον, αξίζει να παρατηρηθεί ότι η ένταση των κορυφών του στερεού ηλεκτρολύτη, είναι πιο μικρότερη στο δείγμα με τη μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη, γεγονός που είναι απόλυτα αναμενόμενο, αφού στην περίπτωση που η ακτίνα έχει να διεισδύσει σε μεγαλύτερο πάχος, είναι λογικό να επιστρέφει με μικρότερη ένταση. Στην *Εικόνα 4.8* παρουσιάζονται πιο αναλυτικά τα αποτελέσματα για τα εν λόγω δείγματα, όπου φαίνεται η ταυτοποίηση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων τόσο του πλέγματος του στερεού ηλεκτρολύτη (YSZ), όσο και των κόκκων του καταλύτη.



Εικόνα 4.8. Διάγραμμα ακτίνων Χ των δυο δειγμάτων που προεπεξεργαστηκαν σε ροή καθαρού H_2 .

Στα δυο δείγματα που εκτέθηκαν σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, παρατηρείται αφενός μεν η σημαντική μείωση ή και εξάλειψη των κορυφών που αντιπροσωπεύουν τη μεταλλική φάση του καταλύτη και αφετέρου η εμφάνιση άλλων, που αντιπροσωπεύουν οξείδια του καταλύτη (*Εικόνα 4.7*). Οι ταυτοποιήσεις των διαφόρων ενώσεων και μορφών τους, έγινε από την ευρεία βάση δεδομένων του αντίστοιχου εργαστηρίου του Πανεπιστημίου της Castilla La Mancha. Έτσι, επιβεβαιώθηκε και στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, η

παρατήρηση της οξειδωσης του Rh προς μεταλλικά οξείδια, ακόμη και σε σχετικά ήπιες οξειδωτικές συνθήκες. Δεδομένης της ισχυρής τάσης που παρουσιάζει το μεταλλικό Rh να οξειδώνεται σχηματίζοντας καταλυτικά ανενεργά οξείδια, πριν από κάθε πείραμα στον αντιδραστήρα διοχετεύεται ροή H_2 ($FT = 200 \text{ cm}^3/\text{min}$) σε σταθερή θερμοκρασία 350°C για 30 min. Σκοπός αυτής της προεργασίας είναι η πλήρης αναγωγή των οξειδίων του Rh σε μεταλλικό (άρα καταλυτικά ενεργό) Rh.

4.8 Αποτελέσματα πειραμάτων-σχολιασμός

4.8.1 Διαγράμματα τάσης-έντασης (tafel plots)

Αναφέρθηκε σε προηγούμενα ότι ετοιμάστηκαν πολλαπλά δείγματα κελιών στερεού ηλεκτρολύτη, με διαφορετικές φορτίσεις καταλύτη. Μεταξύ άλλων, ο σκοπός της προετοιμασίας αυτών των δειγμάτων ήταν ο έλεγχος του κατά πόσο η ποσότητα του καταλύτη επηρεάζει τους ρυθμούς των αντιδράσεων. Κάτι τέτοιο δεν διαπιστώθηκε στην παρούσα μελέτη από μια σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων (τα αποτελέσματα των οποίων δεν παρουσιάζονται), γεγονός που μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην χαμηλή διασπορά του καταλύτη στο υπόστρωμα (YSZ).

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ηλεκτροχημικής ενεργότητας της καταλυτικής επιφάνειας σε συνθήκες αντίδρασης στις τρεις στοιχειομετρικές μίγματος (αναγωγική, στοιχειομετρική και οξειδωτική).

Στο *Διαγράμμα 4.1* (διάγραμμα Tafel) φαίνεται η εξάρτηση του ρεύματος I από την υπέρταση η (overpotential) για αναγωγικές συνθήκες αντιδρώντος μίγματος, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες ($370, 450$ και 520°C).

Θυμίζουμε ότι η υπέρταση η ορίζεται ως:

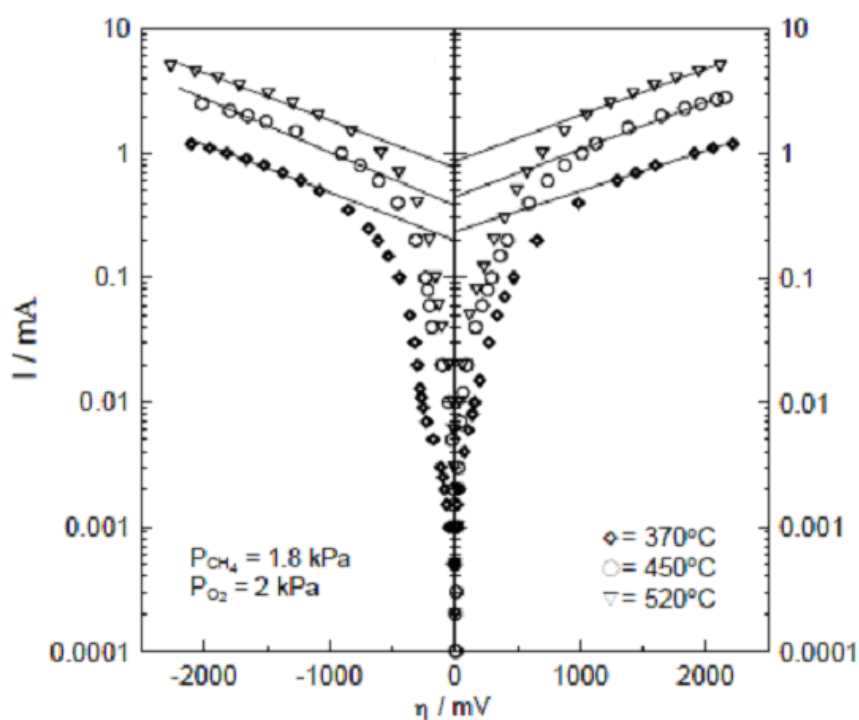
$$\eta = U_{WR} - U_{WR}^0$$

όπου το U_{WR}^0 υποδηλώνει την διαφορά δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος ($I=0$).

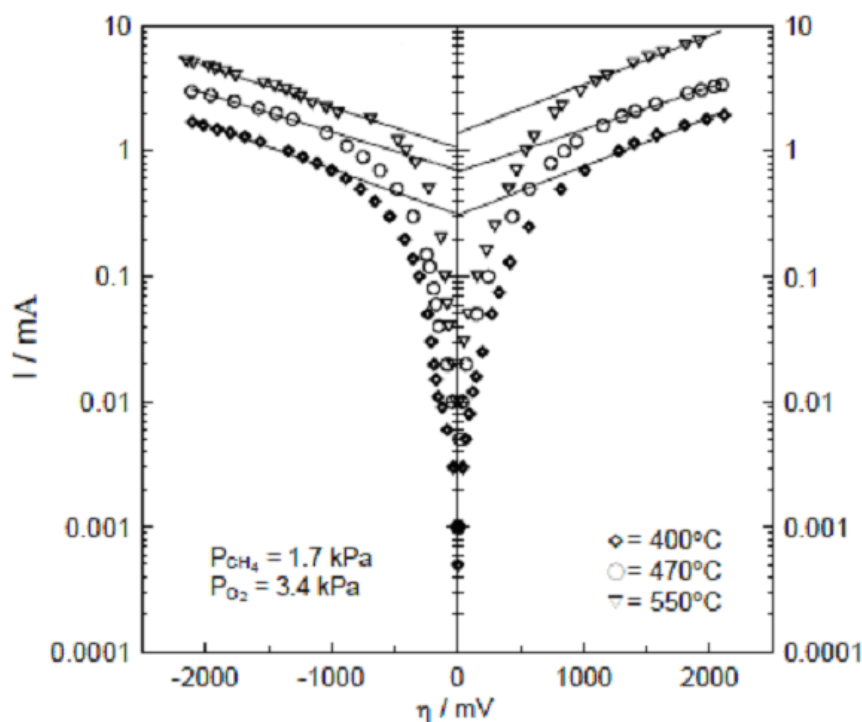
Η τιμή του ρεύματος ανταλλαγής I_0 βρίσκεται από την προεκβολή του γραμμικού τμήματος του διαγράμματος $\ln|I|$ vs η , στο σημείο που αντιστοιχεί στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος $\eta=0$. Οι κλίσεις των γραμμικών τμημάτων των διαγραμμάτων αυτών, δίνουν τον ανοδικό και καθοδικό συντελεστή μεταφοράς φορτίου a_a και a_c αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στο *Διάγραμμα 4.1*, αλλά και στα *Διαγράμματα 4.2&4.3* που αναφέρονται σε στοιχειομετρικές και οξειδωτικές συνθήκες αερίου μίγματος αντίστοιχα, οι τιμές του ρεύματος ανταλλαγής I_0 είναι σχεδόν οι ίδιες είτε υπολογιστούν από τον κλάδο της

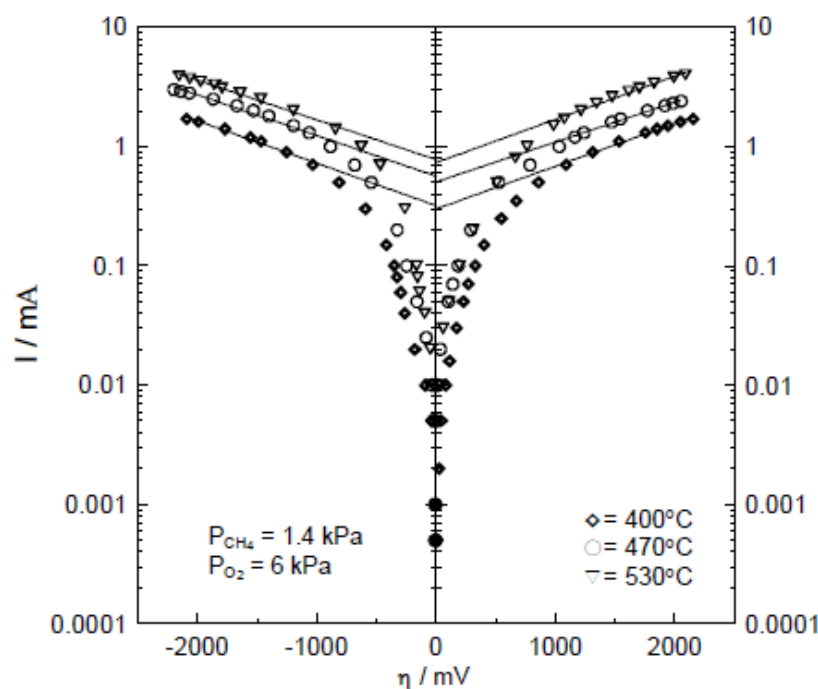
αρνητικής πόλωσης, είτε υπολογιστούν από τον κλάδο της θετικής πόλωσης. Η συμμετρία των δυο κλάδων των διαγραμμάτων Tafel, είναι ενδεικτική των παρόμοιων τιμών ανοδικού a_a και καθοδικού a_c συντελεστή μεταφοράς φορτίου.



Διάγραμμα 4.1. Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα Tafel και τις αντίστοιχες τιμές ρεύματος ανταλλαγής, για αναγωγικό μίγμα αντιδρώντων.



Διάγραμμα 4.2. Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα Tafel και τις αντίστοιχες τιμές ρεύματος ανταλλαγής, για στοιχειομετρικό μίγμα αντιδρώντων.



Διάγραμμα 4.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα Tafel και τις αντίστοιχες τιμές ρεύματος ανταλλαγής, για οξειδωτικό μίγμα αντιδρώντων.

Ο υπολογισμός του ρεύματος ανταλλαγής I_0 είναι μια σημαντική παράμετρος για την ποσοτική περιγραφή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης κι αυτό γιατί όπως έχει ήδη αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 2, η τάξη μεγέθους της απόλυτης τιμής της φαρανταϊκής απόδοσης μπορεί να εκτιμηθεί για κάθε τύπο αντίδρασης, καταλύτη και στερεού ηλεκτρολύτη γνωρίζοντας τον υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος καταλυτικό ρυθμό και το ρεύμα ανταλλαγής της διεπιφάνειας καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη.

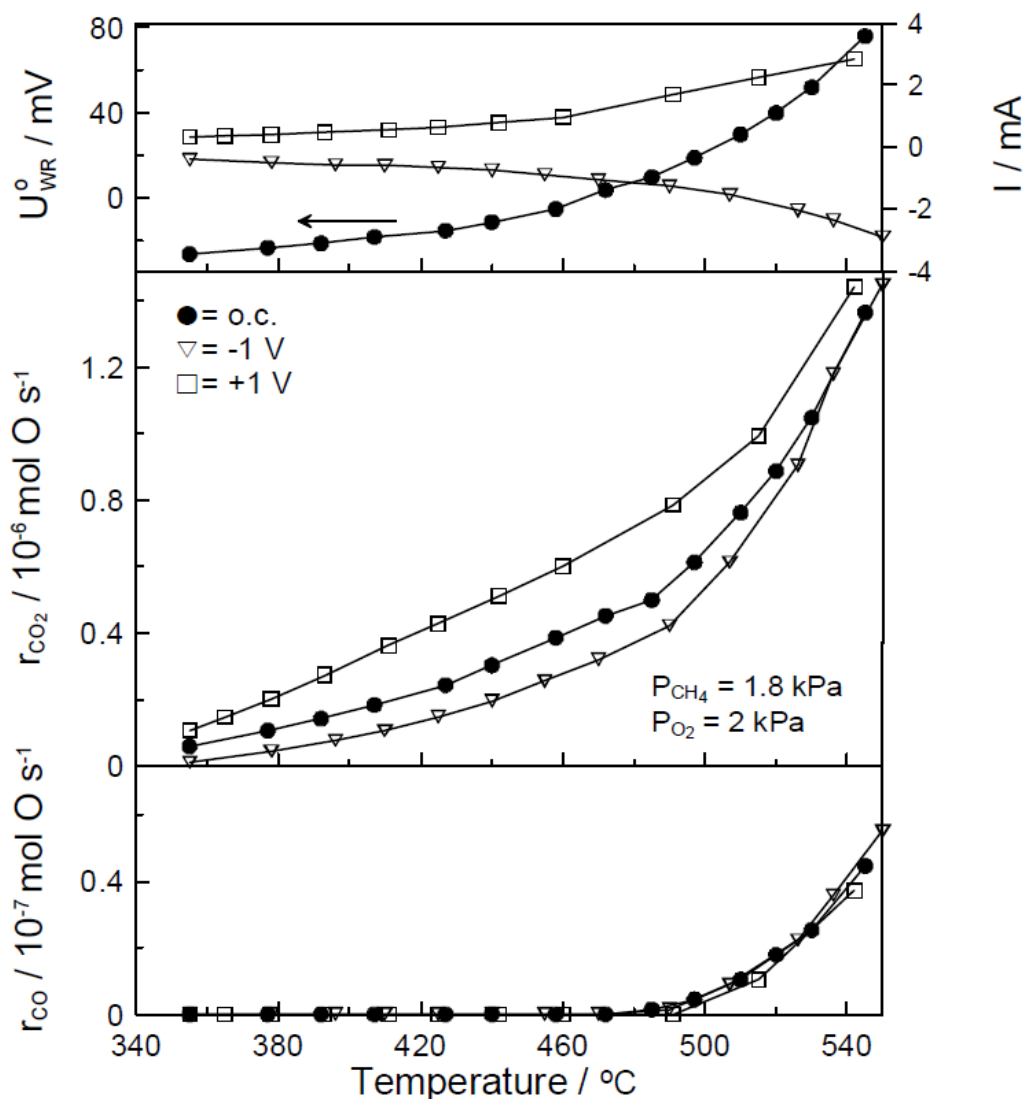
4.8.2 Οξείδωση μεθανίου σε αναγωγικές συνθήκες

Στο Διάγραμμα 4.4 παρουσιάζεται η επίδραση¹ της θερμοκρασίας στη μετρούμενη διαφορά δυναμικού (ηλεκτροδίου εργασίας-ηλεκτροδίου αναφοράς) και στους καταλυτικούς ρυθμούς παραγωγής CO_2 και CO σε αναγωγικές συνθήκες αερίου μίγματος ($P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2} = 1.8 \text{ kPa}/2 \text{ kPa}$), στο θερμοκρασιακό εύρος από 350-550 °C. Στο ίδιο διάγραμμα φαίνεται και το μετρούμενο ρεύμα, καθώς και οι καταλυτικοί ρυθμοί παραγωγής CO_2 και CO υπό συνθήκες επιβολής τόσο θετικού όσο και αρνητικού δυναμικού (+1V, -1V).

Ο ρυθμός παραγωγής CO_2 αυξάνεται μονοτονικά σε σχέση με τη θερμοκρασία, τόσο σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (o.c.), όσο και σε συνθήκες επιβολής σταθερού δυναμικού

¹ Οιονεί στατικές συνθήκες

(τόσο θετικού όσο και αρνητικού), γεγονός το οποίο είναι αναμενόμενο. Αυτό το οποίο είναι αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η επιβολή ενός θετικού δυναμικού προκαλεί μια αύξηση στον ρυθμό παραγωγής CO₂ σε σχέση με το ανοιχτό κύκλωμα, ενώ αντίθετα η επιβολή ενός αρνητικού δυναμικού προκαλεί μείωση του. Η παραπάνω παρατήρηση υποδεικνύει ότι η αντίδραση στις συγκεκριμένες συνθήκες παρουσιάζει *ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά*, σύμφωνα με την ονοματολογία του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.



Διάγραμμα 4.4. Επίδραση της θερμοκρασίας υπό σταθερές συνθήκες στους ρυθμούς σχηματισμού CO₂ και CO, καθώς και στο μετρούμενο δυναμικό (για ανοιχτό κύκλωμα) και ρεύμα (για θετική/αρνητική πόλωση) για αναγωγικές συνθήκες μίγματος αντιδρώντων.

Η συμπεριφορά αυτή μετριάζεται σε υψηλές θερμοκρασίες (> 530° C), ενώ πρακτικά εξαφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (> 550-570° C, δεν φαίνονται στο διάγραμμα). Η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με τη γενικότερη παρατήρηση ότι το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης περιορίζεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [7], αφού σε

υψηλότερες θερμοκρασίες, η αποτελεσματική διπλοστοιβάδα (effective double layer), η οποία μεταβάλλει το έργο εξόδου Φ της καταλυτικής επιφάνειας και προκαλεί το φαινόμενο, καταστρέφεται, ενώ τα ιόντα οξυγόνου από το κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού ηλεκτρολύτη εκροφούνται στην αέρια φάση.

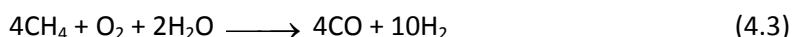
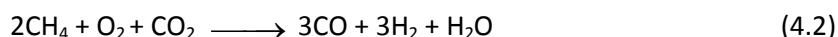
Η τροποποίηση του ρυθμού παραγωγής του CO_2 μπορεί να αποδοθεί στην μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης σχηματισμού του:



η οποία είναι $\sim 16 \text{ kcal/mol}$ υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, μειώνεται σε $\sim 12 \text{ kcal/mol}$ υπό συνθήκες θετικής πόλωσης, ενώ υπό συνθήκες αρνητικής πόλωσης αυξάνεται σε $\sim 21 \text{ kcal/mol}$.

Η παραπάνω παρατήρηση συμφωνεί με τη θεμελιωμένη από πλήθος πειραμάτων ηλεκτροχημικής ενίσχυσης γενική παρατήρηση, ότι υπάρχει γραμμική εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης μιας καταλυτικής αντίδρασης με την μεταβολή του έργου εξόδου $\Delta\Phi$ της καταλυτικής επιφάνειας, η οποία μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από την μετρούμενη υπέρταση η .

Όσον αφορά τώρα τον ρυθμό παραγωγής CO , αυτός γίνεται μετρήσιμος σε θερμοκρασίες άνω των 480°C περίπου, σε χαμηλές ωστόσο τιμές (παραπάνω από μια τάξη μεγέθους μικρότερες από τον ρυθμό παραγωγής CO_2). Επιπλέον όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, ο ρυθμός παραγωγής είναι ανεπηρέαστος από την επιβολή σταθερού δυναμικού (τόσο θετικού όσο και αρνητικού). Στο προηγούμενο Κεφάλαιο (Κεφ. 3-3.2 οξείδωση μεθανίου), έγινε αναφορά στις πιθανές οδούς σχηματισμού του CO , είτε μέσω της μερικής οξείδωσης του CH_4 , είτε μέσω αυτόθερμων διεργασιών αναγέννησης (autothermal reforming process-ATR), σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

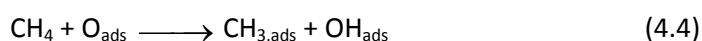


Οι παραπάνω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα αποκλειστικά σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου υπάρχει ήδη παραγωγή CO_2 και H_2O από την οξείδωση του CH_4 . Αυτή η υπόθεση συνάδει και με την παρατήρηση ότι μετρήσιμη παραγωγή CO παρατηρείται μόνο σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ($>480^\circ\text{C}$), καθώς και από το γεγονός ότι δεν μπορεί να αποδοθεί σε μερική οξείδωση του CH_4 από οξυγόνο προερχόμενο από τη μάζα του στερεού ηλεκτρολύτη,

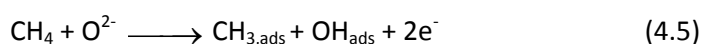
δεδομένου ότι δεν παρατηρείται διαφοροποίησή του ρυθμού σε συνθήκες πόλωσης (θετικής ή αρνητικής) του κελιού.

Η παρατηρούμενη ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά του συστήματος μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη των ισχυρά ροφημένων στην καταλυτική επιφάνεια ειδών (O_{ads}) τα οποία λειτουργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων και την ταυτόχρονη παρουσία μη ισχυρά ροφημένων ειδών τα οποία λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων.

Έτσι, η παρατηρούμενη αύξηση του ρυθμού παραγωγής CO_2 υπό συνθήκες θετικής πόλωσης, μπορεί να αποδοθεί στην εξασθένηση του δεσμού Rh-O, εξαιτίας της αύξησης του έργου εξόδου της καταλυτικής επιφάνειας και άρα της μείωσης της επιφανειακής της κάλυψης με οξυγόνο θ_O . Αντίθετα, η επιβολή αρνητικής πόλωσης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ισχύος του δεσμού Rh-O και άρα της επιφανειακής κάλυψης θ_O . Τα μόρια του CH_4 και του O_2 παρουσιάζουν ανταγωνιστική ρόφηση στην καταλυτική επιφάνεια. Η ασθενής ρόφηση του CH_4 στην καταλυτική επιφάνεια λαμβάνει χώρα μόνο όταν το ήδη ροφημένο στην καταλυτική επιφάνεια οξυγόνο αποσπάσει από το μόριο του CH_4 ένα υδρογόνο, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η ρόφηση των μορίων του CH_4 μπορεί να λάβει χώρα και από τα ιόντα O^{2-} που προέρχονται από το στερεό ηλεκτρολύτη [14], με την επιβολή θετικής πόλωσης σύμφωνα με την αντίδραση:



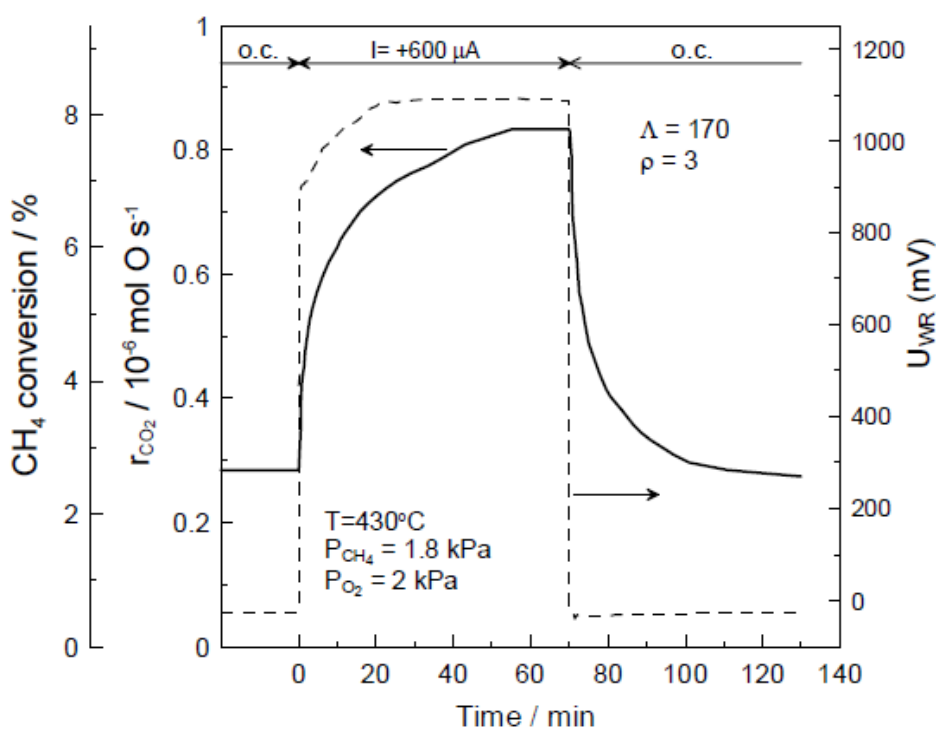
η οποία είναι μια καθαρά ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση ($\Lambda \leq 1$).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της παρούσας μελέτης, διαφέρουν σε σημαντικό βαθμό με τα αποτελέσματα παρόμοιας μελέτης σε κελί στερεού ηλεκτρολύτη Rh/TiO₂/YSZ/Au σε ανάλογες συνθήκες [9].

Σε αυτή τη μελέτη και σε αναγωγικό μίγμα αντιδρώντων ($P_{CH_4}/P_{O_2} = 1 \text{ kPa}/0,5 \text{ kPa}$) και σε θερμοκρασία 550 °C, παρατηρήθηκε συμπεριφορά αντεστραμμένου ηφαιστείου (inverted volcano), με άλλα λόγια αύξηση του ρυθμού με επιβολή τόσο θετικού όσο και αρνητικού δυναμικού. Επιπλέον παρατηρήθηκε και υψηλή εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή CO (~45%), ενώ η επιβολή αρνητικής πόλωσης είχε ως αποτέλεσμα την διατήρηση μιας υψηλής ενεργότητας και μετά την απομάκρυνση της πόλωσης. Το σύστημα ωστόσο που εξετάστηκε έχει ουσιαστικές διαφορές με αυτό της παρούσας μελέτης, με πιο σημαντική το διαφορετικό υπόστρωμα (TiO₂/YSZ σε σχέση με το απλό υπόστρωμα YSZ της παρούσας

μελέτης), αλλά και την υψηλή θερμοκρασία (ουσιαστικά το θερμοκρασιακό όριο της παρούσας μελέτης).

Με σκοπό να επιβεβαιωθεί περαιτέρω η παραπάνω συμπεριφορά, πραγματοποιήθηκε και σειρά γαλβανοστατικών πειραμάτων (επιβολή σταθερού ρεύματος μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας W και βοηθητικού C, σε σταθερή θερμοκρασία), με την επιβολή τόσο θετικών όσο και αρνητικών ρευμάτων (στις ίδιες φυσικά συνθήκες αερίου μίγματος). Η απόκριση του ρυθμού παραγωγής CO_2 και της μετρούμενης διαφοράς δυναμικού στην επιβολή ενός θετικού ρεύματος ($I=600 \mu\text{A}$), κατά τη διάρκεια ενός πειράματος δυναμικής απόκρισης σε σταθερή θερμοκρασία 430°C , φαίνεται στο *Διάγραμμα 4.5* που ακολουθεί. Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ο ρυθμός παραγωγής CO_2 είναι $\sim 0,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol O/s}$, ενώ το ποσοστό μετατροπής του CH_4 είναι της τάξης του $\sim 2,7\%$. Τη χρονική στιγμή $t=0$ επιβάλλεται ένα σταθερό ρεύμα $I=600 \mu\text{A}$ μεταξύ του ηλεκτροδίου W και C και καταγράφεται το δυναμικό μεταξύ του ηλεκτροδίου W και R καθώς και η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής του CO_2 , μέχρις σταθεροποίησης. Αφού σταθεροποιηθεί η τιμή του δυναμικού και του ρυθμού παραγωγής CO_2 σε μια νέα υψηλότερη τιμή (όπως προβλέπεται και από το *Διάγραμμα 4.4* που μελετήθηκε προηγουμένως), διακόπτεται η επιβολή του σταθερού ρεύματος και οι τιμές του ρυθμού παραγωγής CO_2 και της τάσης μεταξύ ηλεκτροδίου W και R, επανέρχονται σταδιακά στις αρχικές τους τιμές.



Διάγραμμα 4.5. Δυναμική απόκριση του ρυθμού παραγωγής CO_2 , του ποσοστού μετατροπής CH_4 και της τάσης μεταξύ ηλεκτροδίων W και R στην επιβολή ενός σταθερού **θετικού** ρεύματος I μεταξύ ηλεκτροδίων W και C.

Κατά τη διάρκεια της επιβολής του σταθερού ρεύματος, ο ρυθμός παραγωγής CO₂ και φυσικά το ποσοστό μετατροπής του CH₄ φτάνουν σε τιμές μέχρι και τριπλάσιες των αρχικών ($\rho = 3$), σε συνθήκες σταθεροποίησης.

Από την άλλη μεριά, η φαρανταϊκή απόδοση ή παράγοντας προσαύξησης Λ , όπως αυτός ορίστηκε στο 2^ο Κεφάλαιο:

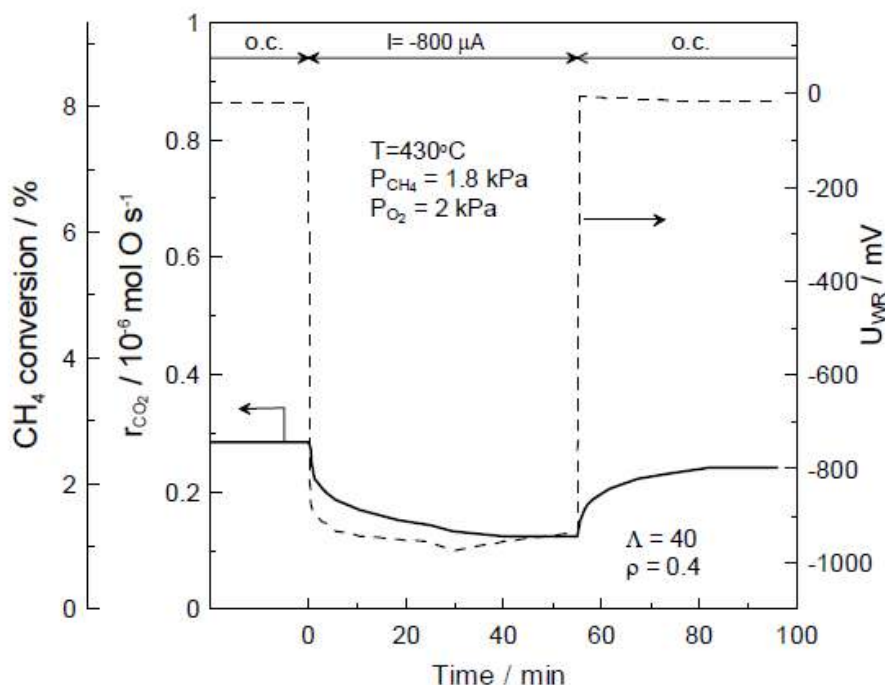
$$\Lambda = \Delta r / (I / 2F) \quad (2.5)$$

υπολογίστηκε σε $\Lambda = 170$. Η τιμή αυτή βρίσκεται σε εξαιρετική συμφωνία με τη θεωρητική τιμή ($|\Lambda| = 160$) που προβλέπεται από την εξίσωση:

$$|\Lambda| = 2Fr_o / I_o \quad (4.6)$$

όπου I_o είναι το ρεύμα ανταλλαγής της διεπιφάνειας καταλύτη-στερεού ηλεκτρολύτη (350 μA) στους 430 °C, η τιμή του οποίου μπορεί να εκτιμηθεί από το διάγραμμα Tafel (Διάγραμμα 4.1) που αναφέρεται στις συγκεκριμένες συνθήκες αερίου μίγματος, με παρεμβολή στην τιμή $\eta = 0$. Η παραπάνω παρατήρηση αποτελεί μια απόδειξη της τετερμινιστικής φύσης του φαινομένου.

Ανάλογα πειράματα πραγματοποιήθηκαν και με επιβολή αρνητικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας (W) και βοηθητικό (C) στις ίδιες συνθήκες αερίου μίγματος. Τα αποτελέσματα ενός τέτοιου πειράματος δυναμικής απόκρισης φαίνονται στο Διάγραμμα 4.6 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 4.6. Δυναμική απόκριση του ρυθμού παραγωγής CO₂, του ποσοστού μετατροπής CH₄ και της τάσης μεταξύ ηλεκτροδίων W και R στην επιβολή ενός σταθερού αρνητικού ρεύματος I μεταξύ ηλεκτροδίων W και C.

Η επιβολή ενός αρνητικού ρεύματος $I=-800\text{ }\mu\text{A}$, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού παραγωγής CO_2 κατά 57% ($p=0,43$) και του ποσοστού μετατροπής του CH_4 από 2,7 σε 1,2%. Η αντίστοιχη τιμή της φαρανταϊκής απόδοσης ή παράγοντα προσαύξησης ανέρχεται στην τιμή $\Lambda=40$.

Αυτό που αξίζει να προσεχθεί, είναι το γεγονός ότι μετά την διακοπή της επιβολής του σταθερού ρεύματος, ο ρυθμός παραγωγής του CO_2 δεν επανέρχεται στην αρχική του τιμή, παρά σταθεροποιείται σε μια νέα, χαμηλότερη τιμή.

Αυτή η «μη αναστρεψιμότητα» του ρυθμού παραγωγής, μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία επιφανειακών οξειδίων, εξαιτίας της δράσης των ισχυρά ροφημένων οξυγόνων από την αέρια φάση. Η ρόφηση αυτών των ειδών από την αέρια φάση εξαιτίας της επιβαλλόμενης αρνητικής πόλωσης και η επακόλουθη δημιουργία των επιφανειακών οξειδίων, προκαλεί την αύξηση του χημικού δυναμικού του οξυγόνου στην καταλυτική επιφάνεια και ως εκ τούτου τη μείωση της βαθμίδας/κλίσης του χημικού δυναμικού, μεταξύ του στερεού ηλεκτρολύτη και της καταλυτικής επιφάνειας.

Αυτό με τη σειρά του έχει ως αποτέλεσμα την πιο αργή θερμική διάχυση των ειδών O^{2-} , καθώς και τη χαμηλότερη κάλυψη της καταλυτικής επιφάνειας με αυτά (O_{2-}) σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και μόνιμης κατάστασης, ήτοι χαμηλότερο καταλυτικό ρυθμό. Η επιβεβαίωση αυτής της υπόθεσης προέρχεται από την παρατήρηση ότι η επίτευξη του αρχικού ρυθμού παραγωγής (πριν την επιβολή του αρνητικού ρεύματος), επιτυγχάνεται με την επιβολή ενός θετικού ρεύματος. Η καταστροφή των επιφανειακών οξειδίων του Rh με επιβολή θετικής πόλωσης (θετικό ρεύμα ή τάση), έχει επιβεβαιωθεί σε άλλες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με χρήση ηλεκτροδίου εργασίας Rh εναποτεθειμένο σε YSZ [4, 5, 15, 16]. Η καταστροφή των επιφανειακών οξειδίων έχει αποδοθεί -με επιφυλάξεις και με την ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης- στην εξασθένιση του δεσμού Rh-O, μέσω πλευρικών απωθητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των O^{2-} και των ισχυρά ροφημένων οξυγόνων.

Αυτή η παρατήρηση της «μη αναστρεψιμότητας» του ρυθμού με την επιβολή αρνητικού ρεύματος, μπορεί να αποδοθεί ως «μόνιμη ηλεκτροχημικά ενισχυμένη δηλητηρίαση» («poisoning permanent-EPOC»), στα πλαίσια της «μόνιμης ηλεκτροχημικής ενίσχυσης» («permanent-EPOC») που έχει αναφερθεί σε άλλες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

Πράγματι, έχει αναφερθεί σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης το φαινόμενο της σταθεροποίησης του ρυθμού σε μια νέα υψηλότερη τιμή μετά την απομάκρυνση του επιβαλλόμενου ρεύματος/δυναμικού. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στην αποθήκευση ειδών οξυγόνου (στη μορφή διεπιφανειακών μεταλλικών οξειδίων), στην περιοχή του ηλεκτροδίου εργασίας [17-20].

Στη βάση λοιπόν αυτής της λογικής, ορίστηκε και ένας αντίστοιχος «δείκτης βαθμού δηλητηρίασης» β της καταλυτικής επιφάνειας (αντίστοιχα με την παράμετρο γ της «μόνιμης ηλεκτροχημικής ενίσχυσης»), ως

$$\beta = (r_o - r_{\text{poisoning}})/r_o$$

όπου $r_{\text{poisoning}}$ είναι ο καταλυτικός ρυθμός στη νέα μόνιμη κατάσταση, μετά τη διακοπή της επιβολής του αρνητικού ρεύματος/δυναμικού. Με βάση αυτό τον ορισμό, ο δείκτης δηλητηρίασης του ηλεκτροδίου εργασίας (W) στην περίπτωση του *Διαγράμματος 4.6*, ανέρχεται σε 0,17 ή 17%.

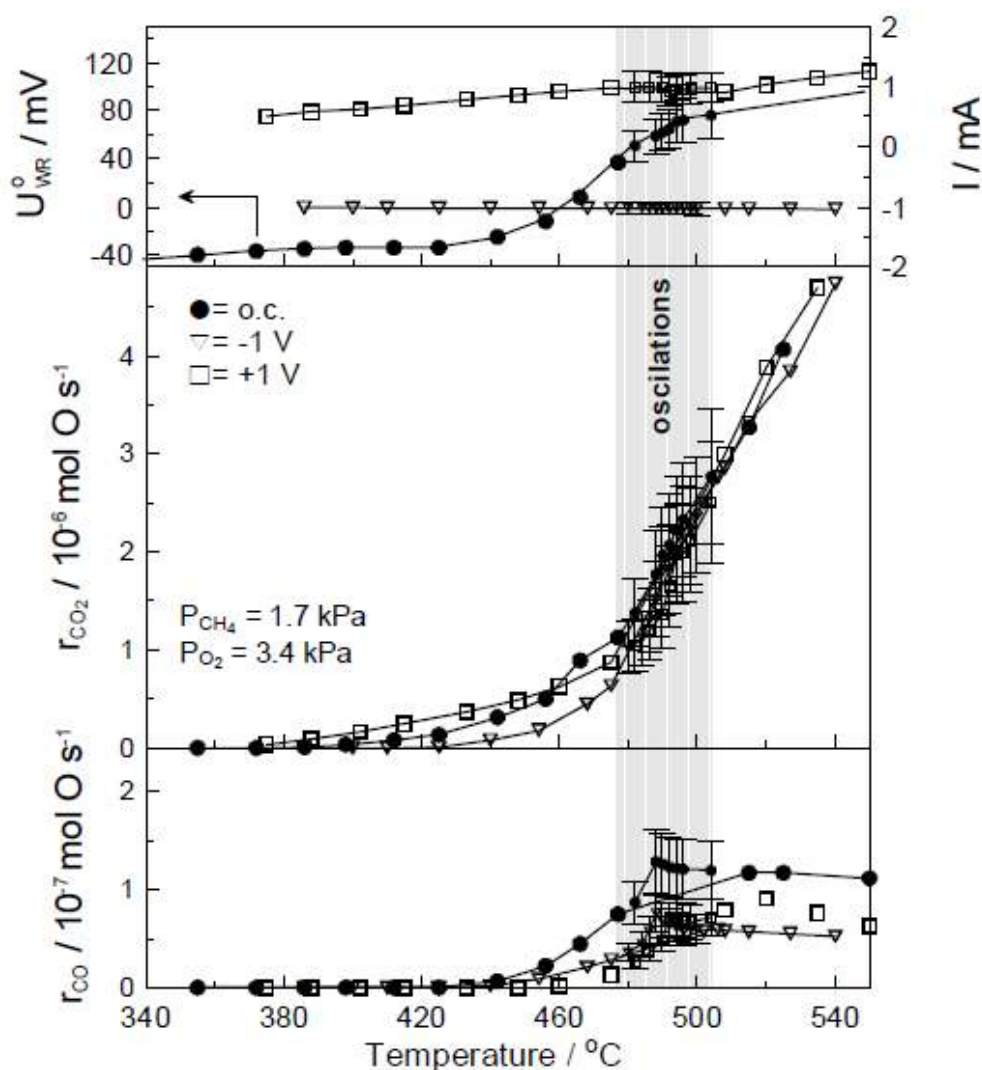
4.4.3 Οξείδωση μεθανίου σε στοιχειομετρικές συνθήκες

Η διερεύνηση συνεχίστηκε για στοιχειομετρικό μίγμα αντιδρώντων. Στο *Διάγραμμα 4.7* που ακολουθεί, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετρούμενη διαφορά δυναμικού (ηλεκτροδίου εργασίας-ηλεκτροδίου αναφοράς) ανοιχτού κυκλώματος και στους καταλυτικούς ρυθμούς παραγωγής CO_2 και CO σε στοιχειομετρικές συνθήκες αερίου μίγματος ($P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2} = 1.7 \text{ kPa}/3.4 \text{ kPa}$), για το θερμοκρασιακό εύρος από 350-550 °C. Στο ίδιο διάγραμμα φαίνεται και το μετρούμενο ρεύμα, καθώς και οι καταλυτικοί ρυθμοί παραγωγής CO_2 και CO υπό συνθήκες επιβολής τόσο θετικού όσο και αρνητικού δυναμικού (+1V, -1V).

Και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται μια μονοτονική αύξηση της παραγωγής CO_2 και CO με την αύξηση της θερμοκρασίας, τόσο σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (o.c.), όσο και σε συνθήκες επιβολής σταθερού δυναμικού (τόσο θετικού όσο και αρνητικού). Παρατηρείται επίσης μια σχετική σταθεροποίηση του ρυθμού παραγωγής CO σε θερμοκρασίες >500 °C. Επιπλέον, αν συγκριθεί ο ρυθμός παραγωγής CO_2 σε θερμοκρασίες <440 °C σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος σε σχέση με τον αντίστοιχο ρυθμό παραγωγής για αναγωγικό μίγμα αντιδρώντων (πλούσιο μίγμα καυσίμου) όπως φαίνεται στο *Διάγραμμα 4.4*, παρατηρείται ότι είναι χαμηλότερος. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη επιφανειακή κάλυψη με οξυγόνο της καταλυτικής επιφάνειας, η

οποία λειτουργεί ανασταλτικά στην ανταγωνιστική ρόφηση του CH_4 , σύμφωνα με τους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Αντίθετα, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($>440^\circ\text{C}$) όπου ο δεσμός Rh-O αδυνατίζει και η επιφανειακή κάλυψη με οξυγόνο (θ_{O}) μειώνεται, ο ρυθμός σχηματισμού είναι υψηλότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο για αναγωγικό μίγμα αντιδρώντων. Αυτή η παρατήρηση συμφωνεί με αποτελέσματα άλλων ερευνών οι οποίες αναφέρουν θετική εξάρτηση του ρυθμού οξείδωσης από την μερική πίεση του οξυγόνου (P_{O_2}), για υπο-στοιχειομετρικά μίγματα καυσίμου ($P_{\text{O}_2}/P_{\text{CH}_4} \leq 2$) [9,14,21].

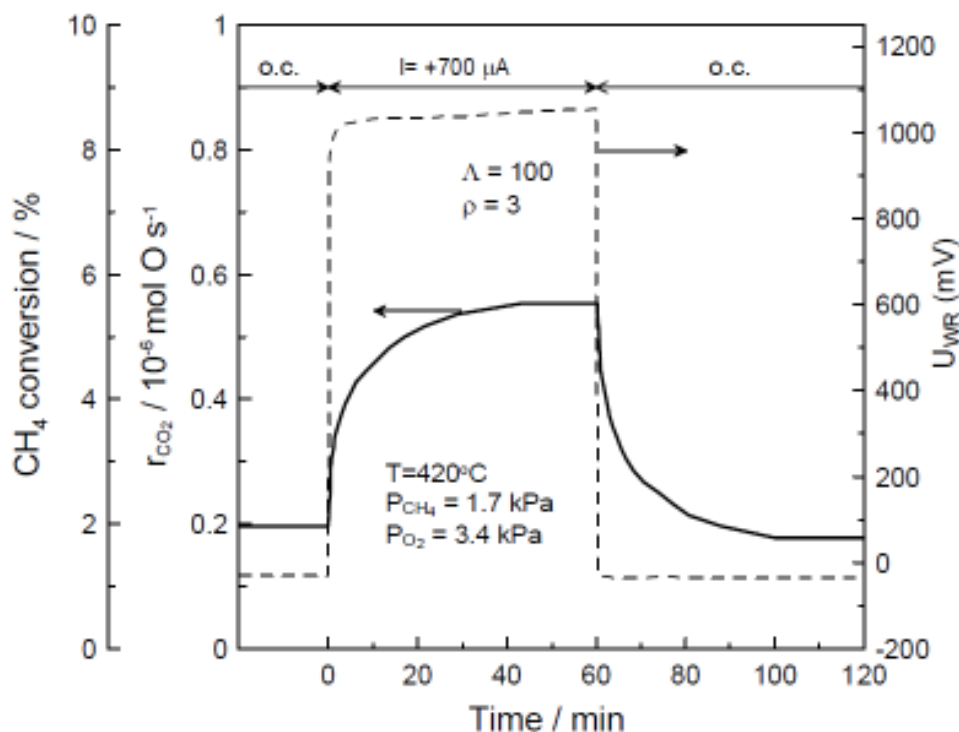


Διάγραμμα 4.7. Επίδραση της θερμοκρασίας υπό σταθερές συνθήκες στους ρυθμούς σχηματισμού CO_2 και CO , καθώς και στο μετρούμενο δυναμικό (για ανοιχτό κύκλωμα) και ρεύμα (για θετική/αρνητική πόλωση) για στοιχειομετρικό μίγμα αντιδρώντων.

Αξιοσημείωτη είναι η συμπεριφορά που παρατηρήθηκε τόσο σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, όσο και σε συνθήκες πόλωσης (αρνητικής και θετικής), σε ένα στενό θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ $480\text{--}520^\circ\text{C}$. Συγκεκριμένα, σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος

παρατηρήθηκαν περιοδικές ταλαντώσεις τόσο του ρυθμού παραγωγής CO₂ και CO όσο και των καταγραφόμενων ρευμάτων και δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος. Τέτοιες ταλαντώσεις έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές [7] και έχουν αποδοθεί στον περιοδικό σχηματισμό/καταστροφή επιφανειακών οξειδίων. Όσον αφορά τώρα την περίπτωση μελέτης, μπορεί να υιοθετηθεί η ίδια εξήγηση με κάποια επιφύλαξη, αφού το φαινόμενο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης, όχι ωστόσο στα πλαίσια της παρούσας μελέτης.

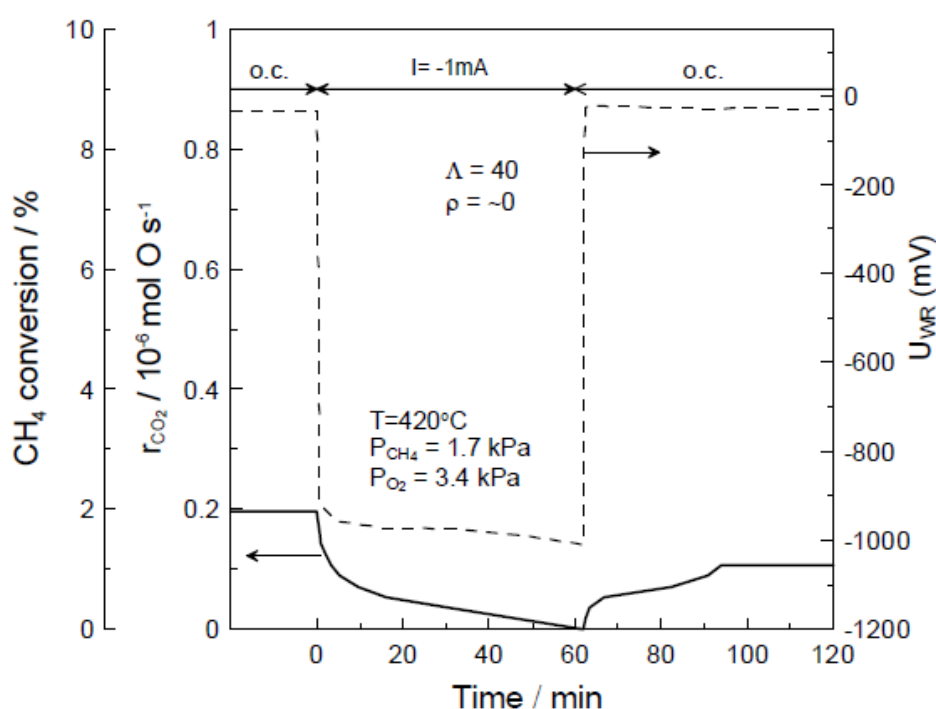
Μια επιπλέον παρατήρηση αφορά την επίδραση της θετικής/αρνητικής πόλωσης σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 460$ °C), στο ρυθμό παραγωγής CO₂. Συγκεκριμένα, η επιβολή θετικού δυναμικού (+1V) προκαλεί αύξηση του ρυθμού παραγωγής CO₂, ενώ αντίθετα η επιβολή αρνητικού δυναμικού (-1V) προκαλεί τη μείωση του, παρόμοια με την περίπτωση των αναγωγικών συνθηκών (βλέπε Διάγραμμα 4.4). Αντίστοιχα με τις αναγωγικές συνθήκες όπου παρατηρήθηκε ανάλογη συμπεριφορά, κρίθηκε αναγκαία η επιβεβαίωση αυτής της παρατήρησης με γαλβανοστατικά πειράματα στο θερμοκρασιακό αυτός εύρος όπου παρατηρείται η εν λόγω συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα ενός τέτοιου πειράματος δυναμικής απόκρισης στην επιβολή ενός θετικού ρεύματος ($I = 700$ μ A) σε σταθερή θερμοκρασία 420 °C, φαίνονται στο Διάγραμμα 4.8.



Διάγραμμα 4.8. Δυναμική απόκριση του ρυθμού παραγωγής CO₂, του ποσοστού μετατροπής CH₄ και της τάσης μεταξύ ηλεκτροδίων W και R στην επιβολή ενός σταθερού **θετικού** ρεύματος I μεταξύ ηλεκτροδίων W και C για στοιχειομετρικές συνθήκες μίγματος.

Ο αρχικός καταλυτικός ρυθμός είναι $\sim 0,2 \cdot 10^{-6}$ mol O/s, ο οποίος μετά την επιβολή του σταθερού ρεύματος σταθεροποιείται στη νέα τιμή $\sim 0,6 \cdot 10^{-6}$ mol O/s, δίνοντας μια τιμή του λόγου προσαύξησης του ρυθμού $\rho=3$, ενώ ο αντίστοιχος παράγοντας προσαύξησης Λ ανέρχεται σε ~ 100 . Ανάλογα, το ποσοστό μετατροπής του CH₄ ανέρχεται σε $\sim 6\%$ σε σχέση με την αρχική του τιμή, ίση με $\sim 2\%$. Η απομάκρυνση της αιτίας της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης του καταλυτικού ρυθμού (i.e. του επιβαλλόμενου ρεύματος), έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή επαναφορά του στην αρχική του τιμή.

Στην ίδια θερμοκρασία διερευνήθηκε και η δυναμική απόκριση στην επιβολή αρνητικών ρευμάτων. Τα αποτελέσματα ενός τέτοιου πειράματος με την επιβολή σταθερού ρεύματος ($I=-1000$ μΑ), παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.9.



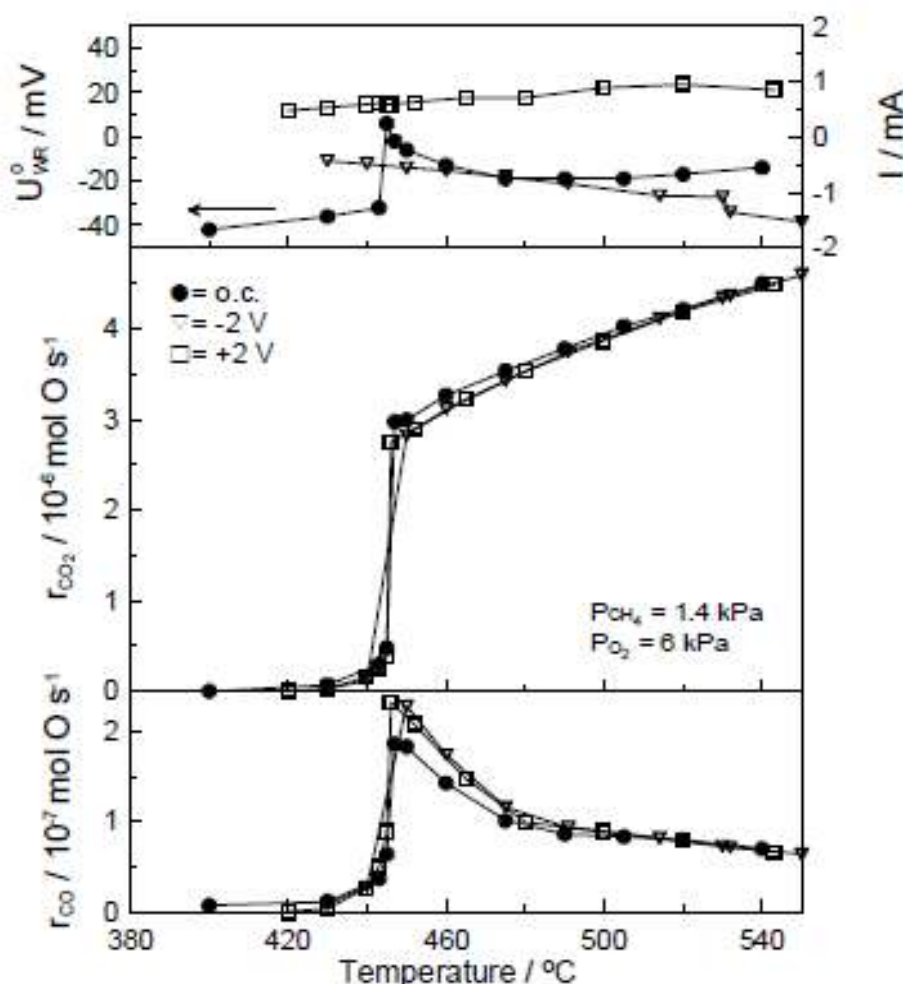
Διάγραμμα 4.9. Δυναμική απόκριση του ρυθμού παραγωγής CO₂, του ποσοστού μετατροπής CH₄ και της τάσης μεταξύ ηλεκτροδίων W και R στην επιβολή ενός σταθερού αρνητικού ρεύματος I μεταξύ ηλεκτροδίων W και C για στοιχειομετρικές συνθήκες μίγματος.

Η επιβολή του αρνητικού ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη καταστολή της παραγωγής CO₂ ($\rho=0$) έπειτα από περίπου 60 min, ενώ ο αντίστοιχος παράγοντας προσαύξησης Λ ανέρχεται σε ~ 40 . Η συμπεριφορά που παρατηρήθηκε είναι παρόμοια με αυτή που παρατηρήθηκε για αναγωγικό μίγμα αντιδρώντων (βλέπε Διάγραμμα 4.6), με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση η καταστολή του ρυθμού παραγωγής είναι πλήρης, πιθανόν εξαιτίας της υψηλότερης μερικής πίεσης του οξυγόνου, που ευνοεί τη δημιουργία επιφανειακού στρώματος οξειδίων. Μετά την απομάκρυνση του επιβαλλόμενου ρεύματος,

ο ρυθμός επανέρχεται σε μια χαμηλότερη της αρχικής τιμή, αντίστοιχα με την περίπτωση του αναγωγικού μίγματος (Διάγραμμα 4.6). Ο «δείκτης βαθμού δηλητηρίασης» β της καταλυτικής επιφάνειας, όπως αυτός ορίστηκε παραπάνω, υπολογίζεται σε $\beta=0,5$.

4.4.4. Οξείδωση μεθανίου σε οξειδωτικές συνθήκες

Η διερεύνηση της συμπεριφοράς του συστήματος, ολοκληρώθηκε για οξειδωτικό μίγμα αντιδρώντων. Στο Διάγραμμα 4.10 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετρούμενη διαφορά δυναμικού (ηλεκτροδίου εργασίας-ηλεκτροδίου αναφοράς) ανοιχτού κυκλώματος και στους καταλυτικούς ρυθμούς παραγωγής CO_2 και CO σε οξειδωτικές συνθήκες αερίου μίγματος ($P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2} = 1.4 \text{ kPa}/6 \text{ kPa}$), για το θερμοκρασιακό εύρος από 380-550 °C.



Διάγραμμα 4.10. Επίδραση της θερμοκρασίας υπό σταθερές συνθήκες στους ρυθμούς σχηματισμού CO_2 και CO , καθώς και στο μετρούμενο δυναμικό (για ανοιχτό κύκλωμα) και ρεύμα (για θετική/αρνητική πόλωση) για οξειδωτικές συνθήκες μίγματος αντιδρώντων.

Στο ίδιο διάγραμμα φαίνεται και το μετρούμενο ρεύμα, καθώς και οι καταλυτικοί ρυθμοί παραγωγής CO₂ και CO υπό συνθήκες επιβολής τόσο θετικού όσο και αρνητικού δυναμικού (+2V, -2V)².

Παρατηρείται και πάλι μια μονοτονική αύξηση της παραγωγής CO₂ με τη θερμοκρασία τόσο σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, όσο και σε συνθήκες πόλωσης, με τη διαφορά ότι στη θερμοκρασία των 445 °C παρατηρείται μια απότομη αύξηση (σκαλοπάτι) του ρυθμού παραγωγής, καθώς και του μετρούμενου δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος. Αυτό το σκαλοπάτι του ρυθμού παραγωγής τόσο του CO₂ όσο και του CO, πιθανώς να οφείλεται στην θερμική αποικοδόμηση των επιφανειακών οξειδίων του Rh προς μεταλλικό Rh, γεγονός που οδηγεί σε υψηλότερο ρυθμό παραγωγής CO₂. Από την άλλη μεριά, η απότομη αύξηση του ρυθμού παραγωγής CO, ακολουθείται από τη σταδιακή μείωση του και τη σταθεροποίηση του σε μια τιμή ($\sim 10^{-7}$ mol O/s), η οποία είναι πολύ κοντά σε αυτή που καταγράφεται στις υψηλές θερμοκρασίες για στοιχειομετρικό μίγμα αντιδρώντων (βλέπε *Διάγραμμα 4.7*). Αυτό πιθανώς να οφείλεται σε περιορισμούς της θερμοδυναμικής ισορροπίας των αντιδράσεων αυτόθερμης αναγέννησης που υποτέθηκε ότι λαμβάνουν χώρα προς σχηματισμό του CO.

Δεδομένου ότι η επιβολή σταθερών δυναμικών (είτε αρνητικών είτε θετικών) δεν επιφέρει καμία τροποποίηση του ρυθμού παραγωγής, δεν απαιτήθηκε η πραγματοποίηση γαλβανοστατικών πειραμάτων. Η μη επίδραση της θετικής/αρνητικής πόλωσης στο ρυθμό παραγωγής, πιθανώς οφείλεται αφενός στις χαμηλές θερμοκρασίες στην σταθερότητα του επιφανειακού στρώματος των οξειδίων, και αφετέρου δε στην σημαντική παραγωγή οξυγόνου στις υψηλές θερμοκρασίες.

Έχει αναφερθεί από άλλους ερευνητές [15-16], ότι σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με καταλύτη Rh, παρατηρήθηκε αποικοδόμηση του επιφανειακού στρώματος των οξειδίων με επιβολή αρνητικών δυναμικών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτή η αποικοδόμηση/καταστροφή των οξειδίων συνοδεύεται από μια απότομη αύξηση του ρυθμού καθώς και του μετρούμενου ρεύματος (αφού το μεταλλικό Rh είναι σαφώς πιο αγωγίμο σε σχέση με τα οξείδια του). Εξάλλου, σε ανάλογη μελέτη με καταλύτη Rh και καύσιμο C₂H₄, παρατηρήθηκε ανάλογη απότομη μεταβολή του ρυθμού, είτε με μεταβολή του λόγου C₂H₄/O₂ (αλλαγή στοιχειομετρίας), είτε με τη μεταβολή του επιβαλλόμενου

² Τα αποτελέσματα για επιβολή δυναμικού +1V, -1V ήταν παρόμοια με αυτά που παρουσιάζονται στο διάγραμμα.

δυναμικού [22,23]. Κάτι τέτοιο ωστόσο δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση της παρούσας μελέτης, ωστόσο αποτελεί ένα ζήτημα που θα μπορούσε να χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Αναφορές 4^{ου} Κεφαλαίου

[1] Κωτσιονόπουλος Ν., «Ηλεκτροχημική ενίσχυση και συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρήσιμων χημικών προϊόντων σε κυψελίδες στερεού ηλεκτρολύτη», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2007.

[2] Μπάδας Θ., «Μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης για την αναγωγή του NO από το C₃H₆ ή το CO, παρουσία οξυγόνου σε Rh/YSZ και μελέτη της αρχής του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2003.

[3] Κουτσοδόντης Κ., «Η επίδραση του πάχους και της μεθόδου εναπόθεσης του καταλυτικού υμενίου στο φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και νέοι ηλεκτροχημικά ενισχυόμενοι αντιδραστήρες για τη μελέτη αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2008.

[4] Σουεντίε Σ., «Νέοι αντιδραστήρες και λεπτά υμένια για την πρακτική εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης σε αντιδράσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2009.

[5] Κωνσταντίνου Ι., «Εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στην αναγωγή των οξειδίων του αζώτου από C₃H₆ παρουσία O₂ σε καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh και στην οξείδωση του αιθυλενίου και του τολουολίου σε καταλυτικά ηλεκτρόδια RuO₂», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2005.

[6] Ράπτης Κ., «Ηλεκτροχημική ενίσχυση της αναγωγής των οξειδίων του αζώτου σε καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh/YSZ», Διδακτορική Διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 2003.

[7] Vayenas C. G, Bebelis S., Pliangos C., Brosda S., Tsiplakides D., “Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions”, Kluwer Academic, New York 2001.

[8] Yentekakis I.V., Jiang Y. et al. (1995), “Catalysis, Electrocatalysis and Electrochemical Promotion of the steam reforming of methane over Ni film and Ni-YSZ cermet anodes”, *Ionics* (1), 491-498.

- [9] Baranova E.A., Fóti G. and Comninellis C. (2004), "Current-assisted activation of Rh/TiO₂/YSZ catalyst", *Electrochemistry Communications* (6), 389-394.
- [10] Koutsodontis C., Katsaounis A. et al. (2006), "The effect of catalyst film thickness on the magnitude of the electrochemical promotion of catalytic reactions", *Topics in Catalysis* (38), 157-167.
- [11] Koutsodontis C., Katsaounis A. et al. (2006), "The effect of catalyst film thickness on the electrochemical promotion of ethylene oxidation on Pt", *Topics in Catalysis* (39), 97-100.
- [12] Χρυσάνθου Α., «Εφαρμογή των τεχνικών της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD) και του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) στη μελέτη τοιχογραφιών της Ύστερο-Ρωμαϊκής περιόδου από το Κούριο, Κύπρος», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Θεσσαλονίκη, 2010.
- [13] Στεργιούδης Γ., «Ακτίνες Χ (XRD)», Πανεπιστημιακές Παραδόσεις Μαθήματος, Τμήμα Φυσικής, ΑΠΘ.
- [14] Tsiakaras P. and Vayenas C.G. (1993), "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity.VII. The case of methane oxidation on Platinum", *Journal of Catalysis* (140), 53-70.
- [15] Balomenou S., Tsiplakides D. et al. (2006), "Monolithic electrochemically promoted reactors: A step for the practical utilization of electrochemical promotion", *Solid State Ionics* (177), 2201-2204.
- [16] Brosda S. and Vayenas C.G (2008), "NO reduction performance of Rh paste catalyst on YSZ under steady state and forced oscillation electropromotion conditions", *Journal of Applied Electrochemistry* (38), 1135-1142.
- [17] Jaccoud A., Fóti G. and Comninellis C. (2006), "Electrochemical investigation of platinum electrode in solid electrolyte cell", *Electrochimica Acta* (51), 1264-1273.
- [18] Souentie S., Xia C., Falgairrette C., Li Y.D, Comninellis Ch. (2010), "Investigation of the "permanent" electrochemical promotion of catalysis (P-EPOC) by electrochemical mass spectrometry (EMS) measurements", *Electrochemistry Communications* (12), 323-326.
- [19] Nicole J., Tsiplakides D., Wodiunig S, Comninellis Ch. (1997), "Activation of catalyst for gas-phase combustion by electrochemical pretreatment", *J. Electrochem. Soc.* (144), L312-L314.
- [20] de Lucas-Consuegra A., Dorado F., Valverde J.L., Karoum R., Vernoux P. (2007), "Low-temperature propene combustion over Pt/K-βAl₂O₃ electrochemical catalyst: Characterization, catalytic activity measurements, and investigation of the NEMCA effect", *Journal of Catalysis* (251), 474-484.

- [21] Roche V., Karoum R., Billard A., Revel R., Vernoux P. (2008), "Electrochemical promotion of deep oxidation of methane on Pd/YSZ", *J. Appl. Electrochem.* (38), 1111-1119.
- [22] Pliangos C., Yentekakis I.V., Vayenas C.G., Verykios X.E. (1995), "Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: VIII: Rh catalyzed C₂H₄ oxidation", *Journal of Catalysis* (154), 124-136.
- [23] Pliangos C., Yentekakis I.V., Papadakis V.G., Vayenas C.G., Verykios X.E. (1997), "Support induced Promotional Effects on the Activity of Automotive Exhaust Catalysts: I. The case of oxidation of light hydrocarbons (C₂H₄)", *Appl. Catal.B: Environmental* (14), 161-173.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, διερευνήθηκε για πρώτη φορά το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης κατά την αντίδραση οξείδωσης του CH_4 σε καταλύτη Rh εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ, στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ $350\text{-}550^\circ\text{C}$.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για αναγωγικό, στοιχειομετρικό και οξειδωτικό μίγμα αντιδρώντων, έδειξαν ότι το CO_2 είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης, ενώ παράγεται και μικρή ποσότητα CO , κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρατηρήθηκε μη Φαρανταϊκή (μη ηλεκτροκαταλυτική) τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού, δηλαδή φαινόμενα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, το μέγεθος και η ένταση της οποίας αποδείχθηκε ότι μειώνεται αυξανόμενης της μερικής πίεσης του οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα και αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Η μέγιστη τιμή της φαρανταϊκής απόδοσης Λ μετρήθηκε σε αναγωγικό μίγμα αντιδρώντων στους 430°C με την επιβολή θετικού ρεύματος και ανέρχεται σε 170 ενώ η αντίστοιχη τιμή του λόγου προσαύξησης του καταλυτικού ρυθμού ρ ανέρχεται σε 3.

Για τις ίδιες συνθήκες αντιδρώντος μίγματος, η επιβολή αρνητικού ρεύματος προκαλεί τη μείωση του καταλυτικού ρυθμού κατά 57% με μια αντίστοιχη φαρανταϊκή απόδοση της τάξης του 40. Επιπλέον, παρατηρήθηκαν φαινόμενα μη αντιστρεπτότητας, αφού μετά την απομάκρυνση του αρνητικού ρεύματος, ο καταλυτικός ρυθμός δεν επανέρχεται στην αρχική του τιμή, αλλά σταθεροποιείται σε μια νέα χαμηλότερη τιμή. Σε αναλογία με το φαινόμενο της «μόνιμης ηλεκτροχημικής ενίσχυσης» που έχει παρατηρηθεί από άλλους ερευνητές, μπορεί να οριστεί η «μόνιμη δηλητηρίαση» του καταλύτη και να ποσοτικοποιηθεί μέσω ενός κατάλληλα ορισμένου δείκτη. Αυτή η δηλητηρίαση της καταλυτικής επιφάνειας με την επιβολή αρνητικής πόλωσης, μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία ενός επιφανειακού στρώματος οξειδίων που σχηματίζονται από τα ισχυρά ροφημένα οξυγόνα της αέριας φάσης. Η ευαισθησία στη στοιχειομετρία του μίγματος της κατάστασης του καταλύτη και η εύκολη οξείδωση του μεταλλικού Rh (καταλυτικά ενεργού) προς τα οξείδια του (καταλυτικά ανενεργά), έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές και διαπιστώθηκε και στην παρούσα μελέτη τόσο στο στάδιο του χαρακτηρισμού της καταλυτικής επιφάνειας, όσο και από τα πειράματα σε οξειδωτικές συνθήκες.

Επίσης, σε στοιχειομετρικές συνθήκες αντιδρώντος μίγματος, παρατηρήθηκαν ταλαντώσεις του ρυθμού παραγωγής σε ένα στενό θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 480-520 °C, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα μεταβατικών φάσεων (σχηματισμός και καταστροφή μεταλλικών οξειδίων) της καταλυτικής επιφάνειας.

Σε οξειδωτικές συνθήκες μίγματος αντιδρώντων, δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με την επιβολή θετικής/αρνητικής πόλωσης, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί αφενός στις χαμηλές θερμοκρασίες στην σταθερότητα του επιφανειακού στρώματος των οξειδίων, και αφετέρου δε στη σημαντική παραγωγή οξυγόνου στις υψηλές θερμοκρασίες.

Κρίνεται ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα η περαιτέρω διερεύνηση της παρατηρηθείσας δηλητηρίασης του καταλύτη με την επιβολή αρνητικής πόλωσης προκειμένου να εξηγηθεί ο μηχανισμός της, αφού αποτελεί μια καινούρια παρατήρηση κατά τη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.