

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ
ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΜΕΝΙΑ ΚΑΙ
ΝΑΝΟΔΙΕΣΠΑΡΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ**

Διδακτορική Διατριβή

Υποβληθείσα στο

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

του

Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό της

Μαριαλένας Μακρή του Μιχαήλ

Για την απόκτηση του τίτλου του Διδάκτορα

του Πανεπιστημίου Πατρών

Πάτρα, Δεκέμβριος 2017

**STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL PROMOTION OF CARBON
DIOXIDE HYDROGENATION USING CATALYTIC FILMS AND
NANODISPERSED CATALYSTS**

Dissertation

Submitted to

Department of Chemical Engineering

of

University of Patras

By

Marialena M. Makri

In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in
Chemical Engineering

Patras, December 2017



Πάτρα, 19 Δεκεμβρίου 2017

Προς: Γενική Συνέλευση Ειδικής Σύνθεσης
Τμήματος Χημικών Μηχανικών

Θέμα: «Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής»

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή κατά τη σημερινή συνεδρίαση για την κρίση της Διδακτορικής Διατριβής της Υποψήφιας Διδάκτορος **Μαριαλένας Μακρή** με θέμα: «Μελέτη της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της υδρογόνωσης του CO₂ σε καταλυτικά υμένα και νανοδιασπαρμένους καταλύτες» αποφάσισε ομόφωνα ότι το περιεχόμενο της διατριβής είναι πρωτότυπο και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην επιστήμη, και τη βαθμολόγησε με το βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ». (10)

Η ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Επιβλέπων

Αλέξανδρος Κατσαούνης, Αναπληρωτής Καθηγητής

X

Κωνσταντίνος Βαγενάς, Καθηγητής

X

Συμεών Μπεμπέλης, Καθηγητής

X

Ξενοφών Βερύκιος, Καθηγητής

X

Δημήτριος Κονταρίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής

X

Χριστίνα Παπαδοπούλου, Επίκουρος Καθηγήτρια

X

Στυλιανός Νεοφυτίδης, Διευθυντής Ερευνών Ι.Τ.Ε./Ι.Ε.Χ.Μ.Η.

X

Οδηγός Σπουδών**Κεφ.8, Μεταπτυχιακές Σπουδές, σελ.237, παρ. ΚΑ/5,6,7**

5. Ο Υ.Δ. καλείται να παρουσιάσει τη Διδακτορική του Διατριβή σε ανοιχτή συνεδρίαση της Ε.Ε.Ε. Η διάρκεια της παρουσίασης πρέπει να είναι περίπου 45 λεπτά. Μετά την παρουσίαση, τα μέλη της Ε.Ε.Ε. εξετάζουν τον Υ.Δ. επί του αντικείμενου της Διδακτορικής Διατριβής. Κατά την εξέταση αυτή, οι ερωτήσεις επεκτείνονται επί του γενικότερου γνωστικού πεδίου στο οποίο εμπίπτει το αντικείμενο της Διδακτορικής Διατριβής. Ερωτήσεις επιτρέπονται στο τέλος και από το ακροατήριο. Μετά το τέλος της εξέτασης, η Ε.Ε.Ε. σε κλειστή συνεδρίαση και με φανερή ψηφοφορία, αποφασίζει για την απονομή ή όχι Διδακτορικού Διπλώματος, καθώς και για τη σχετική διάκριση: "Άριστα", "Λίαν Καλώς" ή "Καλώς". Θετική απόφαση λαμβάνεται με τουλάχιστον πέντε θετικές ψήφους. Η απονομή της διάκρισης γίνεται με βάση:

α. Το επίπεδο της πρωτοτυπίας και ποιότητας της Διδακτορικής Διατριβής. Μεταξύ των τεκμηρίων της ποιότητας είναι και οι δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά διεθνούς κύρους.

β. Την έκταση της κατανόησης από τον Υ.Δ. του αντικείμενου της Διδακτορικής Διατριβής, καθώς και του γενικότερου γνωστικού πεδίου στο οποίο αυτή εμπίπτει, όπως αυτά προκύπτουν από την προφορική εξέταση.

6. Μετά τη λήξη της συνεδρίασης, ο πρόεδρος της Ε.Ε.Ε. ανακοινώνει στον Υ.Δ. τα αποτελέσματα της κρίσης. Η θετική κρίση μπορεί να ενέχει και συστάσεις για διορθώσεις/βελτιώσεις.

Πρόλογος

Η παρούσα μελέτη εκπονήθηκε στο Πανεπιστήμιο της Πάτρας, στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών και Ηλεκτροχημείας υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κύριου Κωνσταντίνου Γ. Βαγενά, τον οποίο και ευχαριστώ για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στην ερευνητική του ομάδα και για τις καίριες συμβουλές του καθόλη τη διάρκεια του διδακτορικού.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Αναπληρωτή Καθηγητή κύριο Αλέξανδρο Κατσαούνη για τη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια, για τη βοήθεια και καθοδήγησή του σε κάθε βήμα μέχρι την ολοκλήρωση της εργασίας, αλλά και για την κατανόηση και την υπομονή του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου που γνώρισα, ανεξαρτήτως συνεργασίας διότι το ευχάριστο κλίμα που δημιουργήσαμε λειτούργησε σαν αρωγός σε όλα τα στάδια μέχρι την ολοκλήρωση του Διδακτορικού. Αυτοί είναι οι: Δρ. Σταμάτης Σουεντίε, Δρ. Δημήτρης Θελερίτης, Δρ. Φένια Σαπουντζή, Δρ. Μιχάλης Τσαμπάς, Δρ. Ευάγγελος Παπαϊωάννου, Σοφία Διβανέ, Δρ. Ιωάννα Καλαϊτζίδου, Δρ. Μιχάλης Αθανασίου, οι Υποψήφιοι Διδάκτορες Ευτυχία Μαρτίνο, Μπιορν Χάσα, Δημήτρης Γρηγορίου, Αλέξανδρος Συμιλλίδης, Αντρέας Γκούσεβ, ο Μεταπτυχιακός φοιτητής Δημήτρης Ζαγοραίος, ο Αλέξανδρος Κοτσίρας και φυσικά οι κυρίες Σούλα Πιλήση και Κατερίνα Καρκατζού.

Επίσης, ευχαριστώ πολύ τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής μου, τους Καθηγητές Συμεών Μπεμπέλη, Ξενοφόντα Βερύκιο, Δημήτριο Κονταρίδη, τον Δρ. Στυλιανό Νεοφυτίδη και την Επίκουρο Καθηγήτρια Χριστίνα Παπαδοπούλου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, τον Σπύρο και τους πολύ στενούς μου φίλους, η αγάπη των οποίων μου έδωσε την ψυχική δύναμη που χρειάστηκα όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ πολύ,
Μαριαλένα

Περίληψη

Η παρούσα διατριβή ασχολείται με την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 η οποία έχει μεγάλο περιβαλλοντικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Η σημαντικότητά της οφείλεται σε δύο λόγους. Πρώτον στο ότι συμβάλλει στη μείωση του CO_2 καθώς αξιοποιεί το ήδη υπάρχον και δεύτερον στο γεγονός ότι υδρογονώνοντάς το παράγονται χρήσιμα προϊόντα όπως χημικά και καύσιμα. Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της Μη Φαρανταϊκής Τροποποίησης της Καταλυτικής Ενεργότητας και Εκλεκτικότητας (NEMCA) μπορούμε να ελέγξουμε *in situ* την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το επιθυμητό προϊόν. Στις υπό μελέτη συνθήκες τα μόνα ανιχνεύσιμα προϊόντα ήταν το CO και το CH_4 .

Στην Εισαγωγή περιγράφονται το φαινόμενο του θερμοκηπίου, τα προβλήματα που δημιουργούνται από τη συσσώρευση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και τέλος, οι παγκόσμιες προσπάθειες που γίνονται για μείωση των εκπομπών του.

Στο Κεφάλαιο 1 περιγράφονται τα χαρακτηριστικά των στερεών ηλεκτρολυτών που είναι αγωγοί διαφόρων ιόντων και χρησιμοποιούνται εκτενώς στις μελέτες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης. Εκτενέστερη αναφορά γίνεται στους αγωγούς ιόντων O^{2-} (YSZ) και Na^+ ή K^+ ($\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία.

Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται αναλυτική περιγραφή του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης (NEMCA), των φυσικοχημικών μεθόδων που το επιβεβαιώνουν και των κανόνων που το διέπουν.

Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση γύρω από την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO_2 και συγκεκριμένα των μηχανισμών που οδηγούν σε παραγωγή μεθανίου. Αναφέρονται δύο μηχανισμοί, ο ένας γίνεται με απευθείας μετατροπή του CO_2 σε μεθάνιο και ο δεύτερος γίνεται μέσω της παραγωγής CO . Ο δεύτερος εμπεριέχει την παραγωγή διαφορετικών ενδιάμεσων προϊόντων ανάλογα με τον καταλύτη, τον φορέα και άλλους παράγοντες που θα περιγραφούν σε αυτό το Κεφάλαιο.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τα πειράματα Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης, η διαδικασία παρασκευής των καταλυτών, αλλά και ο χαρακτηρισμός τους, με χρήση μεθόδων XPS, XRD και SEM.. Επίσης περιγράφεται ο τρόπος υπολογισμού της ενεργού καταλυτικής επιφάνειας, N_G .

Τα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της υδρογόνωσης του CO_2 παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5. Η αντίδραση αυτή έγινε με καταλύτη Ru εναποθετημένο σε στερεούς ηλεκτρολύτες $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ και $\text{K-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Η επιβολή καθοδικού ρεύματος είχε ως αποτέλεσμα την ενίσχυση των ρυθμών παραγωγής των προϊόντων με το CO να επιδεικνύει ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά και το CH_4 συμπεριφορά ηφαιστείου.

Στο Κεφάλαιο 6 γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων του Κεφαλαίου 5 με άλλες μελέτες σε στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ και BZY. Επίσης, εξετάζεται η συμφωνία των αποτελεσμάτων όλων των φορέων με τους κανόνες της Χημικής και Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της υδρογόνωσης του CO_2 με χρήση νανοδιασπαρμένου καταλύτη 2% Ru/YSZ, εναποθετημένο σε ένα καταλυτικό υμένιο Ru σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ. Αύξηση της μάζας σε νανοδιασπαρμένο καταλύτη αύξανε την εκλεκτικότητα σε CH_4 και η επιβολή θετικού δυναμικού ενίσχυε την αντίδραση μεθανοποίησης ενώ αρνητικό δυναμικό την παραγωγή CO.

Abstract

This study concerns the Hydrogenation of CO₂, a reaction of a great technological and environmental interest. Its importance shall be to two facts, first that it can contribute to the reduction of the overall CO₂ emissions and second that its products are useful chemicals and renewable fuels. Using the phenomenon of Non-Faradaic Electrochemical Promotion of Catalytic Activity (NEMCA) we can control in situ the selectivity of the catalyst to the desired product. Under the tested conditions the only detectable products were CO and CH₄.

In the Introduction there is a description of the greenhouse effect, the problems caused by the extensive accumulation of CO₂ in the atmosphere and the efforts being done worldwide in order to reduce the emissions of carbon dioxide.

In Chapter 1 there is a detailed description of the characteristics of the solid electrolytes-ion conductors being used in the studies of Electrochemical Promotion. More attention is given to YSZ and β'' -Al₂O₃, an O²⁻ and Na⁺ or K⁺ conductor respectively, as they are used in this study.

Chapter 2 concerns the phenomenon of Electrochemical Promotion, the catalytic systems and the physicochemical methods that confirm it.

In Chapter 3 a review on the reaction of CO₂ hydrogenation is done, which focuses on the mechanisms proposed for the methanation reaction. There are two main paths, the first concerns the direct conversion of CO₂ to methane and the second one occurs via the production of CO. The latter path proceeds via the formation of different intermediate product depending on the catalyst, the support and other factors described in this Chapter.

The experimental set up used in Electrochemical Promotion experiments is analyzed in Chapter 4 along with the preparation and characterization of the catalysts used via XPS, XRD and SEM techniques. Also, there is an analysis of the method used to calculate the active catalytic sites, N_G.

Chapter 5 presents the experimental results of the Electrochemical Promotion of CO₂ hydrogenation, using a Ru catalyst deposited on a Na- β'' -Al₂O₃ and K- β'' -Al₂O₃ solid electrolytes. It is found that the application of a cathodic current enhances the formation rates of the products with CO exhibiting electrophilic behavior and CH₄ volcano type behavior.

In Chapter 6 there is a comparison of the results obtained in Chapter 5 and the electrolytes YSZ and BZY. Also, it is examined if these results for all four supports, are consistent with the rules of Chemical and Electrochemical Promotion.

Finally, in Chapter 7 we present the results of the Electrochemical Promotion of CO₂ hydrogenation using a nanodispersed catalyst 2%Ru/YSZ deposited on a Ru film on YSZ solid electrolyte. It is found that upon increasing the loading of the nanodispersed catalyst, the

selectivity to CH_4 is enhanced, while the application of positive potential increase the formation rate of CH_4 and negative one increases the one of CO .

Περιεχόμενα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	17
Βιβλιογραφία Εισαγωγής.....	25
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Στερεοί Ηλεκτρολύτες	
1.1 Στερεοί ηλεκτρολύτες.....	27
1.1.1 Εισαγωγή.....	27
1.1.2 Μηχανισμός κίνησης στους στερεούς ηλεκτρολύτες.....	28
1.1.3 Ταξινόμηση στερεών ηλεκτρολυτών.....	31
1.1.4 Αγωγοί ιόντων οξυγόνου – YSZ.....	35
1.1.5 Αγωγοί ιόντων νατρίου ή καλίου – β'' -Al ₂ O ₃	43
1.2 Χρήση στερεών ηλεκτρολυτών.....	44
1.2.1 Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη.....	44
1.2.2 Ηλεκτροκαταλυτική λειτουργία κελιών καυσίμου στερεών Ηλεκτρολυτών.....	47
1.2.3 Κινητική των ηλεκτροχημικών στοιχείων – Εξίσωση Butler- Volmer.....	52
1.3 Φαινόμενα Spillover – Backspillover.....	59
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1.....	63
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Κατάλυσης	
2.1 Εισαγωγή.....	69
2.2 Πειραματική διάταξη για μελέτες του φαινομένου NEMCA.....	75
2.3 Τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού.....	77
2.4 Τροποποίηση της εκλεκτικότητας.....	84
2.5 Αρχή του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης.....	86
2.5.1 Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και τάξη μεγέθους του Λ	86
2.5.2 Μετρήσεις έργου εξόδου (work function, WF) – Απόλυτο Δυναμικό.....	88
2.5.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD).....	93
2.5.4 Κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry, CV).....	95
2.5.5 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (AC impedance spectroscopy).....	95
2.5.6 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS).....	98
2.5.7 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS).....	100
2.5.8 Ενισχυμένη από την επιφάνεια φασματοσκοπία RAMAN (SERS).....	101
2.5.9 Μικροσκοπία εκπομπής φωτοηλεκτρονίων (PEEM).....	102
2.5.10 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σήραγγος (STM).....	104
2.5.11 Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί.....	108
2.5.12 Μαθηματική μοντελοποίηση και κανόνες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης.....	109
2.6 Συμπεράσματα.....	118
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2.....	124

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – Βιβλιογραφική ανασκόπηση της υδρογόνωσης του CO₂

3.1	Εισαγωγή.....	135
3.1.1	Μονοξείδιο του άνθρακα.....	136
3.1.2	Μεθάνιο.....	136
3.1.3	Μεθανόλη.....	138
3.1.4	Διμεθυλ-αιθέρας (DME).....	139
3.1.5	Ανώτερες αλκοόλες – Αιθανόλη.....	139
3.1.6	Ανώτεροι υδρογονάνθρακες – Αλκάνια και Ολεφίνες.....	139
3.1.7	Φορμικό οξύ και φορμικά είδη.....	140
3.1.8	Φορμαμίδη.....	140
3.2	Μηχανισμοί της αντίδρασης μεθανοποίησης.....	140
3.2.1	Καταλύτης Ni.....	140
3.2.2	Καταλύτες Ni και Cu.....	142
3.2.3	Καταλύτης Cu.....	142
3.2.4	Καταλύτης Ru.....	142
3.2.5	Καταλύτης Pd.....	144
3.2.6	Σύγκριση μεταξύ Pd, Ni, Ru και Rh.....	144
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3.....	149

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – Πειραματική διάταξη και χαρακτηρισμός Ru/β''-Al₂O₃

4.1	Πειραματική διάταξη.....	153
4.2	Παρασκευή καταλύτη Ru/Na ⁺ -β''Al ₂ O ₃	155
4.3	Χαρακτηρισμός Καταλύτη Ru/Na ⁺ -β''-Al ₂ O ₃	156
4.3.1	Μέτρηση καταλυτικά ενεργού επιφάνειας, N _G και κάλυψης θ _{Na+}	156
4.3.2	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS).....	160
4.3.3	Παρασκευή καταλύτη Ru/K ⁺ -β''-Al ₂ O ₃	162
4.3.4	Μέτρηση καταλυτικά ενεργού επιφάνειας, N _G (Ru/K ⁺ -β''Al ₂ O ₃).....	162
4.3.5	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	163
	Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4.....	164

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Υδρογόνωσης του CO₂ σε στερεούς ηλεκτρολύτες Na⁺-β''-Al₂O₃ και K⁺-β''-Al₂O₃

5.1	Na ⁺ -β''-Al ₂ O ₃	165
5.1.1	Επίδραση της ολικής πίεσης στους καταλυτικούς ρυθμούς.....	165
5.1.2	Δυναμική απόκριση των καταλυτικών ρυθμών και των εκλεκτικότητων.....	168
5.1.3	Κινητικά πειράματα.....	174
5.1.4	Επίδραση δυναμικού στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων και στις εκλεκτικότητες.....	176
5.1.5	Συγκριτικά – επίδραση καθοδικού ρεύματος στους ρυθμούς σε όλες τις πιέσεις.....	178
5.2	K ⁺ -β''-Al ₂ O ₃	180
5.2.1	Διαγράμματα Arrhenius.....	180
5.2.2	Επίδραση δυναμικού στους καταλυτικούς ρυθμούς και στις εκλεκτικότητες.....	181
5.2.3	Δυναμική απόκριση των καταλυτικών ρυθμών και των.....	183

εκλεκτικότητων.....	
5.2.4 Κινητικά πειράματα.....	187
5.2.5 Κυκλική βολταμμετρία.....	189
5.2.6 Επίδραση της θερμοκρασίας σε ρ_{CH_4} και τον παράγοντα PI.....	191
5.3 Συμπεράσματα.....	192
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 5.....	193

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – Σύγκριση της Η. Ε. της Υδρογόνωσης του CO_2 σε αγωγούς ιόντων O^{2-} , Na^+ , K^+ και H^+

6.1 Επίδραση δυναμικού στους καταλυτικούς ρυθμούς.....	195
6.2 Επίδραση δυναμικού στις εκλεκτικότητες.....	196
6.3 Κινητική μεθανοποίησης και RWGS.....	197
6.4 Σύγκριση με τους Κανόνες της Χημικής και Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης...	200
6.5 Συμπεράσματα.....	205
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6.....	206

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – Η. Ε. της Υδρογόνωσης του CO_2 σε νανοδιεσπαρμένο καταλύτη Ru/YSZ

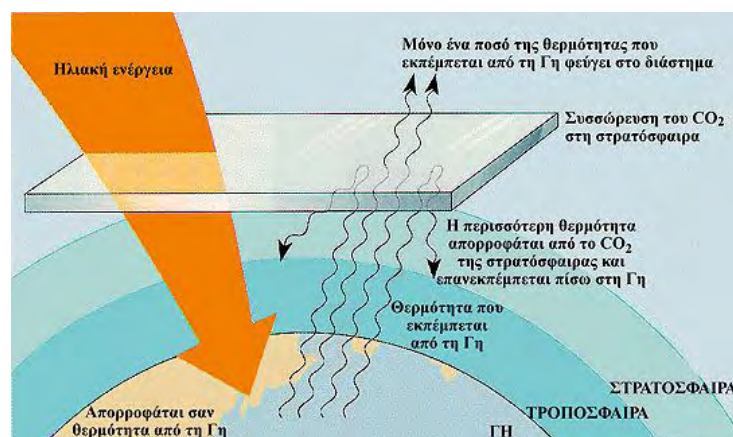
7.1 Παρασκευή καταλύτη.....	208
7.2 Χαρακτηρισμός του καταλύτη.....	209
7.3 Πειραματική διάταξη.....	212
7.4 Αποτελέσματα.....	212
7.4.1 Επίδραση δυναμικού στους καταλυτικούς ρυθμούς, στις εκλεκτικότητες και στους παράγοντες ρ και Λ	212
7.4.2 Επίδραση της μάζας νανοδιεσπαρμένου καταλύτη στις εκλεκτικότητες.....	217
7.4.3 Δυναμική απόκριση των καταλυτικών ρυθμών και του ρεύματος κατά την επιβολή σταθερών δυναμικών.....	218
7.4.4 Συγκριτικό - Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς αναστροφής των προϊόντων και στη μετατροπή του CO_2	220
7.5 Συμπεράσματα.....	221
Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 7.....	222
Βιογραφικό Σημείωμα.....	226

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - Φαινόμενο του θερμοκηπίου και διοξείδιο του άνθρακα

Γενικά

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι μια φυσική διαδικασία. Δίχως αυτό, η Γη θα ήταν κρύα (περίπου στους -20°C) και δε θα μπορούσε να υπάρξει ζωή. Λόγω του φαινομένου αυτού, η μέση θερμοκρασία της Γης διατηρείται στο επίπεδο των 15°C [1,2].

Σε απόσταση 25 χιλιομέτρων από την επιφάνεια της Γης υπάρχει ένα λεπτό στρώμα αποτελούμενο κυρίως από CO_2 και υδρατμούς, το οποίο δρα όπως το γυαλί ενός θερμοκηπίου. Η ηλιακή ακτινοβολία κατά την είσοδο της, περνά αναλλοίωτη στην ατμόσφαιρα, φτάνει στην επιφάνεια του εδάφους, το θερμαίνει, βοηθώντας τη Γη να διατηρεί σταθερή τη μέση θερμοκρασία της, και στη συνέχεια επανεκπέμπεται στο διάστημα [3]. Ωστόσο, ένα μέρος από αυτήν την επανεκπεμπόμενη ακτινοβολία απορροφάται από το στρώμα του CO_2 και επανεκπέμπεται στη Γη με αποτέλεσμα την υπερθέρμανση (Σχήμα 1) [3].



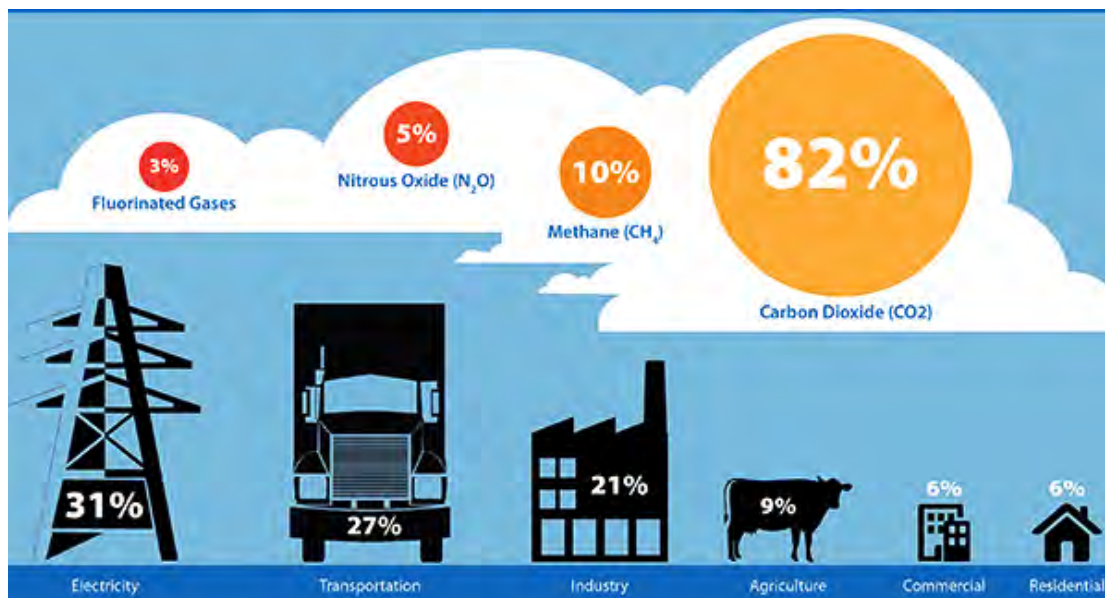
Η Γη δέχεται ηλιακή ακτινοβολία, που αντιστοιχεί σε ροή περίπου 1.366 W/m^2 (στο όριο της ατμόσφαιρας)

Το 30% της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας ανακλάται από την ατμόσφαιρα, τα νέφη και την επιφάνεια της Γης	Το 70% της ηλιακής ακτινοβολίας απορροφάται κατά:
	• 16% από την ατμόσφαιρα • 3% από τα νέφη • 51% από την επιφάνεια και τους ωκεανούς

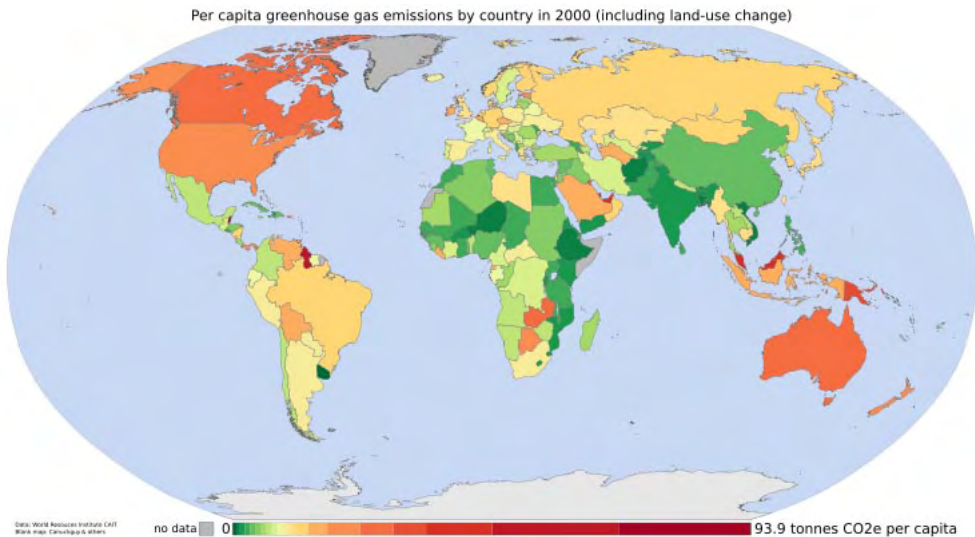
Σχήμα 1: Το φαινόμενο του θερμοκηπίου [1-3].

Περίπου το 86% της κατακρατούμενης από την ατμόσφαιρα γήινης ακτινοβολίας, οφείλεται στην παρουσία υδρατμών (H_2O), διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και νεφών. Οι υδρατμοί αποτελούν το πλέον ενεργό συστατικό, κατά ποσοστό 60%, ενώ μικρότερη συνεισφορά έχουν και τα αέρια: μεθάνιο (CH_4), υποξείδιο του αζώτου (N_2O), όζον (O_3), υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFCs) οι υπερφθοράνθρακες (PFCs), οι υδροφθοράνθρακες (HFCs) και εξαφθοριούχο θείο (SF_6). Τα αέρια που έχουν την ιδιότητα να κατακρατούν την ηλιακή ακτινοβολία εντός της γήινης ατμόσφαιρας ονομάζονται αέρια του θερμοκηπίου [4-6]. Ειδικότερα, το διοξείδιο του άνθρακα που είναι ένα από τα βασικότερα αέρια που συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου έχει αυξηθεί από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης κατά 35% εξαιτίας, κυρίως, της καύσης των ορυκτών καυσίμων και της αποδάσωσης.

Οι τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας που ευθύνονται για την παραγωγή των αερίων του θερμοκηπίου παρουσιάζονται στο Σχήμα 2. Ο βασικότερος τομέας παραγωγής αερίων του θερμοκηπίου είναι η παραγωγή ενέργειας. Ακολουθούνι μεταφορές, η βιομηχανική δραστηριότητα και οι αγροτικές δραστηριότητες. Οι εκπομπές των αερίων ανά χώρα και κάτοικο αποτυπώνεται στο Σχήμα 3.

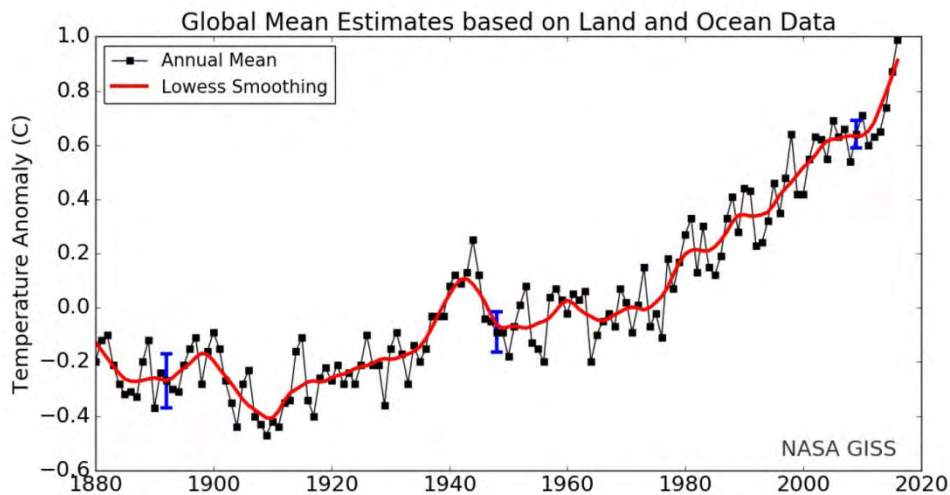


Σχήμα 2: Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου ανά τομέα.



Σχήμα 3: Χάρτης-Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου ανά άτομο (έτος 2000).

Είναι προφανές ότι η συσσώρευση των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα ενδέχεται να εντείνει το φαινόμενο του θερμοκηπίου και να προκαλέσει περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας της Γης με αποτέλεσμα σημαντικές κλιματικές αλλαγές. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται οι θερμοκρασιακές μεταβολές από το 1880 μέχρι το 2016, από μετρήσεις της NASA [7].



Σχήμα 4: Η εξέλιξη της μέσης θερμοκρασίας της επιφάνειας της Γης (1880-2016) [7].

Σύμφωνα με υπολογισμούς επιστημόνων, η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη δε θα'ναι ομοιόμορφη. Στην τροπική ζώνη θα είναι μηδαμινή, ενώ στους πόλους η θερμοκρασία θα αυξηθεί μεταξύ 4°C και 7°C. Η μερική τήξη των πάγων και η διαστολή των ωκεάνιων υδάτων λόγω θέρμανσής τους θα ανυψώσουν τη στάθμη των θαλασσών μεταξύ 0.5 και 1.5 m, αν η μέση αύξηση της πλανητικής θερμοκρασίας φτάσει τους 4°C [2].

Νομικό πλαίσιο και πολιτικές γύρω από το CO₂ και την κλιματική αλλαγή

Οι δυσοίωνες προβλέψεις για το μέλλον οδήγησαν στην απόφαση για λήψη μέτρων μείωσης των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου με κυριότερη το Πρωτόκολλο του Κιότο, στο οποίο οι ανεπτυγμένες χώρες θα δεσμεύονταν νομικά για την περίοδο 2008-2012. Η δεύτερη περίοδος ισχύος του πρωτοκόλλου επικυρώθηκε με την τροποποίηση της Ντόχα και θα διαρκέσει μέχρι το 2020. Σύμφωνα με την τροποποίηση αυτή η Ε. Ε., τα κράτη – μέλη και η Ισλανδία δεσμεύονται για μείωση των εκπομπών κατά 20% [8]. Το μειονέκτημα του Πρωτοκόλλου είναι ότι υποχρέωνε μόνο τις ανεπτυγμένες χώρες να αναλάβουν δράση. Δεδομένου ότι οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Κίνα και η Ινδία δεν το υπέγραψαν ποτέ, ο Καναδάς αποχώρησε πριν από το τέλος της πρώτης περιόδου δεσμεύσεων και η Ρωσία, η Ιαπωνία και η Νέα Ζηλανδία δε θα συμμετέχουν στη δεύτερη περίοδο δεσμεύσεων, το Πρωτόκολλο κατέληξε να αφορά μόνον το 14% περίπου των παγκόσμιων εκπομπών [9].

Επιτακτική ήταν συνεπώς η ανάγκη για νέα συμφωνία σχετικά με την κλιματική αλλαγή, ωστόσο στη Σύνοδο της Κοπεγχάγης το 2009 υπήρξε η αποτυχία συμφωνία. Το 2014 όμως ήταν, σύμφωνα με την Irene Quaille της DeutscheWelle, μια χρονιά που σηματοδοτήθηκε με την επανέναρξη των συζητήσεων για το Κλίμα στην ετήσια Σύνοδο του ΟΗΕ στο Περού γι' αυτό το θέμα [10]. Η συμφωνία ήρθε στη Σύνοδο του Παρισιού το 2015, η οποία είχε ως αντικείμενο τη σύναψη μιας νέας Διεθνούς Σύμβασης για το Κλίμα που θα αντικαταθιστούσε το Πρωτόκολλο του Κιότο [11]. Η Σύμβαση αυτή θα τεθεί σε ισχύ το 2020, είναι παγκόσμια και φιλοδοξεί να μειώσει την υπερθέρμανση «πέρα από τους δύο βαθμούς Κελσίου», στους ενάμισι βαθμούς. Επιπρόσθετα, στο δεύτερο μισό του αιώνα οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα θα πρέπει να μειωθούν στα επίπεδα που μπορούν να απορροφούν τα δάση, έτσι ώστε να επιτευχθεί μια ισορροπία μηδενικών καθαρών εκπομπών [12]. Όλες οι χώρες θα εγγραφούν σε κοινό σύστημα αναφοράς, παρακολούθησης και επιβεβαίωσης των εκπομπών [12].



Σχήμα 5: Σύνοδος Παρισιού 2015 [11].

Τρόποι εκμετάλλευσης και αξιοποίησης του CO₂

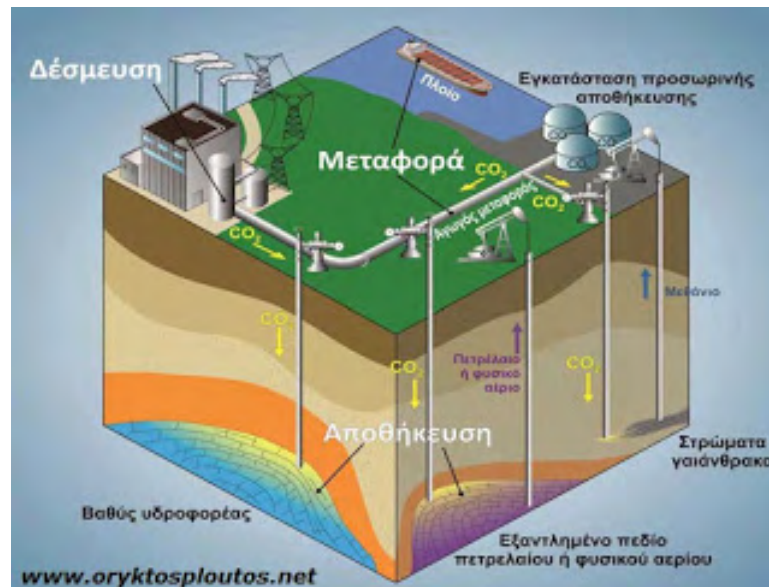
Το 2017, μετρήσεις του επιπέδου διοξειδίου του ανθρακα στην ατμόσφαιρα που έγιναν από τη Μετεωρολογική Υπηρεσία της Βρετανίας δείχνουν ότι σε μέσα επίπεδα το ατμοσφαιρικό διοξείδιο θα αυξηθεί φέτος κατά 2,5 ppm και θα φθάσει τα 408 ppm (parts per million). Με αυτό το ρυθμό ανόδου, οι Βρετανοί επιστήμονες εκτιμούν ότι το επίπεδο του διοξειδίου θα έχει διπλασιασθεί έως το τέλος του τρέχοντος αιώνα, σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδά του (περίπου 280 ppm) [13].

Με τις εκτιμήσεις των επιστημόνων να είναι αρκετά απαισιόδοξες για τα επίπεδα του CO₂ στην ατμόσφαιρα και τις συνέπειες αυτού του γεγονότος κρίνεται αναγκαία η ανεύρεση μεθόδων για την αποτελεσματική επεξεργασία του διοξειδίου του άνθρακα που θα οδηγεί είτε σε άμεση δέσμευσή του σε αδρανή υλικά είτε σε μετατροπή του σε προϊόντα που μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας, (π.χ. υδρογονάνθρακες).

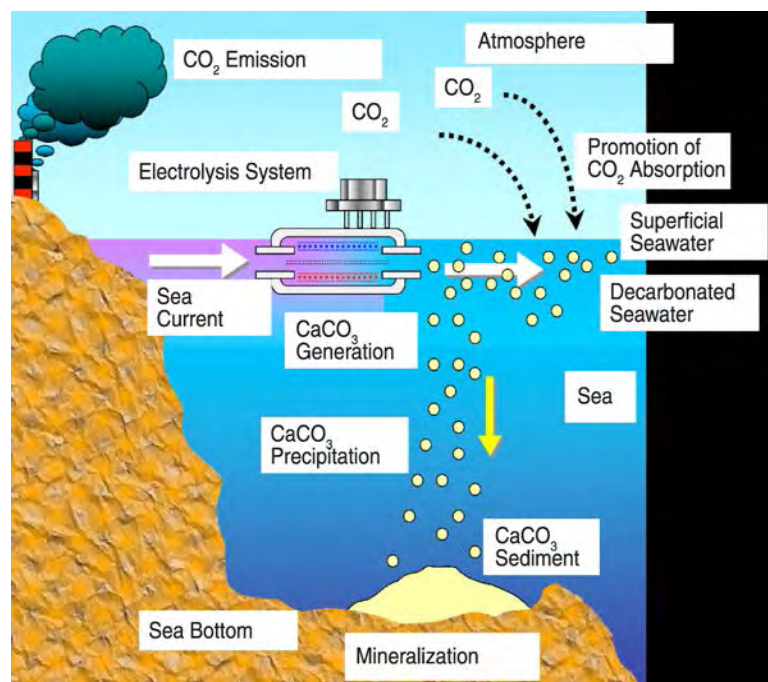
Στην κατηγορία των διεργασιών για παραγωγή αξιοποιήσιμων προϊόντων κατατάσσονται όλες οι μέθοδοι που αφορούν αντιδράσεις υδρογόνωσης του CO₂ (είτε σε αέρια μορφή, είτε σε υδατικό διάλυμα) για παραγωγή υδρογονανθράκων, αλλά και αλκοολών. Ενδεικτικά κάποιες από τις μεθόδους αυτές είναι η χρήση υποστηριγμένων διεσπαρμένων μεταλλικών καταλυτών (τύπου μέταλλο/φορέας) σε αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης σε θερμοκρασιακό εύρος από 200°C έως 500°C και υπό πίεση (~10-20 atm) για τη σύνθεση αξιοποιήσιμων προϊόντων. Σχετικά με την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα θα αναφερθούμε εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 3.

Ένας εναλλακτικός τρόπος επεξεργασίας του CO₂ είναι η αποθήκευσή του σε μεγάλα βάθη στο εσωτερικό της γης, όπου υπάρχουν κοιλότητες γεωλογικής προέλευσης είτε λόγω άντλησης του πετρελαίου είτε λόγω πλήρους εξόρυξης άνθρακα. Επίσης, ενδιαφέρουσα είναι και η περίπτωση αποθήκευσης του CO₂ σε βραχώδη εδάφη από τα οποία σήμερα παίρνουμε φυσικό αέριο. Τέλος, εξετάζεται και η περίπτωση αποθήκευσης του CO₂ σε ενεργά ορυχεία άνθρακα για ενίσχυση της παραγωγής μεθανίου (Σχήμα 6) [14-18]. Ιδιαίτερα στην [18] περιγράφονται όλες οι υπάρχουσες τεχνολογίες δέσμευσης, μεταφοράς και αποθήκευσής του.

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η διαδικασία δέσμευσης και αποθήκευσης του CO_2 στο υπέδαφος και στο Σχήμα 7 στον πυθμένα της θάλασσας.



Σχήμα 6: Μέθοδος δέσμευσης του CO_2 σε γεωλογικούς σχηματισμούς σε μεγάλα βάθη [14-18].



Σχήμα 7: Μέθοδος δέσμευσης του CO_2 στο CaCO_3 και διάθεση του στον πυθμένα της θάλασσας [14-18].

Ο παρακάτω Πίνακας απεικονίζει την αποθηκευτική ικανότητα των τρόπων γεωλογικής αποθήκευσης του CO₂ [19].

ΛΥΣΗ	ΑΠΟΘΗΚΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ
	σε Gt CO ₂
Βαθείς υδροφορείς Εξαντληθέντες Ταμειντήρες Πετρελαίου, και αερίου Στρώματα άνθρακα	400 – 10.000
	930
	30
Παγκόσμιες εκπο- μπές CO ₂	25 Gt CO ₂ /έτος

Πηγή: IEA-GHG, 2004

Πίνακας 1: Αποθηκευτική ικανότητα γεωλογικών σχηματισμών [19].

Στην προσπάθεια περιορισμού των κλιματικών αλλαγών συμβάλλει και η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου από τα μέσα μεταφοράς. Ήδη πολλές αυτοκινητοβιομηχανίες έχουν μειώσει τις εκπομπές ρύπων τους ενώ η δημιουργία υβριδικών και ηλεκτρικών μοντέλων αυτοκινήτων αποτελεί πλέον πραγματικότητα η οποία έχει πολύ καλή ανταπόκριση από την αγορά. Με ηγέτη το Όσλο της Νορβηγίας πολλές είναι οι πόλεις, όπως το Λονδίνο και το Άμστερνταμ, που έχουν θέσει ως στόχο την «πράσινη μεταφορά» με τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα και τα ποδήλατα να αποτελούν τα βασικότερα μέσα μετακίνησης (Σχήμα 8) [20].



Σχήμα 8: Ηλεκτρικό ποδήλατο και αυτοκίνητο.

Η ανάγκη για μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα, αλλά και επεξεργασίας του ήδη υπάρχοντος, είναι φανερό πως κρίνεται απαραίτητη. Προς αυτήν την κατεύθυνση κινείται και η παρούσα μελέτη, καθώς η υδρογόνωση του CO₂ σε υδρογονάνθρακες και άλλα οξυγονούχα είδη είναι πολύ σημαντική αντίδραση τόσο από τεχνολογικής όσο και από περιβαλλοντικής πλευράς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΕΙΣΑΓΩΓΗΣ

1. T. R Karl, K. E Trenberth, *Science* **302** (5651) (2003) 1719–23.
2. H. Le Treut, P. Somerville, U. Cubasch, Y. Ding, C. Mauritzen, A. Mokssit, T. Peterson, M. Prather, *Historical overview of climate change science. In: Climate change 2007: The physical science basis*, Cambridge University Press (2007).
3. Καθ. Γιάννης και Αριστείδης Δελής, Πειραματικό Γυμνάσιο Μυτιλήνης
4. J. T. Kiehl, K. E. Trenberth *Bulletin of the American Meteorological Society* **78**(2) (1997) 197–208.
5. M. Grubb. *WorldEconomics* **4** (3) (2003).
6. Lerner & K. Lee Lerner, B. Wilmoth, *Thomson Gale* (2006).
7. Ιστοσελίδα <https://phys.org/news/2017-01-earth-global-temperature>
8. Ιστοσελίδα <http://www.newsbeast.gr/environment/arthro/610645/epikurosi-tis-v-fasis-tou-protokollou-tou-kioto-stin-europs>
9. Ιστοσελίδα Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου:
<http://www.consilium.europa.eu/el/policies/climate-change/international-agreements-climate-action>
10. Irene Quaille (μεταφρ. Δήμητρα Κυρανούδη), DeutscheWelle, 2014.
11. Ιστοσελίδα Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου:
<http://www.consilium.europa.eu/el/meetings/international-summit/2015/11/30/>
12. <http://tvxs.gr/news/kosmos/symfonia-gia-tin-klimatiki-allagi-sto-parisi>
13. <http://www.skai.gr/news/environment/article/340570/dusoiones-oi-protos-pagosmies-provlepseis-gia-to-dioxeidio-tou-anthraka/>
14. M. Obersteiner, C. Azar, P. Kauppi, *Science* **294** (5543) (2001) 786.
15. C. Azar, K. Lindgren, E. D. Larson, K. Möllersten, *Climatic Change* **74** (2006) 47–79.
16. "Geoengineering the climate: science, governance and uncertainty". *The Royal Society* (2009).
17. Α. Αρβανίτης, Knowledge – Sharing Workshop, Athens, June 2013
18. Γ. Δημάδης, Διπλωματική Εργασία, Οκτώβριος 2009
19. Ιστοσελίδα Ευρωπαϊκού Δικτύου Διοξειδίου του Άνθρακα,
http://www.geology.cz/geocapacity/downloads/GEOLOGICAL_STORAGE_CO2.pdf
20. <http://www.skai.gr/news/environment/article/344817/protovoulia-oslou-londinou-kai-amsterdam-gia-tin-exaleipsi-ton-aerion-tou-thermokiou/>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – Στερεοί ηλεκτρολύτες

1.1 Στερεοί ηλεκτρολύτες

1.1.1 Εισαγωγή

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες ή στερεοί ιοντικοί αγωγοί ή υπεριοντικοί αγωγοί είναι στερεά υλικά, κατά κανόνα κρυσταλλικά, με ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται μερικά ή ολικά σε μεταφορά ιόντων [1]. Πρώτος ο M. Faraday (1791-1867) ανακάλυψε το 1834 τους στερεούς ηλεκτρολύτες, όταν παρατήρησε πως ο φθοριούχος μόλυβδος (PbF_2) θερμαινόμενος στους 500°C έως 700°C γίνεται εξαιρετικός ηλεκτρικός αγωγός. Πέρασε σχεδόν ένας αιώνας για να εξηγηθεί η παραπάνω παρατήρηση του Faraday και να επιβεβαιωθεί ότι ο PbF_2 αποτελεί έναν αγωγό ιόντων F^- . Εν συνεχεία ανακαλύφθηκαν και άλλοι στερεοί ηλεκτρολύτες, όπως ο AgI (έναν αγωγός ιόντων Ag^+), από τους Tubandt και Strock [2,3] οι οποίοι απέδειξαν πειραματικά ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 150°C , η αγωγιμότητα του AgI οφείλεται στην κίνηση των ιόντων Ag^+ [4]. Σύντομα έγινε γνωστό ότι η διάχυση των ιόντων δύναται να λάβει χώρα μέσα σε ορισμένα στερεά τόσο γρήγορα, όσο και στα διαλύματα υγρών αλάτων. Η μηχανιστική ερμηνεία της ιοντικής αγωγιμότητας στα στερεά οφείλεται στην πρωτοποριακή για την εποχή της εργασία των Joffé (1923), Frenkel (1926), Wagner και Schottky (1930) [5-7] ενώ μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί αρκετοί τύποι στερεών ηλεκτρολυτών και έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού αγωγής. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι η ιοντική αγωγή στα στερεά οφείλεται στην ύπαρξη σημειακών ατελειών στο κρυσταλλικό τους πλέγμα.

Εκτός από τους ιοντικούς αγωγούς, η αγωγιμότητα των οποίων οφείλεται μερικώς ή ολικώς σε μετακίνηση ιόντων, υπάρχουν και μικτοί αγωγοί οι οποίοι παρουσιάζουν τόσο ιοντική όσο και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Το είδος, η φύση και τα χαρακτηριστικά των στερεών ηλεκτρολυτών ποικίλουν από τα σκληρά και πυρίμαχα υλικά (όπως η ντοπαρισμένη με οξείδιο του υτρίου ζirkονία (YSZ) ή η $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$)) έως τις μαλακές και εύκαμπτες μεμβράνες πολυμερών, η αγωγιμότητα των οποίων οφείλεται σε μετακίνηση ιόντων υδρογόνου, όπως το Nafion. Στους στερεούς ηλεκτρολύτες συμπεριλαμβάνονται συστατικά τα οποία μπορεί να είναι στοιχειομετρικά (AgI), μη-στοιχειομετρικά ($\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) ή ντοπαρισμένα (YSZ).

Η παρασκευή, οι ιδιότητες καθώς και μερικές εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών έχουν αναφερθεί και συζητηθεί σε πλήθος συγγραμάτων [8-10] και επιστημονικών δημοσιεύσεων [11,12]. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες σήμερα βρίσκουν, κυρίως, εμπορική

εφαρμογή στα κελία καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) [13-17], στην τεχνολογία ανιχνευτών-αισθητήρων (sensors) [18-21] καθώς και στο φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της Κατάλυσης (φαινόμενο NEMCA) [22] το οποίο θα αναπτυχθεί αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2.

1.1.2 Μηχανισμός κίνησης στους στερεούς ηλεκτρολύτες

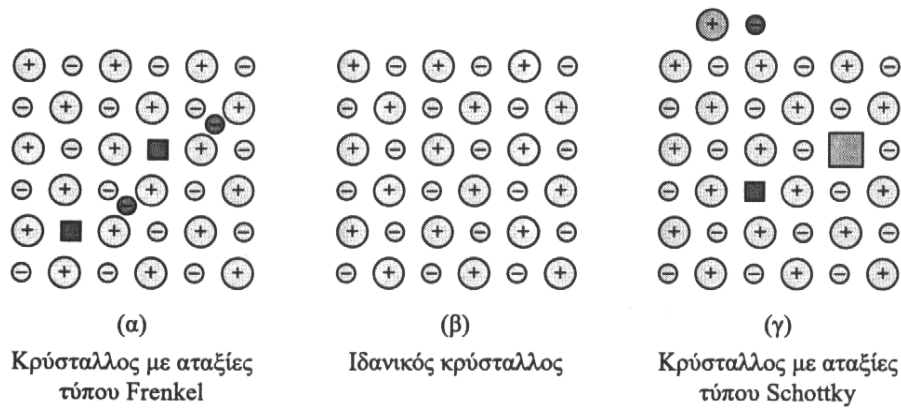
Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η ιοντική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών οφείλεται στη μετακίνηση ιόντων από μία θέση σε μία άλλη μέσω της κρυσταλλικής δομής του στερεού [23-26]. Τα ιόντα αυτά καταλαμβάνουν συνήθως καθορισμένες (ενδοπλεγματικές) θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα (lattice) 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.

Ο μηχανισμός αγωγής των ιόντων οφείλεται στην παρουσία σημειακών αταξιών (point defects) στο κρυσταλλικό τους πλέγμα [23,26,27]. Αυτές οι σημειακές ατέλειες είναι δυνατό να είναι τύπου Frenkel, που αντιστοιχούν σε ιόντα που βρίσκονται σε ενδοπλεγματικές θέσεις ανάμεσα σε κανονικές θέσεις πλέγματος (όπως συμβαίνει π.χ. στα κατιόντα αλογονιδίων των αλκαλικών γαιών), ή τύπου Schottky, που αντιστοιχούν σε ζεύγη κενών πλεγματικών θέσεων ανιόντος-κατιόντος (όπως συμβαίνει στα οξείδια των αλκαλικών γαιών) (Σχήμα 1.1).

Οι σημειακές αταξίες 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.

Στα υλικά με αταξίες Schottky η αγωγιμότητα οφείλεται στις μετακινήσεις των κενών θέσεων (οπών) στο πλέγμα μέσω διαδοχικών μετακινήσεων ιόντων προς την αντίθετη κατεύθυνση. Ένα ιόν που βρίσκεται κοντά στην κενή θέση μπορεί να μετακινηθεί σε αυτήν δημιουργώντας μια νέα κενή θέση. Οι κενές θέσεις (οπές) δημιουργούνται είτε θερμικά, με την απώλεια ιοντικών ζευγών (ατέλειες Schottky), είτε με ντοπάρισμα (π.χ. κενές θέσεις O^{2-} στην ZrO_2 ντοπαρισμένη με Ύττρια). Τα υλικά αυτά έχουν σχετικά μικρή ιοντική αγωγιμότητα. Στα υλικά με αταξίες Frenkel, όπου η ιοντική αγωγιμότητα είναι σημαντικά μεγαλύτερη, η μεταφορά φορτίου οφείλεται στην μετακίνηση των ιόντων διαμέσου μιας

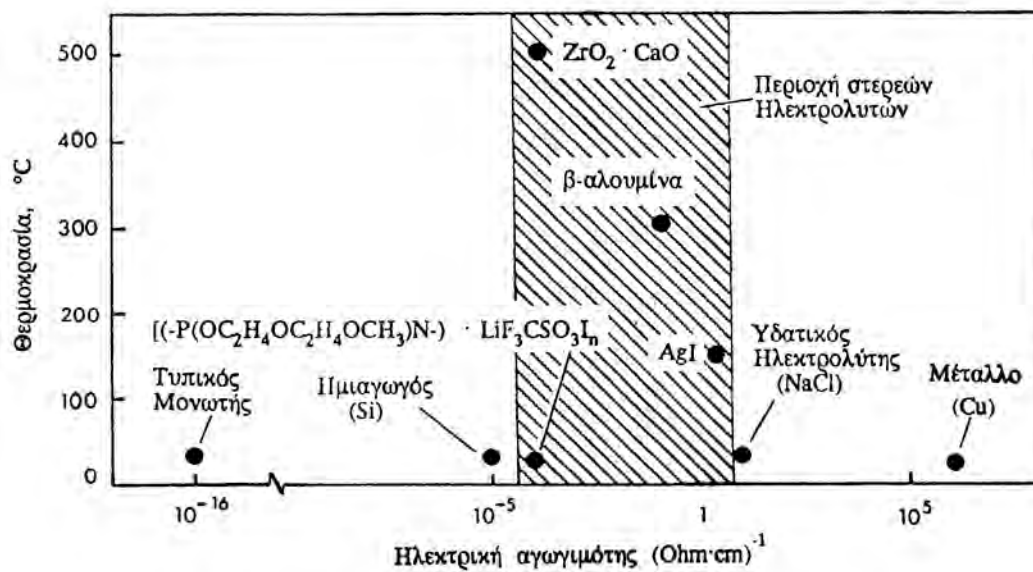
σειράς ενδοπλεγματικών θέσεων. Ένα ιόν σε ενδοπλεγματική θέση έχει τη δυνατότητα είτε να μετακινηθεί σε μια γειτονική ενδοπλεγματική θέση, είτε να εκτοπίσει ένα γειτονικό ιόν που βρίσκεται σε κανονική πλεγματική θέση κάνοντάς το να μετακινηθεί σε ενδοπλεγματική θέση.



Σχήμα 1.1: Σημειακές ατέλειες σε κρυσταλλικά στερεά (point defects).

Επίσης, εκτός των προαναφερθέντων, υπάρχουν και οι ηλεκτρονιακές αταξίες που οφείλονται στην ύπαρξη είτε ελεύθερων ηλεκτρονίων (e^-), είτε οπών (h^+ , holes). Στα καθαρά ιοντικά στερεά υπάρχουν ελάχιστες ηλεκτρονιακές αταξίες. Πρακτικά, για έναν στερεό ηλεκτρολύτη, ο λόγος της ιοντικής προς την ηλεκτρονιακή του αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος του 100 [28].

Υπάρχει επίσης και η κατηγορία στερεών ηλεκτρολυτών [27,29] στους οποίους η αταξία είναι μεγάλη (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, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις κενών θέσεων και ενδοπλεγματικών ιόντων να γίνονται συγκρίσιμες) [25,29]. Αυτοί οι στερεοί ηλεκτρολύτες, όπως ο AgI, ονομάζονται “υπεριοντικοί” αγωγοί (superionic conductors) και παρουσιάζουν την υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα [26].



Σχήμα 1.2: Σύγκριση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των στερεών ηλεκτρολυτών με εκείνη των μετάλλων, των διαλυμάτων και των ημιαγωγών [4].

Στην περίπτωση των υπεριοντικών αγωγών η συγκέντρωση των αταξιών είναι της τάξης των 10^{22} cm^{-3} , δηλ. δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από ότι στους υπόλοιπους στερεούς ηλεκτρολύτες [26]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2, όπου γίνεται σύγκριση μεταξύ υλικών, η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι μεγαλύτερη από εκείνη των ημιαγωγών (10^{-5} - $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), μικρότερη από αυτή των μετάλλων (10^1 - $10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) και συχνά συγκρίσιμη με την αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων [4].

Για τους προαναφερθέντες μηχανισμούς, η ιοντική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών περιγράφεται συνήθως από την ημιεμπειρική εξίσωση τύπου Arrhenius [30-32]:

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_o}{T} \right) \exp \left(\frac{-E_A}{k_b T} \right) \quad (1.1)$$

όπου σ_0 : είναι συνάρτηση του ιοντικού φορτίου (σθένους), της συγκεντρώσεως των ευκίνητων ιόντων, της συχνότητας με την οποία επιχειρείται η μετακίνηση του ευκίνητου ιόντος σε κάποια γειτονική θέση (attempt frequency) καθώς και της απόστασης που αντιστοιχεί σε αυτή τη μετακίνηση (jump distance),

E_A : απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την ιοντική μετακίνηση,

k_b : σταθερά Boltzmann και

T: απόλυτη θερμοκρασία (K).

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_A είναι συνήθως της τάξεως των 10-40 Kcal/mol (0.5-2 eV). Η ελάχιστη ιοντική αγωγιμότητα που πρέπει να διαθέτει ένας στερεός ηλεκτρολύτης για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογή κυψέλης καυσίμου είναι $0.1-1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [9,10,13,33].

Τα κριτήρια που πρέπει να ικανοποιεί ένας στερεός ηλεκτρολύτης προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε ένα ηλεκτροχημικό κελί [34] για πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης συνοψίζονται στα ακόλουθα:

1. Μικρή ιοντική αντίσταση, R_i , ούτως ώστε να είναι ανεκτές οι ωμικές αντιστάσεις που δημιουργούνται υπό συνθήκες διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος. Η ιοντική αντίσταση εξαρτάται από την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και τη γεωμετρία του ηλεκτροχημικού κελιού.
2. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να είναι καθαρά ιοντικός αγωγός και να παρουσιάζει αμελητέα ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς ($t_i = \sigma_i/\sigma_{ολ}$), πρέπει να πλησιάζει τη μονάδα: $t_i = 1$, 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, δηλ. $\sigma_{ολ} = \sigma_e + \sum_i \sigma_i$.
3. Η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη θα πρέπει να παρουσιάζει χαμηλή αντίσταση στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου.
4. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία (σταθερός) στις συνθήκες της αντίδρασης.
5. Ο ηλεκτρολύτης 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.).
6. Το μέγιστο δυναμικό του κελιού που μπορεί να παρατηρηθεί δίνεται από την διαφορά δυναμικού μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη.
7. Τα ευκίνητα ιόντα του ηλεκτρολύτη θα πρέπει να είναι τα δραστικά ιόντα του κελιού.
8. Θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν το κόστος παρασκευής του υλικού.

1.1.3 Ταξινόμηση στερεών ηλεκτρολυτών

Η ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών βασίζεται κυρίως στο ιόν που είναι υπεύθυνο για την αγωγιμότητα. Κάνοντας μία ανασκόπηση, μπορούμε να διακρίνουμε τις σημαντικότερες, από τεχνολογική άποψη, ομάδες στερεών ηλεκτρολυτών:

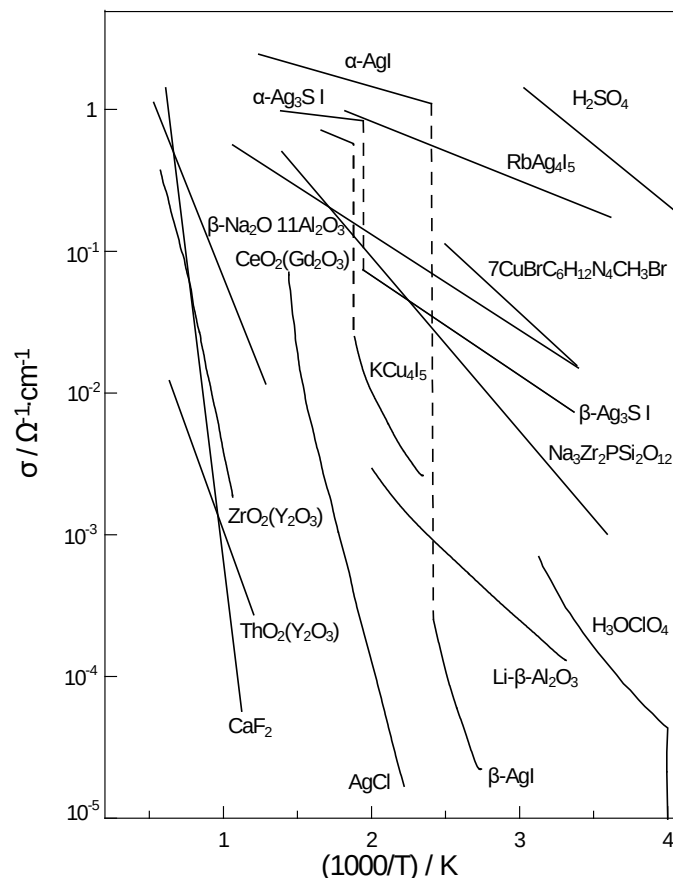
- i. Αγωγοί ιόντων οξυγόνου: Είναι στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων (π.χ. Y_2O_3 , Yb_2O_3 , CaO) σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων (π.χ. ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2). Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η σταθεροποιημένη με ύττρια ή οξείδιο του

ασβεστίου ζirkονία (6-10% mol Y_2O_3 ή 5-15% mol CaO σε ZrO_2) στη θερμοκρασιακή περιοχή 400 με 1200°C. Το υλικό αυτό αποτελεί ένα ευρέως διαδεδομένο στερεό ηλεκτρολύτη και βρίσκεται ήδη εμπορική εφαρμογή στους ηλεκτροχημικούς μετρητές (αισθητήρες) οξυγόνου σε αέρια ρεύματα (π.χ. στα καυσαέρια αυτοκινήτων, στους φούρνους καύσης) ή σε τήγματα μετάλλων, στους βηματοδότες των καρδιοπαθών, στο σύστημα αναγέννησης οξυγόνου των διαστημοπλοίων [4,35] καθώς και σε ηλεκτροχημικά στοιχεία υψηλής θερμοκρασίας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Συγκεκριμένα, η σταθεροποιημένη ζirkονία με περιεκτικότητα 8% mol Y_2O_3 (YSZ) χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία στη μελέτη ηλεκτροχημικής ενίσχυσης του Κεφαλαίου 7.

- ii. Αγωγοί ιόντων K^+ , Na^+ : Πρόκειται για μη στοιχειομετρικές ενώσεις νατρίου-αλουμινίου-οξυγόνου $\beta-Al_2O_3$ και $\beta''-Al_2O_3$. Οι γενικοί τύποι των ενώσεων αυτών είναι: $Na_{1+x}Al_{11}O_{17+x/2}$ ($0.15 \leq x \leq 0.3$, 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 είναι δισθενές μέταλλο (π.χ. Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}). Τέτοιου είδους στερεοί ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 150°C έως 300°C και χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες νατρίου-θείου. Αγωγός $\beta''-Al_2O_3$ χρησιμοποιείται και στην παρούσα εργασία στο Κεφάλαιο 5 [36, 37], αλλά και στην [38]. Ένας άλλος σημαντικός υπεριοντικός αγωγός Na^+ είναι το μικτό οξειδίο $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, γνωστό ως NASICON.
- iii. Αγωγοί πρωτονίων H^+ και ιόντων λιθίου Li^+ : Στην κατηγορία αυτή ανήκουν αρκετοί στερεοί ηλεκτρολύτες πολυμερικών ενώσεων όπως διαλύματα αλκαλικών αλάτων σε πολυαιθυλενοξείδιο. Ηλεκτρολύτες ιδιαίτερης σημασίας σε αυτήν την κατηγορία είναι οι μεμβράνες οι οποίες παρουσιάζουν αγωγιμότητα πρωτονίων (Proton Exchange Membranes, PEM) όπως το Nafion 117, το οποίο είναι ένα συμπολυμερές πολυτετραφθοροαιθυλενίου και πολυθειοφθοριδίου και παρουσιάζει σημαντική αγωγιμότητα ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Υψηλή αγωγιμότητα κατιόντων παρουσιάζουν ακόμα ενώσεις με βάση το $CsHSO_4$ [39], το $SrCeO_3$ [40], το $Ca_{0.9}In_{0.1}ZrO_{3-\alpha}$ [41, 42] και το $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-\alpha}$ (BCN-18) [43]. Ένας πολλά υποσχόμενος καινούργιος πρωτονιακός αγωγός είναι και ο $BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\alpha} + 1 \text{ wt\% NiO}$ (BZY_NiO) [44].

- iv. Αγωγοί ιόντων CS^+ , Rb^+ , Tl^+ : πρόκειται για διάφορες υποκατεστημένες β- και β''- Al_2O_3 . Εμφανίζουν υψηλή αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες 200-400°C.
- v. Αγωγοί ιόντων Ag^+ : πρόκειται για ενώσεις όπως οι α- AgI , $RbAg_4I_5$ και Ag_2HgI_4 . Η θερμοκρασιακή περιοχή που παρουσιάζουν αγωγιμότητα είναι στους 150-350°C [8,45].
- vi. Αγωγοί ιόντων Cu^+ : ενώσεις όπως Cu_2Se και KCu_4I_5 που είναι αγωγίμες σε Cu^+ σε θερμοκρασίες 250-400°C.
- vii. Αγωγοί ιόντων F^- : αγωγιμότητα ιόντων F^- παρουσιάζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες ενώσεις όπως ο PbF_2 (στους 500°C) και το CaF_2 (στους 600°C).

Πληροφορίες σχετικά με την αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών περιέχονται σε πλήθος εργασιών και δημοσιεύσεων [8,11-13,18,24,33].



Σχήμα 1.3: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας, σ , διάφορων στερεών ηλεκτρολυτών. Η αγωγιμότητα πυκνού υγρού διαλύματος H_2SO_4 (37% κ.β.) χρησιμοποιείται για λόγους σύγκρισης [1].

Στο Σχήμα 1.3 συγκρίνονται οι ειδικές αγωγιμότητες διάφορων στερεών ηλεκτρολυτών συγκριτικά με το πυκνό διάλυμα H_2SO_4 , ενώ παρουσιάζεται και η τυπική θερμοκρασιακή περιοχή όπου μπορούν να βρουν εφαρμογή. Η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών εμφανίζει μια εξάρτηση τύπου Arrhenius από τη θερμοκρασία, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν στερεοί ηλεκτρολύτες που εμφανίζουν σημαντική ιοντική αγωγιμότητα ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3, η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών-ιόντων οξυγόνου είναι γενικά χαμηλότερη από εκείνη των κατιοντικών αγωγών, όπως οι $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή οι αγωγοί ιόντων Ag^+ , που ανήκουν στην ομάδα των υπεριοιοντικών αγωγών, ενώ και η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερη. Για παράδειγμα ο υπεριοιοντικός αγωγός RbAg_4I_5 έχει σε θερμοκρασία δωματίου αγωγιμότητα $0.12 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ με ενέργεια ενεργοποίησης περίπου 0.1 eV, ενώ ένας τυπικός αγωγός ιόντων O^{2-} όπως η ZrO_2 (9% mol Y_2O_3) έχει την ίδια τιμή αγωγιμότητας στους 1000°C με ενέργεια ενεργοποίησης περίπου 1.0eV. Τα υψηλά σημεία τήξεως όμως των στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων O^{2-} καθιστούν δυνατή τη χρήση τους σε θερμοκρασίες όπου αποκτούν ικανοποιητική αγωγιμότητα και τους διαφοροποιούν από ιοντικά στερεά, όπως το NaCl , τα οποία τήκονται πριν αποκτήσουν υψηλή αγωγιμότητα (π.χ. το σημείο τήξεως του NaCl είναι ίσο με 801°C , η ειδική αγωγιμότητα του στερεού NaCl στους 800°C είναι ίση με $10^{-3} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, ενώ η ειδική αγωγιμότητα του τήγματος NaCl στους 900°C είναι ίση με $3.9 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Η ελάχιστη τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας στερεών ηλεκτρολυτών για πρακτικές εφαρμογές σε κελιά καυσίμων [10,13,33,46] είναι $0.1\text{-}1 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Αυτές οι ελάχιστες απαιτήσεις σε αγωγιμότητα θέτουν αυστηρούς περιορισμούς όσον αφορά στην επιλογή των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν καθώς και την επιλογή της θερμοκρασίας λειτουργίας. Όμως, για καταλυτικές εφαρμογές (μελέτες ενίσχυσης), καθώς και για εφαρμογές σε αισθητήρες, οι απαιτήσεις για ελάχιστη τιμή αγωγιμότητας είναι πολύ μικρότερες ($\sim 10^{-3} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή τη χρήση πολλών στερεών ηλεκτρολυτών, σε ένα αρκετά μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

Ειδικότερα σε μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (Electrochemical Promotion, EP) έχουν χρησιμοποιηθεί έως σήμερα διάφοροι τύποι στερεών ηλεκτρολυτών όπως:

- ✓ σταθεροποιημένη με οξείδιο του υτρίου ζirkονία (YSZ, αγωγός ιόντων οξυγόνου O^{2-}) σε θερμοκρασίες $280\text{-}650^\circ\text{C}$
- ✓ $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NASICON), αγωγοί ιόντων νατρίου, Na^+ , σε θερμοκρασίες $180\text{-}400^\circ\text{C}$

- ✓ CsHSO_4 , $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}$, $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-a}$ (BCN-18), $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-a}$ + 1 wt% NiO (BZY_NiO) και Nafion (αγωγοί πρωτονίων, H^+) σε θερμοκρασίες 25-450°C (BZY_NiO)
- ✓ CaF_2 (αγωγός ιόντων φθορίου, F^-) σε θερμοκρασίες 550-700°C
- ✓ υδατικά αλκαλικά ή όξινα διαλύματα σε θερμοκρασίες 25-60°C
- ✓ CeO_2 , TiO_2 , ενώσεις οι οποίες παρουσιάζουν τόσο ιοντική όσο και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα
- ✓ *τήγματα αλάτων* όπως V_2O_5 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$

1.1.4 Στερεοί ηλεκτρολύτες αγωγοί ιόντων οξυγόνου – YSZ

Στα πειράματα του Κεφαλαίου 7 της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε ως στερεός ηλεκτρολύτης, αγωγός ιόντων O^{2-} , ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ). Για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμο να γίνει εκτενής αναφορά στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά αυτής της κατηγορίας στερεών ηλεκτρολυτών.

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες, αγωγοί ιόντων οξυγόνου, συνιστούν στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων, όπως τα CaO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων, όπως τα ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 [47]. Οι ουσίες αυτές κρυσταλλώνονται στην κρυσταλλική δομή του φθορίτη, στην οποία τα κατιόντα βρίσκονται σε εδροκεντρωμένη-κυβική διάταξη με τα ανιόντα του οξυγόνου να καταλαμβάνουν όλες τις τετραεδρικές θέσεις. Αυτή η δομή παρουσιάζει μεγάλα ενδοπλεγματικά κενά, γεγονός που επιτρέπει την εύκολη ιοντική μετακίνηση. Λόγω της διαφοράς στην ιοντική ακτίνα, η διάχυση των ιόντων οξυγόνου είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη των κατιόντων π.χ. στους 1000°C, ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων οξυγόνου στην σταθεροποιημένη με 15% mol CaO ζirkονία είναι $3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, ενώ οι συντελεστές διάχυσης για τα Zr^{4+} και Ca^{2+} είναι $1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $4.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ αντίστοιχα [48].

Κατά συνέπεια, το ιοντικό είδος στο οποίο οφείλεται κυρίως η μεταφορά φορτίου στη σταθεροποιημένη ζirkονία και στους άλλους οξειδικούς στερεούς ηλεκτρολύτες που ήδη αναφέρθηκαν, είναι το ιόν οξυγόνου, O^{2-} .

Η ιοντική αγωγιμότητα της σταθεροποιημένης ζirkονίας και των άλλων οξειδίων που κρυσταλλώνονται στη δομή του φθορίτη οφείλεται στην παρουσία στο πλέγμα τους φορτισμένων κενών θέσεων (οπών) ιόντων οξυγόνου (charged oxygen ion vacancies), μεταξύ των οποίων γίνεται κύρια η μετακίνηση των ιόντων οξυγόνου, κατά τρόπο ανάλογο με αυτόν της διεργασίας αγωγής σε κλασικούς κατιοντικούς αγωγούς, όπως το NaCl [8,27]. Τέτοιες κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου δημιουργούνται και στα καθαρά τετρασθενή οξείδια, όπως το

ZrO₂, με μεταπήδηση ιόντων οξυγόνου του πλέγματος σε ενδοπλεγματικές θέσεις [11]. Η συγκέντρωσή τους καθορίζεται από την ισορροπία:

$$O_o^x = V_o'' + O_i'' \quad (1.2)$$

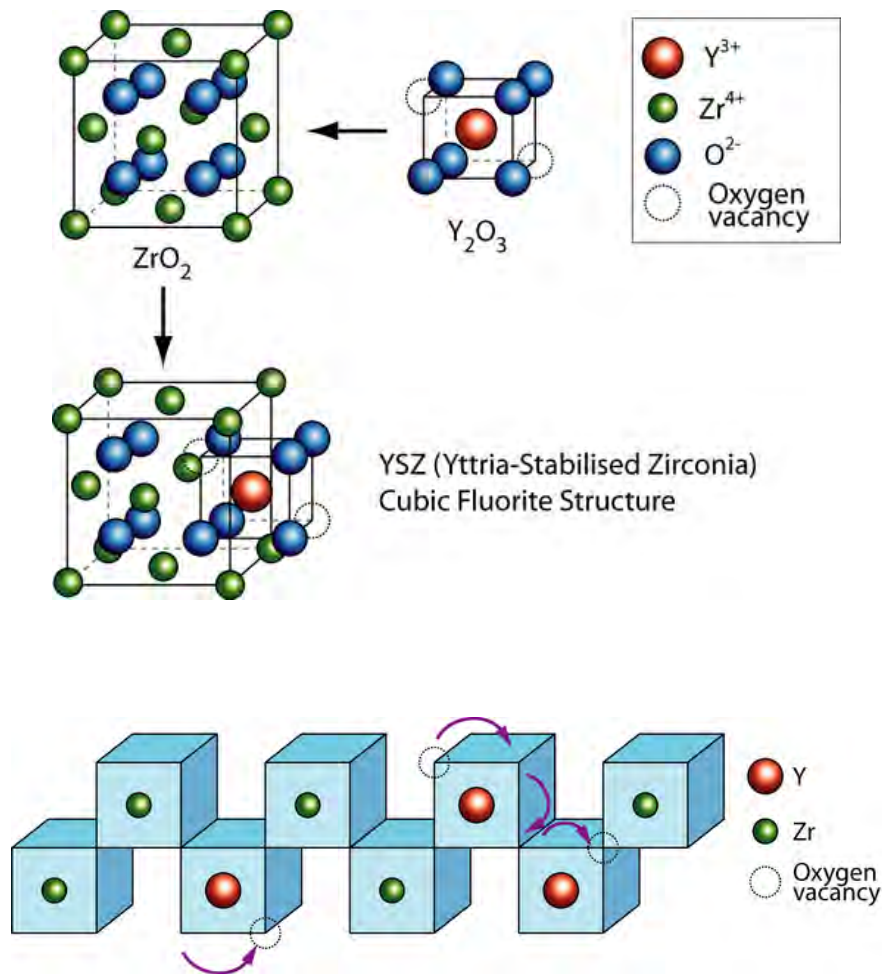
όπου χρησιμοποιούνται οι συμβολισμοί των Kröger-Vink [49] για το οξυγόνο του πλέγματος, O_o^x , για τις κενές θέσεις των ιόντων οξυγόνου στο πλέγμα, V_o'' , και για τα ιόντα οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις, O_i'' . Με την διάλυση στα οξείδια αυτά οξειδίων μετάλλων χαμηλότερου σθένους, δηλαδή με σταθεροποίησή τους ή αλλιώς “ντοπάρισμα” (doping), γίνεται αντικατάσταση κατιόντων τους από κατιόντα χαμηλότερου σθένους, π.χ. αντικατάσταση Zr^{4+} από Y^{3+} , οπότε αυξάνει ο αριθμός των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου (ενώ μειώνεται ο αριθμός των ιόντων οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις) ούτως ώστε να διατηρηθεί συνολικά η ηλεκτροουδετερότητα [50]. Η κατάσταση αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4 [45].

Για κάθε δισθενές κατιόν ή για κάθε δύο τρισθενή κατιόντα που αντικαθιστούν ένα τετρασθενές κατιόν στο πλέγμα, δημιουργείται μια κενή θέση ιόντος οξυγόνου, όπως συμβαίνει π.χ. στην περίπτωση της σταθεροποιημένης με οξείδιο του υτρίου ζirkονίας



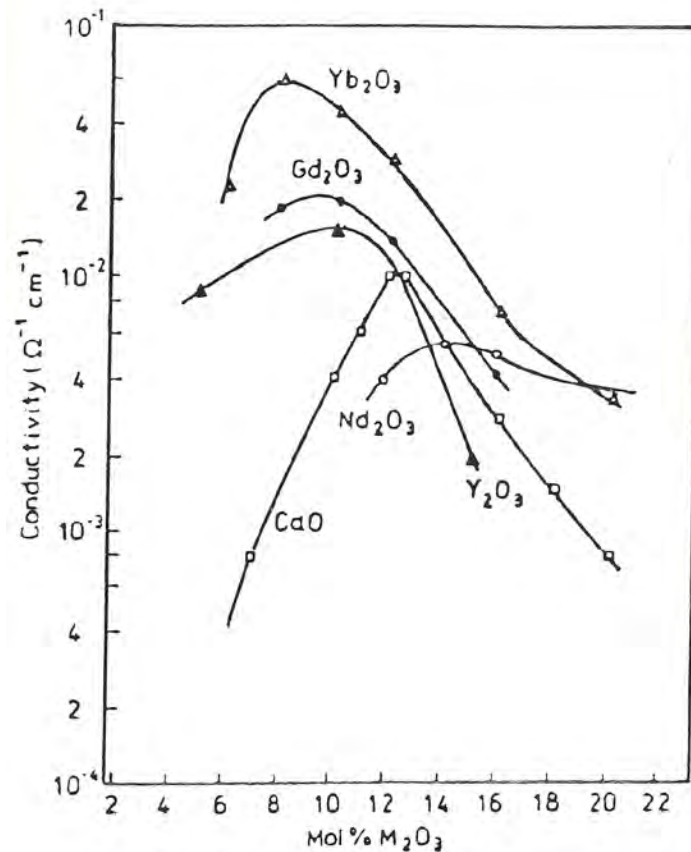
όπου για κάθε εισαγόμενο μόριο οξειδίου του υτρίου προκύπτει μια κενή θέση ιόντος οξυγόνου (με Y'_{Zr} συμβολίζεται ένα ιόν υτρίου, Y^{3+} , στο πλέγμα της ζirkονίας με τυπικό φορτίο -1 σε σχέση με τα ιόντα του ζirkονίου, Zr^{4+}).

Η αύξηση αυτή των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας καθώς επίσης και σε διεύρυνση της περιοχής της μερικής πίεσης του οξυγόνου, p_{O_2} , μέσα στην οποία είναι δυνατό να θεωρηθεί αμελητέα η ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται σε ηλεκτρόνια ή οπές. Η ιοντική αγωγιμότητα αρχίζει να μειώνεται πέρα από μια συγκεκριμένη συγκέντρωση του προστιθέμενου οξειδίου, γεγονός που οφείλεται στην συνένωση αταξιών (defect association) λόγω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου με τα προστιθέμενα κατιόντα για σχηματισμό συμπλόκων αταξιών, και στην εξάρτηση από τη συγκέντρωση της κινητικότητας (mobility) των ιόντων του οξυγόνου [11,27].



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας ZrO_2 (δομή φθορίτη), “ντοπαρισμένου” με οξείδιο τρισθενούς μετάλλου, Y_2O_3 [50] (πάνω) και αναπαράσταση του μηχανισμού μετακίνησης των κενών ενδοπλεγματικών θέσεων.

Για την περίπτωση της σταθεροποιημένης με οξείδιο του υτρίου ζirkονίας, η μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα επιτυγχάνεται σε συγκέντρωση οξειδίου του υτρίου περίπου 9% mol και θερμοκρασία 800°C. Η συμπεριφορά αυτή της ιοντικής αγωγιμότητας για την περίπτωση της σταθεροποιημένης με διάφορα τρισθενή οξείδια ζirkονίας, $ZrO_2-M_2O_3$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5.



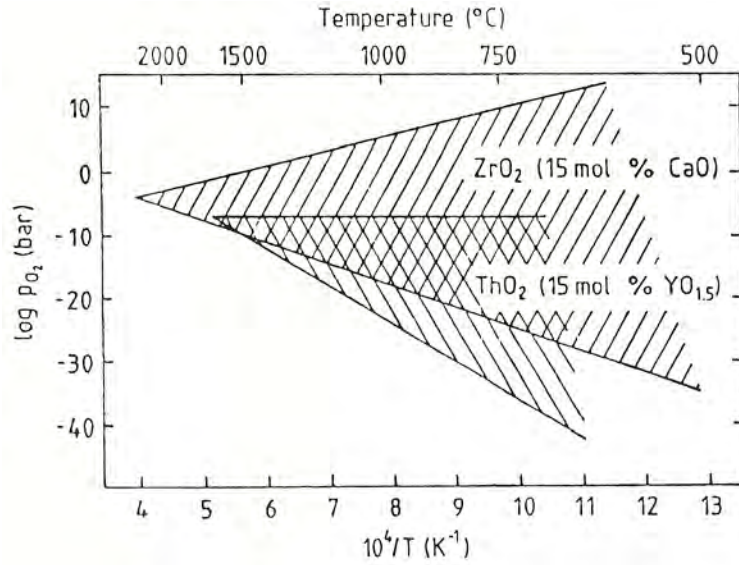
Σχήμα 1.5: Εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας της σταθεροποιημένης ζirkονίας $ZrO_2-M_2O_3$ από τη συγκέντρωση του οξειδίου M_2O_3 σε θερμοκρασία $800^\circ C$ [27].

Εκτός από την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας, η προσθήκη του οξειδίου του μετάλλου με το χαμηλότερο σθένος, όπως προαναφέρθηκε, σταθεροποιεί στην κρυσταλλική δομή του φθορίτη για οξείδια όπως το ZrO_2 , που σε συνήθη θερμοκρασία δεν έχουν τη δομή αυτή. Η ζirkονία για παράδειγμα κρυσταλλώνεται στη δομή του φθορίτη μόνο πάνω από τους $2300^\circ C$ και είναι ασταθής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [4]. Στη συνήθη θερμοκρασία κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα και μετασχηματίζεται αντιστρεπτά σε τετραγωνική διάταξη πάνω από τους $1150^\circ C$. Προκειμένου να είναι η δομή του φθορίτη σταθερή θα πρέπει ο λόγος της ακτίνας του κατιόντος προς εκείνη του ανιόντος να είναι μεγαλύτερος από 0.732, ενώ για τη ZrO_2 είναι μόνο 0.724 [27]. Με τη προσθήκη π.χ. 12-20% mol CaO η δομή του φθορίτη γίνεται σταθερή σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες και το προκύπτον στερεό αναφέρεται ως σταθεροποιημένη με οξείδιο του ασβεστίου ζirkονία. Αντίστοιχα ισχύουν και για τις σταθεροποιημένες με άλλα οξείδια ζirkονίες, στις οποίες το ποσοστό του προστιθέμενου οξειδίου εντοπίζεται στην περιοχή 8-16% mol με αντίστοιχη συγκέντρωση κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου 4-8% at [27].

Η σταθεροποίηση της κυβικής δομής με την προσθήκη της ύττριας μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι η ομοιοπολική φύση του δεσμού Zr-O ευνοείται όταν το ζirkόνιο περιστοιχίζεται συνολικά από 7 άτομα (sevenfold coordination). Η παρουσία κενών θέσεων οξυγόνου στην YSZ σταθεροποιεί το υλικό, διότι μειώνει τον μέσο αριθμό σύνταξης των ατόμων Zr από οκτώ σε μια τέλεια δομή φθορίτη, σε μια τιμή πολύ κοντά στο επτά.

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες εκτός από την ιοντική αγωγιμότητα έχουν και μια ορισμένη p- ή n- τύπου αγωγιμότητα, που οφείλεται στην ύπαρξη οπών ή ηλεκτρονίων αντίστοιχα και είναι συνήθως αμελητέα. Αυτού του τύπου αγωγιμότητα είναι γενικά ανεπιθύμητη καθώς προκαλεί ένα εσωτερικό βραχυκύκλωμα στις ηλεκτροχημικές συσκευές στις οποίες χρησιμοποιείται ο στερεός ηλεκτρολύτης. Η συγκέντρωση των οπών ή ηλεκτρονίων είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του οξυγόνου και της συγκέντρωσης του “ντοπάρντος” οξειδίου, υπολογισμένη με βάση τις εξισώσεις που περιγράφουν τη συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας και την ισορροπία μεταξύ αερίου-οξυγόνου και οξυγόνου στο πλέγμα του στερεού ηλεκτρολύτη [11]. Γενικά η αγωγιμότητα p-τύπου κυριαρχεί στις υψηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου, ενώ η αγωγιμότητα n-τύπου εμφανίζεται στις χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου. Στην ενδιάμεση περιοχή μερικών πιέσεων, η αγωγιμότητα είναι κυρίως ιοντική. Για δεδομένη θερμοκρασία και συγκέντρωση “ντοπάρντος” ιόντος, η περιοχή μερικών πιέσεων οξυγόνου στην οποία η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι πρωτίστως ιοντική, ονομάζεται “ηλεκτρολυτική περιοχή” (electrolytic domain) [27].

Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται η ηλεκτρολυτική περιοχή συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις περιπτώσεις της σταθεροποιημένης ZrO_2 με 15% mol CaO και του σταθεροποιημένου ThO_2 με 15% mol Y_2O_3 [51]. Μέσα στην περιοχή αυτή ο αριθμός μεταφοράς του ιόντος οξυγόνου, δηλ. ο λόγος της αγωγιμότητας που οφείλεται σε αγωγή ιόντων οξυγόνου προς τη συνολική αγωγιμότητα, είναι μεγαλύτερος από 0.99. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 1.6, η σταθεροποιημένη με 15% mol CaO ζirkονία είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως αγωγός ιόντων οξυγόνου στους 1000°C σε μία περιοχή που καλύπτει περισσότερες από 20 τάξεις μεγέθους μερικής πίεσης οξυγόνου. Για όλες τις πρακτικές εφαρμογές, τα στερεά διαλύματα που αναφέρθηκαν ανωτέρω είναι καθαροί ιοντικοί αγωγοί σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 1200°C.

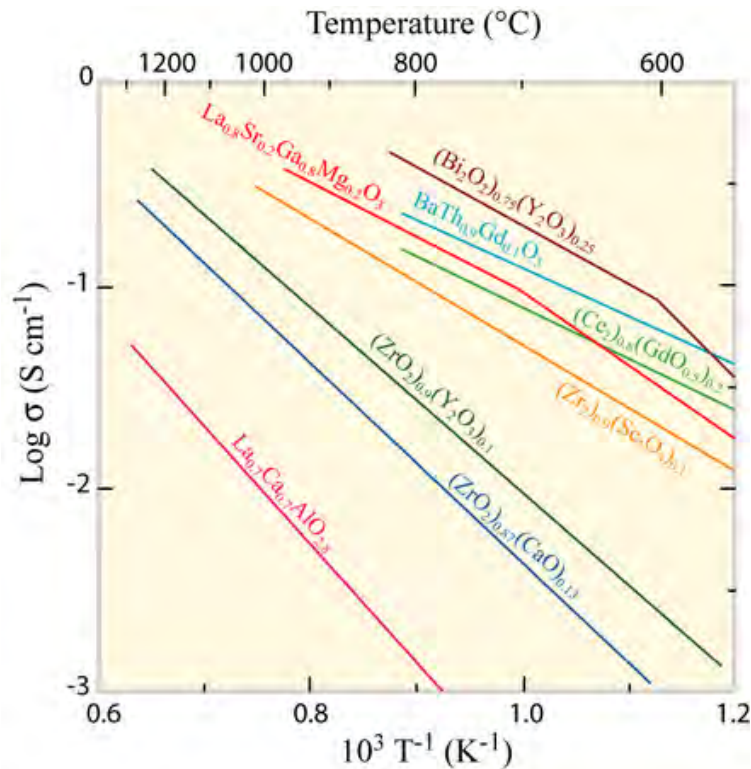


Σχήμα 1.6: Ηλεκτρολυτικές περιοχές (electrolytic domains) των στερεών ηλεκτρολυτών ZrO_2 (15% mol CaO) και ThO_2 (15% mol Y_2O_3) [51].

Προσεγγιστικά, η ιοντική αγωγιμότητα της σταθεροποιημένης ζirkονίας σε θερμοκρασίες κάτω των 1500 K δίνεται από τον τύπο:

$$K = 240 \exp\left(-\frac{9700}{T}\right) \quad [\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (1.4)$$

όπου T η θερμοκρασία σε K. Στο Σχήμα 1.7 παρουσιάζονται οι ιοντικές αγωγιμότητες διαφόρων αγωγών ιόντων οξυγόνου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [45].



Σχήμα 1.7: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας μερικών στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου [45].

Το διάγραμμα φάσης του συστήματος $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.8. Η ζirkονία κρυσταλλώνεται σε τρία κρυσταλλογραφικά συστήματα: σε θερμοκρασίες άνω των 2300°C έχει κυβική δομή (C-phase), μεταξύ των 2300°C και 1150°C έχει τετραγωνική δομή (T-phase) ενώ για χαμηλότερες των 1150°C θερμοκρασίες η ζirkονία κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα (M-phase). Ο μαρτενιτικού τύπου μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινή ζirkονία συνοδεύεται από αύξηση όγκου κατά 3%, η οποία προκαλεί ανάπτυξη ρωγμών στη μάζα του υλικού. Έτσι με την προσθήκη οξειδίων (π.χ. Y_2O_3) τα οποία σταθεροποιούν το πλέγμα, αποτρέπεται η ρηγμάτωση του κεραμικού. Προσθέτοντας ύττρια σε ποσοστό 3-9% mol, έχουμε τη μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (partially stabilized zirconia, PSZ). Η συνύπαρξη και των τριών φάσεων (μονοκλινής, τετραγωνική, κυβική) είναι χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης μικροδομής. Η PSZ χαρακτηρίζεται από χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, είναι αμετάβλητη με τη θερμοκρασία και τέλος έχει υψηλό συντελεστή θερμικής γραμμικής διαστολής [52].

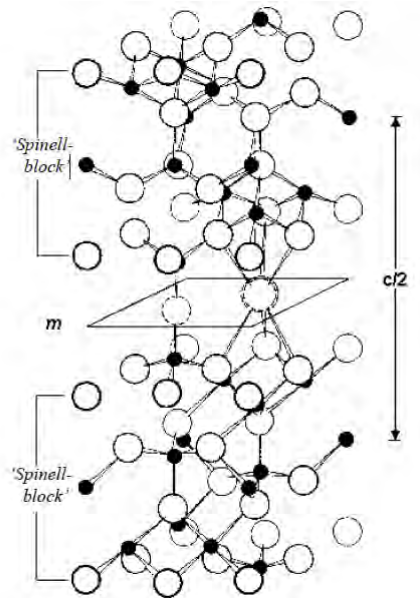
1.1.5 Στερεός ηλεκτρολύτης αγωγός ιόντων Na^+ ή K^+ , $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$

Για τα πειράματα της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε ως στερεός ηλεκτρολύτης, αγωγός ιόντων Na^+ ή K^+ , $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να γίνει εκτενής περιγραφή στα χαρακτηριστικά αυτής της κατηγορίας στερεών ηλεκτρολυτών.

Η beta alumina είναι ένας αγωγός ιόντων νατρίου ο οποίος δρα ως ηλεκτρολύτης σε υψηλής θερμοκρασίας κελιά νατρίου/θείου και νατρίου/χλωρίδιο μετάλλου [56,57]. Δύο είναι οι κύριες υποκατηγορίες της beta alumina, η $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ και η $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ η οποίες διαφέρουν μεταξύ τους στη στοιχειομετρία και στην αλληλουχία διάταξης των ιόντων οξυγόνου κατά μήκος του επιπέδου αγωγιμότητας [58].

Η $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ παρασκευάζεται από αντίδραση $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, που είναι ένα σκληρό πολυκρυσταλλικό κεραμικό, με Na_2O (για αγωγό ιόντων Na) και μια μικρή ποσότητα σταθεροποιητή LiO και/ή MgO [54]. Η $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ μπορεί να παραχθεί και από άλλα πρόδρομα υλικά [58]. Το συγκεκριμένο κεραμικό ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρολύτης, συντίθεται με ένα κινούμενο ιόν, όπως Na^+ , K^+ , Li^+ κλπ. ανάλογα με την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθεί. Η $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι καλός αγωγός αυτού του ιόντος και σε αυτό οφείλεται η ιοντική αγωγιμότητα [59]. Επίσης είναι ένα κεραμικό που φτιάχνεται και πυροσυσσωματώνεται χρησιμοποιώντας εμπορικές τεχνικές και η αγωγιμότητά του σε θερμοκρασίες λειτουργίας από 250-300°C, μπορεί να συγκριθεί με εκείνη των ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούνται σε συμβατικά συστήματα μπαταρίας, όπως το θεικό οξύ και το υδροξείδιο του καλίου. Χρησιμοποιούνται επίσης και σε πειράματα Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης, όπως στην παρούσα εργασία, για in situ μεταφορά ειδών νατρίου (ή καλλίου) σε καταλυτικές επιφάνειες.

Στο Σχήμα 1.9 παρουσιάζεται σχηματικά η δομή της Na- $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, η οποία και είναι υπεύθυνη για την αγωγιμότητά της. Ο σκελετός του υλικού αποτελείται από κύβους Al, Mg και O που ονομάζονται spinel blocks. Τα spinel blocks συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς Al-O-Al και διαχωρίζονται από ανοιχτές περιοχές οι οποίες περιέχουν τα ευκίνητα κατιόντα. Οι περιοχές αυτές έχουν πάχος 4Å και ονομάζονται επίπεδα αγωγής.



Σχήμα 1.9: Σχηματική αναπαράσταση της μοναδιαίας κυψελίδας της β'' - Al_2O_3 . Με μαύρους κύκλους απεικονίζονται τα άτομα Al, ενώ με ανοιχτούς κύκλους τα άτομα οξυγόνου. Οι διακεκομμένοι κύκλοι αντιστοιχούν σε θέσεις Al και οξυγόνου που δεν είναι πλήρως κατειλημμένοι [58].

1.2 Χρήση των στερεών ηλεκτρολυτών

1.2.1 Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry, SEP)

Όταν ένας στερεός ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με δύο ηλεκτρικά αγώγιμα (π.χ. μεταλλικά) υμένια (ηλεκτρόδια) σχηματίζεται ένα γαλβανικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη (Σχήμα 1.10). Τέτοιου είδους κελιά με YSZ ως στερεό ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνται ως αισθητήρες οξυγόνου [18]. Η διαφορά δυναμικού, U_{WR}^0 , που αναπτύσσεται αυθόρμητα ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (εργασίας, W και αναφοράς, R) δίνεται από την εξίσωση:

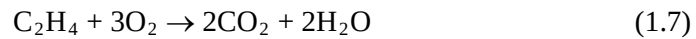
$$U_{\text{WR}}^0 = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2, \text{W}}}{p_{\text{O}_2, \text{R}}} \right) \quad (1.5)$$

όπου F είναι η σταθερά του Faraday (96485 C/mol) και $p_{\text{O}_2, \text{W}}$, $p_{\text{O}_2, \text{R}}$ είναι οι μερικές πιέσεις οξυγόνου πάνω από τα δυο ηλεκτρόδια. Ο εκθέτης “0” δηλώνει συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος δηλ. την απουσία διέλευσης ρεύματος ($I=0$) μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων. Η εξίσωση Nernst (1.5) ισχύει υπό τον όρο ότι υπάρχει ισορροπία μεταξύ του οξυγόνου στην αέρια φάση και του οξυγόνου, $\text{O}(\text{trb})$, που βρίσκεται ροφημένο στα όρια της τριεπιφάνειας (three phase boundaries, trb) στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου. Απαιτείται επίσης, η αντίδραση καθαρής μεταφοράς φορτίου στην τριεπιφάνεια να είναι η



με άλλα λόγια, να μην υπάρχει ανάμειξη άλλων αερίων, όπως π.χ. H_2 , CO , τα οποία είναι δυνατόν να αντιδράσουν στην τριεπιφάνεια με ιόντα οξυγόνου, $\text{O}^{\delta-}$ (YSZ), δημιουργώντας έτσι μικτό δυναμικό [60].

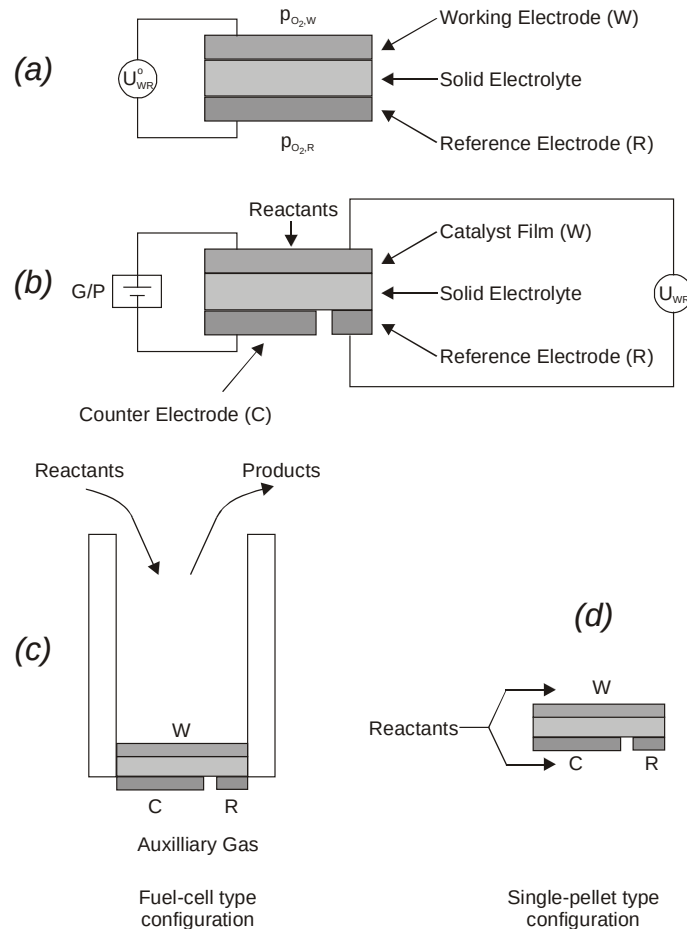
Ο Wagner επισημαίνοντας τη σπουδαιότητα του ρόλου που διαδραματίζουν οι στερεοί ηλεκτρολύτες στη μελέτη ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων, ήταν ο πρώτος που πρότεινε τη χρήση τέτοιων γαλβανικών στοιχείων στην ετερογενή κατάλυση για *in situ* μέτρηση της θερμοδυναμικής ενεργότητας του οξυγόνου O(a) , το οποίο βρίσκεται ροφημένο σε μεταλλικά ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια καταλυτικών αντιδράσεων [61]. Αυτό οδήγησε στην τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη (solid electrolyte potentiometry, SEP) [62-66], σύμφωνα με την οποία, το ηλεκτρόδιο εργασίας (π.χ. Pt) είναι εκτεθειμένο στο αντιδρών αέριο μίγμα (π.χ. C_2H_4 και O_2) και αποτελεί συγχρόνως τον καταλύτη για την υπό μελέτη καταλυτική αντίδραση, π.χ.:



Η μετρούμενη διαφορά δυναμικού, U_{WR}^0 , σχετίζεται με την ενεργότητα του οξυγόνου, a_{O} , στην καταλυτική επιφάνεια μέσω της σχέσης [58-63]:

$$U_{\text{WR}}^0 = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{\alpha_{\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2, \text{R}}} \right) \quad (1.8)$$

η οποία επίσης εξάγεται με βάση την ισορροπία της αντίδρασης (1.6).



Σχήμα 1.10: Τυπική πειραματική διάταξη ηλεκτροδίων για χρήση της τεχνικής ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη (a) και για μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (b). Πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης: διάταξη τύπου κελιού καυσίμου (fuel-cell) (c) και διάταξη τύπου μονού θαλάμου (d)[22].

Η τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη, συνιστά λοιπόν μια *in situ* τεχνική για τη μέτρηση της ενεργότητας του επιφανειακού οξυγόνου υπό συνθήκες αντίδρασης, εφαρμοζόμενη σε μία θερμοκρασιακή περιοχή που διεξάγονται οι περισσότερες βιομηχανικά ενδιαφέρουσες καταλυτικές αντιδράσεις, ενώ συνδυαζόμενη με κινητικές μετρήσεις, αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη μηχανισμού αντιδράσεων (επιλογή μεταξύ εξίσου πιθανών μηχανισμών αντίδρασης, εξαγωγή χρήσιμων πληροφοριών για το ρυθμορυθμιστικό στάδιο της καταλυτικής αντίδρασης κτλ.), ιδιαίτερα για τη μελέτη ταλαντωτικών καταλυτικών συστημάτων [63,67]. Οι περιορισμοί της εξίσωσης (1.8) καθώς και λεπτομερείς αναφορές για την τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία [63-66,68]. Σήμερα έχει πλήρως αποδειχθεί τόσο θεωρητικά [22,68,69] όσο και πειραματικά [22,68,70,71] ότι η τεχνική της ποτενσιομετρίας

στερεού ηλεκτρολύτη με μεταλλικά καταλυτικά ηλεκτρόδια μπορεί να αποτελέσει μια τεχνική για τη μέτρηση του έργου εξόδου χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$eU_{WR}^{\circ} = \Phi_W - \Phi_R \quad (1.9)$$

όπου Φ_W και Φ_R είναι τα πραγματικά έργα εξόδου (τυχόν τροποποιημένα από φαινόμενα ρόφησης ή spillover) των εκτεθειμένων στο αέριο μίγμα ηλεκτροδίων εργασίας (W) και αναφοράς (R). Η εξίσωση (1.9) είναι πιο γενική από την εξίσωση (1.8) καθώς δεν εξαρτάται από τη φύση του στερεού ηλεκτρολύτη και δεν απαιτεί κανενός είδους απόδειξη για ισορροπία μεταφοράς φορτίου (όπως π.χ. η εξίσωση (1.6)) στην τριεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αέριος φάσης [22,68] ενώ ισχύει επίσης και υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Δείχνει ότι τα γαλβανικά στοιχεία στερεών ηλεκτρολυτών μπορούν να λειτουργήσουν τόσο ως μετρητές για το έργο εξόδου όσο και ως ρυθμιστές για τον καθορισμό του έργου εξόδου της επιφάνειας των καταλυτικά ενεργών ηλεκτροδίων που βρίσκονται εκτεθειμένα στο αέριο αντιδρών μίγμα.

Εκτός της τεχνικής της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη, τεχνικές όπως η κυκλική βολταμμετρία (cyclic voltametry) [72, 73] και η γραμμική σάρωση δυναμικών (linear potential sweep) [73] έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί πρόσφατα σε κελιά στερεών ηλεκτρολυτών έτσι ώστε να μελετηθούν καταλυτικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε επιφάνειες ηλεκτροδίων εκτεθειμένες σε αέρια μίγματα. Συγκεκριμένα, η τελευταία τεχνική είναι γνωστή στην κατάλυση και ως Potential-programmed Reduction (PPR) [73]. Με την κατάλληλη επιλογή των ρυθμών σάρωσης και των υπολοίπων παραμέτρων λειτουργίας και οι δύο τεχνικές είναι σε θέση να παρέχουν πολύτιμες κινητικές [72] και θερμοδυναμικές [73] πληροφορίες σχετικά με τα καταλυτικά ενεργά ροφημένα είδη καθώς και με το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [72,73].

1.2.2 Ηλεκτροκαταλυτική λειτουργία κελιών καυσίμου στερεών ηλεκτρολυτών

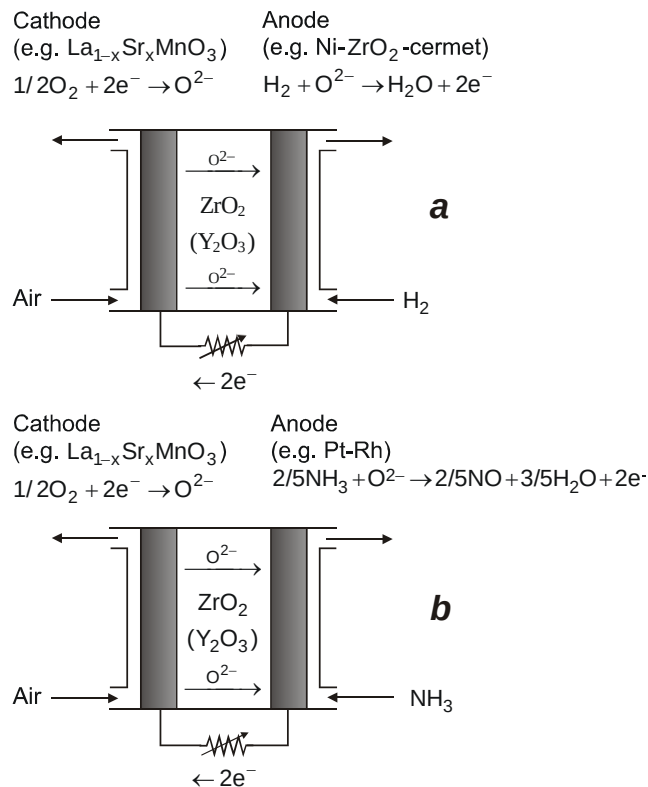
Τα κελιά καυσίμων στερεών ηλεκτρολυτών (solid oxide fuel cell, SOFC) έχουν ερευνηθεί διεξοδικά τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες [13,15-17,74,75]. Η αρχή λειτουργίας τους φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 1.11. Το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) δρα ως ηλεκτροκαταλύτης προκειμένου να ενισχύσει την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του οξυγόνου της αέριας φάσης $O_2(g)$ σε O^{2-} :



Αν και πολλά μέταλλα, όπως η Pt και ο Ag, μπορούν να δρουν ως ηλεκτροκαταλύτες για την αντίδραση (1.10), οι πιο αποτελεσματικοί έως τώρα ηλεκτροκαταλύτες φαίνεται να είναι η κατηγορία των περοβσκιτών (π.χ. $La_{1-x}Sr_xMnO_3$). Αυτά τα υλικά είναι μικτοί αγωγοί,

δηλ. παρουσιάζουν τόσο ιοντική (O^{2-}) όσο και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Αυτό γενικά μπορεί να παρατείνει την ηλεκτροκαταλυτική ενεργή ζώνη του ηλεκτροδίου και να συμπεριλάβει όχι μόνο τα όρια της τριεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου, αλλά επίσης και την εσωτερική επιφάνεια του ηλεκτροδίου που βρίσκεται εκτεθειμένη στο αέριο.

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



Σχήμα 1.11: Αρχή λειτουργίας κελιού στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) (a) και κελιού καυσίμου χημικής συμπαγωγής (b) [72].

Σε βελτιστοποιημένα κελιά στερεών καυσίμων (SOFC) ως ανοδικός ηλεκτροκαταλύτης χρησιμοποιείται μίγμα Ni με YSZ. Το νικέλιο είναι πολύ καλός ηλεκτροκαταλύτης για την αντίδραση (1.11) ενώ η χρήση μίγματος Ni -YSZ μεγιστοποιεί το μήκος των ορίων της τριεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου, γεγονός σημαντικό αφού η ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση (1.11) συνήθως λαμβάνει χώρα στα όρια της τριεπιφάνειας. Συνεπώς, η χρήση του Ni σε ένα μίγμα Ni -YSZ ως μέσου για τη διεξαγωγή ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων βρίσκεται σε αναλογία με τη χρήση του Ni ή άλλων

μετάλλων μετάπτωσης σε υψηλής διασποράς καταλύτες με υποστρώματα SiO₂, Al₂O₃ ή TiO₂, που χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση καταλυτικών αντιδράσεων.

Κελιά καυσίμων όπως αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.11 μετατρέπουν το H₂ σε H₂O και παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς κάποιο ενδιάμεσο κύκλο καύσης και επομένως παρουσιάζουν μεγάλη θερμοδυναμική απόδοση. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των κελιών καυσίμων στερεών ηλεκτρολυτών είναι ότι εξ' αιτίας της μεγάλης θερμοκρασιακής τους λειτουργίας (συνήθως 700°C με 1100°C) παρέχουν τη δυνατότητα “εσωτερικής αναμόρφωσης”, η οποία επιτρέπει τη χρήση καυσίμων όπως το μεθάνιο, χωρίς την ανάγκη εξωτερικού αναμορφωτή [15-17,75].

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αποδειχθεί ότι τα κελιά καυσίμων στερεών ηλεκτρολυτών με χρήση κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών ως ανόδων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για χημική συμπαραγωγή, ήτοι, για ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρήσιμων χημικών προϊόντων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10b αυτού του είδους η λειτουργία, που καθιερώθηκε αρχικά για την περίπτωση της μετατροπής της NH₃ σε NO [75-79], συνδυάζει τις αρχές των κελιών καυσίμου και των χημικών αντιδραστήρων.

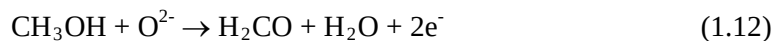
Αρκετές ακόμη εξώθερμες αντιδράσεις έχουν μελετηθεί όπως η οξείδωση H₂S σε SO₂ [80], CH₃OH σε H₂CO [81] και CH₄ σε C₂H₄ [82]. Στην τελευταία περίπτωση η απόδοση σε C₂H₄ έφτασε το 85% χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα ανακύκλωσης με κελί στερεού ηλεκτρολύτη και Ag-Sm₂O₃ ως άνοδο [80]. Μερικές από τις ανοδικές αντιδράσεις που έχουν μελετηθεί έως τώρα σε μικρής κλίμακας κελιά καυσίμου στερεών ηλεκτρολυτών (SOFC), έχουν ταξινομηθεί και παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1. Μια πιο λεπτομερής καταγραφή τέτοιων αντιδράσεων έχει γίνει από τον Καθ. Μ. Στουκίδη [83].

Πίνακας 1.1: Ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις που μελετήθηκαν σε κελιά καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη YSZ για χημική συμπαραγωγή.

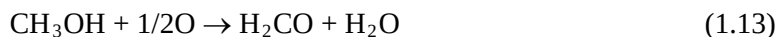
Αντίδραση	Ηλεκτροκαταλύτης	Αναφορά
$2\text{NH}_3 + 5\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^-$	Pt, Pt-Rh	[75-79]
$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	Pt, Pt-Rh	[84]
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Ag	[81]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Pt, Fe ₂ O ₃ Pt	[85,86] [85]
$\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	Bi ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	[87]
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{C}_3 \text{ dimers} + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O}$	Ag, Ag-Sm ₂ O ₃	[82]

Αντίδραση	Ηλεκτροκαταλύτης	Αναφορά
$2\text{CH}_4 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	YSZ	[73]

Ένας απλός και ενδιαφέρων κανόνας που μπορεί να εξαχθεί από αυτές τις μελέτες είναι ότι η επιλογή του ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη για μια εκλεκτική ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση μπορεί να βασιστεί στη βιβλιογραφία της ετερογενούς κατάλυσης που αφορά την αντίστοιχη εκλεκτική καταλυτική οξείδωση. Συνεπώς, η εκλεκτικότητα π.χ. του μετάλλου της Pt και ιδιαίτερα του κράματος Pt-Rh ως ηλεκτροκαταλύτη για την ανοδική αντίδραση της οξείδωσης της NH_3 σε NO γίνεται συγκρίσιμη (>95%) με την εκλεκτικότητα των δυο αυτών καταλυτών (Pt, Pt-Rh) στην περίπτωση που δρουν ως καταλύτες για τις αντίστοιχες εμπορικές καταλυτικές αντιδράσεις [77-79]. Το ίδιο ισχύει και για την περίπτωση του Ag που είναι το ίδιο εκλεκτικός ως ηλεκτροκαταλύτης για την ανοδική αντίδραση της μερικής οξείδωσης της μεθανόλης σε φορμαλδεΰδη [81]:



όπως (δρώντας καθαρά ως καταλύτης) στην αντίστοιχη καταλυτική αντίδραση:



Εκτός από τις μελέτες χημικής συμπεριφοράς, στις οποίες οι ηλεκτροκαταλυτικές ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις οδηγούνται από το δυναμικό που αυθόρμητα αναπτύσσεται στο ηλεκτροχημικό κελί, πλήθος άλλων ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων έχει ερευνηθεί σε κελιά στερεών ηλεκτρολυτών [88]. Μέρος αυτών των αντιδράσεων αναφέρονται στον Πίνακα 1.2. Προηγούμενες μελέτες του Kleitz και των συνεργατών του είχαν εστιαστεί κυρίως στην έρευνα ηλεκτροκαταλυτών για την ηλεκτρόλυση του H_2O . Οι Huggins και Gür ήταν οι πρώτοι που έδειξαν ότι και άλλες ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις όπως η διάσπαση του NO [89,90] και η υδρογόνωση υδρογονανθράκων μπορούν να πραγματοποιηθούν σε κελιά ζirkονίας. Αργότερα οι Otsuka [91] και Stoukides [92-94] εστίαστηκαν μεταξύ άλλων στη μελέτη της οξειδωτικής σύζευξης του CH_4 χρησιμοποιώντας πλήθος ηλεκτροδίων από μέταλλα και οξείδια μετάλλων. Στο ίδιο πεδίο, αρκετά ενδιαφέροντα είναι η δουλειά που έχει αναφερθεί από την επιστημονική ομάδα των Hayakawa και Takehira [95].

Πίνακας 1.2: Ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις που μελετήθηκαν σε κελιά καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη YSZ με εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού.

Αντίδραση	Ηλεκτροκαταλύτης	Αναφορές
$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$	Ni	[88, 96]
$2\text{NO} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{O}^{2-}$	Pt, Au	[89, 90]
$\text{CO} + 2\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}^{2-}$	Pt, Ni	[97, 98]
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 2\text{e}^-$	Au	[95]
$\text{CH}_4 + \text{yO}^{2-} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}, \text{CO}_2,$ $\text{H}_2\text{O} + 2\text{ye}^-$	Ag, Ag-MgO, Ag-Bi ₂ O ₃ Ag-Sm ₂ O ₃	[91-94]

Με εξαίρεση την περίπτωση της ηλεκτρόλυσης του H_2O [88,95], για όλες τις υπόλοιπες ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις που αναφέρονται στον Πίνακα 1.2, τα καταλυτικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα είτε στην εκτεθειμένη στο αέριο μίγμα επιφάνεια του ηλεκτροδίου, είτε στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη, φαίνεται να έχουν ένα συγκεκριμένο ρόλο στην παρατηρούμενη κινητική συμπεριφορά. Ο ρόλος αυτός όμως δεν μπορεί να ποσοτικοποιηθεί αφού η μετρούμενη αύξηση στο ρυθμό της αντίδρασης ήταν, όμοια με την περίπτωση των αντιδράσεων που αναφέρονται στον Πίνακα 1.1, περιορισμένος από το νόμο του Faraday, δηλ.:

$$\Delta r \approx I/2F \quad (1.14)$$

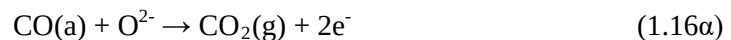
όπου I είναι το ρεύμα του κελιού και Δr (εκφρασμένο σε mol O/s) είναι η μετρούμενη μεταβολή στον ολικό ρυθμό της αντίδρασης. Το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια των παραπάνω μελετών παρατηρήθηκε καθαρά φαρανταϊκή συμπεριφορά, μπορεί με ασφάλεια να αποδοθεί στην υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας και κατά συνέπεια στη μικρή πολωσιμότητα της διεπιφάνειας μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη. Αυτό υπαγορεύει ότι η ολική κινητική εικόνα κυριαρχείται από την ηλεκτροκατάλυση που λαμβάνει χώρα στα όρια της τριεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου και όχι από την κατάλυση που συμβαίνει στην εκτεθειμένη στο αέριο μίγμα επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Είναι σημαντικό στο σημείο αυτό να τονιστεί ότι σε μερικές μελέτες σε κελιά στερεών ηλεκτρολυτών που εμφανίζουν περισσότερο πολώσιμες διεπιφάνειες μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη, η πειραματικά παρατηρούμενη μεταβολή στον ολικό ρυθμό της αντίδρασης βρέθηκε να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τον ηλεκτροχημικό ρυθμό παροχής ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , στην άνοδο [60,99,100]. Τέτοια συμπεριφορά (μη-φαρανταϊκή) έχει επίσης πρόσφατα παρατηρηθεί για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 σε καταλύτη Rh [60].

1.2.3 Κινητική των ηλεκτροχημικών στοιχείων – Εξίσωση Butler-Volmer

Παρόλο που το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι όπως θα δούμε ένα καταλυτικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα σε ολόκληρη την εκτεθειμένη στην αέρια φάση καταλυτική επιφάνεια, είναι σημαντικό για την περιγραφή του να συγκεντρωθούμε αρχικά στις ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις που παίρνουν μέρος στην τριεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου (tpb). Ο όρος ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση, καθ' όλη την ανάλυση που ακολουθεί, υποδηλώνει την αντίδραση όπου υπάρχει καθαρή μεταφορά φορτίου (net charge transfer), όπως τη συνήθη αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια YSZ-μετάλλου-αερίου:



Θα πρέπει να αναφερθεί το γεγονός ότι παρουσία των οξειδωτικών αντιδρώντων πάνω από την καταλυτική επιφάνεια, είναι δυνατό να λαμβάνουν χώρα παράλληλα με την αντίδραση της εξίσωσης (1.15) και άλλες ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις στην τριεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου (tpb). Έτσι, 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 (1.15), είναι γενικά δύσκολο να προσδιορισθεί ποσοτικά [101,102], καθώς η συνολική αντίδραση (1.16α) μπορεί να αποτελείται από το στοιχειώδες βήμα (1.15) ακολουθούμενο από την αντίδραση μεταξύ στο ροφημένο CO και το ροφημένο O στην μεταλλική επιφάνεια:



Όταν χρησιμοποιούνται άλλοι τύποι στερεών ηλεκτρολυτών, όπως π.χ. η β'' - Al_2O_3 , ένας αγωγός ιόντων Na^+ , τότε η κυρίαρχη ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο tpb είναι:



όπου Na(a) είναι το ροφημένο Na στην καταλυτική επιφάνεια. Εντούτοις, παρουσία του H_2O , άλλες παράλληλες αντιδράσεις είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν [38] όπως:



Ο βαθμός στον οποίο τέτοιες παράλληλες αντιδράσεις συνεισφέρουν στο μετρούμενο ρεύμα δεν είναι πολύ εύκολο να ποσοτικοποιηθεί. Εντούτοις, τέτοια ποσοτικοποίηση ευτυχώς δεν είναι αναγκαία για την περιγραφή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης. Αυτό που χρειάζεται μόνο είναι να μετρηθεί η συνολική ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα της διεπιφάνειας μετάλλου/ηλεκτρολύτη, ή ισοδύναμα του $i_{0, \text{trb}}$, και αυτό μπορεί να γίνει με προσδιορισμό της τιμής μίας απλής παραμέτρου, που καλείται στην Ηλεκτροχημεία ρεύμα ανταλλαγής I_0 , το οποίο σχετίζεται με την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_0 (A/m^2) μέσω της σχέσης:

$$i_0 = I_0/A_E \quad (1.19)$$

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

Κυριολεκτικά, το ρεύμα ανταλλαγής I_0 (A) είναι ένα μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου (trb) για μία δοθείσα ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση. Εκφράζει τους ρυθμούς της υπό μελέτη πρόσω (ανοδικής) και αντίστροφης (καθοδικής) ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης, π.χ. της αντίδρασης (1.15), όταν δεν υπάρχει καθαρή μεταφορά ρεύματος (no net current) από τη διεπιφάνεια μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη, ή ισοδύναμα, από το trb . Σε αυτήν την περίπτωση, οι ρυθμοί της πρόσω και αντίστροφης αντίδρασης είναι προφανώς ίσοι.

Η μέτρηση του ρεύματος ανταλλαγής I_0 ή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής i_0 , βασίζεται στην εξίσωση Butler-Volmer [103-105] η οποία είναι τόσο σημαντική στην κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, όσο είναι η εξίσωση Nernst στην θερμοδυναμική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων:

$$I = I_0[\exp(\alpha_a F \eta_{ac,j}/RT) - \exp(-\alpha_c F \eta_{ac,j}/RT)] \quad (1.20)$$

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 απόλυτη θερμοκρασία (σε K),

F είναι η σταθερά του Faraday και

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Ας σημειωθεί ότι οι όροι “ανοδικός” και “καθοδικός” συντελεστής μεταφοράς αναφέρονται στην αντίδραση αποηλεκτρονίωσης ή ηλεκτρονίωσης αντίστοιχα. Το ρεύμα

ανταλλαγής, I_0 , αντιστοιχεί στις ηλεκτροκινητικές ιδιότητες του συγκεκριμένου συστήματος, είναι δηλαδή μέτρο της ενεργότητας στη μεταφορά φορτίου για το συγκεκριμένο σύστημα ηλεκτροκαταλύτη-ηλεκτροδίου υπό συγκεκριμένες συνθήκες και είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων όπως, για παράδειγμα, της αντίδρασης του ηλεκτροδίου, του περιβάλλοντος, της φύσης του ηλεκτροδίου, της κάλυψής του από ροφημένα είδη και της θερμοκρασίας [105,106]. Μεγάλη 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 εκφράζει το μέτρο έκτασης της τριεπιφάνειας ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου-αέριας φάσης (trb). Έχει αποδειχθεί, και όπως κανείς θα μπορούσε να διαισθανθεί, ότι το ρεύμα ανταλλαγής I_0 είναι ευθέως ανάλογο με το μήκος των ορίων των τριών φάσεων, ℓ_{tpb} [71].

Πριν να συζητήσουμε πως η εξίσωση Butler-Volmer (2.20) χρησιμοποιείται παραδοσιακά σε συνδυασμό με τα πειραματικά δεδομένα I vs. $\eta_{ac,j}$ για την εξαγωγή των τιμών I_0 , α_a και α_c , είναι σημαντικό να συζητήσουμε αρχικά το νόημα της υπέρτασης ενεργοποίησης.

Όταν ένα ρεύμα I διαρρέει ένα γαλβανικό στοιχείο όπως αυτό που απεικονίζεται στο Σχήμα 1.10(c,d), τότε η διαφορά δυναμικού U_{WC} μεταξύ του καταλύτη-ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (C), διαφέρει από την αντίστοιχη τιμή υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος U^o_{WC} , η οποία γενικά υπολογίζεται από την εξίσωση Nernst. Υπεύθυνες για τη διαφορά αυτή είναι οι αναντιστρεπτότητες που οφείλονται σε αντιστάσεις στη μεταφορά φορτίου και σε ηλεκτρικές αντιστάσεις ωμικής φύσεως, με αποτέλεσμα να καταναλώνεται ένα μέρος της προσδιδόμενης στο σύστημα ηλεκτρικής ισχύος έτσι ώστε να υπερνικηθούν οι αναντιστρεπτότητες αυτές.

Τότε, η υπέρταση του γαλβανικού στοιχείου, η_{WC} , ορίζεται ως:

$$\eta_{WC} = U_{WC} - U^o_{WC} \quad (1.21)$$

Η υπέρταση του στοιχείου, η_{WC} , είναι το άθροισμα τριών όρων:

$$\eta_{WC} = \eta_W + \eta_C + \eta_{ohmic,WC} \quad (1.22)$$

όπου η_W και η_C είναι οι υπερτάσεις του καταλύτη-ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (C) αντίστοιχα και $\eta_{ohmic,WC}$ είναι η ωμική υπέρταση λόγω της αντίστασης του ηλεκτρολύτη μεταξύ του βοηθητικού και του ηλεκτροδίου εργασίας. Οι υπερτάσεις του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου ορίζονται ως οι αποκλίσεις των εσωτερικών δυναμικών (ή δυναμικών Galvani) αυτών των ηλεκτροδίων από τις αντίστοιχες τιμές τους υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος:

$$\eta_W = \phi_W - \phi_W^0 \quad (1.23)$$

$$\eta_C = \phi_C - \phi_C^0 \quad (1.24)$$

Αξίζει να τονισθεί ότι παρόλο που οι υπερτάσεις στην ηλεκτροχημεία συνήθως σχετίζονται με διεπιφάνειες ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, στην πραγματικότητα αναφέρονται σε, και μετρώνται ως, αποκλίσεις από το δυναμικό του ηλεκτροδίου μόνο. Συνεπώς, η έννοια της υπέρτασης πρέπει να σχετίζεται με ένα ηλεκτρόδιο και όχι με μία διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, παρόλο που η φύση αυτής της διεπιφάνειας θα υπαγορεύει γενικά το μέγεθος της μετρούμενης υπέρτασης.

Η υπέρταση του ηλεκτροδίου εργασίας μπορεί να θεωρηθεί ως το άθροισμα τριών παραμέτρων:

$$\eta_W = \eta_{ac,W} + \eta_{conc,W} + \eta_{ohmic,W} \quad (1.25)$$

Η *υπέρταση ενεργοποίησης (activation overpotential)*, $\eta_{ac,W}$, οφείλεται στις αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και σχετίζεται με το ρεύμα μέσω της εξίσωσης Butler-Volmer. Μία αργή χημική αντίδραση (π.χ. ρόφηση ή εκρόφηση) που προηγείται ή ακολουθεί το βήμα μεταφοράς φορτίου (charge transfer step), μπορεί επίσης να συνεισφέρει στην ανάπτυξη της υπέρτασης ενεργοποίησης.

Η *υπέρταση συγκέντρωσης (concentration overpotential)*, $\eta_{conc,W}$, οφείλεται στην αργή μεταφορά μάζας των αντιδρώντων ή/και των προϊόντων που συμμετέχουν στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Υπάρχουν απλές εξισώσεις για τον υπολογισμό του μεγέθους της, σε όρους συντελεστών μεταφοράς μάζας, ή πιο συχνά, σε όρους οριακού ρεύματος I_L , το οποίο είναι το μέγιστο ρεύμα που παρατηρείται όταν η αντίδραση μεταφοράς φορτίου είναι πλήρως ελεγχόμενη από τη μεταφορά μάζας [105]. Σε αντίθεση με την υγρή ηλεκτροχημεία, όπου η υπέρταση συγκέντρωσης είναι συχνά σημαντική (και μεγαλύτερη των άλλων συνιστωσών υπερτάσεων) επειδή οι διαχυτότητες των αντιδρώντων ή/και των προϊόντων μέσα στην υγρή φάση είναι μικρές, στα κελιά στερεών ηλεκτρολυτών όπως π.χ. στην περίπτωση ηλεκτροχημικών στοιχείων σταθεροποιημένης ζιρκονίας, η υπέρταση αυτή είναι συνήθως αμελητέα και ειδικά στις εφαρμογές του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της Κατάλυσης όπου υπεισέρχονται πολύ μικρά ρεύματα. Αυτό συμβαίνει διότι οι αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας είναι γενικά μικρές και είναι δυνατό να θεωρηθεί, δεδομένου ότι οι διεργασίες ιοντικής μεταφοράς μέσα στον ηλεκτρολύτη είναι εγγενώς ταχείες, ότι για σχετικά μικρά ρεύματα η υπέρταση ενεργοποίησης αποτελεί την κύρια συνεισφορά στην συνολική υπέρταση του στοιχείου.

Η *ωμική υπέρταση (ohmic overpotential)*, $\eta_{ohmic,W}$, είναι επίσης αμελητέα, υπό την προϋπόθεση ότι το καταλυτικό ηλεκτρόδιο είναι επαρκώς αγωγίμο και καλά προσκολλημένο στο στερεό ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αντίσταση της διεπιφάνειας.

Συνεπώς, με μία πολύ καλή προσέγγιση μπορεί κάποιος να ξαναγράψει την εξίσωση (1.25) για το ηλεκτρόδιο εργασίας (W) και για το ηλεκτρόδιο αναφοράς (C) ως εξής:

$$\eta_W = \eta_{ac,W} \quad (1.26)$$

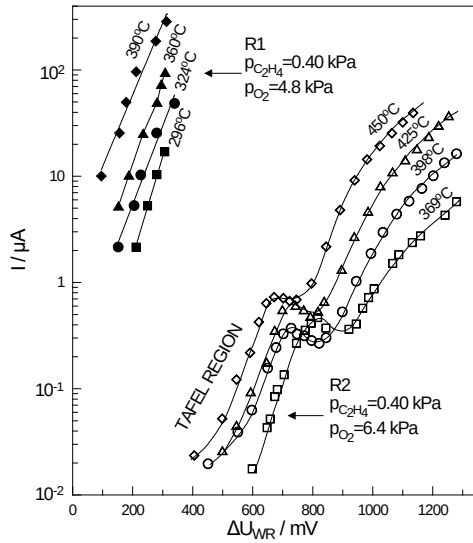
$$\eta_C = \eta_{ac,C} \quad (1.27)$$

Η χρησιμότητα του ηλεκτροδίου αναφοράς μπορεί τώρα να εκτιμηθεί εάν κάποιος σκοπεύει να μετρήσει το η_W αντί του αθροίσματος $\eta_W + \eta_C$ (εξίσωση 1.22). Ομοίως με την εξίσωση (1.22), θα έχει:

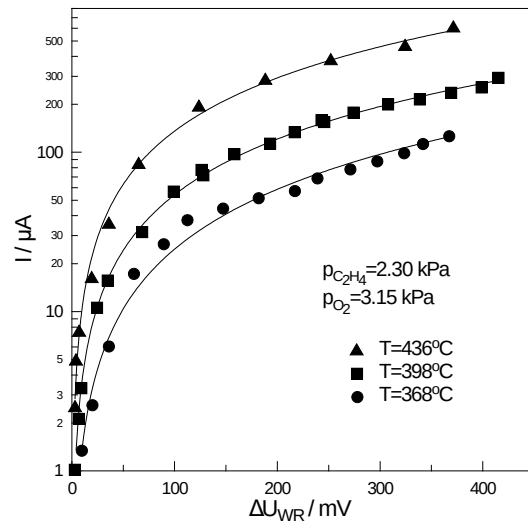
$$\eta_{WR} = \eta_W + \eta_R + \eta_{ohmic,WR} \quad (1.28)$$

Ιδανικά, το ηλεκτρόδιο αναφοράς δε διαρρέεται από ρεύμα και επομένως θα έπρεπε να ισχύει ότι $\eta_R=0$ καθώς και $\eta_{ohmic,WR}=0$. Στην πράξη, η πρώτη παραδοχή ισχύει συνήθως για μη πολώσιμα ηλεκτρόδια αναφοράς, αφού το παρασιτικό αντισταθμιστικό ρεύμα, το οποίο διαρρέει το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι συνήθως πολύ μικρό. Εντούτοις, η συνεισφορά της ωμικής υπέρτασης (ή αλλιώς της εναπομένουσας ωμικής πτώσης τάσης) μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς, $\eta_{ohmic,WR}$, δεν είναι γενικά αμελητέα και πρέπει να προσδιορίζεται μέσω της τεχνικής διακοπής ρεύματος (current interruption technique) με χρήση μιας γεννήτριας συναρτήσεων και ένα οσillosκόπιο σε συνδυασμό με ένα γαλβανοστάτη [107-109]. Το ωμικό αυτό συστατικό μηδενίζεται μέσα σε λιγότερο από 1μs με αποτέλεσμα το εναπομένον μέρος του η_{WR} να είναι το η_W . Όπως και στην υγρή ηλεκτροχημεία, το ηλεκτρόδιο αναφοράς πρέπει να τοποθετηθεί όσο το δυνατόν πιο κοντά στον καταλύτη έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η ωμική υπέρταση $\eta_{ohmic,WR}$.

Η συνήθης διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό της τιμής του ρεύματος ανταλλαγής I_0 είναι μέτρηση της υπέρτασης του ηλεκτροδίου εργασίας (W), η_W , ως συνάρτηση του ρεύματος I και εν συνεχεία γραφική παράσταση του $\ln I$ vs. η_W (Tafel plot). Τέτοια διαγράμματα φαίνονται στα Σχήματα 1.12 και 1.13 για τα καταλυτικά ηλεκτρόδια Pt και Ag. Από το σημείο αυτό και έπειτα θα παραλείπουμε το σύμβολο “W” από το η_W και θα γράφουμε απλά η , αφού η μόνη υπέρταση που μας ενδιαφέρει είναι αυτή του καταλυτικού υμενίου.



Σχήμα 1.12: Τυπικά διαγράμματα Tafel για διεπιφάνειες Pt/YSZ κατά την αντίδραση οξείδωσης του C_2H_4 σε Pt: η μεγάλη διαφορά στις τιμές του I_0 μεταξύ των δύο υμενίων Pt (R1 και R2) οφείλεται στη μεγαλύτερη θερμοκρασία πυροσυνσώματωσης του υμενίου Pt με κωδικό R2 σε σχέση με αυτή του υμενίου Pt με κωδικό R1 [110].



Σχήμα 1.13: 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 σε Ag [111].

Όταν $|\eta_{ac,j}| \gg RT$ (πρακτικά όταν $|\eta| > 100$ mV), η εξίσωση Butler-Volmer με παράλειψη ως αμελητέου ενός εκ των εκθετικών της όρων, ανάγεται στη μορφή “προσέγγισης υψηλού πεδίου” (high field approximation), δηλ.:

$$\ln I = \ln I_0 + \alpha_a F \eta / RT$$

ή ισοδύναμα

$$\ln(I/I_0) = \alpha_a F \eta / RT \quad (1.29)$$

για ανοδική ($I > 0$, $\eta > 0$) λειτουργία, και

$$\ln I = \ln I_0 - \alpha_c F \eta / RT$$

ή ισοδύναμα

$$\ln(-I/I_0) = -\alpha_c F \eta / RT \quad (1.30)$$

για καθοδική ($I < 0$, $\eta < 0$) λειτουργία.

Οι σχέσεις αυτές είναι γνωστές ως εξισώσεις Tafel και τα αντίστοιχα διαγράμματα είναι γνωστά ως διαγράμματα Tafel. Ομοίως, η περιοχή ισχύος των εξισώσεων (1.29 και 1.30) καλείται περιοχή Tafel της εξίσωσης Butler-Volmer.

Όταν $|\eta_{ac,j}| \ll RT$, μετά από ανάπτυξη κατά Taylor των εκθετικών όρων της εξίσωσης Butler-Volmer και παράληψη των όρων δεύτερης τάξης και πάνω, προκύπτει η “προσέγγιση χαμηλού πεδίου” (low field approximation):

$$I/I_0 = (\alpha_a + \alpha_c)F\eta/RT \quad (1.31)$$

ή ισοδύναμα

$$\frac{\eta}{I} = \frac{1}{I_0(\alpha_a + \alpha_c)} \frac{RT}{F} \quad (1.32)$$

Η περιοχή αυτή καλείται ωμική περιοχή της εξίσωσης Butler-Volmer (ή περιοχή μικροπώλωσης) διότι στην περιοχή αυτή υπάρχει αναλογία μεταξύ των I και η σε αντιστοιχία με το νόμο του Ohm. Έτσι, το δεξί σκέλος της εξίσωσης (1.32) καθορίζεται ως αντίσταση της διεπιφάνειας, R_e :

$$R_e = \frac{1}{I_0(\alpha_a + \alpha_c)} \frac{RT}{F} \quad (1.33)$$

και το αντίστροφο αυτού του μεγέθους ($1/R_e$) καλείται φαρανταϊκή αγωγιμότητα (faradaic conductance) ή διεπιφανειακή αγωγιμότητα (interface conductance). Η αντίσταση της διεπιφάνειας υπολογίζεται εύκολα μετρώντας απλά την υπέρταση η και το ρεύμα I στην ωμική περιοχή και παίρνοντας την κλίση του διαγράμματος η vs. I . Ένας εναλλακτικός τρόπος υπολογισμού της αντίστασης R_e είναι με χρήση της τεχνικής της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (AC Impedance spectroscopy) [112,113].

Ο προσδιορισμός του ρεύματος ανταλλαγής I_0 , μπορεί να γίνει εύκολα με προεκβολή του γραμμικού τμήματος του διαγράμματος $\ln|I|$ vs. η της “προσέγγισης υψηλού πεδίου”, 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 . Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας την “προσέγγιση χαμηλού πεδίου” ($|\eta| < 10$ mV), μπορεί να ελεγχθεί η ακρίβεια των εξαγόμενων τιμών των I_0 καθώς και α_a και α_c .

Αξίζει να σημειωθεί ότι γενικά το I_0 στη στερεή ηλεκτροχημεία εξαρτάται ισχυρά, όπως προαναφέρθηκε, τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από την αέρια σύσταση. Αυξάνει με τη θερμοκρασία με μία ενέργεια ενεργοποίησης, E_{act} , που είναι τυπικά 35-45 kcal/mol για υμένια Pt και 20-25 kcal/mole για υμένια Ag εναποτεθειμένα σε σταθεροποιημένη ζirkονία [59,106,113-115].

Η εξάρτηση του I_0 από την αέρια σύνθεση είναι συνήθως πολύπλοκη. Έχει αποδειχθεί [115] ότι το I_0 διέρχεται από ένα μέγιστο με αύξηση της p_{O_2} για οποιαδήποτε σταθερή θερμοκρασία χρησιμοποιώντας καταλυτικά υμένια Pt/ZrO₂(Y₂O₃). Αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να περιγραφούν ικανοποιητικά βασιζόμενοι στη τύπου Langmuir ρόφηση του οξυγόνου στην τριεπιφάνεια ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου (tpb), δηλ.:

$$\theta_O = K_O p_{O_2}^{1/2} / (1 + K_O p_{O_2}^{1/2}) \quad (1.34)$$

όπου θ_O είναι η κάλυψη του οξυγόνου. Έχει δειχθεί [38, 109, 110] ότι:

$$I_0 \sim [\theta_O(1-\theta_O)]^{1/2} \quad (1.35)$$

ή ισοδύναμα:

$$I_0 \sim K_O p_{O_2}^{1/4} / (1 + K_O p_{O_2})^{1/2} \quad (1.36)$$

που εξηγεί τα παρατηρούμενα μέγιστα και το γεγονός ότι το I_0 είναι ανάλογο του $p_{O_2}^{1/4}$ για χαμηλές p_{O_2} και του $p_{O_2}^{-1/4}$ για υψηλές p_{O_2} [67,106,113-115]. Σύμφωνα με αυτό το επιτυχημένο μοντέλο, οι μέγιστες τιμές του I_0 αντιστοιχούν σε $\theta_O=1/2$. Εντούτοις, έχει βρεθεί ότι για χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές τιμές p_{O_2} η κατάσταση γίνεται πολυπλοκότερη εξ' αιτίας του σχηματισμού επιφανειακού οξειδίου της Pt, PtO_2 [115-119]. Όταν υπάρχουν και άλλα αέρια στην αέρια φάση πέραν του οξυγόνου, το I_0 μπορεί να επηρεαστεί με δύο διαφορετικούς τρόπους: Πρώτον, επειδή το θ_O μπορεί να επηρεαστεί εξ' αιτίας μίας καταλυτικής αντίδρασης και/ή της συνδυαστικής χημειορόφησης και δεύτερον, επειδή αυτά τα αέρια μπορεί να αντιδράσουν με το O^{2-} στο trb. Γενικά, είναι δύσκολο να προσδιορισθεί πειραματικά ποιος από τους δύο αυτούς παράγοντες είναι πιο σημαντικός.

Το ρεύμα ανταλλαγής I_0 είναι μία σημαντική παράμετρος για την ποσοτική περιγραφή του φαινομένου NEMCA. Όπως θα αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 2, η τάξη μεγέθους της απόλυτης τιμής $|A|$ της φαρανταϊκής απόδοσης μπορεί να εκτιμηθεί για κάθε τύπο αντίδρασης, καταλύτη και στερεό ηλεκτρολύτη γνωρίζοντας τον υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος καταλυτικό ρυθμό και το ρεύμα ανταλλαγής της διεπιφάνειας καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη, I_0 .

1.3 Φαινόμενα Spillover-Backspillover

Το φαινόμενο spillover (φαινόμενο μετανάστευσης) διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στην ετερογενή κατάλυση και αποτελεί αντικείμενο ενδελεχούς έρευνας κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Πρωτοπαρατηρήθηκε από τον Kuriacose το 1957 [120], ενώ στις εργασίες των Teichner και Conner [121,122] οι οποίοι ανασκόπησαν τις σημαντικότερες εργασίες στον συγκεκριμένο τομέα, παρουσιάστηκαν αναλυτικές πληροφορίες.

Ο όρος spillover (μετανάστευση) χρησιμοποιείται για την περιγραφή της μετακίνησης συγκεκριμένων ειδών από μια φάση στην οποία ροφώνται εύκολα, D (δότης), σε μια άλλη φάση στην οποία δε ροφώνται άμεσα, A (δέκτης), οι οποίες βρίσκονται σε επαφή. Η μετακίνηση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση των ιδιοτήτων του αποτελούμενου

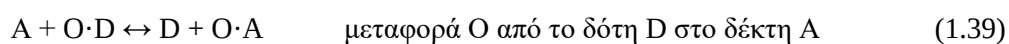
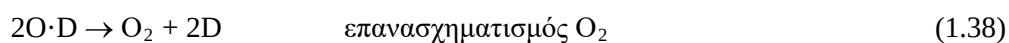
από τις δυο φάσεις υλικού και με αυτόν τον τρόπο ένα φαινομενικά αδρανές υλικό (δέκτης) μπορεί να αποκτήσει καταλυτική ενεργότητα. Σε κάποιες περιπτώσεις ο δέκτης μπορεί να παραμείνει ενεργός ακόμα και μετά το διαχωρισμό του από το δότη. Επίσης, αρκετά συχνά, σύμφωνα με τους Delmon et al. [123-125], αρκεί μια απλή μηχανική ανάμειξη των φάσεων του δότη και του δέκτη για να εμφανιστεί το φαινόμενο spillover επηρεάζοντας την κινητική και οδηγώντας σε ένα μηχανισμό εξωτερικού ελέγχου (Remote Control mechanism, όπως πρωτονομάστηκε από τον Delmon [123]) των καταλυτικών αντιδράσεων. Το φαινόμενο spillover οδηγεί όχι μόνο στη βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας αλλά και στην αύξηση του χρόνου ζωής και του βαθμού αναγέννησης των καταλυτών.

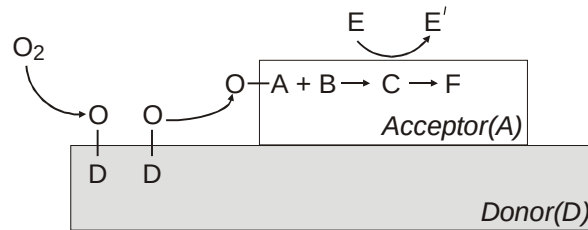
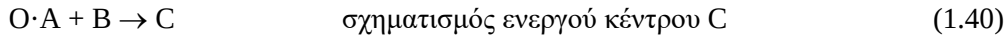
Το φαινόμενο spillover έχει παρατηρηθεί για διάφορα είδη όπως H [126], O [127], N [128], NO [122] και CO [127]. Οι περισσότερες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με spillover υδρογόνου. Ένα από τα πρώτα παραδείγματα spillover ειδών που δεν ήταν υδρογόνο μπορεί να βρεθεί στην εργασία του Bond [127]. Στην εργασία αυτή γίνεται λόγος για spillover οξυγόνου και μονοξειδίου του άνθρακα από Pd σε SnO₂ κατά τη διάρκεια οξείδωσης CO. Ένα δεύτερο παράδειγμα spillover οξυγόνου είναι αυτό που εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της ρόφησης οξυγόνου πάνω σε άνθρακα με το χαρακτηριστικό γνώρισμα ότι σε αυτήν την περίπτωση η φάση του δότη και του δέκτη αποτελούνται από το ίδιο υλικό με διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες [129].

Με τον όρο backspillover (αντίστροφη μετανάστευση) χαρακτηρίζουμε τα φαινόμενα μετακίνησης συγκεκριμένων ειδών με κατεύθυνση αντίστροφη από αυτή που λαμβάνει χώρα στο φαινόμενο μετανάστευσης (spillover). Φαινόμενα backspillover διαδραματίζονται π.χ. κατά την αντίδραση αφυδρογόνωσης του ισοπεντανίου και κυκλοεξανίου πάνω σε ενεργό άνθρακα [130].

Για τις περιπτώσεις φαινομένων spillover στην ετερογενή κατάλυση, τα συνήθη κινητικά μοντέλα δεν μπορούν πλέον να εφαρμοστούν για την περιγραφή του μηχανισμού του φαινομένου προς τη σωστή κατεύθυνση. Η δημιουργία νέων επιφανειακών θέσεων ή η τροποποίηση των επιφανειακών συγκεντρώσεων οδηγούν στην εισαγωγή νέων όρων στις εξισώσεις έκφρασης των ρυθμών των αντιδράσεων. Ένα γενικό σχήμα αντιδράσεων για το σχηματισμό, τη μεταφορά spillover οξυγόνου, την ενεργοποίηση και απενεργοποίηση ενεργών κέντρων, προτάθηκε από τους Delmon και Block [124].

Στο Σχήμα 1.14 φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση των εξισώσεων (1.37-1.41).





Σχήμα 1.14: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού spillover που περιγράφεται από τις αντιδράσεις (1.37) έως (1.41) [124].

Οι εξισώσεις (1.37) και (1.38) περιγράφουν τη διασπαστική ρόφηση και επανασχηματισμό του οξυγόνου σε ένα δότη D. Η εξίσωση (1.39) περιγράφει τη μεταφορά μεταξύ του δότη D και δέκτη A. Το spillover οξυγόνο (O) είναι ένα ευκίνητο είδος, παρόν στην επιφάνεια του δέκτη, χωρίς όμως να συνδέεται με κάποιο συγκεκριμένο επιφανειακό κέντρο. Το ευκίνητο αυτό spillover είδος μπορεί να αλληλεπιδράσει με κάποιο συγκεκριμένο επιφανειακό κέντρο B στην επιφάνεια του δέκτη σχηματίζοντας ένα ενεργό κέντρο C (εξίσωση 1.40). Η εξίσωση (1.41) αναπαριστά την απενεργοποίηση του ενεργού κέντρου C λόγω της αλληλεπίδρασής του με ένα αντιδρών E.

Είναι πλέον αποδεδειγμένο ότι τα φαινόμενα spillover-backspillover διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο σε πολλά καταλυτικά συστήματα. Αξίζει να θυμηθεί κανείς ότι το φαινόμενο των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα (strong metal-support interaction, SMSI), το οποίο ανακαλύφθηκε από τον Tauster [131] και προσέδρασε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τουλάχιστο μια δεκαετία [132], τελικά αποδείχθηκε ότι οφείλεται στο φαινόμενο backspillover ιοντικών ειδών από το φορέα της τιτάνιας (TiO_2) στις υποστηριγμένες μεταλλικές επιφάνειες.

Είναι πολύ πιθανόν ότι η αυξανόμενη εμπορική χρήση φορέων όπως η ZrO_2 και η CeO_2 για παραγωγή συμβατικών υποστηριγμένων καταλυτών οφείλεται στη ικανότητα αυτών των φορέων να παρέχουν συνεχώς backspillover ιοντικό οξυγόνο στην επιφάνεια του υποστηριγμένου μεταλλικού καταλύτη.

Αξίζει στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι ο “remote control” μηχανισμός spillover που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 1.14 εμφανίζει ομοιότητα με αυτόν του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, ο οποίος όπως θα γίνει σαφές στο επόμενο κεφάλαιο, έγκειται στο μηχανισμό διάχυσης (spillover) ιόντων στην καταλυτικά ενεργή επιφάνεια του μεταλλικού καταλυτικού ηλεκτροδίου, τα οποία φτάνουν στα όρια τριών φάσεων στερεού ηλεκτρολύτη-

καταλύτη-αέριος φάσης και σχηματίζουν ροφημένα είδη, O_a . Τα ηλεκτροχημικώς μεταφερόμενα αυτά ιοντικά είδη αλληλεπιδρούν στην καταλυτική επιφάνεια με τα επίσης ροφημένα αντιδρώντα είδη, μεταβάλλοντας τις ηλεκτρονικές και συνεπώς τις καταλυτικές ιδιότητες της επιφάνειας [22]. Αν χρησιμοποιήσουμε την ορολογία του Delmon τότε μπορούμε να πούμε ότι στην ηλεκτροχημική ενίσχυση ο στερεός ηλεκτρολύτης αποτελεί τη φάση του δότη ενώ το αγώγιμο καταλυτικό ηλεκτρόδιο αποτελεί τη φάση του δέκτη.

Μία διαφορά ανάμεσα στα δύο συστήματα είναι ότι στην περίπτωση των πειραμάτων της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης ο ρυθμός spillover-backspillover (ρυθμός μετανάστευσης-αντίστροφης μετανάστευσης) μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια και να ελεγχθεί μετρώντας απλά το επιβαλλόμενο ρεύμα ή δυναμικό. Μια άλλη διαφορά είναι ότι στα πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με τον όρο backspillover εννοούμε την παροχή προωθητικού είδους, και όχι ενεργού κέντρου, στην καταλυτική επιφάνεια. Εντούτοις, αυτή η διαφορά μπορεί να συμβιβαστεί με διεύρυνση του ορισμού του “ενεργού κέντρου”.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1

1. H. Rickert, *Solid Ionic Conductors: Principles and Applications*, Angew, Chem. Int. Ed. Engl., **17** (1978) 37.
2. L.W. Strock, *Z. Phys. Chem.*, **B25** (1934) 441.
3. C. Tubandt, *Z. Electroche.*, **29** (1923) 313.
4. D.F. Shriver and G.C. Farrington, C & EN, p.42 May 20, 1985.
5. C. Wagner and W. Shottky, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **B11** (1930) 163.
6. A. Joffé, *Ann. Phys. (Leipzig)* **72** (1923) 461.
7. J. Frenkel, *Z.Phys.*, **35** (1923) 652.
8. H. Rickert, *Electrochemistry of Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
9. P.J. Gellins, H.J.M. Bouwmeester (Eds.), *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
10. H.L. Tuller, J. Schoonman, I. Riess (Eds.), *Oxygen ion and mixed conductors and their technological applications*, NATO, ASI Series, E: Applied Sciences, Vol. 368, Kluwer Academic Publishers, Dordecht, 2000.
11. E.C. Subbarao and H.S. Maiti, *Solid State Ionics*, **11** (1984) 317.
12. J. Maier, *Solid-defects and function: Principles in the physical Chemistry of solid state chemistry*, B.G. Teubner Verlag, 2000.
13. F. Grosz. in *Proc. 2nd Intl. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*. 1991. Athens, Greece: CEC Publ., Luxembourg, 1991, p.7.
14. B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, **134** (2000) 3-20.
15. J.N. Michaels, C.G. Vayenas and L.L. Hegedus, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 522-525.
16. O. Yamamoto, *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 2423-2435.
17. S.C. Singhal, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 305-313.
18. W. Göpel, *Sensors and Actuators B*, **18-19** (1994) 1-21.
19. K. Schindler, D. Schmeisser, U. Vöhrer, H.-D. Wiemhöfer and W. Göpel, *Sensors and Actuators*, **17** (1989) 555-568.
20. H.-D. Wiemhofer, H.-G. Bredes, U. Nigge and W. Zipprich, *Solid State Ionics*, **150** (2002) 63-77.
21. P. Schmidt-Zhang and U. Guth, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **99** (2004) 258-263.

22. C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and D. Tsiplakides, in *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2001).
23. C.G. Farrington and J.L. Briant, *Science*, **204** (1979) 1371.
24. G.C. Farrington, B. Dunn and J.C. Thomas, in *High Conductivity Solid Ionic Conductors*, E.T. Takahashi, Editor, No. World Sci. Publ., Singapore (1989).
25. R.M. Dell and A. Hooper, in *Solid Electrolytes*, P. Hagenmuller and W.V. Gool, Editors, No. Academic Press, New York (1978).
26. S. Chandra, in *Superionic Solids: Principles and applications*, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1981).
27. P. Hagenmuller and W. Van Gool, (Eds.), *Solid Electrolytes*, Academic Press, 1978.
28. P. Tsiakaras, *PhD Thesis in Department of Chemical Engineering, University of Patras*. 1992.
29. H. Rieckert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 37-46.
30. B.C.H. Steele and J.A. Kilner in *Transport in Non-Stoichiometric Compounds*, 308-323, Academic Press.
31. J.B. Bates, J.C. Wang and N.J. Dudney, *Physics Today*, p.1, July 1982.
32. J.A. Kilner and R.J. Brook, *Solid State Ionics*, **6** (1982) 237.
33. B.C.H. Steele, in *Oxygen ion and mixed conductors and their technological applications*, Kluwer, Erice, Italy, 1997.
34. J.B. Goodenough, in *Solid State Electrochemistry*, P.G. Bruce, Editor, p. 43, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
35. J. Weissbart, W.H. Smart and T. Wydeven, *Aerosp. Med.*, **40** (1969) 136.
36. D. Theleritis, M. Makri, S. Souentie, A. Caravaca, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ChemElectroChem* **1** (2014) 254–262.
37. M. Makri, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *Electrochimica Acta* **179** (2015) 556–564.
38. C.G. Vayenas, S. Bebelis and M. Despotopoulou, *J. Catal.*, **128** (1991) 415.
39. T.I. Politova, V.A. Sobyenin, and V. D. Belyaev, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **41** (1990) 321.
40. H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono and K. Ogaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1981) 529.
41. A. Buekenhoudt, W. Engelen, J. Vangruderbeek, J. Luyten and D. De Schutter, *Ionics*, **1** (1995) 384.
42. N. Kurita, N. Fukatsu, K. Ito and T. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1552.
43. A. Thursfield, S. Brosda, C. Pliangos, T. Schober and C.G. Vayenas, *Electrochimica Acta*, **48 (25-26)** (2003) 3779-3788.

44. I. Kalaitzidou, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *J. Catal.* **331** (2015) 98-109.
45. Διαδικτυακός Ιστότοπος του Πανεπιστημίου του Cambridge,
http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php
46. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis and S. Neophytides, in *CRC Handbook on Solid State Ionics*, Vol. Chapter 13 (P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester, eds.), CRC Press, Inc., Boca Raton, 1997, p. 445.
47. A.R. West, in *Solid State Electrochemistry*, P.G. Bruce, Editor, p.292, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
48. T.H. Etsell and S.N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70** (3) (1970) 339.
49. F.A. Kroger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1974).
50. G.D. Mahan & W. Roth, *Superionic Conductors*, Plenum press, New York, 1976.
51. W.C. Maskell and B.C.H. Steele, *J. Appl. Electrochem.*, **16** (1986) 475-489.
52. S.C. Singhal and K. Kendall (Eds.), *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Publisher: Elsevier Science (2004).
53. R. Dieckmann, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **59** (1998) 507.
54. J. Xue and R. Dieckmann, *Solid State Ionics*, **73** (1994) 273.
55. J. Xue and R. Dieckmann, in *Ionic and Mixed Conducting Ceramics Second International Symposium*, Vol. 94-12 (T.A. Ramanarayanan, W.L. Worrell, and H.L. Tuller, eds.), ES Meeting San Francisco, California, 1994, p. 191.
56. J. Coetzer, *J Power Sources*, **18** (1986) 377.
57. R. J. Bones, D. A. Teagle, G. J. Dudley, B. Hendel, *Ext. Abstr., Battery Division, 182nd Electr. Soc. Meeting, Toronto*, **107** (1992.)
58. A. Van Zyl, M. M. Thackeray, G. K. Duncan, A. I. Kingon, R. O. Heckroodt, *Mat. Res. Bull.* **28** (1993) 145-157.
59. Wikipedia
60. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis and H.-G. Lintz, *Catal. Today*, **11** (1992) 303.
61. C. Wagner, *Advances Catalysis*, **21** (1970) 323.
62. C.G. Vayenas and H. M. Saltsburg, *J. Catal.*, **57** (1979) 296.
63. C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 1521.
64. M. Stoukides, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **27** (1988) 1745.
65. P.J. Gellings, H.S.A. Koopmans and A.J. Burgaaf, *Appl. Catalysis*, **39** (1988) 1.
66. H.-G. Lintz and C.G. Vayenas, *Angewandte Chemie*, **101** (1989) 725.
67. C.G. Vayenas, C. Georgakis, J. Michaels and J. Tormo, *J. Catal.*, **67** (1981) 348.

68. C.G. Vayenas, M.M. Jaksic, S. Bebelis and S.G. Neophytides, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 29 (J. O. M. Bockris, B. E. Conway, and R. E. White, eds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1996, p. 57.
69. C.G. Vayenas, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **486** (2000) 85.
70. C.G. Vayenas and D. Tsiplakides, *Surface Science*, **467** (2000) 23.
71. D. Tsiplakides and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) E189.
72. C.G. Vayenas, A. Ioannides and S. Bebelis, *J. Catal.*, **129** (1991) 67.
73. Y. Jiang, I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **148** (1994) 240.
74. B.C.H. Steele, ed., *Electrode Processes in Solid State Ionics*, Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1976.
75. F.R. Kalhammer, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 315.
76. C.G. Vayenas, S. Bebelis and C. Kyriazis, *CHEMTECH*, **21** (1991) 422.
77. C.G. Vayenas and R.D. Farr, *Science*, **208** (1980) 593.
78. R.D. Farr and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1478.
79. C. Sigal and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics* **5** 567 (1981).
80. I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 996.
81. S. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 839.
82. Y. Jiang, I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *Science*, **264** (1994) 1583.
83. M. Stoukides, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **42** (2000) 1.
84. N. Kiratzis and M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1925.
85. J.N. Michaels and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **85** (1984) 477.
86. J.N. Michaels and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2544.
87. R. DiCosimo, J.D. Burrington and R.K. Grasselli, *J. Catal.*, **102** (1986) 234.
88. E.J.L. Schouler, M. Kleitz, E. Forest, E. Fernandez and P. Fabry, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 551.
89. S. Pancharatnam, R. A. Huggins and D.M. Mason, *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975) 869.
90. T.M. G6r and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 1067.
91. K. Otsuka, K. Suga and I. Yamanaka, *Catal. Lett.*, **1** (1988) 423.
92. D. Eng and M. Stoukides, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **33** (1991) 375.
93. D. Eng and M. Stoukides, *J. Catal.*, **130** (1991) 306.
94. P.H. Chiang, D. Eng and M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) L11.
95. T. Hayakawa, T. Tsunoda, H. Orita, T. Kameyama, H. Takahashi, K. Takehira and K. Fukuda, *Journal Chemical Soc. Jpn. Chemical Commun.*, (1986) 961.

96. W. Doenitz and E. Erdle, *International Journal Hydrogen Energy*, **10** (1985) 291.
97. T.M. G6r and R.A. Huggins, *Science*, **219** (1983) 967.
98. T.M. G6r and R.A. Huggins, *J. Catal.*, **102** (1986) 443.
99. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, P.Tsiakaras and H. Karasali, *Platinum Metals Rev.*, **34(3)** (1990) 122.
100. D. Eng and M. Stoukides, *Catal. Lett.*, **9** (1991) 47.
101. H. Okamoto, G. Kawamura and T. Kudo, *J. Catal.*, **82** (1983) 322.
102. C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **90** (1984) 371.
103. J.A.V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, **19** (1924) 729.
104. T. Erdey-Cruz and M. Volmer, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **150** (1930) 203.
105. J. O' M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.
106. D.Y. Wang, A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126 (7)** (1979) 1155.
107. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **118** (1989) 125.
108. S. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **118** (1989) 147.
109. C.G. Vayenas and S. Neophytides, *J. Catal.*, **127** (1991) 645.
110. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **118** (1989) 125-146.
111. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **138** (1992) 588-610.
112. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, J. Wiley, New York, 1980.
113. D.Y. Wang and A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126 (7)** (1979) 1166.
114. D.Y. Wang and A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **128 (1)** (1981) 55-63.
115. M. Manton, *PhD Thesis*, MIT (1986).
116. C.G. Vayenas and J. Michaels, *Surf. Sci.*, **120** (1982) L405-L408.
117. M. Peuckert and H.P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **145** (1984) 239-259.
118. M. Peuckert and H. Ibach, *Surf. Sci.*, **136** (1984) 319-326.
119. J. Yi, A. Kaloyannis and C.G. Vayenas, *Electrochim. Acta*, **38 (17)** (1993) 2533-2539.
120. J. Kuriacose, *Industrial Journal of Chemistry*, **5** (1957) 646.
121. S.J. Teichner, in *Third International Conference on Spillover* (T. I. et. al., ed.), Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 27.
122. W.C. Conner, G.M. Pajonk and S.J. Teichner, *Advances in Catalysis*, **34** (1986) 1.
123. B. Delmon and H. Matralis, (Y. S. Matros, ed.), *USF, Utrecht, The Netherlands*, 1991, p. 25.
124. T. Rebitzki, B. Delmon and J.H. Block, *AIChE Journal*, **41** (1995) 1543.
125. B. Delmon and G.F. Froment, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38** (1996) 69.

126. T. Inui and T. Takeguchi, *Catal. Today*, **10** (1991) 95.
127. G.C. Bond, in *Proc. 6th Int. Congr. Catalysis*, 1977, p. p. 356.
128. Z. Knor and J. Sotola, *Coll. Czech. Chemical Comm.*, **53** (1988) 2399.
129. R.T. Yang and C. Wong, *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 4471.
130. K. Fujimoto and S. Toyoshi, *Proc. 7th Int. Congr. Catalysis*, (1981) p. 235.
131. S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten, *Journal American Chemical Society*, **100** (1978) 170.
132. G.L. Haller and D.E. Resasco, *Advances in Catalysis*, **36** (1989) 173.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 -Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Κατάλυσης (Μη Φαρανταϊκή Ηλεκτροχημική Τροποποίηση της Καταλυτικής Ενεργότητας, NEMCA effect)

2.1 Εισαγωγή

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχουν πραγματοποιηθεί εκτενείς μελέτες με στόχο την έρευνα και χρήση στερεών ηλεκτρολυτών σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές. Η επιτυχής χρήση των στερεών ηλεκτρολυτών σε κελία καυσίμου (SOFC) [1, 2], ανιχνευτές/αισθητήρες [3], μπαταρίες [4], ηλεκτροχημικά κελία [5,6] και ηλεκτροχημικές μονάδες συμπαραγωγής [7-10], συνιστά μια ισχυρή βάση και αποτελεί εφαλτήριο για περαιτέρω χρησιμοποίησή τους σε εμπορική κλίμακα.

Συγκεκριμένα, η χρήση των στερεών ηλεκτρολυτών σε μελέτες χημικής συμπαραγωγής οδήγησε στην ανακάλυψη και τη μελέτη ενός νέου φαινομένου, γνωστού στη βιβλιογραφία ως Μη-Φαρανταϊκή Ηλεκτροχημική Τροποποίηση της Καταλυτικής Ενεργότητας (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity, NEMCA effect) ή Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Κατάλυσης (Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC) [11,12,15,16]. Μια σύντομη ιστορική αναδρομή για την εξέλιξη του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής ενίσχυσης φαίνεται στον Πίνακα 2.3.

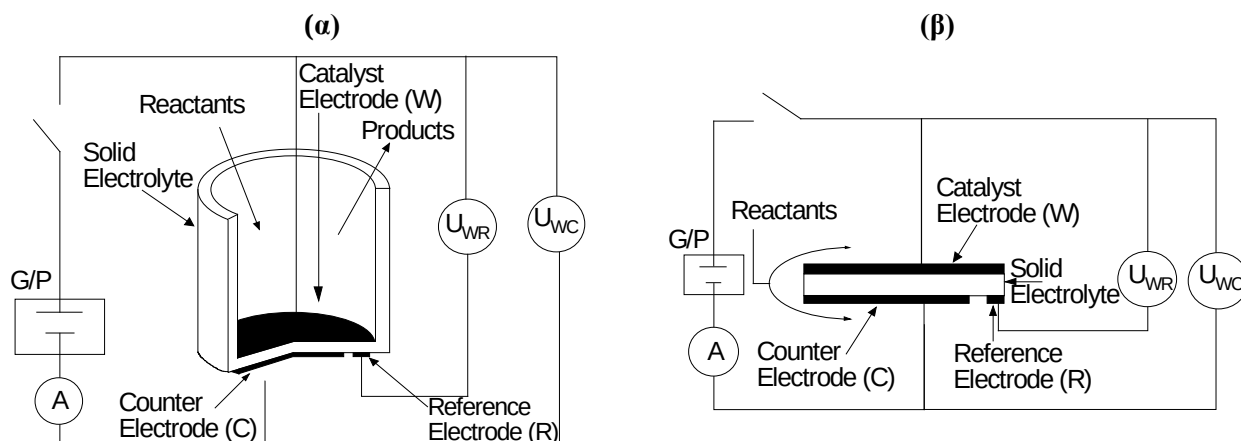
Έχει βρεθεί ότι η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα αγωγίων μεταλλικών καταλυτικών υμενίων εναποτεθειμένων σε στερεούς ηλεκτρολύτες (π.χ. σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονία (YSZ) ένας αγωγός ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ένας αγωγός ιόντων νατρίου, Na^+ ή $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ ένας αγωγός πρωτονίων, H^+) μπορεί να τροποποιηθεί δραματικά και ως ένα μεγάλο βαθμό αντιστρεπτά, κατά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού ρεύματος ή δυναμικού, μεταξύ του μεταλλικού καταλυτικού υμενίου και ενός δεύτερου υμενίου (βοηθητικό ηλεκτρόδιο) το οποίο είναι επίσης εναποτεθειμένο στον στερεό ηλεκτρολύτη.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) ενός κελιού στερεού ηλεκτρολύτη εκτίθεται σε μίγμα αερίων αντιδρώντων (π.χ. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$):

Αέρια αντιδρώντα (π.χ. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$)	Ηλεκτρόδιο εργασίας - Καταλύτης (π.χ. Pt, Pd, Rh, Ag, IrO_2)	Στερεός ηλεκτρολύτης (π.χ. YSZ, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$)	Βοηθητικό ηλεκτρόδιο (π.χ. Au)	Αέριο αναφοράς (π.χ. O_2)
--	---	---	--------------------------------------	---

Το ηλεκτρόδιο εργασίας παίζει το ρόλο τόσο του ηλεκτροδίου του ηλεκτροχημικού στοιχείου όσο και του καταλύτη για την καταλυτική, χωρίς μεταφορά καθαρού φορτίου,

αντίδραση, π.χ. οξείδωση του αιθυλενίου: $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$. Το αέριο αναφοράς μπορεί να είναι ατμοσφαιρικός αέρας όταν χρησιμοποιείται η διάταξη τύπου κελιού-καυσίμου (fuel cell design) (Σχήμα 2.1α) ή ακόμα και το ίδιο το αντιδρών μίγμα, στην περίπτωση που γίνεται χρήση της διάταξης τύπου μονού θαλάμου (single chamber design) (Σχήμα 2.1β) [14-16].



Σχήμα 2.1: Πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (α) διάταξη τύπου fuel-cell και (β) διάταξη τύπου μονού θαλάμου.

Στην δεύτερη περίπτωση το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι ουσιαστικά ένα “οιονεί-ηλεκτρόδιο-αναφοράς” (quasi-reference-electrode) και το δυναμικό του δεν θα πρέπει να μεταβάλλεται σημαντικά με την αέρια σύσταση. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς συνήθως χρησιμοποιείται Au, που λειτουργεί ικανοποιητικά καθώς έχει βρεθεί [17-19] ότι το δυναμικό του (ή το έργο εξόδου του) μεταβάλλεται ελάχιστα (0.1 V) με την αέρια σύσταση για σταθερή τιμή p_{O_2} .

Η επαγόμενη αντιστρεπτή τροποποίηση στον καταλυτικό ρυθμό μιας αντίδρασης (εκφρασμένη σε mol/s) βρέθηκε να είναι έως και 150 φορές μεγαλύτερη από τον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης πριν την εφαρμογή του ρεύματος, δηλ. μία αύξηση 15000% στον καταλυτικό ρυθμό. Επιπλέον, αυτή η αύξηση του ρυθμού έχει βρεθεί γενικά ότι είναι 10^{-10^5} φορές μεγαλύτερη από τον ρυθμό ηλεκτροχημικής παροχής ιόντων (π.χ. O^{2-} , Na^+ , H^+) προς ή από την καταλυτική επιφάνεια, I/nF (όπου I είναι το επιβαλλόμενο ρεύμα, n το φορτίο του ιόντος και F η σταθερά του Faraday). Αυτό σημαίνει ότι κάθε ιόν που παρέχεται ηλεκτροχημικά στην καταλυτική επιφάνεια μπορεί να προκαλέσει την αντίδραση έως και 10^5 ροφημένων ατόμων προς παραγωγή έως και 10^5 μορίων προϊόντος. Συνεπώς, το ηλεκτρικό ρεύμα σε αυτήν την περίπτωση δρα περισσότερο ως ένας ισχυρός ενισχυτής-προωθητής παρά απλά ως ένα ηλεκτροχημικό μέσο-κινούσα δύναμη για την φαρανταϊκή αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν επίσης οι σημαντικές και ταυτόχρονα αντιστρεπτές τροποποιήσεις που έχουν παρατηρηθεί στην εκλεκτικότητα των προϊόντων για αρκετές αντιδράσεις, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι η πληθώρα των συστηματικών μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί έως τώρα καθιστά σαφές το γεγονός ότι η εφαρμογή του φαινομένου NEMCA δε φαίνεται να περιορίζεται από συγκεκριμένα είδη μεταλλικών καταλυτών, στερεών ηλεκτρολυτών ή καταλυτικών αντιδράσεων [13,14].

Από το 1981, όταν αναφέρθηκε για πρώτη φορά η μη-φαρανταϊκή τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας στην ετερογενή κατάλυση, και συγκεκριμένα στην περίπτωση της αντίδρασης της εποξειδωσης αιθυλενίου χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο Ag [20], έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για την επαγωγή καθώς και την κατανόηση του μηχανισμού του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [13,14]. Ο Πίνακας 2.1 παρουσιάζει μια προσπάθεια συνοπτικής ταξινόμησης και ομαδοποίησης όλων των μελετών NEMCA που έχουν πραγματοποιηθεί έως τώρα.

Όπως φαίνεται στο συγκεκριμένο πίνακα, η επίδραση του φαινομένου επιβεβαιώθηκε για ένα πλήθος καταλυτών (Pt, Pd, Rh, Ag, Ni, Au, Fe, IrO₂, RuO₂) εναποτεθειμένων σε διάφορους στερεούς ηλεκτρολύτες (αγωγούς ιόντων O²⁻, F⁻, Na⁺, K⁺ και H⁺) και για διαφορετικά είδη καταλυτικών αντιδράσεων (πλήρεις ή μερικές οξειδώσεις, αναγωγή του NO, υδρογονώσεις, αφυδρογονώσεις, ισομερισμοί, αναμορφώσεις αερίων κ.α.). Αξίζει να σημειωθούν επίσης οι πιο πρόσφατες μελέτες όπου επιτυγχάνεται η επαγωγή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με τη χρήση μικτών ιοντικών-ηλεκτρονικών αγωγών (TiO₂, CeO₂) [22], ηλεκτρολυτών πολυμερούς Nafion [23-25], υγρών αλκαλικών διαλυμάτων [26,27], τηγμένων αλάτων [28] και καταλυτικών συστημάτων υψηλής διασποράς [29,30]. Σύμφωνα με τις πιο πρόσφατες εκτιμήσεις, περισσότερα από 70 καταλυτικά συστήματα έχουν μελετηθεί και έχουν επιβεβαιώσει την επίδραση του φαινομένου NEMCA [13,14].

Προκειμένου να διερευνηθούν και να εξηγηθούν οι αρχές του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκε ένα πλήθος πειραματικών τεχνικών όπως Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση (Temperature Programmed Desorption, TPD) [31-36], Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από Ακτίνες-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [36-41], Ενισχυμένη από την Επιφάνεια Φασματοσκοπία Raman (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) [42], Μικροσκοπία Σάρωσης Φαινομένου Σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM) [36, 43-46], Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Υπεριώδους (Ultra-violent Photoelectron Spectroscopy, UPS) [38], Μικροσκοπία Εκπομπής Φωτοηλεκτρονίων (PhotoElectron Emission Microscopy, PEEM) [47], Φασματοσκοπία Σύνθετης Αντίστασης (AC Impedance Spectroscopy) [48-50], μετρήσεις έργου εξόδου με την τεχνική του παλλόμενου πυκνωτή (Kelvin Probe

Technique) [12,19,35,46,51-53] και κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltametry) [54]. Αυτές οι μελέτες, μαζί με κινητικές μελέτες διαφόρων αντιδράσεων [13-16] και άλλες θεωρητικές εργασίες [13,14,55,56], παρέχουν αποδεικτικά στοιχεία ότι το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης οφείλεται σε μια ηλεκτροχημικά ελεγχόμενη μετακίνηση-διάχυση (backspillover) ιόντων, που προερχόμενα από το στερεό ηλεκτρολύτη, καλύπτουν προοδευτικά την εκτεθειμένη στην αέρια φάση, καταλυτικά ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Εκτός από την ομάδα που πρώτη ανέφερε αποτελέσματα σχετικά με το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [11,12,20,57,58], πολλές αξιόλογες ερευνητικές ομάδες όπως οι ομάδες των Sobyanin [59,60] (Boreskov Institute of Catalysis), Comninellis [61-65] (EPFL), Lambert [40,66,67] (University of Cambridge), Haller [42,68] (Yale University), Anastasijevic [69] (LURGI), Stoukides [70] (University of Thessaloniki), Smotkin [24,25] (Illinois Institute of Technology), Imbihl [47,71] (University of Hannover), Pacchioni [55] (Universita di Milano-Biccoca), Bjerrum [28] (Technical University of Denmark), Metcalfe [72] (University of Manchester), Christensen-Larsen [73,74] (Dinex A/S), Lee [75] (Seoul National University), Sanchez-Leiva [76] (Universidad Nacional de Cordoba), Vernoux-Gaillard [77,78] (CNRS) και Barbier [79] έχουν επίσης μελετήσει και συνεισφέρει σημαντικά στη συγκεκριμένη περιοχή. Μια πρώτη ανασκόπηση των μελετών που πραγματοποιήθηκαν ερευνώντας το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έγινε το 1996 [15] ενώ μια πληρέστερη θεωρητική και πειραματική ανασκόπηση έγινε το 2001 [14].

Την σπουδαιότητα του φαινομένου NEMCA στην ηλεκτροχημεία, την επιστήμη επιφανειών και την ετερογενή κατάλυση έχουν ήδη συζητήσει και αναφερθεί σε δημοσιεύσεις τους οι Bockris και Minevski [80], Wieckowski [81], Pritchard [82], και Haber [83] αντίστοιχα. Θέμα του παρόντος κεφαλαίου θα αποτελέσουν οι βασικές έννοιες και τα κύρια χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, συμπεριλαμβανομένου των πειραματικών και θεωρητικών μελετών που έχουν λάβει χώρα για την διερεύνηση και απόδειξη του μηχανισμού της.

Πίνακας 2.1: Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης ταξινομημένες με βάση τον τύπο του στερεού ηλεκτρολύτη.

1. Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης με χρήση YSZ. Προωθητικό ιόν: O ²⁻								
Αντιδρώντα		Προϊόντα	Καταλύτης	T (°C)	$\Lambda_{\max}(>0)$ ή $\Lambda_{\min}(<0)$	$\rho_{\max}(>1)$ ή $\rho_{\min}(<1)$	PI _{O²⁻}	Αναφ.
Δότης Ηλεκτρονίων (D)	Δέκτης Ηλεκτρονίων (A)							
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Pt	260-450	3×10 ³	55	55	[14, 87]
C ₂ H ₆	O ₂	CO ₂	Pt	270-500	300	20	20	[14, 17]
					-100	7	-	

CH ₄	O ₂	CO ₂	Pt	600-750	5	70	70	[14, 139]
CO	O ₂	CO ₂	Pt	300-550	2×10 ⁵ -500	3 6	2 -	[14, 140]
CO	O ₂	CO ₂	Pt	468-558	1000	5	5	[14, 141, 142]
CH ₃ OH	O ₂	H ₂ CO, CO	Pt	300-500	1×10 ⁴	4,15*	3	[14, 143]
C ₃ H ₆	O ₂	CO ₂	Pt	350-480	-3×10 ⁵	6	-	[14, 18]
CH ₃ OH		H ₂ CO, CO , CH ₄	Pt	400-500	-10	3*	-	[14, 84, 143]
C ₂ H ₄	NO	CO, CO ₂ , N ₂ , N ₂ O	Pt	380-500	-50	7	-	[95]
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Rh	250-400	5×10 ⁴	90	90	[14, 144]
H ₂	CO ₂	CH ₄ , CO	Rh	300-450	200	3*	2	[14]
C ₃ H ₆	NO, O ₂	N ₂ , N ₂ O, C O ₂	Rh	250-450	1×10 ³	150*	150	[88]
CO	NO, O ₂	N ₂ , N ₂ O, C O ₂	Rh	250-450	20	20*	20	[145]
CO	O ₂	CO ₂	Pd	400-550	1×10 ⁵	2	1	[14, 84]
H ₂	CO	C _x H _y , C _x H O ₂	Pd	300-370	10	3*	2	[14]
H ₂ S		S _x , H ₂	Pt	600-750	-	11	10	[14, 146]
CH ₄	O ₂	CO ₂	Pd	380-440	2×10 ⁵	90	90	[147]
H ₂	CO ₂	CO	Pd	500-590	-50	10	-	[14, 84]
H ₂	CO ₂	CO, CH ₄	Rh	328- 477	100	2.7		[192]
H ₂	CO ₂	CO, CH ₄	Ru	250-350	230	1.5	-	[193, 197]
CO	NO	CO ₂ , N ₂ , N O ₂	Pd	320-480	-700	3	-	[96, 148]
CO	N ₂ O	CO ₂ , N ₂	Pd	440	-20	2	-	[96]
C ₂ H ₄	O ₂	C ₂ H ₄ O, C O ₂	Ag	320-470	300	30*	30	[14, 20, 85, 92, 149, 150]
C ₃ H ₆	O ₂	C ₃ H ₆ O, C O ₂	Ag	320-420	300	2*	1	[14, 57]
CH ₄	O ₂	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Ag	650-850	5	30*	30	[14, 151]
CO	O ₂	CO ₂	Ag	350-450	20	15	15	[14, 152]
CH ₃ OH		H ₂ CO, CO, CH ₄	Ag	550-750	-25	6*	-	[14, 153]
CH ₃ OH	O ₂	H ₂ CO, CO ₂	Ag	500	-95	2	-	[75]
CH ₄	O ₂	C ₂ H ₄ , C ₂ H O ₂	Ag	700-750	-1.2	8*	-	[14, 60, 154]
CO	O ₂	CO ₂	Ag-Pd	450-500	30	5	4	[155]
CH ₄	H ₂ O	CO, CO ₂	Ni	600-900	12	2*	-	[14, 156]
CO	O ₂	CO ₂	Au	450-600	-60	3	-	[14, 60, 154]
CH ₄	O ₂	CO ₂	Au	700-750	-3	3*	-	[14, 60, 154]
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	IrO ₂	350-400	200	6	5	[14, 52, 65]
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	RuO ₂	240-500	4×10 ⁵	115	115	[64]

2. Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης με χρήση αγωγών ιόντων F⁻

Αντιδρώντα			Καταλύτης / Στερεός Ηλεκτρολύτης	T (°C)	Λ _{max} (> 0) ή Λ _{min} (< 0)	ρ _{max} (> 1) ή ρ _{min} (<1)	PI _F ⁻	Αναφ.
Δότης Ηλεκτρονίων (D)	Δέκτης Ηλεκτρονίων (A)	Προϊόντα						
CO	O ₂	CO ₂	Pt/CaF ₂	500-700	200	2.5	1.5	[14, 157]

3. Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης με χρήση μικτών αγωγών

Αντιδρώντα		Προϊόντα	Καταλύτης	Στερεός Ηλεκτρολύτης	T (°C)	$\Lambda_{\max}(>0)$ ή $\Lambda_{\min}(<0)$	$\rho_{\max}(>1)$ ή $\rho_{\min}(<1)$	PI _{F⁻}	Αναφ.
Δότης Ηλεκτρονίων (D)	Δέκτης Ηλεκτρονίων (A)								
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Pt	TiO ₂ _x , O ²⁻	450-600	5×10 ³	20	20	[14, 21]
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Pt	CeO ₂ _x , O ²⁻	500	-10 ³	3	-	[22]
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Pt	(CeO ₂ _x , O ²⁻) YZTi 10 [#]	400-475	-250	2	-	[158]
C ₃ H ₆	O ₂	CO ₂	Pt	YZTi 10 [#]	400-500	1000-1000	2.4	-	[158]

4. Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης με χρήση αγωγών ιόντων Na⁺

Αντιδρώντα		Προϊόντα	Καταλύτης	Στερεός Ηλεκτρολύτης	T (°C)	$\Lambda_{\max}(>0)$ ή $\Lambda_{\min}(<0)$	$\rho_{\max}(>1)$ ή $\rho_{\min}(<1)$	PI _{Na⁺}	Αναφ.
Δότης Ηλεκτρονίων (D)	Δέκτης Ηλεκτρονίων (A)								
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Pt	β''-Al ₂ O ₃	180-300	5×10 ⁴	0.25	-30	[14, 89]
CO	O ₂	CO ₂	Pt	β''-Al ₂ O ₃	300-450	1×10 ⁵ -1×10 ³	0.3 8	-30 250	[14, 91]
H ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂	Pt	β''-Al ₂ O ₃	100-150	-	~0	-10	[14, 98, 159]
H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Pt	β''-Al ₂ O ₃	100-300	-	-*	-	[160]
C ₂ H ₄	NO	CO ₂ , N ₂ , N ₂ O	Pt	β''-Al ₂ O ₃	280-400	-	∞	500	[14, 40]
CO	NO	CO ₂ , N ₂ , N ₂ O	Pt	β''-Al ₂ O ₃	320-400	-	13*	200	[93]
C ₃ H ₆	NO	CO ₂ , N ₂ , N ₂ O	Pt	β''-Al ₂ O ₃	375	-	10	-	[161]
H ₂	NO	N ₂ , N ₂ O	Pt	β''-Al ₂ O ₃	360-400	-	30	6000	[94]
H ₂	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Pd	β''-Al ₂ O ₃	70-100	-	0.13	-	[162]
C ₂ H ₄	O ₂	C ₂ H ₄ O, C ₂ H ₆ O	Ag	β''-Al ₂ O ₃	240-280	-	-	40	[85]
CO	O ₂	CO ₂	Ag	β''-Al ₂ O ₃	360-420	-	2	-	[14]
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Pt	Na ₃ Zr ₂ Si ₂ P ₁₂ O ₁₂	430	-	10	300	[163]
H ₂	CO ₂	CO, CH ₄	Ru	β''-Al ₂ O ₃	280-380	-	10	5	[194, 197]

5. Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης με χρήση αγωγών ιόντων K⁺

Αντιδρώντα		Προϊόντα	Καταλύτης	Στερεός Ηλεκτρολύτης	T (°C)	$\Lambda_{\max}(>0)$ ή $\Lambda_{\min}(<0)$	$\rho_{\max}(>1)$ ή $\rho_{\min}(<1)$	PI _{K⁺}	Αναφ.
Δότης Ηλεκτρονίων (D)	Δέκτης Ηλεκτρονίων (A)								
NH ₃		N ₂ , H ₂	Fe	K ₂ YZr(PO ₄) ₃	500-700	-	4.5	-	[164]
H ₂	CO ₂	CO, CH ₄	Ru	β''-Al ₂ O ₃	280-380	-	10	113	[195, 197]

6. Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης με χρήση αγωγών ιόντων H^+

Αντιδρώντα		Προϊόντα	Καταλύτης	Στερεός Ηλεκτρολύτης	T (°C)	$\Lambda_{\max}(>0)$ ή $\Lambda_{\min}(<0)$	$\rho_{\max}(>1)$ ή $\rho_{\min}(<1)$	PI _H ⁺	Αναφ.
Δότης Ηλεκτρονίων (D)	Δέκτης Ηλεκτρονίων (A)								
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Pt	CaZr _{0.9} In _{0.1} O _{3-a}	385-470	-3×10 ⁻⁴	5	-	[165]
H ₂	N ₂	NH ₃	Fe	CaZr _{0.9} In _{0.1} O _{3-a}	440	6	12	6	[166]
NH ₃		N ₂ , H ₂	Fe	CaZr _{0.9} In _{0.1} O _{3-a}	530-600	150	3.6	-	[164]
CH ₄		C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Ag	SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O ₃	750	-	8*	10	[14, 70]
H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Ni	CsHSO ₄	150-170	300	2	12	[14, 59]
H ₂	O ₂	H ₂ O	Pt	Nafion	25	20	6	5	[14, 23]
1-C ₄ H ₈		C ₄ H ₁₀ , 2-C ₄ H ₈ (cis, trans)	Pd	Nafion	70	-28	40*	-	[25]
H ₂	CO ₂	CO, CH ₄	Ru	BaZr _{0.85} Y _{0.15} O _{3-a} + 1 wt% NiO	400-450	600	4.5	-	[196, 197]

7. Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης με χρήση υδατικών αλκαλικών διαλυμάτων

Αντιδρώντα		Προϊόντα	Καταλύτης	Στερεός Ηλεκτρολύτης	T (°C)	$\Lambda_{\max}(>0)$ ή $\Lambda_{\min}(<0)$	$\rho_{\max}(>1)$ ή $\rho_{\min}(<1)$	PI _{OH} ⁻	Αναφ.
Δότης Ηλεκτρονίων (D)	Δέκτης Ηλεκτρονίων (A)								
H ₂	O ₂	H ₂ O	Pt	H ₂ O - 0.1N KOH	25-50	20	6	20	[14, 27]

8. Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης με χρήση τηγμένων αλάτων

Αντιδρώντα		Προϊόντα	Καταλύτης	Στερεός Ηλεκτρολύτης	T (°C)	$\Lambda_{\max}(>0)$ ή $\Lambda_{\min}(<0)$	$\rho_{\max}(>1)$ ή $\rho_{\min}(<1)$	Αναφ.
Δότης Ηλεκτρονίων (D)	Δέκτης Ηλεκτρονίων (A)							
SO ₂	O ₂	SO ₃	Pt	V ₂ O ₅ -K ₂ SO ₄	350-450	-100	6	[28]

*: Παρατηρήθηκε μεταβολή στην εκλεκτικότητα.

#: 4.5 mol% Y₂O₃ – 10 mol% TiO₂ – 85.5 mol% ZrO₂

2.2 Πειραματική διάταξη για μελέτες του φαινομένου NEMCA

Η βασική πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για κινητικές και ηλεκτροκινητικές μελέτες παρουσιάστηκε στο Σχήμα 1.1. Το ηλεκτρονικά αγωγίμο ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτης, το οποίο συνήθως είναι υπό μορφή πορώδους λεπτού υμενίου πάχους 3-20 μm και συντελεστή τραχύτητας 3-500 [14-16,84], είναι εναποτεθειμένο στην επιφάνεια ενός κεραμικού φορέα-στερεού ηλεκτρολύτη (π.χ. σταθεροποιημένη με Y₂O₃ ζirkονία, ZrO₂ (YSZ), έναν αγωγό ιόντων οξυγόνου O²⁻, Na-

$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, έναν αγωγό ιόντων νατρίου Na^+ , $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}$, έναν αγωγό πρωτονίων H^+ , είτε TiO_2 ή CeO_2 έναν μικτό ηλεκτρονικό-ιοντικό αγωγό). Η παρασκευή (εναπόθεση και θερμική κατεργασία) και ο χαρακτηρισμός των τριών ηλεκτροδίων (εργασίας-καταλύτης, αναφοράς και βοηθητικό) για ένα τυπικό ηλεκτροχημικό κελί που χρησιμοποιείται σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, έχουν παρουσιαστεί με λεπτομέρεια αλλού [14-16] μαζί με το σύστημα ανάλυσης των αερίων (το οποίο είναι δυνατό να περιλαμβάνει κατά περίπτωση χρήση αέριας χρωματογραφίας, φασματοσκοπίας μάζας και υπέρυθρης φασματοσκοπίας) για απευθείας παρακολούθηση και καταγραφή των ρυθμών των καταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα.

Σε πιο πρόσφατες εργασίες [128-133], χρησιμοποιούνται πολύ λεπτά ηλεκτρόδια-καταλυτικά υμένα, πάχους 300-1000 Å, που παρασκευάζονται με την μέθοδο της εναπόθεσης με ιοντοβολή (sputtering).

Η φαινόμενη (γεωμετρική) επιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη είναι συνήθως 1-2 cm² ενώ η πραγματική (ενεργός) επιφάνεια του καταλύτη είναι συνήθως μεταξύ 50 και 2000 cm², όπως αυτή μετράται με χρήση ισοθερμοκρασιακής τιτλοδότησης οξυγόνου με CO ή C₂H₄ ή με χρήση ισοθερμοκρασιακής τιτλοδότησης CO με O₂ [14-16] ή μέσω της δυναμικής απόκρισης του καταλυτικού ρυθμού σε γαλβανοστατικά πειράματα [14-16,84].

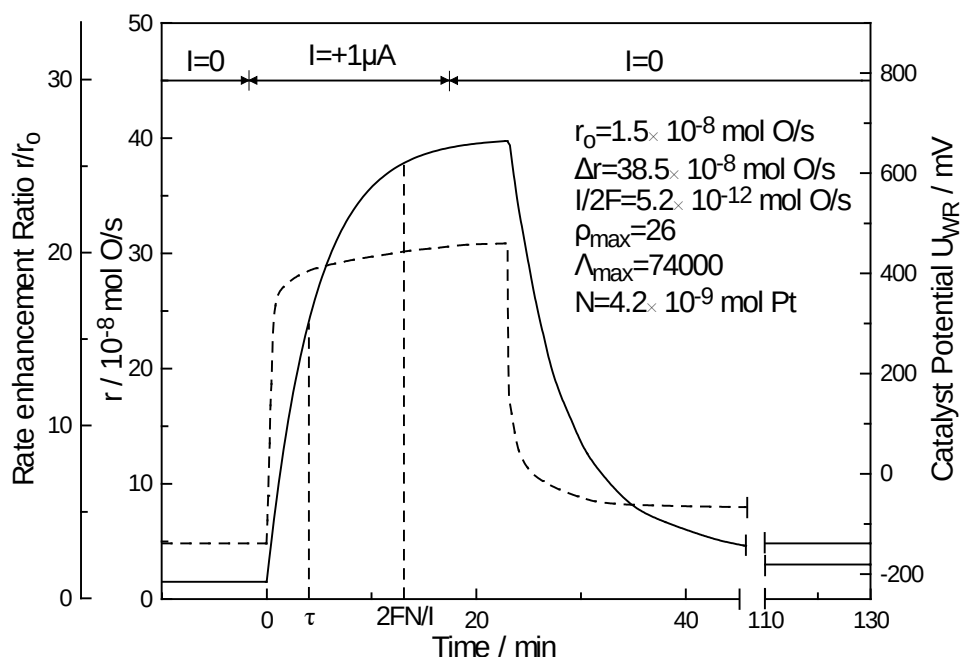
Το ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτης είναι εκτεθειμένο στο αέριο αντιδρών μίγμα (π.χ. C₂H₄ + O₂) μέσα σε έναν αντιδραστήρα συνεχούς ροής, η λειτουργία του οποίου προσεγγίζει τη λειτουργία ενός αντιδραστήρα CSTR. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο καθώς και το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι συνήθως εκτεθειμένα σε αέρα όταν χρησιμοποιείται η διάταξη τύπου κυψέλης καυσίμου (“fuel cell”, Σχήμα 2.1a) ή στο ίδιο το αντιδρών μίγμα όταν χρησιμοποιείται η διάταξη μονού θαλάμου (“single pellet design”, Σχήμα 2.1b) [14-16]. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς αποτελεί ουσιαστικά ένα ηλεκτρόδιο ψευδοαναφοράς (pseudoreference-monitoring-electrode) [14,85,86], ενώ όταν γίνεται χρήση της διάταξης μονού θαλάμου, μαζί με το βοηθητικό ηλεκτρόδιο θα πρέπει να είναι καταλυτικά ανενεργά (π.χ. Au).

Ένας γαλβανοστάτης/ποτενσιοστάτης χρησιμοποιείται προκειμένου να επιβάλλονται σταθερά ρεύματα μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη (W) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (C), I_{WC} , ή σταθερά δυναμικά, μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη (W) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (R), U_{WR} . Με αυτό τον τρόπο ιόντα (O²⁻ στην περίπτωση της YSZ, Na⁺ στην περίπτωση της $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή H⁺ στην περίπτωση του $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-a}$) παρέχονται από (ή προς) τον στερεό ηλεκτρολύτη προς (ή από) το ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτη. Το ρεύμα, I_{WC} , ορίζεται ως θετικό όταν ανιόντα παρέχονται προς (ή κατιόντα απομακρύνονται από) την καταλυτική επιφάνεια. Έχει

αποδειχτεί με χρήση πολλών τεχνικών, όπως μετρήσεις έργου εξόδου, κυκλική βολταμμετρία, θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD), φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σήραγγος (STM), ότι αυτά τα ιόντα, συνοδευόμενα από το αντισταθμιστικό τους φορτίο στο μέταλλο (screening charge) και επομένως, σχηματίζοντας επιφανειακά δίπολα, μεταναστεύουν (back-spillover στην καταλυτική ορολογία) και διαχέονται στην καταλυτικά ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου-καταλύτη, η οποία βρίσκεται εκτεθειμένη στην αέρια φάση. Κατά συνέπεια ο στερεός ηλεκτρολύτης λειτουργεί ως ένας ηλεκτρικά ενεργοποιημένος φορέας για τον καταλύτη, ενώ παράλληλα βοηθά στη δημιουργία μιας αποτελεσματικής ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας πάνω στην καταλυτικά ενεργή, εκτεθειμένη στην αέρια φάση, επιφάνεια του ηλεκτροδίου-καταλύτη [14,19].

2.3 Τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού

Ένα τυπικό πείραμα δυναμικής απόκρισης του καταλυτικού ρυθμού υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, που πραγματοποιήθηκε με χρήση ηλεκτροχημικού κελιού όμοιου με αυτό που περιγράφηκε στο Σχήμα 2.1a, φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι YSZ ενώ η καταλυτική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η πλήρης οξείδωση (καύση) του αιθυλενίου σε καταλύτη Pt [87]. Το καταλυτικό ηλεκτρόδιο της Pt έχει μια ενεργό επιφάνεια που αντιστοιχεί σε $N_G = 4.2 \times 10^{-9}$ mol Pt και είναι εκτεθειμένο σε αέριο μίγμα με σύσταση $p_{O_2} = 4.6$ kPa και $p_{C_2H_4} = 0.36$ kPa και θερμοκρασία $T = 370^\circ\text{C}$, σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής CSTR του Σχήματος 2.1a. Αρχικά ($t < 0$) το ηλεκτρικό κύκλωμα είναι ανοιχτό ($I_{WC} = 0$) και σε μόνιμη κατάσταση ο καταλυτικός ρυθμός του ανοιχτού κυκλώματος, r_o , είναι ίσος με 1.5×10^{-8} mol O/s. Ο αντίστοιχος ρυθμός αναστροφής (turnover frequency, TOF), δηλ. τα άτομα οξυγόνου που αντιδρούν στη καταλυτική επιφάνεια με C_2H_4 ανά ενεργό κέντρο Pt και ανά δευτερόλεπτο, είναι ίσος με 3.57 s^{-1} .



Σχήμα 2.2: Ηλεκτροχημική Ενίσχυση: Δυναμική απόκριση του καταλυτικού ρυθμού και του δυναμικού του καταλύτη σε βηματική επιβολή σταθερού ρεύματος κατά τη διάρκεια της οξείδωσης του C_2H_4 σε Pt/YSZ [87]. $T=370^\circ C$, $p_{O_2}=4.6$ kPa, $p_{C_2H_4}=0.36$ kPa. Η πειραματική (τ) και θεωρητική ($2FN/I$) σταθερά ρυθμού χρόνου χαλάρωσης φαίνεται στο σχήμα. Η αύξηση του καταλυτικού ρυθμού Δr σε μόνιμη κατάσταση είναι 74,000 φορές μεγαλύτερη από τον ρυθμό παροχής ιόντων O^{2-} προς την καταλυτική επιφάνεια ($\Lambda=74,000$).

Έπειτα, τη χρονική στιγμή $t=0$, μέσω ενός γαλβανοστάτη επιβάλλεται ένα σταθερό ρεύμα, I_{WC} , μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη και του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Με αυτόν τον τρόπο, ιόντα οξυγόνου, O^{2-} , αντλούνται ηλεκτροχημικά από τον στερεό ηλεκτρολύτη προς την τριεπιφάνεια (three-phase boundary, trpb) στερεού ηλεκτρολύτη-καταλύτη-αερίου μίγματος, με ρυθμό $I/2F=5.2 \times 10^{-12}$ mol O/s, σύμφωνα με το νόμο του Faraday. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 2.2, ο καταλυτικός ρυθμός αυξάνει προοδευτικά και έπειτα από χρόνο 25 min φτάνει σε μια νέα μόνιμη κατάσταση που αντιστοιχεί στην τιμή $r=4.0 \times 10^{-7}$ mol O/s, η οποία είναι 26 φορές μεγαλύτερη από την αρχική τιμή του καταλυτικού ρυθμού r_0 . Η νέα τιμή του ρυθμού αναστροφής (TOF) είναι ίση με 95.2 s $^{-1}$. Η αύξηση που παρατηρείται στον καταλυτικό ρυθμό $\Delta r=r-r_0=3.85 \times 10^{-7}$ mol O/s είναι 74,000 φορές μεγαλύτερη από το ρυθμό ηλεκτροχημικής παροχής ιόντων O^{2-} στην καταλυτική επιφάνεια, $I/2F$, ο οποίος δηλώνει και τη μέγιστη αναμενόμενη αύξηση που μπορεί να έχει ο καταλυτικός ρυθμός σύμφωνα με το νόμο του Faraday. Επομένως, κάθε ιόν O^{2-} που παρέχεται ηλεκτροχημικά στην καταλυτική επιφάνεια της Pt από την YSZ, προκαλεί στις νέες συνθήκες μόνιμης κατάστασης την αντίδραση 74.000 ροφημένων από την αέρια φάση οξυγόνων με C_2H_4 προς σχηματισμό CO_2 και H_2O . Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, το νέο φαινόμενο ονομάστηκε Μη-Φαρανταϊκή Ηλεκτροχημική Τροποποίηση της Καταλυτικής Ενεργότητας (Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity, NEMCA effect).

Η φαρανταϊκή απόδοση, ή παράγοντας προσαύξησης, Λ , ορίζεται [13-16] ως:

$$\Lambda = \Delta r / (I/2F) \quad (2.1)$$

Για το πείραμα που περιγράφηκε ανωτέρω (Σχήμα 2.2), η μέγιστη τιμή του Λ είναι 74,000. Γενικά μια αντίδραση παρουσιάζει μη-φαρανταϊκή συμπεριφορά (φαινόμενο NEMCA) όταν $|\Lambda| > 1$. Με βάση το παρατηρούμενο πρόσημο του Λ , οι καταλυτικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ηλεκτρόφοβες όταν $\Lambda > 1$ και ηλεκτρόφιλες όταν $\Lambda < -1$. Τιμές του Λ από -5×10^4 [14-16] μέχρι και 3×10^5 [13-16] έχουν μετρηθεί πειραματικά. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι είναι δυνατόν να προβλεφθεί η τάξη μεγέθους του παράγοντα προσαύξησης Λ , με τον τρόπο που θα αναλυθεί σε επόμενη παράγραφο.

Ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού, ρ , ορίζεται [13-16] από τη σχέση:

$$\rho = r/r_0 \quad (2.2)$$

Στο πείραμα του Σχήματος 3.1, η μέγιστη τιμή του λόγου προσαύξησης, ρ , που παρατηρήθηκε είναι ίση με 26. Στις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έως τώρα [14], τιμές του ρ έως και 150 [88] ή και υψηλότερες [40,134-136] έχουν πειραματικά μετρηθεί για τις περιπτώσεις αύξησης του καταλυτικού ρυθμού, ενώ τιμές του ρ έως και μηδέν έχουν καταγραφεί σε άλλες αναφορές [85,89] για τις περιπτώσεις μείωσης του καταλυτικού ρυθμού.

Μία σημαντική παρατήρηση που αφορά στο χρόνο που απαιτείται ώστε να φτάσει ο καταλυτικός ρυθμός στην νέα μόνιμη κατάσταση, είναι η ακόλουθη: έχει βρεθεί [14,15] ότι η μεταβολή του ρυθμού κατά τη διάρκεια ενός δυναμικού πειράματος μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$\Delta r = \Delta r_{\max} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (2.3)$$

που 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 την αύξηση του καταλυτικού ρυθμού και να φτάσει στο 63% της τελικής του τιμής (στη νέα μόνιμη κατάσταση) κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης ενός τυπικού γαλβανοστατικού πειράματος δυναμικής απόκρισης, όπως αυτό που περιγράφηκε στο Σχήμα 2.2 [13-16]. Όπως φαίνεται σε αυτό το σχήμα, η σταθερά χρόνου χαλάρωσης τ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ποσότητα $2FN/I$ και αυτό αποτελεί μια γενικότερη παρατήρηση σε μελέτες NEMCA που γίνεται χρήση YSZ ως στερεού ηλεκτρολύτη:

$$\tau \approx 2FN/I \quad (2.4)$$

Η παράμετρος $2FN/I$ αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτείται για τον σχηματισμό ενός μονοστρώματος ατομικού οξυγόνου, O , σε μια καταλυτική επιφάνεια με N διαθέσιμα προς ρόφηση ενεργά κέντρα (σε όρους gr-atoms O), όταν οξυγόνο παρέχεται ηλεκτροχημικά υπό την μορφή ιόντων O^{2-} με ρυθμό $I/2F$, όπως συμβαίνει στην υπό εξέταση περίπτωση. Αυτή η διαπίστωση παρέχει μια πρώτη κινητική απόδειξη ότι το φαινόμενο NEMCA είναι ένα καταλυτικό φαινόμενο που οφείλεται σε μια ηλεκτροχημικά ελεγχόμενη μετακίνηση και διάχυση (backspillover) ιόντων οξυγόνου από τον στερεό ηλεκτρολύτη προς την εκτεθειμένη σε αέριο μίγμα καταλυτικά ενεργή επιφάνεια και όχι ένα ηλεκτροκαταλυτικό φαινόμενο το οποίο περιορίζεται στα όρια των τριών φάσεων (trb) στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου μίγματος. Όπως θα φανεί παρακάτω, βάσει διαφόρων τεχνικών όπως XPS, TPD και κυκλική βολταμμετρία, το ηλεκτροχημικά παρεχόμενο από το φορέα οξυγόνο ροφάται ισχυρά στην καταλυτική επιφάνεια, σε μια νέα ενεργειακή θέση ρόφησης. Το ιοντικό αυτό είδος 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 [12,51], αποδυναμώνει την ισχύ του δεσμού ρόφησης του κανονικά ροφημένου από την αέρια φάση οξυγόνου οδηγώντας το σε ασθενέστερα ροφημένες θέσεις [32,33] (επομένως και πιο ενεργές), ενώ την ίδια στιγμή δρώντας ως θυσιαζόμενος ενισχυτής (sacrificial promoter), αντιδρά με το C_2H_4 ή κάποιο άλλο ροφημένο αντιδρών μόριο, με ρυθμό Λ φορές μικρότερο απ' ότι αντιδρά το ασθενέστερα ροφημένο ατομικό οξυγόνο που προέρχεται από την αέρια φάση [31-33,35,51,90].

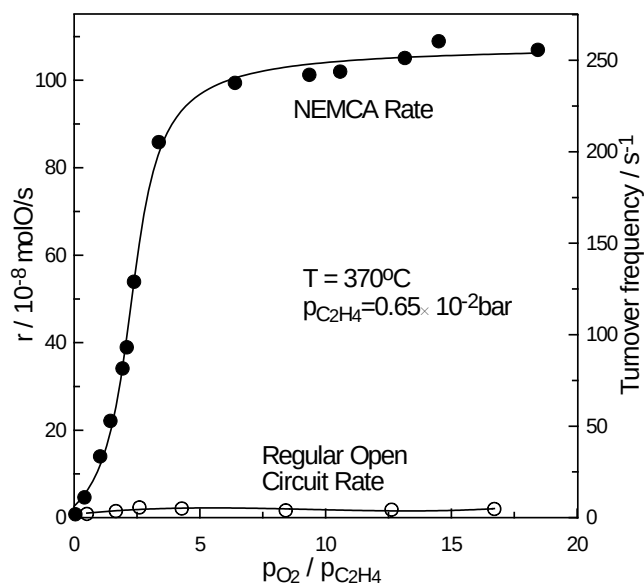
Αυτό έχει ήδη φανεί στο Σχήμα 2.2: Τα προωθητικά ιοντικά είδη $O^{\delta-}$ με τη μορφή διπόλου $[O^{\delta-}-\delta^+]$, όπου δ^+ είναι το αντισταθμιστικό τους φορτίο στο μέταλλο, σχηματίζονται ηλεκτροχημικά στο όριο των τριών φάσεων (trb) σύμφωνα με την αντίδραση:



και με ρυθμό $I/2F$. Τα ιοντικά αυτά είδη διαχέονται και καλύπτουν όλη την καταλυτική επιφάνεια. Σε μόνιμη κατάσταση ο ρυθμός, r_c , της κατανάλωσης των προωθητικών ειδών, O^{2-} , μέσω της αντίδρασής τους με το C_2H_4 , πρέπει να ισούται με τον ρυθμό σχηματισμού τους, $I/2F$. Ο ρυθμός κατανάλωσης, σε μόνιμη κατάσταση, του κανονικά ροφημένου οξυγόνου από την αέρια φάση είναι $r_o + \Delta r \approx \Delta r$ ο οποίος είναι Λ φορές μεγαλύτερος από το $I/2F$. Γίνεται λοιπόν σαφές ότι η φαρανταϊκή απόδοση Λ εκφράζει τον λόγο δραστηρότητας των δύο ειδών, δηλ. του κανονικά ροφημένου και ηλεκτροχημικά παρεχόμενου ατομικού οξυγόνου, στην καταλυτική επιφάνεια. Συνεπώς, εφόσον $\Lambda = \Delta r / (I/2F)$ και $\Delta r \approx r$, έπεται ότι $\Lambda = r/r_c = TOF/TOF_c$ όπου TOF είναι ο ρυθμός αναστροφής της καταλυτικής αντίδρασης

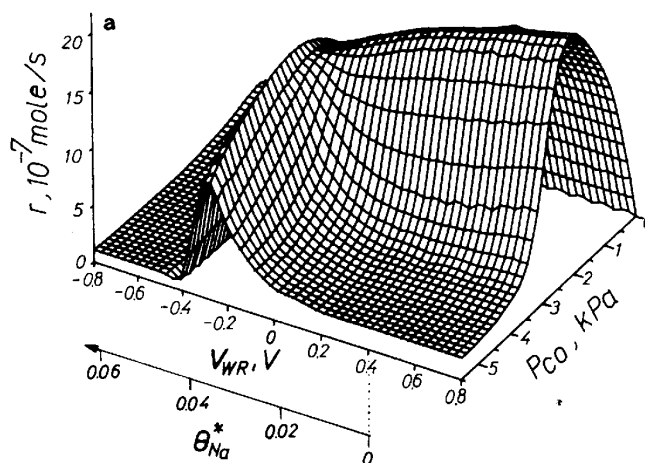
(μεταξύ κανονικά ροφημένου οξυγόνου από την αέρια φάση και αιθυλενίου) υπό συνθήκες NEMCA και TOF_c είναι ο ρυθμός αναστροφής της αντίδρασης των προωθητικών ειδών με το αναγωγικό αντιδρών. Μπορούμε λοιπόν να πούμε ότι για το πείραμα του Σχήματος 2.2, $\text{TOF}_c = \text{TOF}/\Lambda = 1.3 \times 10^{-3}$ s. Από αυτό συνεπάγεται ότι ο μέσος χρόνος ζωής των προωθητικών ειδών στην καταλυτική επιφάνεια είναι ίσος με TOF_c^{-1} , εκτίμηση που βρίσκεται σε εξαιρετική συμφωνία με τη σταθερά χρόνου χαλάρωσης του καταλυτικού ρυθμού, μετά τη διακοπή του επιβαλλόμενου ρεύματος (Σχήμα 2.2). Αυτή η παρατήρηση παρέχει ένα αδιαμφισβήτητο επιχείρημα για το μηχανιστικό μοντέλο διάχυσης ιοντικών ειδών, O^{2-} , από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική επιφάνεια (oxygen backspillover mechanism).

Το Σχήμα 2.3 δείχνει την επίδραση της επιβολής ενός σταθερού θετικού δυναμικού U_{WR} ($=+1$ V) στον καταλυτικό ρυθμό οξείδωσης του C_2H_4 σε Pt/YSZ, σε μόνιμη κατάσταση, σε συνάρτηση του λόγου $p_{\text{O}_2}/p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ των μερικών πιέσεων οξυγόνου και αιθυλενίου. Το φαινόμενο NEMCA 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. Τα έντονα φαινόμενα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης υπό οξειδωτικές συνθήκες μίγματος είναι μια γενικότερη παρατήρηση στις μελέτες NEMCA που αφορούν σε αντιδράσεις οξείδωσης [13-16] και οφείλεται στο ότι τα προωθητικά ιοντικά είδη οξυγόνου σχηματίζονται στην καταλυτική επιφάνεια, υπό συνθήκες παροχής O^{2-} , μόνο αφού η κάλυψη του κανονικά ροφημένου από την αέρια φάση οξυγόνου είναι σχεδόν πλήρης [14,32,37]. Συνεπώς, 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.



Σχήμα 2.3: Επίδραση της αέριας σύστασης στο μη-ενισχυμένο (υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος) καταλυτικό ρυθμό οξείδωσης του C_2H_4 χρησιμοποιώντας Pt/YSZ και στον ηλεκτροχημικά ενισχυμένο καταλυτικό ρυθμό, στην περίπτωση που στον καταλύτη-ηλεκτρόδιο επιβάλλεται σταθερό δυναμικό $U_{WR} = 1V$ [87].

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα εφαρμογής του φαινομένου NEMCA, για την αντίδραση οξείδωσης του CO χρησιμοποιώντας ως στερεό ηλεκτρολύτη έναν αγωγό ιόντων νατρίου, Na^+ , $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Στο σχήμα περιγράφεται η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη U_{WR} , (και συνεπώς της κάλυψης του Na, θ_{Na} , όπως αυτή μπορεί να υπολογιστεί [89,91] από την τιμή του επιβαλλόμενου ρεύματος) και της μερικής πίεσης του CO, p_{CO} , στον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης της οξείδωσης του CO σε Pt/Na- $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ στους 350°C [91]. Όταν η καταλυτική επιφάνεια είναι καθαρή από άτομα Na, ο ρυθμός, ως συνάρτηση του p_{CO} , διέρχεται από ένα οξύ μέγιστο υποδηλώνοντας ανταγωνιστική ρόφηση του CO και του O στην επιφάνεια της Pt (κινητική τύπου Langmuir-Hinshelwood). Για υψηλές τιμές μερικής πίεσεως του CO, η κάλυψη της επιφάνειας σε οξυγόνο είναι πολύ χαμηλή και συνεπώς ο καταλυτικός ρυθμός είναι επίσης χαμηλός. Υπό αυτές τις συνθήκες, και αυξάνοντας τη κάλυψη του Na στην επιφάνεια (μέσω επιβολής ενός αρνητικού ρεύματος ή δυναμικού) προκαλείται μια αύξηση κατά 6 φορές στο ρυθμό οξείδωσης του CO λόγω της επίδρασης του ηλεκτροχημικά παρεχόμενου Na στη δυνατότητα ρόφησης του οξυγόνου στην επιφάνεια (που στην περίπτωση αυτή είναι αυξημένη).



Σχήμα 2.4: Ηλεκτροχημική ενίσχυση της οξείδωσης του CO σε Pt χρησιμοποιώντας $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [91]: Επίδραση της p_{CO} και του δυναμικού του καταλύτη και της αντίστοιχης γραμμικοποιημένης κάλυψης της επιφάνειας με Na, θ_{Na} , στον καταλυτικό ρυθμό της οξείδωσης του CO, στους $T=350^\circ\text{C}$ και υπό σταθερή πίεση οξυγόνου $p_{O_2}=6 \text{ kPa}$.

Ο συντελεστής προώθησης, PI_i , του είδους i που είναι προωθητής για την αντίδραση, γενικά ορίζεται [14-16] από τη σχέση:

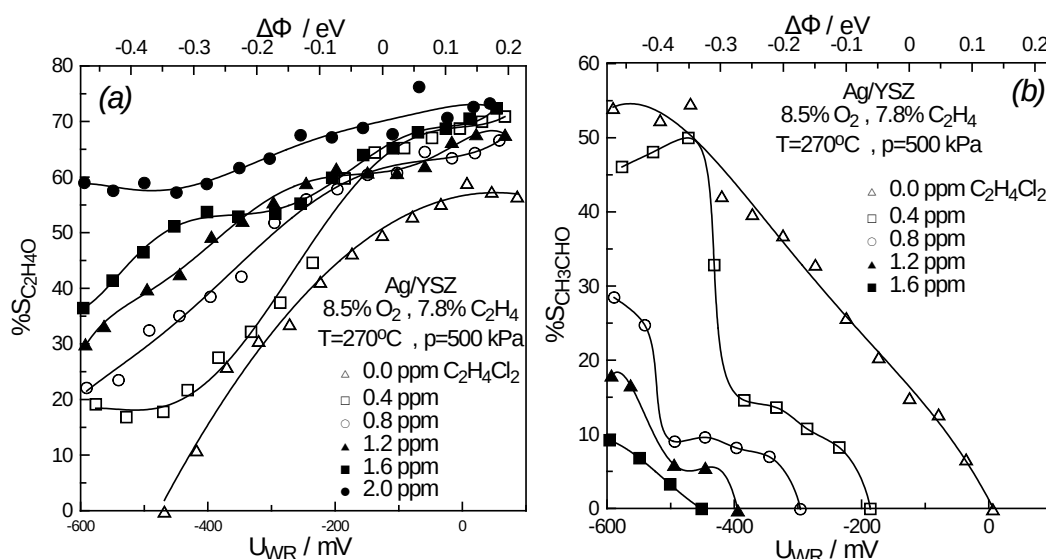
$$PI_i = \frac{\Delta r / r_o}{\Delta \theta_i} \quad (2.6)$$

όπου Δr η επαγόμενη μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό ($r-r_o$) και θ_i είναι η κάλυψη του διαχεόμενου είδους i στην καταλυτική επιφάνεια. Υπό το πρίσμα της κατάλυσης, ο συντελεστής PI_i είναι η πιο σημαντική φαινομενολογική παράμετρος για την ποσοτικοποίηση του φαινομένου της προώθησης ή παρεμπόδισης του διαχεόμενου είδους i . Επομένως, όταν το διαχεόμενο είδος απλά εμποδίζει τα διαθέσιμα προς ρόφηση ενεργά κέντρα, είναι $PI_i=-1$. Όταν δρα ως ενισχυτής της αντίδρασης, ο συντελεστής αυτός είναι θετικός ($PI_i>0$), ενώ όταν δρα ως παρεμποδιστής, δηλητηριάζοντας τον καταλύτη, είναι $PI_i<-1$.

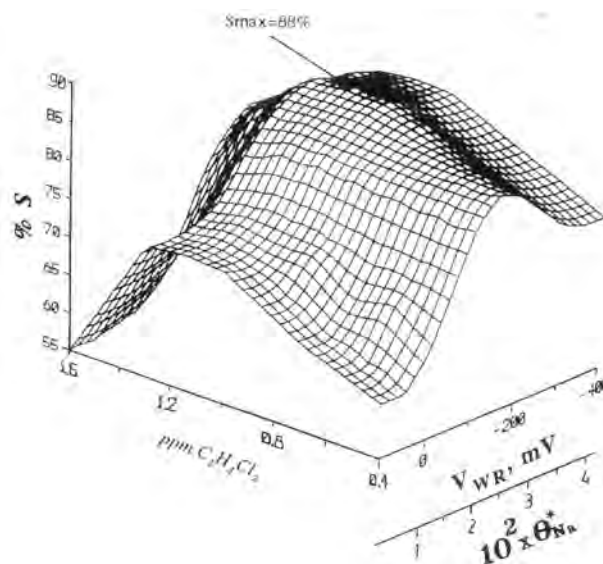
Για το πείραμα του Σχήματος 2.4, ο συντελεστής προώθησης, $PI_{Na}=(\Delta r/r_o)/\Delta \theta_{Na}$, φτάνει υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες (υψηλή τιμή p_{CO} και $\theta_{Na} \approx 0.45$), στην τιμή 200. Υψηλότερες καλύψεις της επιφάνειας σε Na οδηγούν σε σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων Na-CO που δρουν παρεμποδιστικά δηλητηριάζοντας το ρυθμό της αντίδρασης [91].

2.4 Τροποποίηση της εκλεκτικότητας

Το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να τροποποιηθεί σημαντικά η κατανομή των προϊόντων, δηλ. η εκλεκτικότητα, των καταλυτικών αντιδράσεων. Ένα παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5 στο οποίο φαίνεται η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη, U_{WR} , και της αντίστοιχης μεταβολής που επάγεται στο έργο εξόδου, στην εκλεκτικότητα του αιθυλενοξειδίου (Σχήμα 2.5a) και της ακεταλδεΐδης (Σχήμα 2.5b) κατά την αντίδραση της οξείδωσης του αιθυλενίου σε Ag/YSZ υπό την παρουσία διαφορετικών συστάσεων χλωριωμένου υδρογονάνθρακα στην αέρια φάση [92] (το τρίτο, ανεπιθύμητο προϊόν είναι το διοξείδιο του άνθρακα CO_2). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5a, μείωση του δυναμικού του καταλύτη κατά 500 mV οδηγεί το σύστημα Ag/YSZ σε μεταβολή της εκλεκτικότητάς του από περίπου 70% ως προς C_2H_4O σε περίπου 55% για την παραγωγή ακεταλδεΐδης. Η ίδια εργασία [92] έδειξε ότι ο συνολικός ρυθμός οξείδωσης του C_2H_4 μπορεί να μεταβληθεί έως και 200 φορές διαφοροποιώντας το δυναμικό του καταλύτη.

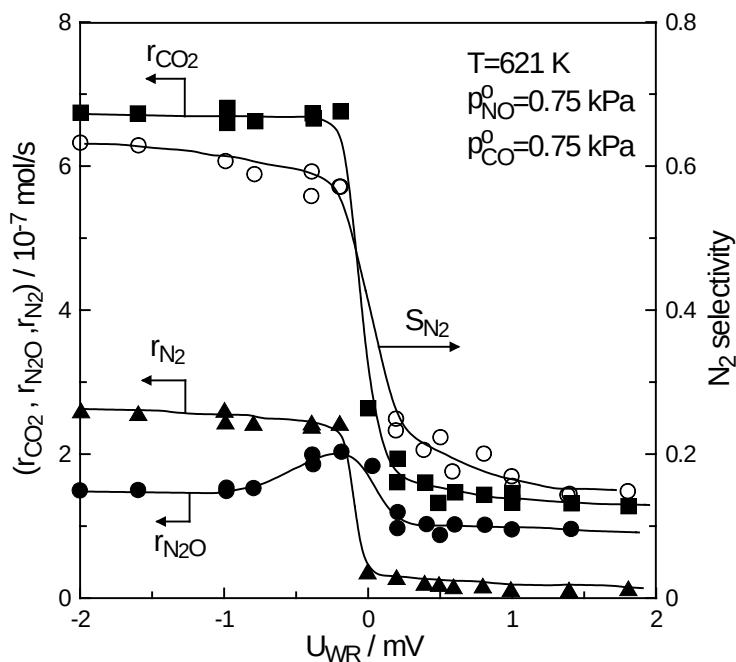


Σχήμα 2.5: Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη (ή του έργου εξόδου) και της αέριας σύστασης για διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριωμένου υδρογονάνθρακα, 1,2- $C_2H_4Cl_2$, στην εκλεκτικότητα ως προς (a) αιθυλενοξείδιο, C_2H_4O και ως προς (b) ακεταλδεΐδη, CH_3CHO , κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της οξείδωσης του αιθυλενίου σε Ag εναποτεθειμένο σε YSZ [92].



Σχήμα 2.6: Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη και της μερικής πίεσης του 1,2- $C_2H_4Cl_2$, στην εκλεκτικότητα ως προς αιθυλενοξείδιο, κατά την εποξειδωση του αιθυλενίου σε $Ag/\beta''-Al_2O_3$ [85].
 $T=260^\circ C$; $p=500$ kPa, 4% O_2 , 13% C_2H_4 .

Στο Σχήμα 2.6 φαίνεται η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη, U_{WR} , στην εκλεκτικότητα ως προς αιθυλενοξείδιο (C_2H_4O), για διαφορετικές συστάσεις χλωριωμένου υδρογονάνθρακα στην αέρια φάση, όταν χρησιμοποιείται ως στερεός ηλεκτρολύτης ένας αγωγός ιόντων νατρίου, $\beta''-Al_2O_3$ [85]. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε μια αύξηση στην εκλεκτικότητα ως προς αιθυλενοξείδιο έως και 88%.



Σχήμα 2.7: Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη (U_{WR}) στους ρυθμούς σχηματισμού CO_2 , N_2 , N_2O καθώς και στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 κατά τη διάρκεια της αναγωγής του NO [93].
 $T=348^\circ C$, $p_{NO}^0 = p_{CO}^0 = 0.75$ kPa.

Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η σημαντική επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στην εκλεκτικότητα των προϊόντων για την αντίδραση της αναγωγής του NO από CO σε καταλυτικό ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου, Pt, εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη Na-β"-Al₂O₃ [93]. Μειώνοντας το δυναμικό του καταλύτη και τείνοντας αυτό σε αρνητικές τιμές, δηλ. παρέχοντας Na ηλεκτροχημικά από τον φορέα προς στην καταλυτική επιφάνεια, παρατηρείται μια σημαντική αύξηση στους ρυθμούς παραγωγής CO₂, N₂ και N₂O και τριπλασιασμός στην εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή N₂. Αυτή είναι μια από τις σπάνιες περιπτώσεις όπου ένας μόνο προωθητής αυξάνει τόσο τον συνολικό καταλυτικό ρυθμό, όσο και την εκλεκτικότητα ενός επιθυμητού προϊόντος. Αυτή η σημαντική αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας και της εκλεκτικότητας οφείλεται στην ενίσχυση της διασπαστικής ρόφησης του NO πάνω στην καταλυτική επιφάνεια της Pt [93]. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες που αφορούσαν στην αναγωγή του NO από H₂ [94], C₂H₄ [95] και C₃H₆ [41] σε καταλύτες Pt και Pd [96] εναποτεθειμένους σε στερεούς ηλεκτρολύτες Na-β"-Al₂O₃ ή YSZ, υπό συνθήκες επιβολής αρνητικού δυναμικού στο καταλυτικό ηλεκτρόδιο ($U_{WR} < 0$).

2.5 Αρχή του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης

2.5.1 Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και τάξη μεγέθους του συντελεστή φαρανταϊκής απόδοσης

Όπως φάνηκε στον Πίνακα 2.1, οι τιμές του $|A|$ που έχουν πειραματικά μετρηθεί σε διάφορες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης κυμαίνονται από 1 έως 3×10^5 . Μια πολύ σημαντική διαπίστωση για την κατανόηση της αρχής του φαινομένου NEMCA, αποτελεί η παρατήρηση [14-16] ότι η τάξη μεγέθους της απόλυτης τιμής $|A|$ της φαρανταϊκής απόδοσης μπορεί να εκτιμηθεί για κάθε τύπο αντίδρασης, καταλύτη και στερεό ηλεκτρολύτη από την προσεγγιστική έκφραση:

$$|A| \approx r_o / (I_o / 2F) \quad (2.7)$$

όπου r_o είναι ο καταλυτικός ρυθμός υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και I_o το ρεύμα ανταλλαγής της διεπιφάνειας καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη. Όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 1, το I_o μπορεί να υπολογισθεί από διαγράμματα ρεύματος-υπέρτασης (Tafel plots) [14-16]. Η εξίσωση (2.7) υποδηλώνει ότι για να επιτευχθεί μια μη-φαρανταϊκή τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού ($|A| > 1$) είναι αναγκαία, και απ' όσο γνωρίζουμε από τις έως τώρα μελέτες NEMCA ικανή συνθήκη, ο εγγενής καταλυτικός ρυθμός της αντίδρασης, r_o , να είναι υψηλότερος από τον εγγενή ηλεκτροκαταλυτικό ρυθμό

$I_0/2F$. Πιο συγκεκριμένα για την επίτευξη μη-φαρνανταϊκών αλλαγών στον καταλυτικό ρυθμό μίας αντίδρασης:

- α) Απαιτούνται διεπιφάνειες υψηλά πολώσιμες, δηλ. διεπιφάνειες μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη με χαμηλή τιμή I_0 για να αποκτήσει κανείς υψηλές τιμές $|\Lambda|$. Το μέγεθος του I_0 είναι ανάλογο με το μήκος τριών φάσεων, ℓ_{tpb} , [15,90] και μπορεί να ελεγχθεί κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας-παρασκευής του καταλυτικού υμενίου με κατάλληλη επιλογή της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης που με τη σειρά της καθορίζει το μέγεθος των μεταλλικών κρυσταλλιτών και συνεπώς το ℓ_{tpb} [16].
- β) Η μέτρηση του Λ είναι σημαντική για να προσδιορισθεί αν μία αντίδραση επιδεικνύει μη-φαρνανταϊκή συμπεριφορά, αλλά το μέγεθός της δεν είναι θεμελιώδες χαρακτηριστικό μίας αντίδρασης, αφού για την ίδια αντίδραση διαφορετικές τιμές $|\Lambda|$ μπορούν να παρατηρηθούν μεταβάλλοντας το I_0 και τη διάρκεια παρασκευής του καταλύτη. Συνεπώς, το μέγεθος του $|\Lambda|$ εξαρτάται τόσο από τον καταλυτικό (r_0) όσο και από τον ηλεκτροκαταλυτικό ($I_0/2F$) ρυθμό. Θα πρέπει λοιπόν κανείς να έχει υπ' όψιν του ότι η εξίσωση (2.7), παρόλη τη συχνότητα εντυπωσιακή της επιτυχία, είναι μόνο μια προσέγγιση που μπορεί να χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της τάξης μεγέθους της φαρνανταϊκής απόδοσης Λ για διαφορετικά καταλυτικά συστήματα υπό την προϋπόθεση ότι ο καταλυτικός ρυθμός ανοιχτού κυκλώματος, r_0 , και το ρεύμα ανταλλαγής I_0 είναι γνωστά.

Όταν χρησιμοποιούμε την εξίσωση (2.7) για να εκτιμήσουμε την τάξη μεγέθους της φαρνανταϊκής απόδοσης Λ που αναμένεται για δοθείσα καταλυτική αντίδραση, πρέπει να χρησιμοποιήσει κανείς την τιμή I_0 που μετράται παρουσία του αντιδρώντος αέριου μίγματος. Το γεγονός ότι το I_0 αυξάνει εκθετικά με τη θερμοκρασία σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το Λ είναι αντιστρόφως ανάλογο του I_0 εξηγεί γιατί το NEMCA περιορίζεται συνήθως σε θερμοκρασίες μικρότερες των 600°C. Πράγματι, όπως σύντομα παρατηρήθηκε [16], δοθείσης συγκεκριμένης καταλυτικής αντίδρασης, η φαρνανταϊκή απόδοση Λ μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και πλησιάζει τη μονάδα σε θερμοκρασίες όπου τα αντιδρώντα δε ροφώνται άλλο στην καταλυτική επιφάνεια. Το γεγονός αυτό είναι εύκολο να εξηγηθεί παρατηρώντας τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) οξυγόνου [14]: Πάνω από τους 650°C πρακτικά δεν υπάρχει χημειοροφημένο ή backspillover οξυγόνο στην επιφάνεια του καταλυτικού ηλεκτροδίου, επομένως δεν υπάρχει αποτελεσματική διπλοστοιβάδα και συνεπώς δεν υπάρχει ηλεκτροχημική ενίσχυση. Επίλυση απλών ισοζυγίων μάζας υπαγορεύει ότι σε αυτό το όριο (όχι ρόφηση αέριου O_2) μόνο το ηλεκτροχημικά αντλούμενο οξυγόνο θα αντιδράσει, συνεπώς $\Lambda=1$ όπως παρατηρείται και πειραματικά.

Η ισχύς της εξίσωσης (2.7) που μπορεί να αποδειχθεί θεωρητικά [14,16,87] είναι σε πολύ καλή ποιοτική συμφωνία με το πείραμα για περισσότερες από πέντε τάξεις μεγέθους της απόλυτης τιμής της φαρανταϊκής απόδοσης στις έως τώρα πραγματοποιηθείσες μελέτες NEMCA [14,15]. Τέτοια συμφωνία παρατηρήθηκε και στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

2.5.2 Μετρήσεις έργου εξόδου (work function, WF) – Απόλυτο Δυναμικό

Ένα σημαντικό βήμα προς την κατανόηση της αρχής του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι το γεγονός ότι οι στερεοί ηλεκτρολύτες μαζί με τα μεταλλικά ηλεκτρόδια συνιστούν ταυτόχρονα δείκτες (work function probes) και ρυθμιστές (work function controllers) του έργου εξόδου της επιφάνειας των ηλεκτροδίων αυτών που βρίσκεται εκτεθειμένη στην αέρια φάση [14,35,51,52]. Έχει αποδειχτεί θεωρητικά [13-16,19] και πειραματικά από μετρήσεις έργου εξόδου χρησιμοποιώντας την τεχνική του παλλόμενου πυκνωτή (Kelvin probe technique) [12,19,51] και πιο πρόσφατα χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS) [38] ότι:

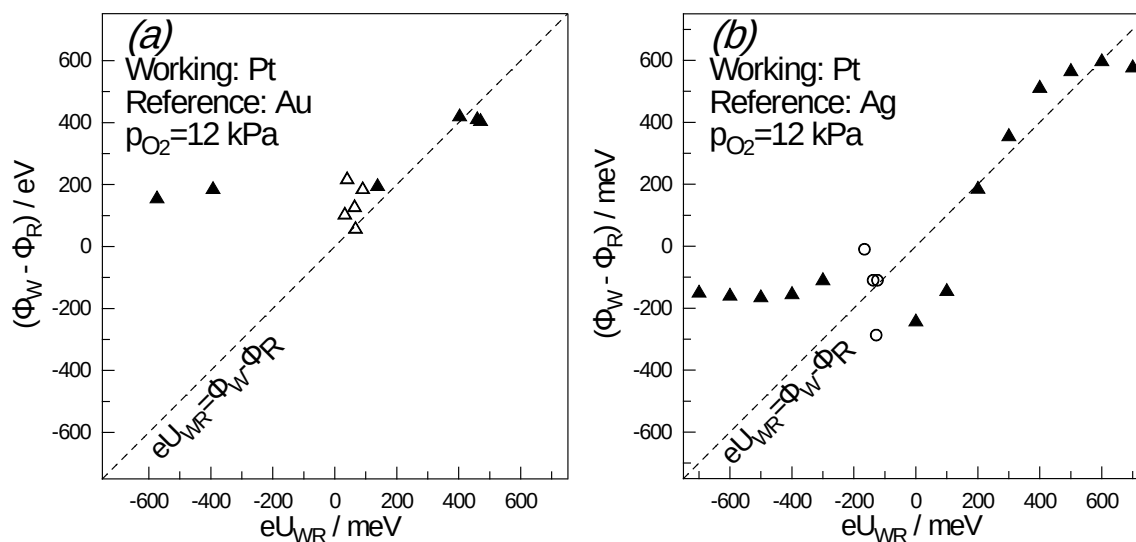
$$eU_{WR}^0 = \Phi_W - \Phi_R \quad (2.8)$$

και

$$e\Delta U_{WR} = \Delta\Phi \quad (2.9)$$

όπου Φ_W είναι το έργο εξόδου της επιφάνειας του ηλεκτροδίου-καταλύτη και Φ_R είναι το έργο εξόδου της επιφάνειας του ηλεκτροδίου αναφοράς.

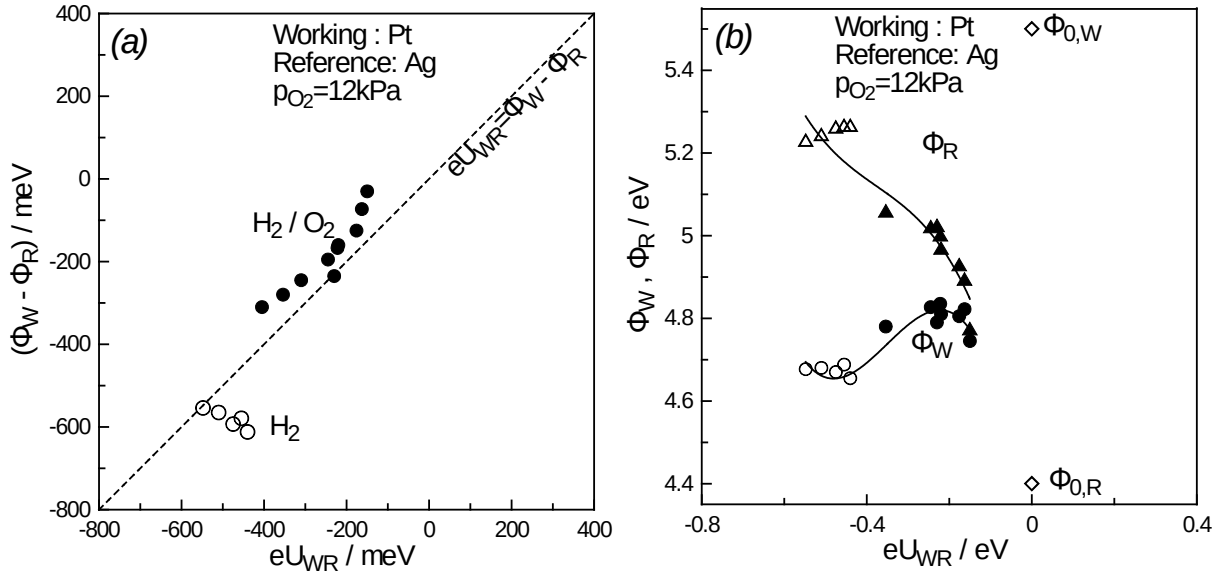
Η εξίσωση (2.8) ισχύει σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών αρκεί τα διαχεόμενα ιόντα από τον στερεό ηλεκτρολύτη να σχηματίζουν στην διεπιφάνεια μετάλλου/αέριας φάσης μια ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Επίδραση του $\Phi_W - \Phi_R$ στο δυναμικό του καταλύτη eU_{WR} για τα συστήματα (α) Pt(W)-Au(R) και (β) Pt(W)-Ag(R) στους $T=400^\circ\text{C}$. Ανοιχτά σύμβολα: λειτουργία υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος σε μίγματα O_2 -He. Κλειστά σύμβολα: λειτουργία σε κλειστό κύκλωμα σε $p_{\text{O}_2}=12\text{ kPa}$ [19,35].

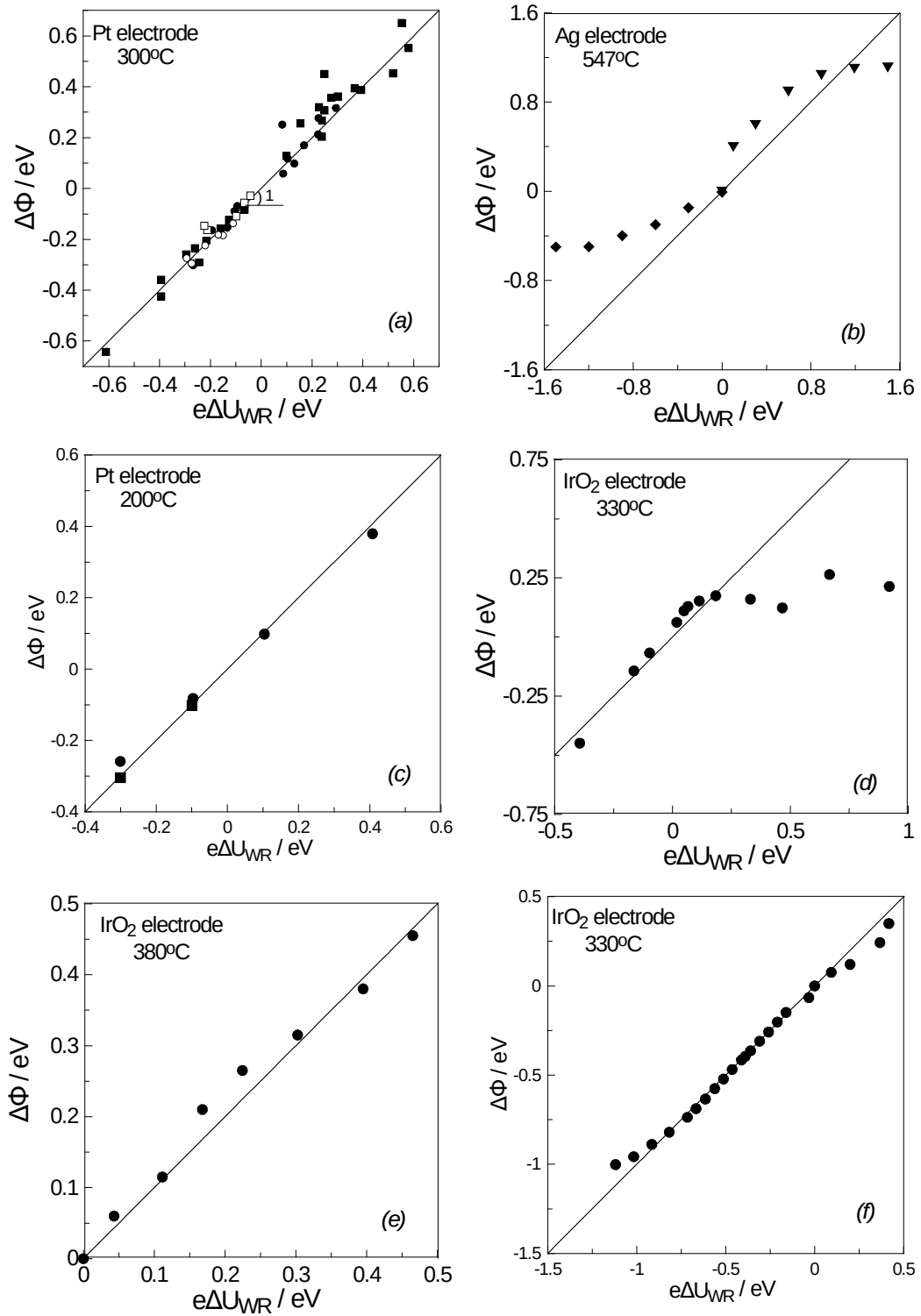
Η εξίσωση (2.8) παρέχει μια νέα και σημαντική φυσική σημασία για την ηλεκτρεγερτική δύναμη, EMF, U_{WR}^0 , των κελιών στερεού ηλεκτρολύτη, πέραν της τυπικής σημασίας που απορρέει από το νόμο του Nernst [19]. Η εξίσωση (2.9) είναι επίσης σημαντική καθώς δείχνει ότι το έργο εξόδου των εκτεθειμένων στο αέριο μίγμα ηλεκτροδίων του στερεού ηλεκτρολύτη μπορεί να τροποποιηθεί κατά βούληση έως και 1 eV [12,38,51] μέσω επιβολής ενός ρεύματος ή δυναμικού. Θετικά ρεύματα αυξάνουν το έργο εξόδου, Φ , και αρνητικά ρεύματα το μειώνουν. Αυτή η μεταβολή σε μοριακό επίπεδο λαμβάνει χώρα λόγω της μετακίνησης των ιόντων από (ή προς) τον στερεό ηλεκτρολύτη προς (ή από) την καταλυτική επιφάνεια [13-15] (Σχήμα 2.10).

Μια πειραματική επιβεβαίωση των εξισώσεων (2.8) και (2.9) φαίνεται στα Σχήματα 2.9a και 2.9b όπου οι παραπάνω εξισώσεις βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με το πείραμα όχι μόνο σε χημικά αδρανή ατμόσφαιρα αλλά και υπό παρουσία αντιδρώντος μίγματος H_2 - O_2 , περίπτωση κατά την οποία οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων δρουν καταλυτικά, για την αντίδραση της οξειδωσης του H_2 .



Σχήμα 2.9: (α) Εξάρτηση της διαφοράς $\Phi_{W(\text{Pt})} - \Phi_{R(\text{Ag})}$ από το δυναμικό U_{WR} , για το σύστημα Pt(W)-Ag(R), εκτεθειμένο σε αέρια ατμόσφαιρα H_2 -He (ανοιχτά σύμβολα, p_{H_2} μεταβαλλόμενη από 0.53 έως 0.024 kPa) και H_2 - O_2 (μαύρα σύμβολα, $p_{\text{O}_2} = 12 \text{ kPa}$, p_{H_2} μεταβαλλόμενη από 0.28 έως 7.8 Pa), λειτουργία υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, $T = 673 \text{ K}$, βοηθητικό ηλεκτρόδιο Au. (β) Έργο εξόδου του ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (R) ως συνάρτηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, U_{WR} . Τα σύμβολα και οι πειραματικές συνθήκες είναι όμοιες με τα αντίστοιχα του (α). Τιμές για τα $\Phi_{0,W(\text{Pt})}$ and $\Phi_{0,R(\text{Ag})}$ από τη βιβλιογραφία [97].

Κατά τη διάρκεια των παραπάνω πειραμάτων (Σχήμα 2.9a και 2.9b) χρησιμοποιήθηκαν Pt για ηλεκτρόδιο εργασίας, Au για βοηθητικό ηλεκτρόδιο και Ag για ηλεκτρόδιο αναφοράς. Είναι αξιοσημείωτο ότι παρόλο που τα Φ_W και Φ_R αλλάζουν δραστικά με το δυναμικό (Σχήμα 2.9b) η διαφορά τους ακολουθεί ικανοποιητικά την εξίσωση (2.8) (Σχήμα 2.9a). Για την περίπτωση δε του Ag, η απόκλιση του $\Phi_{R(\text{Ag})}$ με το U_{WR} δείχνει ότι το συγκεκριμένο μέταλλο αποτελεί κακό ηλεκτρόδιο “ψευδοαναφοράς” παρουσία αντιδρώντων μιγμάτων. Αυτό οφείλεται στην μεγάλη του καταλυτική ενεργότητα και ειδικά όσον αφορά στην οξείδωση του H_2 [15]. Παρόλα αυτά, η συμφωνία με την εξίσωση (2.8) είναι αξιοσημείωτη. Βρέθηκε δηλ. ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 600 K η διαφορά δυναμικού, U_{WR} , μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (R) εκφράζει την διαφορά των πραγματικών έργων εξόδου τους, όπως έχουν αυτά έχουν τροποποιηθεί λόγω διάχυσης και ρόφησης [14,19,35]. Λόγω της γρηγορότερης αντίδρασης του H_2 στην Pt απ’ ότι στον Ag και συνεπώς λόγω του χαμηλότερου χημικού δυναμικού του οξυγόνου στην Pt απ’ ότι στον Ag [15], το έργο εξόδου του καταλυτικού ηλεκτροδίου της Pt είναι χαμηλότερο απ’ ότι αυτό του Ag για όλο το εύρος των δυναμικών U_{WR} (Σχήμα 2.9b), παρόλο που σε καθαρές κρυσταλλικές επιφάνειες το Φ_0 για την Pt είναι μεγαλύτερο από αυτό του Ag (Σχήμα 2.9b).



Σχήμα 2.10: Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη, U_{WR} , στο έργο εξόδου Φ_W του εκτεθειμένου στην αέρια φάση ηλεκτροδίου-καταλύτη (a) Pt/YSZ $T=300^\circ\text{C}$ (τετράγωνα), Pt/ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ $T=240^\circ\text{C}$ (κύκλοι), από αναφ. [12], κλειστά σύμβολα: λειτουργία υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ανοιχτά σύμβολα: λειτουργία υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, αέρια μίγματα O_2 , $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2$ και NH_3/O_2 . (b) Ag/YSZ, $T=547^\circ\text{C}$, από αναφ. [38], (c) Pt/ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T=200^\circ\text{C}$ από αναφ. [98], (d) IrO₂/YSZ, $T=330^\circ\text{C}$, αέρας, από αναφ. [99], (e) IrO₂/YSZ, $T=380^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=15\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=5\cdot 10^{-2}\text{ kPa}$, από αναφ. [99], (f) IrO₂/ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T=330^\circ\text{C}$, αέρας, από αναφ. [99].

Η εξίσωση (2.8) αποδείχτηκε πειραματικά για πρώτη φορά το 2001 [35,100], παρόλο που η ισχύς της είχε προβλεφθεί πριν χρόνια [15] βασιζόμενη στην εξίσωση (2.9) η οποία είχε στο παρελθόν δημοσιευθεί τόσο από την επιστημονική ομάδα του Καθ. Κ. Βαγενά [12,51] όσο και από άλλες ομάδες, στις μελέτες των οποίων έγινε χρήση της τεχνικής του παλλόμενου πυκνωτή (Kelvin Probe) [47,98,99,101-103] καθώς και της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS) [38].

Στην συγκεκριμένη εργασία [100], για τη μέτρηση του απόλυτου δυναμικού χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά δύο Kelvin probe προκειμένου να μετρηθεί επί τόπου το έργο εξόδου πορωδών ηλεκτροδίων Pt, Au και Ag (εργασίας και αναφοράς) εκτεθειμένα σε μίγματα O_2 -He, H_2 -He και O_2 - H_2 , και εναποτεθειμένα σε YSZ σε διάταξη κελιού στερεού ηλεκτρολύτη με τρία ηλεκτρόδια [14,19,35]. Η εξίσωση (2.8), η οποία ισχύει για διαστήματα U_{WR} εύρους 0.8-1 V, βρέθηκε να ισχύει για κάθε συνδυασμό ηλεκτροδίων Pt, Au και Ag και επιτρέπει τον ορισμό του φυσικού απόλυτου δυναμικού $U_{O_2}^0$ (abs) στην στερεή ηλεκτροχημεία από την: $U_{O_2}^0$ (abs) = Φ/e , όπου Φ είναι το έργο εξόδου της εκτιθέμενης στην αέρια φάση επιφάνειας του ηλεκτροδίου του (κάθε) μετάλλου σε επαφή με τον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ.

Η σημασία της έννοιας του απόλυτου δυναμικού ηλεκτροδίων είναι μεγάλη τόσο στην ηλεκτροχημεία στερεάς κατάστασης, όσο και στην ετερογενή κατάλυση υποστηριγμένων καταλυτών. Το απόλυτο δυναμικό είναι το δυναμικό ηλεκτροδίου όχι σε σχέση με ένα άλλο ηλεκτρόδιο αναφοράς αλλά σε σχέση με μια δεδομένη ηλεκτρονική ενέργεια αναφοράς που λαμβάνεται ως μηδενική και εκφράζει την ενέργεια “διαλυτοποίησης” ενός ηλεκτρονίου από το κενό στο επίπεδο Fermi του στερεού ηλεκτρολύτη. Η τιμή $U_{O_2}^0$ (abs) = 5.14(±0.05) V καθορίστηκε ως η πρότυπη τιμή $U_{O_2}^0$ (abs) για p_{O_2} = 1bar και T = 673 K.

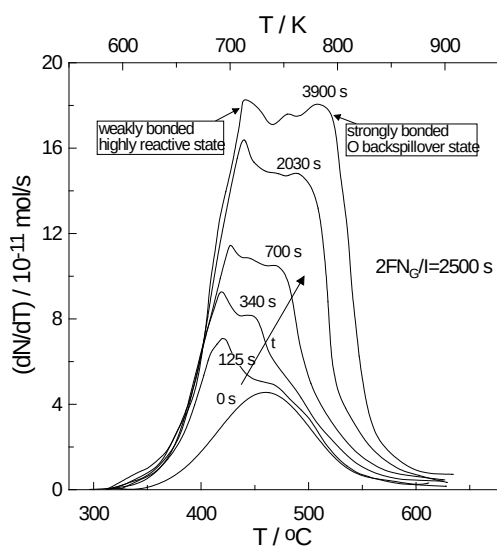
Στα Σχήματα 2.10 a-f φαίνονται πειραματικά αποτελέσματα που επιβεβαιώνουν την ισχύ της εξίσωσης (2.9) για την περίπτωση όπου ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν Pt, Ag και IrO_2 εναποτεθειμένα σε YSZ ή σε β'' - Al_2O_3 (αγωγό ιόντων Na^+) υπό την παρουσία διαφόρων αερίων μιγμάτων.

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τις εξισώσεις (2.8) και (2.9) είναι πολύ σημαντικά γιατί η μέτρηση του απόλυτου δυναμικού καθιστά πραγματοποιήσιμη τη δημιουργία μιας κλίμακας απόλυτου δυναμικού στην στερεή ηλεκτροχημεία [100] η οποία θα μας επιτρέπει να τη συγκρίνουμε άμεσα με την κλίμακα ενεργειών των διεπιφανειών στερεού/αερίου και στερεού/κενού [14,19,35].

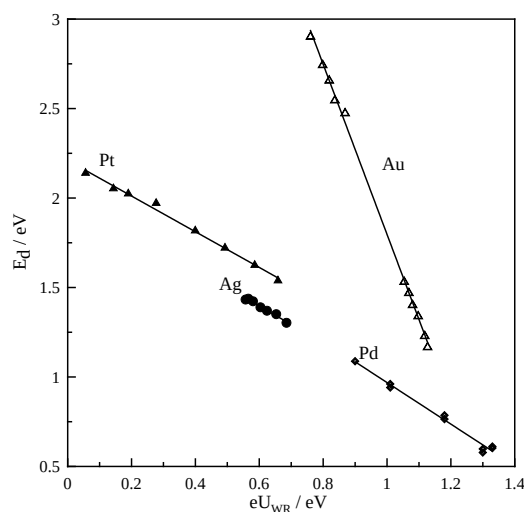
2.5.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφιση (Temperature Programmed Desorption, TPD)

Η δημιουργία, ο σαφής διαχωρισμός και η ανίχνευση των δυο διαφορετικών ειδών χημειοροφημένου οξυγόνου σε επιφάνεια ηλεκτροδίου Pt εναποτεθειμένης σε YSZ υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, έχει αποδειχτεί πειραματικά με την τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) οξυγόνου σε παλιότερες μελέτες [32-35,37]. Παρόμοια πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί, χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική, με χρήση κι άλλων καταλυτικών υμενίων εναποτεθειμένων σε YSZ όπως Ag, Au και Pd [31].

Εν συντομία, και συγκεκριμένα στην περίπτωση του συστήματος Pt/YSZ [33,35], το ισχυρά ροφημένο διαχεόμενο (backspillover) ιοντικό οξυγόνο (προερχόμενο από τον στερεό ηλεκτρολύτη, με θερμοκρασία φάσματος εκρόφησης $T_p \approx 480-510^\circ\text{C}$) ωθεί το κανονικά ροφημένο ατομικό οξυγόνο της αέριας φάσης ($T_p = 470^\circ\text{C}$) σε αισθητά ασθενέστερες καταστάσεις ρόφησης ($T_p \approx 410^\circ\text{C}$), δηλαδή χαλαρώνει σημαντικά η ισχύς του δεσμού ρόφησης του κανονικά ροφημένου ατομικού οξυγόνου (Σχήμα 2.11).



Σχήμα 2.11: Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) του οξυγόνου σε καταλυτικό υμένιο Pt εναποτεθειμένο σε YSZ μετά από ρόφηση οξυγόνου από την αέρια φάση στους 400°C και $P_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-6}$ Torr για 1800s (7.2 kL) ακολουθούμενη από ηλεκτροχημική παροχή O^{2-} ($I = +15 \mu\text{A}$) για διάφορες χρονικές περιόδους. Η εκρόφιση γίνεται με σταδιακή θέρμανση με ρυθμό $\beta = 1^\circ\text{C/s}$, $2FN_G/I = 2570 \text{ s}$ [35].



Σχήμα 2.12: Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη, U_{WR} , στην ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης οξυγόνου, E_d , όπως αυτή υπολογίζεται με βάση την τροποποιημένη ανάλυση Redhead για καταλυτικά ηλεκτρόδια Pt, Ag, Au και Pd εναποτεθειμένα σε YSZ [35,104].

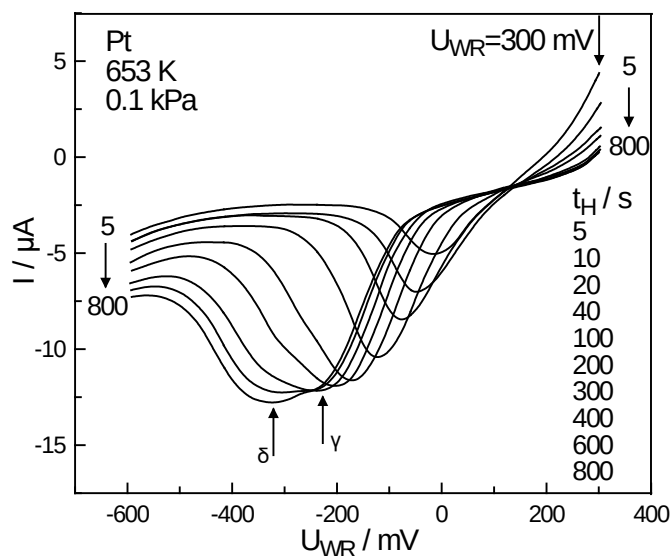
Πραγματοποιώντας πειράματα χαμηλής κάλυψης και χρησιμοποιώντας την πρότυπη ανάλυση Redhead, είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της εκρόφησης, E_d , η οποία είναι ίση με την ενθαλπία ρόφησης, ΔH_{ads} , για διάφορες τιμές δυναμικού του καταλύτη (Σχήμα 2.12). Από μελέτες που έχουν γίνει με χρήση θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου σε διάφορα καταλυτικά υμένια εναποτεθειμένα σε YSZ, έχει φανεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης του ατομικά ροφημένου οξυγόνου μειώνεται γραμμικά καθώς αυξάνει το δυναμικό του καταλύτη. Αυτό μπορεί να φανεί στο Σχήμα 2.12 το οποίο δείχνει την επίδραση του δυναμικού στην ενέργεια εκρόφησης του οξυγόνου από καταλυτικές επιφάνειες Pt, Ag, Au και Pd [35,104]. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μείωση της ισχύος του δεσμού ρόφησης του οξυγόνου (δέκτης ηλεκτρονίων) με αύξηση του δυναμικού του καταλύτη ή του έργου εξόδου του ισοδύναμα [35].

Ο ενισχυμένος ρυθμός των καταλυτικών αντιδράσεων, υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με την επιβολή θετικών δυναμικών (ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά), οφείλεται στην ταχύτατη οξειδωτική δράση του ασθενώς ροφημένου οξυγόνου. Το ισχυρώς ροφημένο ιοντικό οξυγόνο που προέρχεται από τον στερεό ηλεκτρολύτη με διάχυση (backspillover), είναι λιγότερο δραστικό (Λ φορές) και δρα ως ενισχυτής (sacrificial promoter) κατά τη διάρκεια των καταλυτικών αντιδράσεων οξειδώσεως.

Όπως προαναφέρθηκε, το φαινόμενο της διάχυσης του οξυγόνου του φορέα στην καταλυτική επιφάνεια καθώς επίσης και η αλληλεπίδρασή του με το ροφημένο οξυγόνο της αέριας φάσης, ως βασικό βήμα του μηχανισμού της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, επιβεβαιώθηκε σε πρόσφατη εργασία και με χρήση της τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) με ισότοπο $^{18}\text{O}_2$ σε καταλυτικά συστήματα Pd/YSZ και Pt/YSZ [104]. Τα φάσματα που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια της θέρμανσης έδειξαν εκρόφηση τριών ειδών οξυγόνου, $^{18}\text{O}_2$ (από την εκρόφηση του ισοτόπου οξυγόνου), $^{16}\text{O}_2$ (από την εκρόφηση οξυγόνων του στερεού ηλεκτρολύτη) και $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ (από εκρόφηση οξυγόνου, σχηματιζόμενο από το ροφημένο ^{18}O και τα διαχεόμενα $^{16}\text{O}^{2-}$ του στερεού ηλεκτρολύτη). Τα παραπάνω καθώς και πειράματα σε UHV με χρήση ισοτόπου $^{18}\text{O}_2$ σε πλήρως διεσπαρμένα καταλυτικά συστήματα Pt/YSZ, Pt/(W $^{+6}$ -doped-TiO $_2$) και Pt/ γ -Al $_2$ O $_3$, οδηγούν στην καλύτερη κατανόηση και του μηχανισμού των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα [104].

2.5.4 Κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry, CV)

Η ευρέως γνωστή τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας, είναι μια τεχνική με την οποία μπορεί κανείς να αντλήσει χρήσιμες πληροφορίες για την κατάσταση των ειδών που βρίσκονται ροφημένα σε μεταλλικά ηλεκτρόδια εναποτεθειμένα σε στερεούς ηλεκτρολύτες και συμμετέχουν σε αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Κατά το παρελθόν έχει χρησιμοποιηθεί για την πιστοποίηση της ύπαρξης και της διαφορετικότητας των δύο ειδών οξυγόνου πάνω σε επιφάνεια πλατίνας. Στο Σχήμα 2.13 φαίνεται ένα πείραμα κυκλικής βολταμετρίας με γραμμική σάρωση του δυναμικού στους 480°C και $p_{O_2}=0.1\text{kPa}$ χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο Pt εναποτεθειμένο σε YSZ [54, 14]. Η πρώτη κορυφή αναγωγής οξυγόνου αντιστοιχεί στο κανονικά ροφημένο οξυγόνο της αέριας φάσης (γ -φάση) ενώ η δεύτερη κορυφή αναγωγής η οποία εμφανίζεται μόνο μετά από παρατεταμένη επιβολή θετικού ρεύματος αντιστοιχεί στο διαχεόμενο ιοντικό είδος (δ -φάση) οξυγόνου (backspillover oxidic oxygen). Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από πειράματα σε υπερυψηλό κενό (UHV) [54].

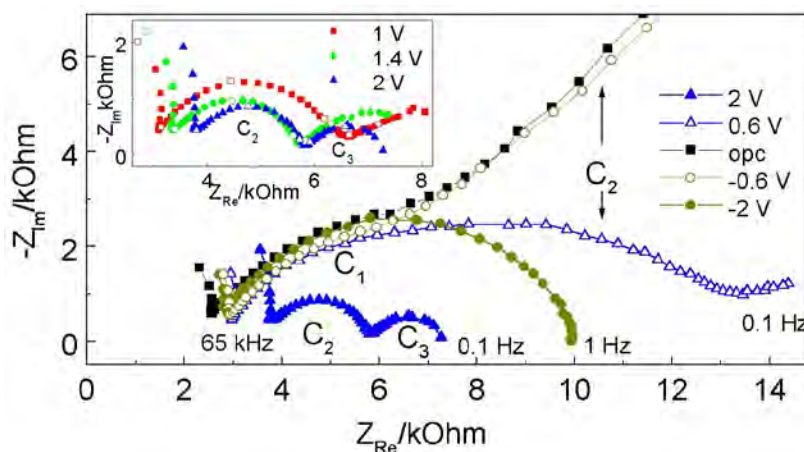


Σχήμα 2.13: Φάσμα κυκλικής βολταμετρίας στους $T=480^\circ\text{C}$ και $p_{O_2}=0.1\text{ kPa}$ χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο Pt εναποτεθειμένο σε YSZ όπου φαίνεται η επίδραση του χρόνου παραμονής t_H σε σταθερό δυναμικό $U_{WR}=300\text{ mV}$, στην αναγωγή των γ - και δ -states των ροφημένων οξυγόνων. Ρυθμός σάρωσης: 30 mV/s [54].

2.5.5 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (AC impedance spectroscopy)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (AC Impedance Spectroscopy) είναι μια από τις πιο γνωστές και συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές τόσο στην υγρή όσο και στη στερεή ηλεκτροχημεία. Στηρίζεται στην εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου δυναμικού μικρής έντασης (συχνότητας f) πάνω στο συνεχές δυναμικό

του καταλύτη ενός ηλεκτροχημικού συστήματος που βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση (ισορροπίας ή μη) καθώς και την ανάλυση της χαλάρωσης του συστήματος στη νέα σταθερή κατάσταση, μετρώντας την εμπίδηση Z συναρτήσει της συχνότητας f (διαγράμματα Bode) [14, 49, 50].



Σχήμα 2.14: Φάσματα φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (Nyquist plots) αερίου μίγματος CH_4 , O_2 , σε σύστημα Pd/YSZ για διάφορες τιμές του δυναμικού του καταλύτη [49]. Τιμή δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος $U_{\text{WR}}^0 = -0.13 \text{ V}$.

Λόγω της μικρής έντασης του εναλλασσόμενου δυναμικού (10-20 mV) που εφαρμόζεται στο συνεχές δυναμικό του καταλύτη, η σχέση ρεύματος-δυναμικού είναι γραμμική με αποτέλεσμα ακόμα και αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που χαρακτηρίζονται από εκθετική εξάρτηση ρεύματος-δυναμικού, να εμφανίζονται ως αντιστάσεις σε συστοιχία με έναν πυκνωτή. Συνεπώς κάθε πραγματική ωμική αντίσταση ενός ηλεκτροδίου εμφανίζεται ως σημείο ενώ κάθε αντίδραση μεταφοράς φορτίου (που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια, trb) εμφανίζεται ως ημικύκλιο (ισοδύναμο κύκλωμα αντίστασης-πυκνωτή εν παραλλήλω) [14,49,50].

Το Σχήμα 2.14 δείχνει ένα παράδειγμα συμπεριφοράς καταλυτικού ηλεκτροδίου Pd εναποτεθειμένου σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ και εκτεθειμένου σε αέριο μίγμα CH_4/O_2 [41]. Η αντίσταση Z_{Re} αντιστοιχεί στην ωμική αντίσταση του ηλεκτροδίου ενώ τα ημικύκλια C_1 και C_2 συσχετίζονται με την αντίδραση μεταφοράς φορτίου:

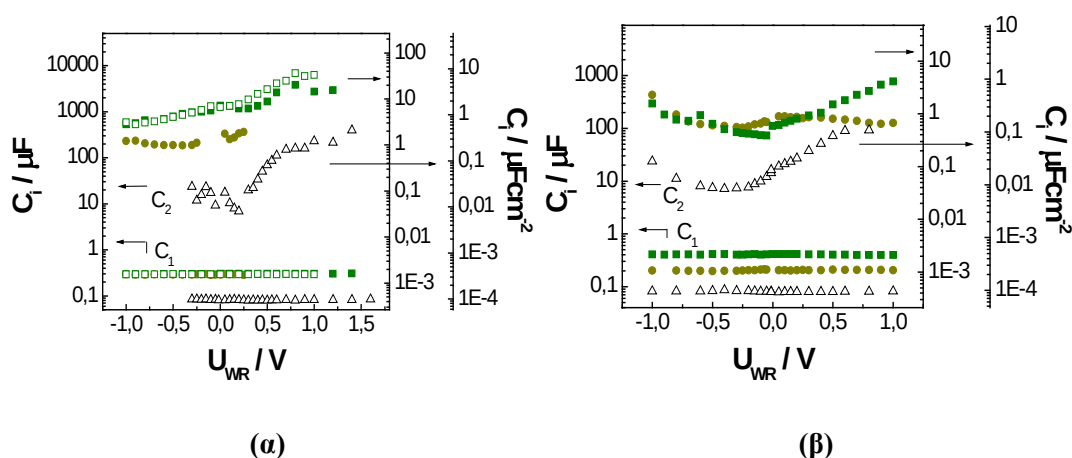


που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη-καταλυτικού ηλεκτροδίου-αερίου (three phase boundary, trb).

Το ημικύκλιο C_1 αντιστοιχεί στα trb τα οποία είναι καλυμμένα από την οξειδωμένη μορφή του Pd (PdO), ενώ το ημικύκλιο C_2 αντιστοιχεί στα trb που είναι καλυμμένα από ανηγμένο μεταλλικό Pd. Το κάθε ένα από τα ημικύκλια C_1 και C_2 αντιστοιχεί σε τιμές

χωρητικότητα $C_{d,1}$ και $C_{d,2}$, υπολογισμένες από τη σχέση $Z_{Re} \cdot C_{d,i} = 2\pi f_{m,i}$ όπου $i=(1,2)$ και $f_{m,i}$ είναι η συχνότητα στην κορυφή του ημικυκλίου i . Από το Σχήμα 2.14 προκύπτει ότι $C_{d,1} \approx 0.1 \mu F/cm^2$ και $C_{d,2} \approx 0.1$ με $10 \mu F/cm^2$. Το τρίτο ημικύκλιο C_3 είναι το ημικύκλιο που αντιστοιχεί στην αποτελεσματική διπλοστοιβάδα που σχηματίζουν τα διαχεόμενα (backspillover) είδη και αποτελεί το “backspillover ημικύκλιο”. Εμφανίζεται μόνο όταν επιβάλλονται θετικά δυναμικά U_{WR} , όταν δηλαδή ιόντα O^{2-} παρέχονται από τον ηλεκτρολύτη στην καταλυτική επιφάνεια. Αντιστοιχεί επίσης σε μια χωρητικότητα $C_{d,3}$ (υπολογισμένη ξανά από τη σχέση $Z_{Re,3} \cdot C_{d,3} = 2\pi f_{m,3}$) και παίρνει τιμή ίση με $C_{d,3}=200 \mu F/cm^2$. Οφείλεται στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου, εξίσωση (1.6), που λαμβάνει χώρα σε ολόκληρη την εκτεθειμένη στην αέρια φάση επιφάνεια του καταλυτικού ηλεκτροδίου.

Η τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης χρησιμοποιήθηκε σε πρόσφατη μελέτη [50] με σκοπό να διερευνηθεί η συμπεριφορά των καταλυτικών ηλεκτροδίων Au, Pt και Rh (που είναι εναποτεθειμένα σε YSZ) κατά την επιβολή δυναμικού στη διεπιφάνεια μετάλλου/YSZ σε χαμηλές θερμοκρασίες ($320^\circ C$ - $500^\circ C$) υπό οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες. Η επεξεργασία των φασμάτων σύνθετης αντίστασης των ανωτέρω συστημάτων μέσω της προσομοίωσης με τη σύνθετη αντίσταση Gerischer, έδειξε πως μεταβολή του δυναμικού του καταλύτη U_{WR} οδηγεί σε μεταβολή της χωρητικότητας της διεπιφάνειας μετάλλου/αέριας φάσης (Σχήμα 2.15). Οι μεγάλες μετρούμενες τιμές της χωρητικότητας (τάξεως 100 και $1000 \mu F/cm^2$ στερεού ηλεκτρολύτη) κατά τις ανοδικές πολώσεις, φανερώνουν τη δημιουργία της ισοδυναμης διπλοστοιβάδας που εκτείνεται σε ολόκληρη τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/αέριας φάσης όπως προβλέπει άλλωστε η θεωρία του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης. Τόσο η τάξη μεγέθους της χωρητικότητας όσο και η ακρίβεια της προσομοίωσης των φασμάτων σύνθετης αντίστασης ελέγχθηκαν από αντίστοιχα κυκλικά βολταμογραφήματα και μετρήσεις ρεύματος-υπέρτασης σε μόνιμη κατάσταση [50].



Σχήμα 2.15: Επίδραση του δυναμικού U_{WR} του καταλύτη στη χωρητικότητα της διεπιφάνειας μετάλλου/αέριας φάσης για τα συστήματα Pt/YSZ, Au/YSZ και Rh/YSZ. $C_1 = 1/2\pi f_{max} R_1$ (προσομοίωση με ισοδύναμο κύκλωμα $R(RC)$) και $C_2 = (r_s/r_p) 1/2 Y_o K^{-1/2}$ (προσομοίωση με τη σύνθετη αντίσταση

Gerischer) [50] (α) Τρίγωνα: Pt/YSZ-1.5% O₂, 420°C, Κύκλοι: Au/YSZ-20% O₂, 400°C, Κλειστά τετράγωνα: Rh/YSZ-3% O₂, 400°C, Ανοιχτά τετράγωνα: Rh/YSZ-10% O₂, 400°C. (β) Τρίγωνα: Pt/YSZ-1.5% H₂, 420°C, Κύκλοι: Au/YSZ-2% H₂/H₂O, 500°C, Τετράγωνα: Rh/YSZ-2.5% H₂/H₂O, 400°C.

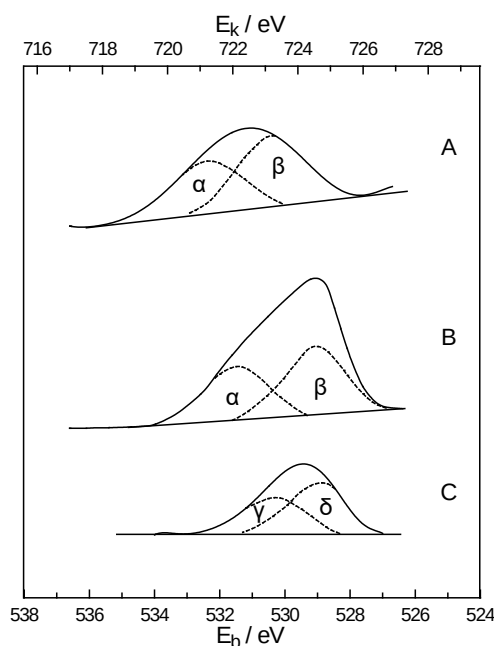
Συμπερασματικά, η τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (AC impedance spectroscopy) σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης παρέχει πειστικές αποδείξεις για τον σχηματισμό μιας ισοδυναμής ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας πάνω από ολόκληρη την επιφάνεια του εκτεθειμένου στην αέρια φάση καταλυτικού ηλεκτροδίου. Η χωρητικότητα αυτής της διπλοστοιβάδας μετάλλου/αερίου είναι της τάξεως των 100-300 μF/cm², συγκρίσιμη με αυτή που αντιστοιχεί σε διπλοστοιβάδα μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη [14,50].

2.5.6 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS ή Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) αποτελεί μια ισχυρή και εξαιρετικά επιφανειακά ευαίσθητη τεχνική, που επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση επιφανειών (σε βάθος μέχρι 3-5 μονοστρώματα) και την εξαγωγή πληροφοριών για τους χημικούς δεσμούς των ατόμων σε μια μεταλλική επιφάνεια μέσω της παρατηρούμενης μετατόπισης στην ενέργεια σύνδεσης των εσωτερικών ηλεκτρονικών επιπέδων. Η παραπάνω τεχνική αναπτύχθηκε από την επιστημονική ομάδα του Καθ. K. Siegbahn (Nobel Φυσικής, 1981) στα μέσα της δεκαετίας του 1960 ενώ βασίζεται στη φωτοηλεκτρική επίδραση που πρωτοπαρατηρήθηκε από τον Einstein το 1905.

Η χρήση της παραπάνω τεχνικής παρείχε ασφαλείς αποδείξεις ότι τα φαινόμενα spillover/backspillover είναι πραγματικά και ότι η ηλεκτροχημικά ελεγχόμενη διάχυση (backspillover) προωθητικών ιόντων οξυγόνου, O^{δ-}, αποτελεί την αρχή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης. Η πρώτη μελέτη XPS σε ηλεκτρόδια Ag εναποθεθειμένα σε YSZ υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (παροχής ιόντων οξυγόνου O²⁻) δημοσιεύθηκε το 1983 [105] και παρείχε μια άμεση απόδειξη για το σχηματισμό backspillover ιόντων οξυγόνου O^{δ-} στην επιφάνεια του Ag (O_{1s} με ενέργεια σύνδεσης στα 529.2 eV) υπό συνθήκες επιβολής θετικού ρεύματος. Κατά την εφαρμογή θετικού ρεύματος, παρατηρείται σχηματισμός ατομικά ροφημένου οξυγόνου (O_{1s} με ενέργεια σύνδεσης στα 532.6 eV) και εν συνεχεία εμφάνιση του ανιοντικού είδους του οξυγόνου (O_{1s} με ενέργεια σύνδεσης στα 529.2 eV) το οποίο και προκαλεί μια μικρή μείωση στην ποσότητα του ατομικά ροφημένου οξυγόνου. Τα παραπάνω συμπεράσματα επιβεβαιώθηκαν και από τους Göpel et al. οι οποίοι χρησιμοποιώντας τις τεχνικές XPS,

UPS και EELS μελέτησαν το καταλυτικό σύστημα Ag/YSZ υπό συνθήκες επιβολής ηλεκτροχημικού δυναμικού [38].



Σχήμα 2.16: Επίδραση της ηλεκτροχημικής παροχής ιόντων O^{2-} στο XPS φάσμα του O_{1s} σε καταλύτη Pt εναποτεθειμένο σε YSZ στους $400^{\circ}C$ [37]. (A) $\Delta U_{WR} = 0$, $I = 0$; (B) $\Delta U_{WR} = 1.2$ V, $I = 40$ μA ; (C) O_{1s} φάσμα διαφοράς.

Μία παρόμοια εκτενής μελέτη XPS σε καταλυτικά στρώματα Pt εναποτεθειμένα σε YSZ (Σχήμα 2.16) [37] έδειξε ότι:

- I. Τα backspillover ιόντα οξυγόνου (O_{1s} στα 528.8 eV) σχηματίζονται πάνω στην εκτεθειμένη στην αέρια φάση, καταλυτική επιφάνεια του ηλεκτροδίου Pt, υπό συνθήκες επιβολής θετικού ρεύματος (κορυφή δ στο φάσμα του Σχήματος 2.16).
- II. Το ατομικά ροφημένο οξυγόνο (O_{1s} στα 530.2 eV) σχηματίζεται επίσης υπό συνθήκες επιβολής θετικού ρεύματος (κορυφή γ στο φάσμα του Σχήματος 2.16). Οι μέγιστες τιμές κάλυψης των φάσεων γ και δ είναι συγκρίσιμες και της τάξεως του 0.5 η κάθε μία.
- III. Τα backspillover ιόντα οξυγόνου (δ-φάση) είναι πολύ λιγότερο ενεργά για την αντίδρασή τους με το αναγωγικό περιβάλλον (H_2 και CO) ενός θαλάμου υπερυψηλού κενού απ' ό,τι τα ατομικά ροφημένα οξυγόνα

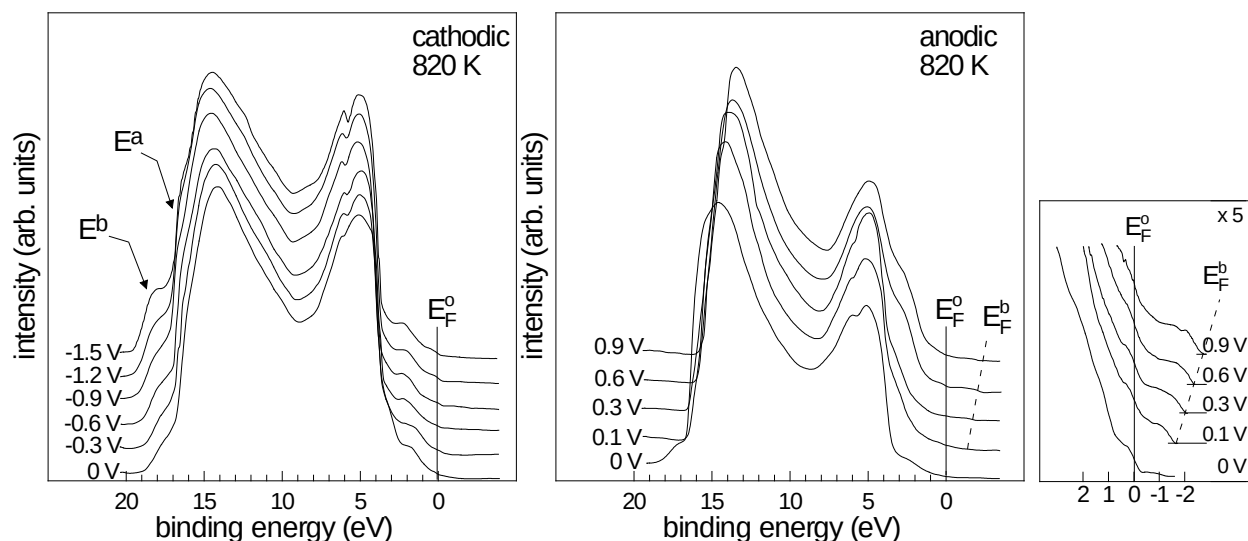
Αυτές οι παρατηρήσεις παρέχουν μια άμεση εξήγηση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης όταν γίνεται χρήση στερεών ηλεκτρολυτών, αγωγών ιόντων οξυγόνου, O^{2-} [37]. Η χρήση της τεχνικής του XPS από τους Lambert et al., επιβεβαίωσε πρόσφατα ότι τα ηλεκτροχημικώς ελεγχόμενα μετακινούμενα (backspillover) ιόντα νατρίου

αποτελούν την πηγή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης όταν χρησιμοποιούνται αγωγοί ιόντων νατρίου, Na^+ , ως στερεοί ηλεκτρολύτες (π.χ. $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) [40,41].

2.5.7 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS)

Σημαντικές παρατηρήσεις που αφορούν στην αρχή του φαινομένου NEMCA έχουν επίσης γίνει χρησιμοποιώντας την τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy, UPS). Χρησιμοποιώντας την παραπάνω τεχνική (Σχήμα 2.17) είναι δυνατό να υπολογισθεί το έργο εξόδου, Φ_s , μιας επιφάνειας. Ο υπολογισμός αυτός βασίζεται στην εκπομπή των δευτερογενών ηλεκτρονίων, που συμβαίνει σε μία ενεργειακή περιοχή ΔE ($\Delta E = E_{\text{K}_{\text{max}}}^s - E_{\text{K}_{\text{min}}}^s$, όπου $E_{\text{K}_{\text{max}}}^s$ αντιστοιχεί στο επίπεδο Fermi και $E_{\text{K}_{\text{min}}}^s$ αντιστοιχεί στο σημείο που συμβαίνει απότομη πτώση του σήματος των δευτερογενών ηλεκτρονίων, cut-off energy).

Οι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης αφορούσαν σε ηλεκτρόδια Pt και Ag εναποτεθειμένα σε YSZ [38]. Πιο συγκεκριμένα για την περίπτωση του συστήματος Ag/YSZ (Σχήμα 2.17), βρέθηκε ότι η μεταβολή στο έργο εξόδου της εκτεθειμένης στην αέρια φάση επιφάνειας του Ag ήταν πολύ κοντά στη μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου ΔU_{WR} .



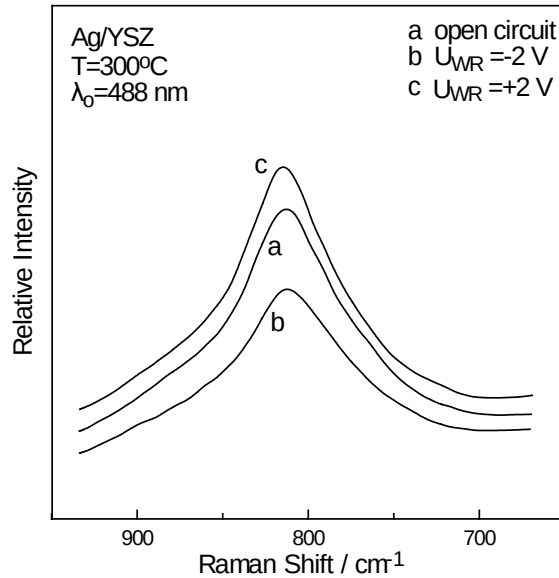
Σχήμα 2.17: Φάσμα φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους από ηλεκτρόδια Ag/YSZ [38] για (a) καθοδική (b) ανοδική πόλωση του ηλεκτροχημικού κελιού Ag|YSZ|Pd, PdO στους 820 K. Στο (c), φαίνεται η μετατόπιση της Fermi edge των σωματιδίων του Ag υπό συνθήκες ανοδικής πόλωσης (μεγεθυμένη x5).

Τόσο το επίπεδο Fermi όσο και το έργο εξόδου απομονωμένων σωματιδίων Ag βρέθηκε επίσης να μεταβάλλεται με την υπέρταση του ηλεκτροδίου του Ag αλλά οι μεταβολές αυτές ήταν μικρότερες απ' αυτές που παρατηρήθηκαν σε συνεχές στρώμα Ag.

2.5.8 Ενισχυμένη από την επιφάνεια φασματοσκοπία RAMAN (SERS)

Για την απόδειξη της ύπαρξης του ηλεκτροχημικά ελεγχόμενου (μέσω του δυναμικού) μηχανισμού μετακίνησης των ιόντων οξυγόνου (oxygen spillover-backspillover) μεταξύ στερεού ηλεκτρολύτη YSZ και Ag, έγινε χρήση της τεχνικής της ενισχυμένης από την επιφάνεια φασματοσκοπίας Raman (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) [42].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.18, ανοδική πόλωση προκαλεί αύξηση στην κάλυψη του οξυγόνου πάνω στην επιφάνεια του Ag που αποδίδεται με την αύξηση του εμβαδού της κορυφής του O στα 815 cm^{-1} , κάτι το οποίο αποτελεί και το κύριο χαρακτηριστικό των φασμάτων SERS επιφάνειας Ag/YSZ καλυμμένης με οξυγόνο [106,107]. Η συχνότητα αυτή είναι πιθανό να αντιστοιχεί στην δόνηση O-O των ατόμων οξυγόνου που βρίσκονται ροφημένα στις κοιλότητες της δομής (110) του Ag, η οποία αποτελεί και τον κυρίαρχο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό πολυκρυσταλλικών επιφανειών Ag. Πρόσφατες μελέτες των Savinova και Doblhofer δείχνουν ότι το φάσμα αυτό μπορεί να αντιστοιχεί στην κάμψη του δεσμού O-H. Παράλληλα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.18, η επιβολή ανοδικού δυναμικού προκαλεί και μια μικρή μετατόπιση της κορυφής Raman προς υψηλότερες συχνότητες, η οποία είναι ενδεικτική για μια μικρή αύξηση στο σθένος του δεσμού O-O. Σε κάθε περίπτωση, έχει αποδειχθεί ότι το είδος O που είναι υπεύθυνο για την κορυφή στα 815 cm^{-1} αποτελεί ένα μη ενεργό καταλυτικά είδος (spectator species), γεγονός που ταυτίζεται με την άποψη ότι συνδέεται με το διαχεόμενο (backspillover) ιοντικό οξυγόνο [106,107]. Η ομάδα του Καθ. Haller και των συνεργατών του [42] παρατήρησαν την εμφάνιση μιας χαμηλής ζώνης συχνοτήτων $\nu \sim 200\text{ cm}^{-1}$, πιθανώς οφειλόμενη στη δόνηση Ag-O του ιοντικά ροφημένου οξυγόνου υπό συνθήκες ανοδικής πόλωσης.



Σχήμα 2.18: In Situ Φάσμα SERS ροφημένου οξυγόνου σε επιφάνεια Ag/YSZ στους 300°C [42] υπό συνθήκες (a) ανοιχτού κυκλώματος (b) κλειστού κυκλώματος με $U_{WR} = -2\text{ V}$ (c) κλειστού κυκλώματος με $U_{WR} = +2\text{ V}$. Τα φάσματα (b) και (c) κατεγράφησαν αφού το σύστημα έφτασε σε μόνιμη κατάσταση. $w = 200\text{ mW}$, σταθερά χρόνου μετρητή φωτονίων, $\tau = 2\text{ s}$, $ssw = 2\text{ cm}^{-1}$.

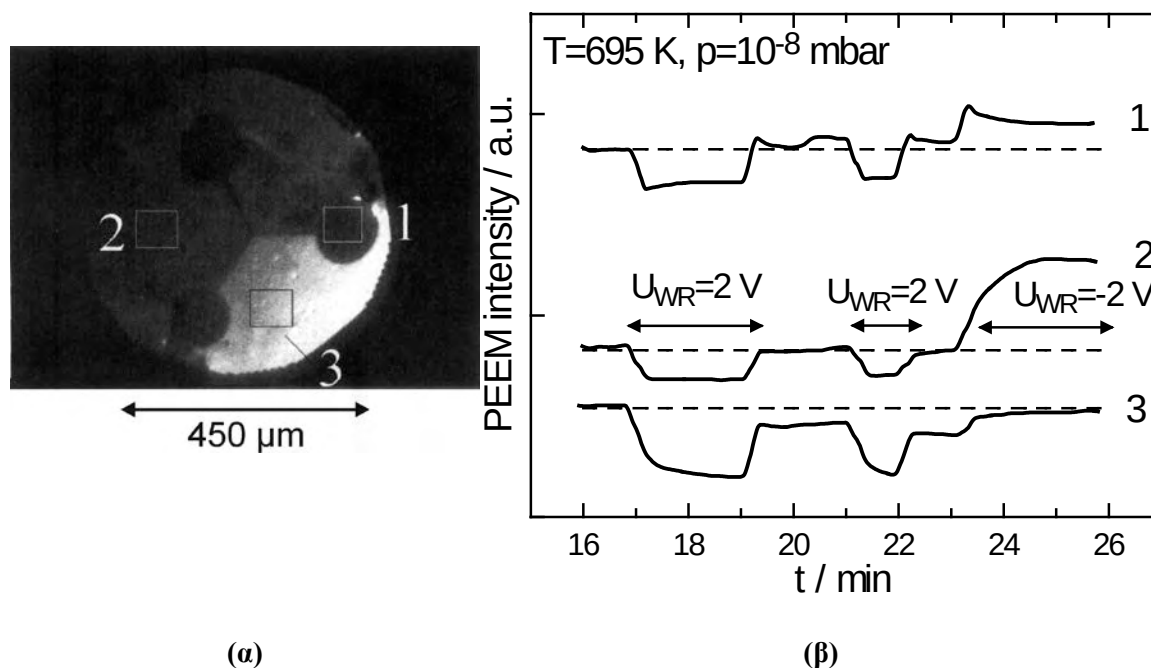
2.5.9 Μικροσκοπία εκπομπής φωτοηλεκτρονίων (PEEM)

Η τεχνική της μικροσκοπίας εκπομπής φωτοηλεκτρονίων (PhotoElectron Emission Microscopy, PEEM) είναι ιδιαίτερα ελκυστική και σημαντική για μια ολοκληρωμένη ανάλυση που αφορά σε μετρήσεις έργου εξόδου, καθώς τόσο η τεχνική του παλλόμενου πυκνωτή (τεχνική Kelvin probe) όσο και η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS) που προαναφέρθηκαν είναι ολοκληρωματικές μέθοδοι με πολύ μικρή ανάλυση χώρου ($\sim\text{mm}$).

Η τεχνική PEEM πρωτοεφαρμόστηκε και καθιερώθηκε στο χώρο της κατάλυσης από τους Ertl [108-110], Block [111,112] και Imbihl [102] και χρησιμοποιείται επιτυχώς για τη μελέτη της ταλαντωτικής καταλυτικής συμπεριφοράς επιφανειών ευγενών μετάλλων [110,111]. Πρόσφατα, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης από τους Imbihl et al. [102]. Μελετήθηκαν τόσο πορώδη ηλεκτρόδια Pt που παρασκευάστηκαν με τη χρήση οργανομεταλλικής πάστας, όσο και μικροηλεκτρόδια Pt πάχους $\sim 500\text{ \AA}$ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της μικρολιθογραφίας. Και για τους δύο τύπους ηλεκτροδίων οι Imbihl et al. [47,102] βρήκαν πολύ καλή συμφωνία με την εξίσωση μεταβολής έργου εξόδου-μεταβολής δυναμικού:

$$e\Delta U_{WR} = \Delta\Phi \quad (2.9)$$

όπως αυτή προέκυψε και από τις μετρήσεις έργου εξόδου με τις τεχνικές παλλόμενου πυκνωτή (Kelvin probe) και UPS.



Σχήμα 2.19: (α) Εικόνα PEEM από μικροδομή Pt/YSZ που δείχνει τρεις κυκλικές περιοχές YSZ, συνδεδεμένες μεταξύ τους με στενές λωρίδες, περικυκλωμένες από φιλμ Pt [47]. (β) Τοπικές μεταβολές της φωτεινότητας των υπό σημείωση τμημάτων (1, 2 και 3) (α) κατά τη διάρκεια ηλεκτροχημικής άντλησης στους $T = 695\text{ K}$ [47].

Το Σχήμα 2.19α δείχνει ένα ηλεκτρόδιο Pt (φωτεινή περιοχή) εναποτεθειμένο σε YSZ (σκοτεινή περιοχή) [47]. Υπάρχουν τρεις κυκλικές περιοχές από καθαρή YSZ συνδεδεμένες μεταξύ τους μέσω πολύ λεπτών λωρίδων από YSZ. Η υπόλοιπη επιφάνεια είναι καλυμμένη από Pt. Τα επίπεδα Fermi του ηλεκτροδίου Pt και του στερεού ηλεκτρολύτη YSZ εξισώνονται στην περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο. Όμως, η YSZ εμφανίζεται στις εικόνες PEEM πολύ πιο σκοτεινή από ότι το φιλμ Pt, αφού έχει αμελητέα πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi σε σύγκριση με ένα μέταλλο όπως ο λευκόχρυσος, Pt.

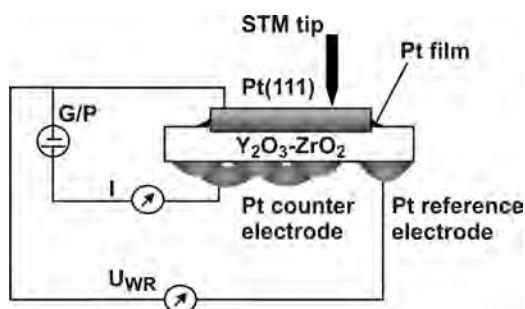
Στο Σχήμα 2.19β φαίνεται καθαρά πώς η επιβολή δυναμικού, U_{WR} , έχει ως συνέπεια αλλαγές στη φωτεινότητα και συνεπώς στο έργο εξόδου Φ , του γειωμένου καταλυτικού ηλεκτροδίου Pt (περιοχές 2 και 3) και της ακάλυπτης επιφάνειας της YSZ (περιοχή 1), σε συμφωνία με την ευθυγράμμιση των δυο επιπέδων Fermi που συζητήθηκε προηγουμένως. Στο Σχήμα 2.19β φαίνονται οι μεταβολές του έργου εξόδου σε τοπικό επίπεδο, εσωτερικά των τριών τμημάτων (το τμήμα 1 βρίσκεται πάνω σε YSZ ενώ τα τμήματα 2 και 3 βρίσκονται πάνω σε Pt). Όπως φαίνεται σ' αυτό το σχήμα, το τοπικό έργο

εξόδου (το οποίο είναι αντιστρόφως ανάλογο της τοπικής φωτεινότητας) ακολουθεί την επιβαλλόμενη μεταβολή του U_{WR} . Επομένως, αύξηση του δυναμικού, U_{WR} , οδηγεί σε αύξηση του έργου εξόδου, Φ , και μείωση της φωτεινότητας της περιοχής (εκπομπή λιγότερων ηλεκτρονίων) ενώ μείωση του δυναμικού ελαττώνει το έργο εξόδου, όπως είναι αναμενόμενο σύμφωνα με την εξίσωση (2.9).

2.5.10 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σήραγγος (STM)

Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σήραγγος (Scanning Tunneling Microscopy, STM) που εφαρμόστηκε για πρώτη φορά από τους Rohrer και Benning [113], είναι μία τεχνική πολύ διαδεδομένη στους τομείς της επιστήμης επιφανειών, ετερογενούς κατάλυσης και ηλεκτροχημείας. Χρησιμοποιείται για τη μελέτη σε ατομική κλίμακα των χαρακτηριστικών ηλεκτρικά αγώγιμων επιφανειών τόσο υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού όσο και υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης αλλά και σε υδατικό περιβάλλον, προσφέροντας έτσι τη δυνατότητα παρατήρησης της χημειορόφησης και της αναδόμησης καταλυτικών επιφανειών. Μία καθαρή απόδειξη του μηχανισμού μετακίνησης ιόντων (ion backspillover) ως αρχή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στην περίπτωση που ως στερεός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, επιτεύχθηκε πρόσφατα με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σήραγγος υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης [43,45,114] (Σχήμα 2.20).

Ένας μονοκρυστάλλος Pt (10mm x 10mm x 1mm) με προσανατολισμό Pt(111) χρησιμοποιήθηκε και προσαρμόστηκε, εξασφαλίζοντας καλή μηχανική και ηλεκτρική επαφή, πάνω σε δισκίο στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων νατρίου, Na- $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, με εφαρμογή λεπτού υμενίου (<10 μm) οργανομεταλλικής πάστας Pt περιμετρικά του μονοκρυστάλλου. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς του ηλεκτροχημικού κελιού χρησιμοποιήθηκε Pt που εναποτέθηκε στην αντίθετη πλευρά του ηλεκτρολύτη απέναντι από τον κρύσταλλο (Σχήμα 2.20).

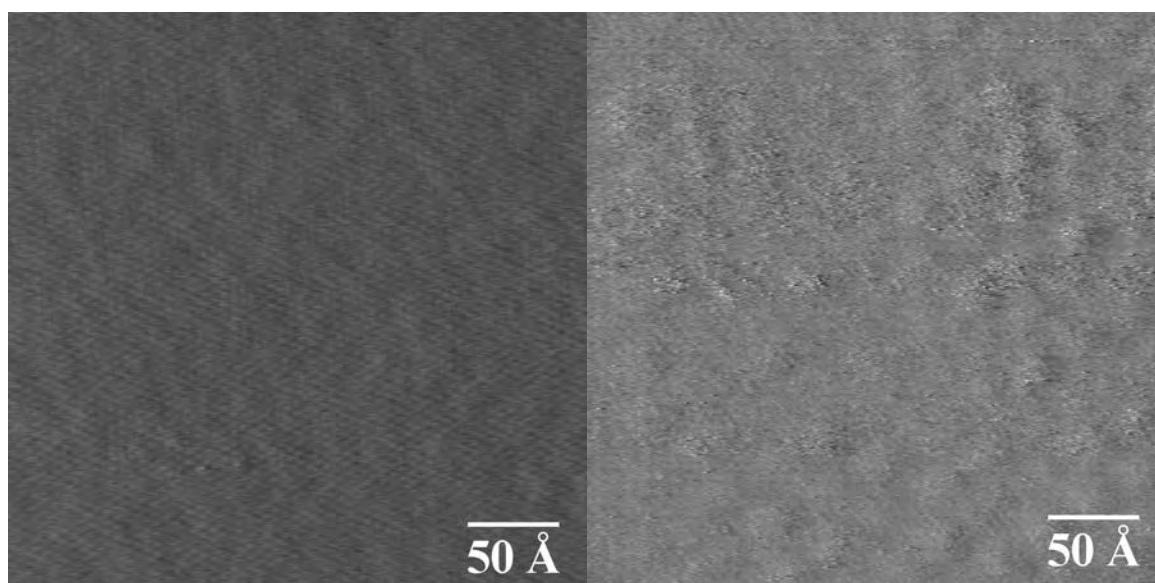


Σχήμα 2.20: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης STM που χρησιμοποιείται κατά τη μελέτη της επιφάνειας Pt(111) του ηλεκτροδίου-καταλύτη [43,45,114].

Εφαρμογή αρνητικών ρευμάτων έχει ως συνέπεια τη μετακίνηση Na^+ στην καταλυτική επιφάνεια Pt(111) (Na backspillover) η οποία σε χαμηλές επιφανειακές καλύψεις (<0.01) σχηματίζει μια περιοδική υπερδομή Pt(111)-(12x12)-Na πάνω στην ήδη προϋπάρχουσα δομή Pt(111)-(2x2)-O (Σχήμα 2.21β) και αντιστοιχεί στη δομή που σχηματίζει το οξυγόνο της ατμόσφαιρας στην επιφάνειά του. Εφαρμογή θετικών ρευμάτων έχει ως συνέπεια την ολοκληρωτική απομάκρυνση του νατρίου και επομένως την καταστροφή της υπερδομής Pt(111)-(12x12)-Na, αφήνοντας άθικτη την υπερδομή Pt(111)-(2x2)-O (Σχήμα 2.21α).

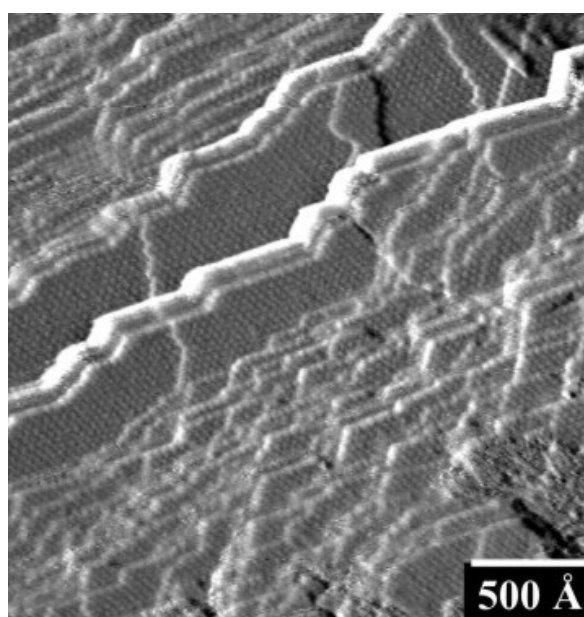
Στο Σχήμα 2.21γ φαίνεται σε μικρότερη μεγέθυνση η υπερδομή του νατρίου σε ολόκληρη την εκτεθειμένη στην αέρια φάση επιφάνεια του μονοκρυστάλλου Pt, όπου κάθε σφαίρα είναι ένα άτομο $\text{Na}^{\delta+}$ [45,115]. Πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε άτομο $\text{Na}^{\delta+}$ διαταράσσει το ηλεκτρονιακό νέφος αρκετών γειτονικών ατόμων Pt (σε απόσταση ~ 12 ατομικών διαστάσεων), έτσι ώστε η σχηματιζόμενη αποτελεσματική διπλοστοιβάδα να εμφανίζεται “πυκνή” ακόμη και σε χαμηλές (0.01) καλύψεις $\text{Na}^{\delta+}$.

Μία πιο πρόσφατη μελέτη [46,116] χρησιμοποιώντας την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σήραγγος, επιβεβαίωσε τον μηχανισμό μετακίνησης των προωθητικών ιόντων οξυγόνου (oxygen spillover) από στερεό ηλεκτρολύτη YSZ σε μονοκρυσταλλική επιφάνεια Pt(111) κατά την επιβολή σταθερού δυναμικού, ως υπεύθυνο για τα φαινόμενα της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (Σχήμα 2.22) και των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα (Σχήμα 2.23). Ο μονοκρυστάλλος της πλατίνας είχε τοποθετηθεί στο στερεό ηλεκτρολύτη της YSZ όπως και στη προηγούμενη περίπτωση της $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.



(α)

(β)

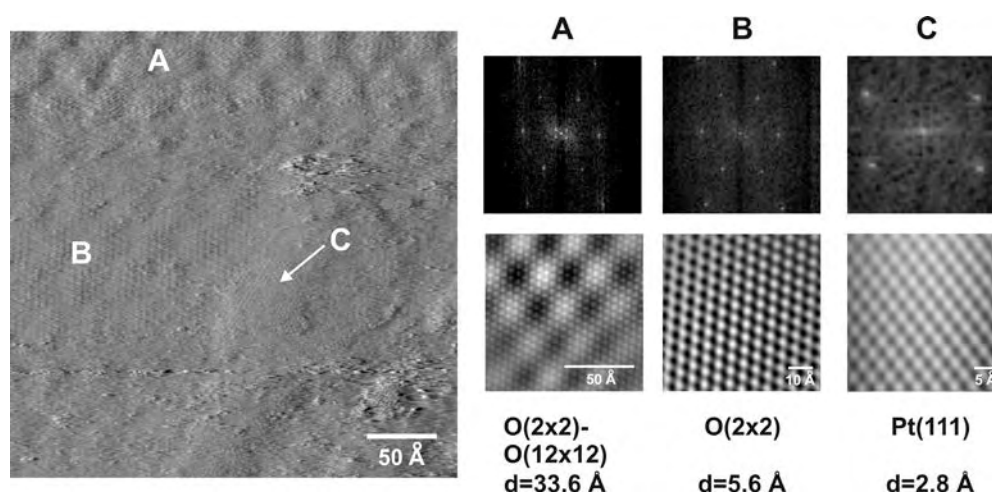


(γ)

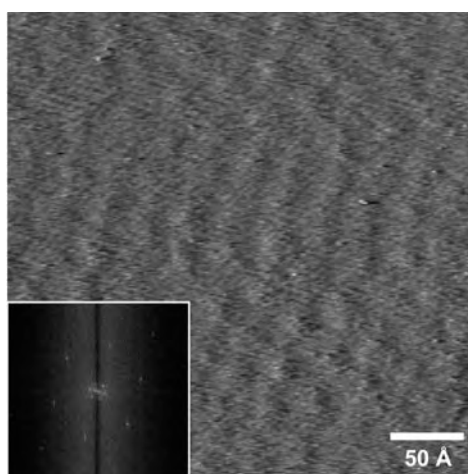
Σχήμα 2.21: Εικόνες STM [43,114] (αφιλτράριστες) της τοπογραφίας της επιφάνειας Pt(111)/β''-Al₂O₃ υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, όπου φαίνονται (α) η καθαρή από Na επιφάνεια και (β) η καλυμμένη με Na επιφάνεια. Σημείωση: (α) εμφάνιση της δομής Pt(111)-(2x2)-O του ροφημένου οξυγόνου και (β) εμφάνιση της υπερδομής Pt(111)-(12x12)-Na μετά την ηλεκτροχημική άντληση Na ($U_t = +100$ mV, $I_t = 1.8$ nA, μέγεθος σάρωσης 319 Å) (γ) Εικόνα STM [45] (αφιλτράριστη) της αποτελεσματικής διπλοστοιβάδας που σχηματίζεται από τα ιόντα Na^{δ+} με την μορφή μιας (12x12)-Na δομής στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου Pt(111) σε επαφή με τον φορέα β''-Al₂O₃.

Από τη στιγμή που η διάχυση των ιόντων O²⁻ λαμβάνει χώρα σε αποστάσεις της τάξης των mm στην επιφάνεια ενός καταλυτικού υμενίου Pt(111), είναι σαφές ότι για την

περίπτωση των πλήρως διεσπαρμένων νανοκρυστάλλων Pt ενός εμπορικού καταλύτη, μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αποστάσεις πολύ μικρότερες (τάξης μερικών nm). Στα Σχήματα 2.22 και 2.23 μπορεί να φανεί η υπερδομή Pt(111)-(12x12)-O που συνυπάρχει με τη δομή Pt(111)-(2x2)-O. Αυτό υποδηλώνει ότι το προερχόμενο από τον στερεό ηλεκτρολύτη διαχεόμενο ανιονικό είδος οξυγόνου, μπορεί να βρίσκεται στην καταλυτική επιφάνεια της Pt(111) (σχηματίζοντας την δομή (12x12)-O) σε διαφορετική κατάσταση ρόφησης σε σχέση με το κανονικά ροφημένο ατομικό οξυγόνο (το οποίο σχηματίζει την δομή (2x2)-O) μόνο όταν η επιφάνεια είναι κορεσμένη από τη δομή Pt(111)-(2x2)-O.



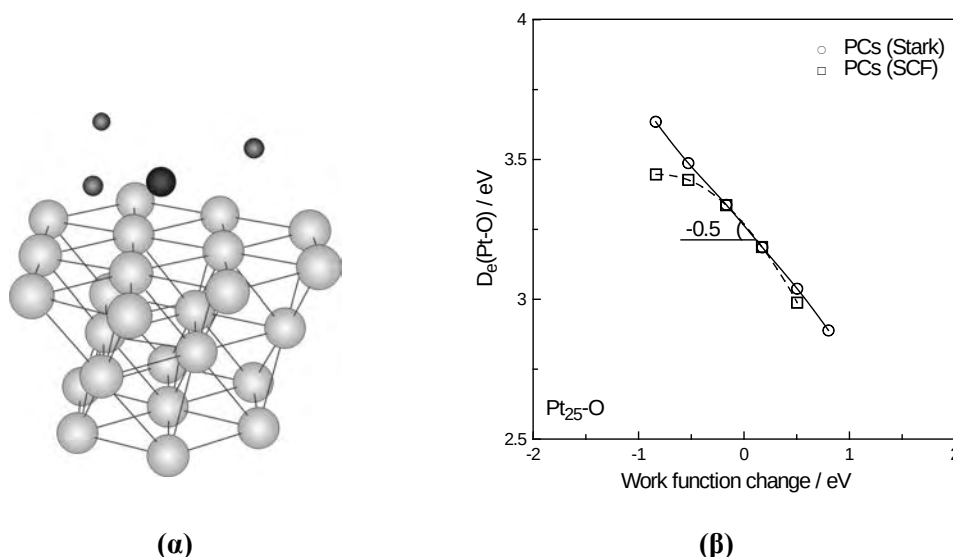
Σχήμα 2.22: Εικόνα STM (αφιλτράριστη) της τοπογραφίας της επιφάνειας Pt(111)/YSZ, έπειτα από θέρμανση σε αέρα και συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (αριστερά). Τα αντίστοιχα φάσματα Fourier και οι επεξεργασμένες εικόνες (δεξιά) αντιστοιχούν στις τρεις περιοχές που εμφανίζονται την αρχική εικόνα και είναι: η τοπογραφία της καθαρής επιφάνειας Pt(111) (C), η δομή Pt(111)-(2x2)-O (B), και οι δομές Pt(111)-(2x2)-O και Pt(111)-(12x12)-O (A). Στην περιοχή (A) η δομή (12x12)-O καλύπτει την δομή (2x2)-O η οποία όμως παραμένει ορατή [46].



Σχήμα 2.23: Εικόνα STM (αφιλτράριστη) της τοπογραφίας της επιφάνειας Pt(111)/YSZ, έπειτα από επιβολή θετικού δυναμικού ($U_{WR}=1$ V) όπου φαίνονται τα διαχεόμενα ιόντα O^{2-} που σχηματίζουν την υπερδομή Pt(111)-(12x12)-O υπερκαλύπτοντας την δομή Pt(111)-(2x2)-O. Το αντίστοιχο φάσμα Fourier φαίνεται στο ένθετο σχήμα [46].

2.5.11 Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί

Πρόσφατες θεωρητικές μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, χρησιμοποιώντας ως μοντέλα, συστάδες οξυγόνου ροφημένες σε μεταλλικές επιφάνειες Cu και Pt μαζί με συνροφημένα θετικά ή αρνητικά ιόντα ή σημειακά φορτία [55], επιβεβαίωσαν την πειραματικά παρατηρούμενη γραμμική εξάρτηση του σθένους του δεσμού του οξυγόνου με μία μεταλλική επιφάνεια με το έργο εξόδου της επιφάνειας αυτής (Σχήμα 2.24α). Η θεωρητικά υπολογισμένη κλίση της ενέργειας σύνδεσης με το έργο εξόδου, Φ , για την περίπτωση του ατομικά ροφημένου οξυγόνου πάνω σε επιφάνεια Pt (Σχήμα 2.24β) είναι ίση με -0.5, έναντι της τιμής -1 που έχει πειραματικά υπολογιστεί από πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) οξυγόνου [31,32,33] σε Pt, Ag και Pd. Η γραμμική αυτή εξάρτηση βρέθηκε επίσης στο πρώτης τάξης θεωρητικό επίπεδο διαταραχής, λαμβάνοντας υπ' όψιν μόνο την καθαρά ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του προκαλούμενου από τα ιόντα πεδίου και του πολικού δεσμού μετάλλου-οξυγόνου. Η ενέργεια σύνδεσης του δέκτη ηλεκτρονίων (οξυγόνο) μειώνεται (αυξάνει) καθώς αυξάνει (μειώνεται) το έργο εξόδου, με γραμμικό τρόπο, λόγω των απωστικών (ελκτικών) αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου ανάμεσα στο οξυγόνο και τα επίσης ροφημένα αρνητικά (θετικά) ιοντικά είδη. Έτσι, η παρατηρούμενη έντονη μεταβολή στην ενέργεια εκρόφησης του οξυγόνου λαμβάνει χώρα εξ' αιτίας των ηλεκτροστατικών “through the vacuum” αλληλεπιδράσεων και πολύ λίγο σε αλληλεπιδράσεις “through the metal” [55]. Μια πρόσφατη μελέτη των Leiva και Sánchez [117] ανέπτυξε τις αιτίες και απέδειξε θεωρητικά γιατί οι μεταβολές στο έργο εξόδου ενός εκτεθειμένου στην αέρια φάση καταλυτικού ηλεκτροδίου ακολουθούν με σχέση ένα προς ένα τις αλλαγές στο δυναμικό του. Η εξήγηση για την ένα προς ένα αυτή σχέση βασίστηκε στις μοναδικές και ιδιαίτερες ιδιότητες της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας/στερεού ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, στην εργασία αυτή [117] εξηγείται γιατί η δομή της διπλοστοιβάδας σε αυτήν την περιοχή είναι πολύ διαφορετική από αυτήν που αναπτύσσεται στην περίπτωση των υγρών ηλεκτρολυτών.



Σχήμα 2.24: (α) Συστάδα Pt_{25} [55, 118] που χρησιμοποιείται στην μοντελοποίηση της επιφάνειας $Pt(111)$. Το οξυγόνο ροφάται στις κεντρικές “3-fold” κενές θέσεις. Φαίνεται ακόμη η θέση ρόφησης των ιόντων (ή των σημειακών φορτίων) (β) Ενέργεια ρόφησης του οξυγόνου, D_e , ως συνάρτηση της μεταβολής του έργου εξόδου, όπως μετράται με τη μέθοδο cluster HOMO (highest occupied molecular orbital) για την Pt_{25}/O . Οι καμπύλες αντιστοιχούν σε συστάδες με σημειακό φορτίο (PC). Δείχνονται επίσης τόσο η καμπύλη Stark όσο και η πλήρης καμπύλη SCF [55].

Τα ανωτέρω αποτελέσματα παρέχουν μία απ’ ευθείας εξήγηση της επίδρασης του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και συνιστούν ένα καλό θεωρητικό υπόβαθρο για τη μελέτη και την πληρέστερη κατανόηση του ρόλου των ενισχυτών στην ετερογενή κατάλυση.

2.5.12 Μαθηματική μοντελοποίηση και κανόνες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης

Για τη μοντελοποίηση των φαινομένων της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα, χρησιμοποιήθηκε μία προσέγγιση κλασικής μηχανικής των αντιδράσεων [119] με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου διάχυσης-αντίδρασης προωθητικών ειδών [13,14,56,62]. Και τα δύο αυτά φαινόμενα είναι μηχανιστικά ισοδύναμα όταν ως στερεός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται αγωγός ιόντων οξυγόνου [13,14,62] και είναι δυνατό να περιγραφούν από τον ίδιο τύπο εξισώσεων.

Δύο βασικά ποιοτικά συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν από τα πολλά παραδείγματα που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για τα δύο αυτά φαινόμενα [56]:

- (α) η αργή επιφανειακή διάχυση των προωθητικών ειδών είναι δυνατό να περιορίζει το μέγιστο λόγο προσαύξησης, ρ , ο οποίος μετρήθηκε σε πολλές από τις δημοσιευμένες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [14,15]. Επίσης, η αύξηση του πάχους των πορωδών καταλυτικών υμενίων που χρησιμοποιούνται στις

μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, προκαλεί μείωση στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού r εξ' αιτίας της βαθμιαίας αζονικής μείωσης, από την τριεπιφάνεια προς την κορυφή του υμενίου, της επιφανειακής συγκέντρωσης των προωθητικών ειδών O^{2-} τα οποία διαχέονται και αντιδρούν στην πορώδη καταλυτική επιφάνεια.

- (β) τα νανοκρυσταλλικά μεταλλικά σωματίδια υποστηριγμένα σε φορείς όπως ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 καθώς και σε ενισχυμένους φορείς όπως η ντοπαρισμένη ZrO_2 και TiO_2 [13,14,62,120-122] είναι σχεδόν πλήρως καλυμμένα από προωθητικά ιόντα $O^{\delta-}$ που προέρχονται από το φορέα και αυτό συνιστά τον επικρατέστερο μηχανισμό που εξηγεί τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα.

Μία προσεκτική εξέταση και κατηγοριοποίηση των πειραματικών μελετών που έχουν γίνει τόσο με χρήση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης όσο και των μελετών που έχουν δημοσιευθεί και αφορούν σε εργασίες κλασικής ενίσχυσης, οδήγησε στη διατύπωση ορισμένων κανόνων που μπορούν να προβλέψουν τη συμπεριφορά μίας αντίδρασης τόσο σε τοπικό επίπεδο, δηλ. για μικρές μεταβολές του έργου εξόδου του καταλύτη (<0.1 eV), όσο και σε γενικότερο επίπεδο, δηλ. για όλο το εύρος των πειραματικά μετρήσιμων τιμών του έργου εξόδου (1.5-2 eV) [14, 123, 124]. Από τις μελέτες της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχει βρεθεί γενικά ότι για ευρέα διαστήματα τιμών του δυναμικού του καταλύτη, U_{WR} , ο καταλυτικός ρυθμός, r , εξαρτάται εκθετικά από αυτόν, σύμφωνα με τη εξίσωση:

$$\ln\left(\frac{r}{r_0}\right) = \frac{\alpha \cdot e \cdot (U_{WR} - U_{WR}^*)}{k_b \cdot T} \quad (2.10)$$

όπου α και U_{WR}^* είναι σταθερές που εξαρτώνται από τον εκάστοτε καταλύτη και αντίδραση.

Η παράμετρος α , συνήθως παίρνει τιμές μεταξύ -1 και 1 [15,16]. Η παραπάνω γενικά παρατηρούμενη κινητική έκφραση λόγω της εξίσωσης (2.9) μπορεί ισοδύναμα να γραφτεί ως:

$$\ln\left(\frac{r}{r_0}\right) = \frac{\alpha \cdot (\Phi - \Phi^*)}{k_b \cdot T} \quad (2.11)$$

που περιγράφει τις μεταβολές του ρυθμού των αντιδράσεων σε σχέση με τις επαγόμενες μεταβολές στο έργο εξόδου, Φ , της καταλυτικής επιφάνειας κατά τις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης για ευρύ φάσμα τιμών του έργου εξόδου (0.2-1 eV) [14,15].

Όταν η παράμετρος α (σταθερά NEMCA) είναι θετική, τότε $\left(\frac{\partial r}{\partial \Phi}\right) > 0$ και η καταλυτική

αντίδραση είναι ηλεκτρόφοβη, ενώ όταν η παράμετρος α είναι αρνητική, τότε $\left(\frac{\partial r}{\partial \Phi}\right) < 0$

και η καταλυτική αντίδραση ονομάζεται ηλεκτρόφιλη.

Επομένως, η τοπική συμπεριφορά αφορά σε

$$(α) \text{ ηλεκτρόφοβη } \left(\frac{\partial r}{\partial \Phi}\right)_{P_A, P_D} > 0$$

$$\text{και } (β) \text{ ηλεκτρόφιλη } \left(\frac{\partial r}{\partial \Phi}\right)_{P_A, P_D} < 0$$

και διέπεται από τους εξής “τοπικούς” (local) κανόνες:

KANONΑΣ L1: Μία καταλυτική αντίδραση επιδεικνύει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά, όταν ο δέκτης ηλεκτρονίων (A) ροφάται ισχυρότερα από το δότη ηλεκτρονίων (D) ή ισοδύναμα

KANONΑΣ L1': Μία καταλυτική αντίδραση επιδεικνύει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά, εάν η κινητική είναι θετικής τάξης ως προς τον ηλεκτρονιοδότη (D) και αρνητικής ή μηδενικής ως προς τον ηλεκτρονιοδέκτη (A).

Ο παραπάνω κανόνας είναι εύκολο να κατανοηθεί αν λάβουμε υπ' όψιν μας το γεγονός ότι αύξηση στο δυναμικό και κατά συνέπεια και στο έργο εξόδου της καταλυτικής επιφάνειας, προκαλεί ισχυροποίηση του δεσμού χημειορόφησης του δότη ηλεκτρονίων (D) και χαλάρωση του χημειοροφητικού δεσμού του δέκτη ηλεκτρονίων (A) με την καταλυτική επιφάνεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα όταν αυξάνεται το έργο εξόδου, να αυξάνει η κάλυψη της επιφάνειας σε (D) με ταυτόχρονη μείωση της κάλυψης σε (A).

KANONΑΣ L2: Μία καταλυτική αντίδραση επιδεικνύει ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά, όταν ο δέκτης ηλεκτρονίων (A) ροφάται ασθενέστερα από το δότη ηλεκτρονίων (D) ή ισοδύναμα

KANONΑΣ L2': Μία καταλυτική αντίδραση επιδεικνύει ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά, εάν η κινητική είναι αρνητικής τάξης ως προς τον ηλεκτρονιοδότη (D) και θετικής ή μηδενικής ως προς τον ηλεκτρονιοδέκτη (A).

Κάνοντας παρόμοιους συλλογισμούς, όταν μειώνεται το έργο εξόδου αυξάνει η κάλυψη της επιφάνειας σε (A) με ταυτόχρονη μείωση της κάλυψης σε (D).

Γενικά, να αναφέρουμε ότι ένα αντιδρών, i , ορίζεται ως ηλεκτρονιοδέκτης (A) όταν αυτό αυξάνει το έργο εξόδου της καταλυτικής επιφάνειας, δηλ. $\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \theta_i} \right)_{\theta_{j \neq i}} > 0$ και

ηλεκτρονιοδότης (D), όταν μειώνει το έργο εξόδου της καταλυτικής επιφάνειας, δηλ. $\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \theta_i} \right)_{\theta_{j \neq i}} < 0$.

Οι τοπικοί κανόνες οδηγούν με τη σειρά τους στον ορισμό τεσσάρων απλών και γενικών (global) πειραματικών κανόνων (G1-G4) που περιγράφουν τα φαινόμενα ενίσχυσης στην κατάλυση [14,123-125]. Έτσι δίνεται η δυνατότητα να προβλέψει κανείς το ρυθμό μιας καταλυτικής αντίδρασης ως συνάρτηση του έργου εξόδου, Φ , και επομένως τη συμπεριφορά των καταλυτικών αντιδράσεων (ηλεκτρόφοβες, ηλεκτρόφιλες, τύπου ηφαιστείου (volcano-type) ή ανεστραμμένου ηφαιστείου (inverted volcano type)), βασιζόμενος στην εξάρτηση του ρυθμού από τη σύσταση των αντιδρώντων, σε μια μη ενισχυμένη καταλυτική επιφάνεια. Η εξάρτηση του καταλυτικού ρυθμού από το έργο εξόδου σκιαγραφεί γενικότερα την ίδια τάση με την εξάρτηση του ρυθμού από τη μερική πίεση p_D , όπου p_D είναι η μερική πίεση ενός αντιδρώντος δότη ηλεκτρονίων.

KANONΑΣ G1: Μία καταλυτική αντίδραση επιδεικνύει αμιγώς ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά όταν η κινητική είναι θετικής τάξης ως προς τον δότη ηλεκτρονίων (D) και αρνητικής ή μηδενικής τάξης ως προς τον δέκτη ηλεκτρονίων (A).

ή ισοδύναμα

KANONΑΣ G1': Μία καταλυτική αντίδραση επιδεικνύει αμιγώς ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά όταν ο ηλεκτρονιοδέκτης (A) ροφάται στην καταλυτική επιφάνεια πολύ ισχυρότερα από τον ηλεκτρονιοδότη (D).

KANONΑΣ G2: Μία καταλυτική αντίδραση επιδεικνύει αμιγώς ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά όταν η κινητική είναι θετικής τάξης ως προς τον δέκτη ηλεκτρονίων (A) και αρνητικής ή μηδενικής τάξης ως προς τον δότη ηλεκτρονίων (D).

ή ισοδύναμα

KANONΑΣ G2': Μία καταλυτική αντίδραση επιδεικνύει αμιγώς ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά όταν ο ηλεκτρονιοδότης (D) ροφάται στην καταλυτική επιφάνεια πολύ ισχυρότερα από τον ηλεκτρονιοδέκτη (A).

KANONΑΣ G3: Μία αντίδραση επιδεικνύει συμπεριφορά ηφαιστείου (συμπεριφορά μέγιστου ρυθμού) όταν και τα δύο αντιδρώντα είναι ισχυρά ροφημένα στην καταλυτική επιφάνεια.

KANONΑΣ G4: Μία αντίδραση επιδεικνύει συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου (συμπεριφορά ελάχιστου ρυθμού) όταν και τα δύο αντιδρώντα είναι ασθενώς ροφημένα στην καταλυτική επιφάνεια, δηλ. η κινητική είναι θετικής τάξης τόσο για τον δέκτη (A) όσο και για τον δότη ηλεκτρονίων (D).

Οι 4 γενικοί (global) αυτοί κανόνες (G1-G4) οδηγούν σε τρεις πρακτικούς κανόνες, P1-P3, οι οποίοι μας υποδεικνύουν να επιλέξουμε τον τύπο του προωθητή (ηλεκτροθετικός ή ηλεκτραρνητικός) που πρέπει να χρησιμοποιήσουμε για την μεγιστοποίηση του ρυθμού της καταλυτικής αντίδρασης, με βάση τη φύση (δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων) του πιο ισχυρά ροφημένου στην καταλυτική επιφάνεια αντιδρώντος. Αυτοί είναι:

KANONΑΣ P1: Αν η καταλυτική επιφάνεια καλύπτεται ως επί το πλείστον με δέκτη ηλεκτρονίων (A), τότε συνίσταται ως ενισχυτής ένας δέκτης ηλεκτρονίων (ηλεκτραρνητικός).

KANONΑΣ P2: Αν η καταλυτική επιφάνεια καλύπτεται ως επί το πλείστον με δότη ηλεκτρονίων (D), τότε συνίσταται ως ενισχυτής ένας δότης ηλεκτρονίων (ηλεκτροθετικός).

KANONΑΣ P3: Αν η καταλυτική επιφάνεια καλύπτεται ασθενώς τόσο με δέκτη (A) όσο και με δότη ηλεκτρονίων (D), τότε ως ενισχυτής μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο ένας δέκτης (A) ηλεκτρονίων (ηλεκτραρνητικός) όσο και ένας δότης (D) ηλεκτρονίων (ηλεκτροθετικός).

Οι κανόνες P1-P3 βρίσκουν εφαρμογή όταν οι τιμές κάλυψης της καταλυτικής επιφάνειας από το προωθητικό είδος είναι μικρές (<0.2) έτσι ώστε αυτός να μη καλύπτει τις ενεργές θέσεις της επιφάνειας. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που έχουν μελετηθεί έως τώρα, ταξινομημένες ανάλογα με την εξάρτηση του καταλυτικού ρυθμού από τη μεταβολή του έργου εξόδου της καταλυτικής επιφάνειας [14]. Από την μελέτη του Πίνακα 5.12.1, προκύπτει ότι η ολική συμπεριφορά r vs. Φ είναι ευαίσθητη στις μεταβολές της σύστασης των αντιδρώντων ή στο είδος του ιόντος που άγεται, για δεδομένη αντίδραση και καταλύτη.

Πίνακας 2.2: Ταξινόμηση των αντιδράσεων της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στη βάση εξάρτησης της “ολικής” r vs. Φ συμπεριφοράς.

1. Γνησίως ηλεκτρόφοβες αντιδράσεις

Αντιδρώντα (D)	Καταλύτη (A)	Στερεός Ηλεκτρολύτ ης	p _A /p _D	T (°C)	Κινητικ ή ως προς D ∂r/∂p _D) _Φ	Κινητικ ή ως προς A ∂r/∂p _A) _Φ	Κανόνα ς	Αναφ.	
C ₂ H ₄	O ₂	Pt	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	12-16	260-450	+	0	G1	[14, 87]
C ₂ H ₄	O ₂	Pt	β''-Al ₂ O ₃	238	180-300	+	0	G1	[14, 89]
C ₂ H ₄	O ₂	Pt	TiO ₂	3.5-12	450-600	+	0	G1	[14, 21]
C ₂ H ₄	O ₂	Rh	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.05-2.6	250-400	+	0	G1	[14, 144]
C ₂ H ₄	O ₂	Ag	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.2-1.1	320-470	+	0	G1	[14, 92]
C ₂ H ₄	O ₂	IrO ₂	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	300	350-400	+	0	G1	[14, 52, 65]
C ₂ H ₄	O ₂	RuO ₂	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	155	240-500	+	≤0	G1	[64]
CO	O ₂	Pt	CaF ₂	11-17	500-700	+	0	G1	[14, 157]
CO	O ₂	Pd	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	500	400-550	?	?	?	[14, 84]
CH ₄	O ₂	Pd	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.2-4.8	380-440	+	0	G1	[147]
C ₃ H ₆	O ₂	Ag	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	20-120	320-420	+	≤0	G1	[14, 57]
CH ₄	O ₂	Ag	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.02-2	650-850	+	0	G1	[14, 151]
C ₆ H ₆	H ₂	Pt	β''-Al ₂ O ₃	0.02-0.12	100-150	≥0	~0	G1	[14, 98, 159]
C ₂ H ₂	H ₂	Pt	β''-Al ₂ O ₃	1.7-9	100-300	?	?	?	[160]
H ₂	CO ₂	Rh	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.03-0.7	300-450	+	0	G1	[14]
H ₂	C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄	Pd	β''-Al ₂ O ₃	0.1-5.9 [#]	70-100	≥0	0	G1	[162]
H ₂ S	-	Pt	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	---	600-750	?		?	[14, 146]
CH ₄	-	Ag	SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O ₃	---	750	?		?	[14, 70]
NH ₃	-	Fe	CaZr _{0.9} In _{0.1} O _{3-a}	4-12kPa	530-600	+		G1	[164]
NH ₃	-	Fe	K ₂ YZr(PO ₄) ₃	4-12kPa	500-700	+		G1	[164]
CH ₄	H ₂ O	Ni	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.05-3.5	600-900	+	≤0	G1	[14, 167]
H ₂	CO ₂	Rh	YSZ		328-477	+	0	G1	[192]
H ₂	CO ₂	Ru	YSZ, BZY	1-7	280-450	+	≤0	G1	[193, 194, 196-198]

2. Γνησίως ηλεκτρόφιλες αντιδράσεις

Αντιδρώντα (D) (A)		Καταλύτ ης	Στερεός Ηλεκτρολύτ ης	p _A /p _D	T (°C)	Κινητική ως προς D ∂r/∂p _D) _Φ	Κινητική ως προς A ∂r/∂p _A) _Φ	Κανόνα ς	Αναφ.
C ₂ H ₄	O ₂	Pt	CaZr _{0.9} In _{0.1} O _{3-a}	4.8	385-470	-	+	G2	[165]
C ₂ H ₄	O ₂	Pt	CeO ₂	1.6-3.7	500	-	+	G2	[22]
C ₂ H ₄	O ₂	Pt	YZTi10	3	400-475	?	?	?	[158]
C ₂ H ₄	O ₂	Ag	β''-Al ₂ O ₃	0.3-0.4	240-280	-	+	G2	[85]
CO	O ₂	Ag	β''-Al ₂ O ₃	0.1-10	360-420	0	+	G2	[14]
C ₃ H ₆	O ₂	Pt	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.9-55	350-480	≤0	+	G2	[14, 18]
CH ₃ OH	O ₂	Ag	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0-2	500	?	+	G2	[75]
CH ₄	O ₂	Au	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.1-0.7	700-750	0	+	G2	[14, 60, 154]
H ₂	N ₂	Fe	CaZr _{0.9} In _{0.1} O _{3-a}	0-3	440	?	?	?	[166]
H ₂	C ₂ H ₄	Ni	CsHSO ₄	1	150-170	?	?	?	[14, 59]
1	CH ₃ OH	Pt	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	---	400-500		?	?	[14, 84]
	CH ₃ OH	Ag	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0-6 kPa	550-750		+	G2	[14, 153]
C ₂ H ₄	NO	Pt	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.2-10	380-500	0	+	G2	[95]
C ₂ H ₄	NO	Pt	β''-Al ₂ O ₃	0.1-1.1	280-400	?	?	?	[14]
CO	NO	Pt	β''-Al ₂ O ₃	0.3-5	320-400	≤0	+	G2	[160]
CO	NO	Pd	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.5-6.5	320-480	~0	+	G2	[96, 148]
CO	N ₂ O	Pd	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	2-50	440	-	+	G2	[96]
	1-C ₄ H ₈	Pd	Nafion	---	70		?	G2	[25]
H ₂	CO ₂	Rh	YSZ		328-477	0	+	G2	[192]
H ₂	CO ₂	Ru	YSZ, BZY, β''-Al ₂ O ₃	1-7	280-450	+	≤0	G1	[193-198]

3. Αντιδράσεις τύπου ηφαιστείου

Αντιδρώντα (D)	Καταλύτη (A)	ς	Στερεός Ηλεκτρολύτ ης	p _A /p _D	T (°C)	Κινητική ως προς D ∂r/∂p _D) _Φ	Κινητική ως προς A ∂r/∂p _A) _Φ	Κανόνα ς	Αναφ.
C ₂ H ₄	O ₂	Pt	Na ₃ Zr ₂ Si ₂ P O ₁₂	1.3-3.8	430	-	+	G3	[163]
CO	O ₂	Pt	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.2-55	468- 558	+	-	G3	[14]
CO	O ₂	Pt	β''-Al ₂ O ₃	0.5-20	300- 450	-	+	G3	[14, 91]
H ₂	O ₂	Pt	H ₂ O - 0.1N KOH	0.3-3	25-50	+	-	G1	[14, 26]
H ₂	O ₂	Pt	Nafion	0.2-5	25	+	-	G3	[14, 23]
SO ₂	O ₂	Pt	V ₂ O ₅ - K ₂ S ₂ O ₇	1.8	350- 450	?	?	?	[28]
C ₃ H ₆	NO	Pt	β''-Al ₂ O ₃	2-70	375	-	+	G3	[161]
H ₂	NO	Pt	β''-Al ₂ O ₃	0.3-6	360- 400	-	+	G3	[95]
H ₂	CO ₂	Ru	β''-Al ₂ O ₃	1-7	280- 400	+	-	G3	[194, 195,197]

4. Αντιδράσεις τύπου ανεστραμμένου ηφαιστείου

Αντιδρώντα (D)	Καταλύτ (A)	Καταλύτ ης	Στερεός Ηλεκτρολύτ ης	p _A /p _D	T (°C)	Κινητική ως προς D $\partial r/\partial p_D)_\Phi$	Κινητική ως προς A $\partial r/\partial p_A)_\Phi$	Κανόνα ς	Αναφ.
C ₂ H ₄	O ₂	Pt	TiO ₂	0.2-0.3 [#]	450-600	+	+	G4	[14, 21]
C ₃ H ₆	O ₂	Pt	YZTi10	5	400-500	?	?	?	[158]
CO	O ₂	Ag	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.6-14	350-450	+	+	G4	[14, 168]
CO	O ₂	Ag-Pd alloy	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	3.5-12.5	450-500	+	+	G4	[155]
CO	O ₂	Au	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	3-53	450-600	+	≥0	G4	[14, 60, 154]
C ₂ H ₆	O ₂	Pt	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.06-7	270-500	+	+	G4	[14, 166]
CH ₄	O ₂	Pt	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.02-7	600-750	+	+	G4	[14, 139]
CH ₃ OH	O ₂	Pt	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	3-45	300-500	+	?	?	[14, 143]
H ₂	CO ₂	Pd	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.2-1.1	500-590	+	+	G4	[14, 84]
C ₃ H ₆	NO, O ₂	Rh	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.08-8 ^s	250-450	+	NO: + O ₂ : 0	G4	[88]
CO	NO, O ₂	Rh	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.33 ^s	250-450	+	NO: + O ₂ : 0	G4	[145]

(^{\$}) p_A / p_D αναφέρεται στο λόγο μερικών πιέσεων $p_{NO} / p_{C_3H_6}$ ή p_{NO} / p_{CO} . Η μερική πίεση του O₂ κυμαίνεται μεταξύ 0 – 6 kPa.

([#]) : περιοχή χαμηλών μερικών πιέσεων p_A , p_D .

(?) : δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες.

Οι πειραματικοί γενικοί κανόνες G1-G4 είναι βαθιά βασισμένοι σε δύο θεμελιώδεις κανόνες, F1 και F2, που υποδεικνύουν την επίδραση της μεταβολής του έργου εξόδου, που επάγει ο προωθητής στην ισχύ του δεσμού των ροφημένων στην επιφάνεια ειδών, είτε αυτά είναι δότες (D) είτε είναι δέκτες (A) ηλεκτρονίων. Οι δύο θεμελιώδεις κανόνες F1 και F2 είναι οι ακόλουθοι:

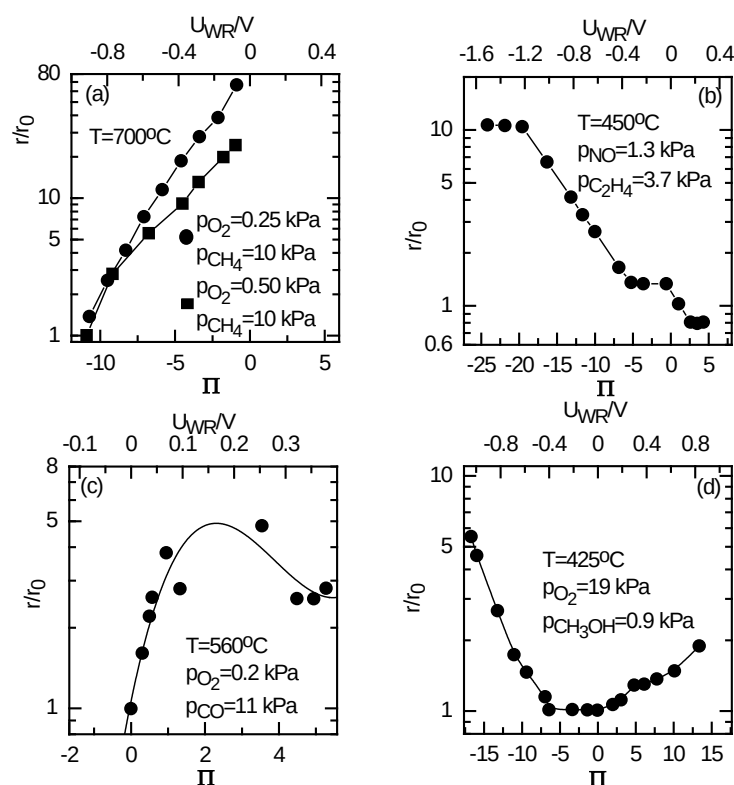
KANONΑΣ F1: Αύξηση του έργου εξόδου Φ ισχυροποιεί τον χημειοροφητικό δεσμό του ροφημένου είδους που είναι δότης ηλεκτρονίων (D) και εξασθενεί τον χημειοροφητικό δεσμό του ροφημένου είδους που είναι δέκτης ηλεκτρονίων (A).

KANONΑΣ F2: Μείωση του έργου εξόδου Φ εξασθενεί τον χημειοροφητικό δεσμό του ροφημένου είδους που είναι δότης ηλεκτρονίων (D) και ισχυροποιεί τον χημειοροφητικό δεσμό του ροφημένου είδους που είναι δέκτης ηλεκτρονίων (A).

Οι θεμελιώδεις αυτοί κανόνες που υποστηρίζονται τόσο από πειραματικές μελέτες της επιστήμης επιφανειών όσο και από *ab-initio* κβαντομηχανικούς υπολογισμούς [14,123-125], επιτρέπουν στο να προβλέψει κανείς με σχετική ασφάλεια την εξάρτηση του ρυθμού από το έργο εξόδου του καταλύτη ή την επιλογή του κατάλληλου ενισχυτή σε δεδομένο καταλυτικό σύστημα. Παρόλο που δεν έχει βρεθεί κάποια εξαίρεση στους παραπάνω

κανόνες, σε περισσότερες από 70 μελέτες ηλεκτροχημικής αλλά και κλασικής κατάλυσης, θα ήταν ενδιαφέρον να γίνει σύγκρισή τους με περισσότερα καταλυτικά συστήματα όπου έχει μελετηθεί εκτενώς η εξάρτηση του ρυθμού από τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων p_A , p_D καθώς και από το έργο εξόδου Φ .

Όπως προαναφέραμε, στη βάση της συνολικής εξάρτησης του ρυθμού αντίδρασης από το έργο εξόδου και στηριζόμενοι στους απλούς κανόνες περιγραφής του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, είναι δυνατή η ταξινόμηση των μελετών του φαινομένου κατά την οποία προκύπτει ότι η τάξη της καταλυτικής αντίδρασης ως προς τον ηλεκτρονιοδότη (D) και τον ηλεκτρονιοδέκτη (A) καθορίζει τον τύπο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (Πίνακας 2.2).



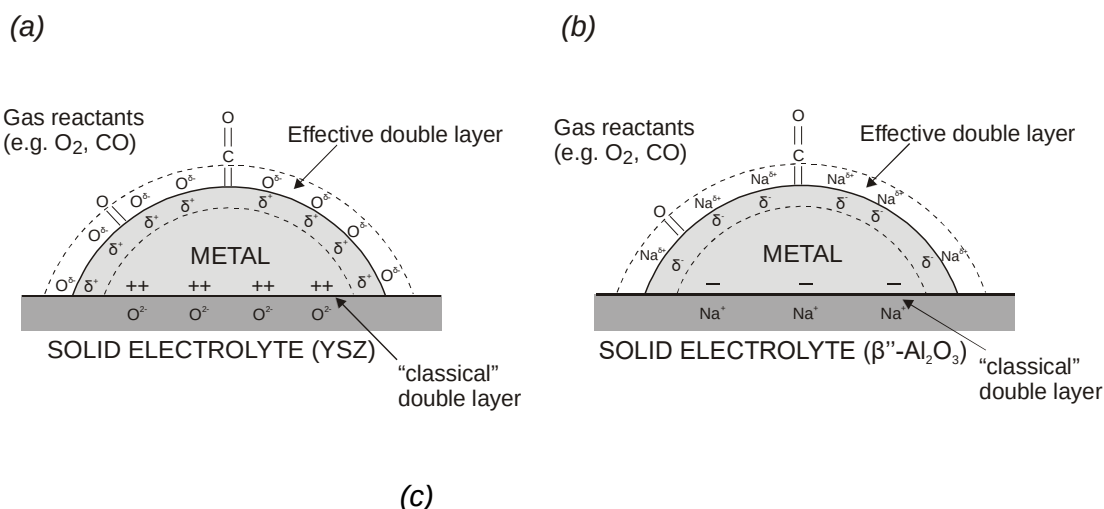
Σχήμα 2.25: Παραδείγματα των τεσσάρων τύπων της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (α) Επίδραση δυναμικού και αδιάστατου έργου εξόδου $\Pi(=\Delta\Phi/k_bT)$ στο ρυθμό οξείδωσης C_2H_4 και CH_4 σε Pt/YSZ (γνήσια ηλεκτρόφοβη), (β) Επίδραση δυναμικού και Π στον λόγο προσάυξης ρ κατανάλωσης NO κατά την αναγωγή NO από C_2H_4 σε Pt/YSZ (γνήσια ηλεκτρόφιλη), (γ) Επίδραση δυναμικού και Π στο λόγο προσάυξης ρ κατά την οξείδωση CO σε Pt/YSZ (συμπεριφορά μεγίστου), (δ) Επίδραση δυναμικού και Π στο λόγο προσάυξης ρ κατά τη μερική οξείδωση CH_3OH από H_2O σε Pt/YSZ (συμπεριφορά ελαχίστου) [14].

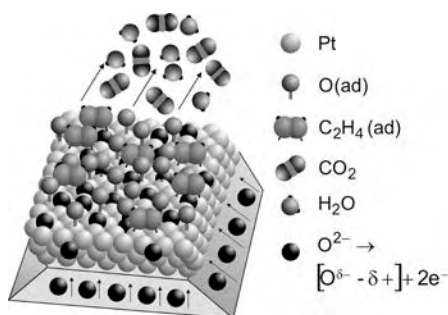
Γενικά, όπως είναι φανερό από το Σχήμα 2.25, οι ηλεκτρόφοβες αντιδράσεις (Σχήμα 2.25a) είναι θετικής τάξης ως προς τον ηλεκτρονιοδότη (D) και αρνητικής ή μηδενικής ως προς τον ηλεκτρονιοδέκτη (A) ενώ στις ηλεκτρόφιλες αντιδράσεις είναι αρνητικής ή μηδενικής ως προς τον (D) και θετικής τάξης ως προς τον (A) (Σχήμα 2.25b).

Η ηφαιστειακή συμπεριφορά (volcano type) ή συμπεριφορά μέγιστου ρυθμού (Σχήμα 2.25c) εμφανίζεται όταν η αντίδραση είναι θετικής τάξης για το ένα αντιδρών και σχεδόν αρνητικής για το άλλο. Τέλος, η συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου (inverted volcano type) ή συμπεριφορά ελάχιστου ρυθμού (Σχήμα 2.25d), εμφανίζεται όταν η τάξη αντίδρασης είναι θετική και για τα δύο αντιδρώντα.

2.6 Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας το παρόν κεφάλαιο και τα αποτελέσματα των τεχνικών που συζητήθηκαν, γίνεται φανερό ότι η Ηλεκτροχημεία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα δυνατό εργαλείο για την τροποποίηση του ρυθμού και της εκλεκτικότητας ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων με έναν απόλυτα ελεγχόμενο, αντιστρεπτό και αποτελεσματικό τρόπο. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης ή αλλιώς της μη-φαρμανταϊκής ηλεκτροχημικής τροποποίησης της καταλυτικής ενεργότητας (φαινόμενο NEMCA), που συνιστά συνδυασμό της κλασικής κατάλυσης και της ηλεκτροχημείας. Η μελέτη του φαινομένου με χρήση πολυάριθμων τεχνικών όπως ηλεκτροκινητικών πειραμάτων δυναμικής απόκρισης, μετρήσεων έργου εξόδου, κυκλικής βολταμμετρίας, XPS, TPD και STM, οδήγησε στην κατανόηση της αρχής του φαινομένου σε ατομικό επίπεδο καθώς και στην επίλυση σημαντικών προβλημάτων που αφορούν στην ετερογενή κατάλυση. Αυτό οφείλεται στην ευκαιρία που μας δίνει το φαινόμενο για *in situ* μελέτη της επίδρασης των προωθητών και του έργου εξόδου του καταλύτη στην καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα.





Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου εναποτεθειμένου σε στερεό ηλεκτρολύτη (α) αγωγό ιόντων O^{2-} , YSZ και (β) αγωγό ιόντων Na^+ , β'' - Al_2O_3 . Παρουσιάζεται η διπλοστοιβάδα μεταξύ μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη καθώς και η “αποτελεσματική” διπλοστοιβάδα που δημιουργείται στην διεπιφάνεια μετάλλου/αερίου λόγω της ελεγχόμενης (μέσω του δυναμικού) μετακίνησης των ιόντων (backspillover) από το στερεό ηλεκτρολύτη. (γ) Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης σε ατομικό επίπεδο. Τα διαχεόμενα είδη ($O^{\delta-}-\delta^+$) ωθούν τα προερχόμενα από την αέρια φάση ατομικά ροφημένα οξυγόνα, $O_{(ad)}$, σε ασθενέστερα ροφημένες και πιο ενεργές θέσεις.

Η χρήση των τεχνικών αυτών έχει δείξει [14, 126] ότι:

- το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης οφείλεται στην ηλεκτροχημικά ελεγχόμενη μετακίνηση (backspillover) ιοντικών ειδών ($O^{\delta-}$, στην περίπτωση της YSZ, $Na^{\delta+}$ στην περίπτωση της β'' - Al_2O_3) από τον στερεό ηλεκτρολύτη προς την εκτεθειμένη στο αέριο μίγμα επιφάνεια του ηλεκτροδίου (π.χ. του καταλυτικά ενεργού ηλεκτροδίου). Αυτά τα ιοντικά είδη, συνοδευόμενα από το αντισταθμιστικό τους φορτίο στο μέταλλο, σχηματίζουν επιφανειακά δίπολα και καταλαμβάνουν θέσεις σε ολόκληρη την καταλυτική επιφάνεια δημιουργώντας μια αποτελεσματική ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα, η οποία επηρεάζει την ισχύ των δεσμών και συνεπώς την καταλυτική ενεργότητα των ροφημένων αντιδρώντων μορίων και ενδιάμεσων προϊόντων (Σχήμα 2.26).
- Η ηλεκτροχημική και η κλασική ενίσχυση είναι λειτουργικώς όμοια φαινόμενα, δηλαδή είναι κατάλυση υπό την παρουσία μιας ελεγχόμενης διπλοστοιβάδας στην διεπιφάνεια μετάλλου/αερίου. Το βασικό πλεονέκτημα της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι η χρήση θυσιαζόμενων προωθητών μικρού χρόνου ζωής, όπως το O^{2-} , οι οποίοι παρέχονται συνεχώς στην διεπιφάνεια καταλύτη/αερίου, με ηλεκτροχημικά ελεγχόμενη αντίστροφη-διάχυση (backspillover) από τον στερεό ηλεκτρολύτη (φορέα).
- Υπάρχει η δυνατότητα να προβλέψει κανείς το ρυθμό μιας καταλυτικής αντίδρασης ως συνάρτηση του έργου εξόδου, Φ , και επομένως τη συμπεριφορά των καταλυτικών αντιδράσεων βασιζόμενος στην εξάρτηση του ρυθμού από τη σύσταση των αντιδρώντων, σε μια μη ενισχυμένη καταλυτική επιφάνεια. Με βάση την εξάρτηση r vs. Φ , αυτές ταξινομούνται σε ηλεκτρόφοβες,

ηλεκτρόφιλες, τύπου ηφαιστείου (volcano-type) και ανεστραμμένου ηφαιστείου (inverted volcano type). Οι γενικοί (global) αυτοί κανόνες (G1-G4) οδηγούν σε τρεις πρακτικούς κανόνες (P1-P3) οι οποίοι μας υποδεικνύουν να επιλέξουμε τον τύπο του προωθητή (ηλεκτροθετικός ή ηλεκτραρνητικός) που πρέπει να χρησιμοποιήσουμε για την μεγιστοποίηση του ρυθμού της καταλυτικής αντίδρασης, με βάση τη φύση (δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων) του πιο ισχυρά ροφημένου στην καταλυτική επιφάνεια αντιδρώντος

- Για ηλεκτρόφοβες αντιδράσεις, ηλεκτραρνητικοί προωθητές και φορείς με υψηλό έργο εξόδου ενισχύουν σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα. Για ηλεκτρόφιλες αντιδράσεις, ηλεκτροθετικοί προωθητές και φορείς με χαμηλό έργο εξόδου ενισχύουν σημαντικά την καταλυτική ενεργότητα.
- Το φαινόμενο των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα που εμφανίζεται σε συστήματα όπου ο φορέας είναι υλικό με βάση ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 ή Y_2O_3 , οφείλεται στον ίδιο μηχανισμό διάχυσης ιόντων (backspillover) O^{2-} του φορέα στη διεπιφάνεια καταλύτη/αερίου και αποτελεί μια “αυτοκινούμενη” περίπτωση ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, στην οποία το οξυγόνο από την αέρια φάση αναπληρώνει συνεχώς το O^{2-} του φορέα που καταναλώνεται. Η ηλεκτροχημική ενίσχυση αποτελεί μια ηλεκτρικά ελεγχόμενη αλληλεπίδραση μετάλλου-φορέα. Οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα στους φορείς που αναφέρθηκαν μπορούν να ενισχύσουν μόνο ηλεκτρόφοβες αντιδράσεις.
- Η ηλεκτροχημική ενίσχυση, η κλασική ενίσχυση και οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα είναι πλευρές του ίδιου φαινομένου, της κατάλυσης δηλαδή υπό την παρουσία μιας διπλοστοιβάδας στη διεπιφάνεια μετάλλου/αερίου, η οποία στην περίπτωση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι *in situ* ελεγχόμενη, και μπορούν να μοντελοποιηθούν όμοια με την ηλεκτροκατάλυση, με τη χρήση απλών ισόθερμων ρόφησης της διπλοστοιβάδας.

Η μη-φαρανταϊκή ενεργοποίηση των ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων μέσω της επίδρασης του φαινομένου NEMCA είναι μία καινοτόμος και πολλά υποσχόμενη εφαρμογή της ηλεκτροχημείας. Υπάρχουν πολλές πτυχές και επιμέρους ζητήματα που αφορούν στη χημεία της επιφάνειας που πρέπει να διερευνηθούν και να ερμηνευθούν [82]. Η πληρέστερη κατανόηση τους θα δώσει το έναυσμα για τη μελέτη και τη χρήση του φαινομένου σε σημαντικές τεχνολογικές και βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η τροποποίηση της εκλεκτικότητας βιομηχανικών προϊόντων [14,15] και η επεξεργασία καυσαερίων βιομηχανικών μονάδων και μηχανών εσωτερικής καύσης [41]. Υπάρχουν ακόμα κάποια άλυστα επιστημονικά και τεχνικά θέματα, η λύση των οποίων θα αναδείξει τη χρησιμότητα της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης σε βιομηχανικές διεργασίες. Ένα από αυτά είναι η

δυνατότητα εφαρμογής του φαινομένου NEMCA χωρίς εξωτερική εφαρμογή ρεύματος χρησιμοποιώντας τη διαφορά δυναμικού, λόγω της καταλυτικής αντίδρασης, μεταξύ του καταλύτη και ενός λιγότερο ενεργού βοηθητικού ηλεκτροδίου [68,127]. Άλλα ζητήματα επίσης έχουν να κάνουν με τη δυνατότητα εφαρμογής του φαινομένου NEMCA σε υψηλής διασποράς καταλύτες [29,30] ή σε ημιαγώγιμες καταλυτικές επιφάνειες.

Οι περισσότερες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχουν πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας, με τη χρήση υψηλού κόστους παχιών (0.1-5 μm) πορώδων μεταλλικών καταλυτικών υμενίων, εναποθεθειμένων με τη μέθοδο επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας ακολουθούμενη από ξήρανση και πυροσυσσώματωση, και τα οποία έχουν συντελεστή τραχύτητας της τάξης του 500 και μικρή (τυπικά μικρότερη του 0.1%) διασπορά του καταλύτη. Αυτό αποτελεί τον πιο σημαντικό λόγο που κάνει δύσκολη την μετάβαση της χρήσης του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στη βιομηχανία [129]. Πολύ πρόσφατα, μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχουν επεκταθεί σε λεπτά (40 nm), εναποθεθειμένα με τη μέθοδο της ιοντοβολής πορώδη μεταλλικά καταλυτικά υμένια με διασπορά μετάλλου της τάξης του 10-30% [129-131,138].

Στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται μια ιστορική αναδρομή της πορείας, αλλά και των σημαντικότερων καινοτομιών που έχουν γίνει χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της Μη Φαρανταϊκής Ηλεκτροχημική Τροποποίηση της Καταλυτικής Ενεργότητας.

Πίνακας 2.3: Ιστορική αναδρομή της πορείας του φαινομένου NEMCA

1970	Ο C. Wagner προτείνει τη χρήση κελίων στερεού ηλεκτρολύτη για μετρήσεις ενεργότητας οξυγόνου σε καταλύτες – ηλεκτρόδια [169]
1979	Αξιοποίηση της ιδέας του Wagner στην ανάπτυξη της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη [170]
1981	Η πρώτη αναφορά Μη-Φαρανταϊκής καταλυτικής τροποποίησης: Οξείδωση αιθυλενίου σε Άργυρο, $\rho=3$, $\Lambda=300$ [20]
1988	Έξι νέες αντιδράσεις βρέθηκε να παρουσιάζουν Μη-Φαρανταϊκή συμπεριφορά [11,171]. Καθιερώνεται ο όρος NEMCA. Προτείνεται το μοντέλο των διαχεόμενων (backspillover) ιόντων [11]
1990	1. Αναφορά στην εξίσωση $\Delta\Phi = e\Delta U_{WR}$ [12] 2. Οι Sobyannin και Belyaev επιβεβαιώνουν το NEMCA για την αντίδραση υδρογόνωσης του αιθυλενίου [59] 3. Οι Baltruschat, Anastasijevic και Heitbaum δημοσιεύουν την πρώτη μελέτη για NEMCA σε υδατική φάση [172] 4. Ανάδειξη του φαινομένου από τον Pritchard, ο οποίος το καλεί Ηλεκτροχημική Ενίσχυση (HE) [82]
1991	Πρώτη αναφορά για HE με χρήση ηλεκτρολυτών που είναι αγωγοί ιόντων Na [89]
1993	1. Επιβεβαίωση του μηχανισμού διάχυσης ιόντων με τη μέθοδο του XPS O1s [37] 2. Πρώτη αναφορά για “ασύρματο” NEMCA σε αντιδραστήρα μονής πελλέτας, βραχυκυκλώνοντας το ηλεκτρόδιο εργασίας με το βοηθητικό ηλεκτρόδιο [159]

1994	Παρατήρηση NEMCA στην αντίδραση οξείδωσης H_2 σε υδατικό μέσο
1995	1. Ο Lambert και οι συνεργάτες του επιβεβαιώνουν μέσω XPSNa το μηχανισμό διάχυσης ιόντων [40,173] 2. Επιβεβαίωση του μηχανισμού διάχυσης O_2^- στην YSZ με τη μέθοδο της TPD και της κυκλική βολταμετρίας [32] 3. Ο Κομινέλλης και οι συνεργάτες του δημοσιεύουν την πρώτη εργασία για NEMCA με οξείδια μετάλλων (IrO_2 ή RuO_2/YSZ) [65]
1996	Κβαντομηχανική ανάλυση του NEMCA [55]
1997	1. Η πρώτη εργασία “ασύρματου” NEMCA σε απομονωμένο καταλύτη Pt [174] 2. OSmotkin δημοσιεύει την πρώτη μελέτη που αφορά στην εφαρμογή του NEMCA σε μια αντίδραση ισομερισμού με χρήση διεσπαρμένου Pd/C/Nafion καταλύτη [25] 3. Ο Lurgi κατοχυρώνει με πατέντα διεργασία για παραγωγή αμμωνιακών πολυσουλφιδίων με χρήση NEMCA [69]
1998	Η HE χρησιμοποιείται ως οδηγός για την επιλογή ενισχυτή στην κλασσική ενίσχυση [175,176]
1999	1. Ο Dinex αναπτύσσει την πρώτη προ-εμπορική ηλεκτροχημικά ενισχυόμενη παγίδα αιθάλης [73] 2. Η πρώτη μελέτη “ασύρματου” NEMCA χρησιμοποιώντας μονόλιθο YSZ [63]

2000	1. Η πρώτη μελέτη HE σε εμπορικό καταλύτη υπό υψηλή πίεση σε αντιδραστήρα με δυνατότητα λειτουργίας με έως και 24 πελέτες για την αντίδραση σύνθεσης αμμωνίας [166] 2. Η πρώτη μελέτη HE με εμπορικό καταλύτη για την αντίδραση οξείδωσης SO_2 [28] 3. Η πρώτη μελέτη HE σε ένα τετηγμένο καταλύτη [28] 4. Ορισμός και μέτρηση του απόλυτου δυναμικού στερεών ηλεκτρολυτών [19] 5. Νόμοι Ηλεκτροχημικής και κλασσικής ενίσχυσης [123,177]. Ερμηνεία των ανωτέρω κανόνων με το κινητικό μοντέλο της διπλοστοιβάδας [177] 6. Πειραματική επιβεβαίωση και μοντελοποίηση της μηχανιστικής εξίσωσης της HE με τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα [56]
2001	Ο Fritz Kalhammer σε συνεργασία με τα EPRI, NSF και την EU οργανώνει το 1 ^ο διεθνές NEMCA workshop (Ουάσινγκτον, 05/2001)
2003	Η πρώτη μελέτη HE με χρήση πρωτονιακών αγωγών [178]
2004	Ο πρώτος Μονολιθικός Ηλεκτροχημικά Ενισχυόμενος Αντιδραστήρας (MEPR) και χρήση του σε έξοδο κινητήρα Diesel [129,131,178,179]
2005	Χρήση καταλύτη Rh σε YSZ εναποτεθειμένο με τη μέθοδο του sputtering [180]
2006	1. Η πρώτη παρατήρηση των απαρχών του NEMCA με τη μέθοδο STM σε YSZ και $\beta''-Al_2O_3$ [181] 2. Η πρώτη μελέτη της επίδρασης του πάχους του καταλύτη στο φαινόμενο της HE [132]

2007	1. ΗΕ της κατάλυσης για την οξείδωση του CO σε κυψέλες καυσίμου τύπου PEM [182] 2. Αναμόρφωση της μεθανόλης σε κυψέλες καυσίμου τύπου PEM [183] 3. ΗΕ σε Μονολιθικό αντιδραστήρα προσαρμοσμένο σε πραγματικές και αυτοματοποιημένες συνθήκες ελέγχου της ρύπανσης [179] 4. Η πρώτη αντίδραση αναγωγής του NO από C₃H₆ σε Rh [184]
2008	Η πρώτη φορά που μελετάται η ΗΕ της αντίδρασης αναγωγής του CO ₂ σε Rh/YSZ, Pd/YSZ και Pd/β"-Al ₂ O ₃ [185, 192]
2009	1. Αντίδραση της υδρογόνωσης του CO₂ σε Μονολιθικό αντιδραστήρα [186] 2. Παρατήρηση πολλαπλοτήτων σε μόνιμη κατάσταση κατά τη διάρκεια της ΗΕ της αναγωγής του NO σε MEPR [187]
2010	1. Η πρώτη παρατήρηση του φαινομένου του permanent-NEMCA κατά την οξείδωση του C₂H₆ [188] 2. Μελέτη του ρόλου του υποστρώματος TiO₂ εναποτεθειμένο σε YSZ [189]
2011	1. Ενίσχυση της λειτουργίας πρωτονιακής μεμβράνης σηλητηριασμένης από CO μέσω τριοδικής λειτουργίας και συσχέτιση με το φαινόμενο NEMCA [190] 2. Η πρώτη μελέτη της ΗΕ μέσω AC Impedence [191]
2014-2015	Μελέτη της ΗΕ της υδρογόνωσης του CO ₂ με Ru σε YSZ και β"-Al ₂ O ₃ [193-195].
2015	Χρησιμοποιείται πρωτονιακός αγωγός (BZY) για την Η. Ε. της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO ₂ σε θερμοκρασίες μέχρι 450°C [196].
2016	Συγκριτική μελέτη 4 αγωγών, K ⁺ , Na ⁺ , O ²⁻ και H ⁺ για την Η. Ε. της υδρογόνωσης του CO ₂ και παρατηρείται πως ανεξάρτητα του προωθητικού είδους η μεθανοποίηση παρουσιάζει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά και η RWGS ηλεκτρόφιλη [197].
2017	Πρώτη προσπάθεια Ηλεκτροενίσχυσης της υδρογόνωσης του CO ₂ με χρήση νανοδιασπαρμένων καταλυτών [198].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2

1. F. Grosz, in *Proc. 2nd Intl. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, CEC Publ., Luxembourg, Athens, Greece, 1991, p. 7.
2. In *3d International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Vol. 93-94 (S.C. Singhal and H. Iwahara, eds.), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1993.
3. W. Göpel, *Sensors and Actuators B*, **18-19** (1994) 1-21.
4. C. Julien, in *Solid State Batteries*, Kluwer, Boston, 1994.
5. P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester, eds., *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
6. C.G. Granqvist, in *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
7. C.G. Vayenas and R.D. Farr, *Science*, **208** (1980) 593.
8. C.G. Vayenas, S. Bebelis and C. Kyriazis, *CHEMTECH*, **21** (1991) 422.
9. S. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 839.
10. Y. Jiang, I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *Science*, **264** (1994) 1583.
11. C.G. Vayenas, S. Bebelis and S. Neophytides, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 5083-5085.
12. C.G. Vayenas, S. Bebelis and S. Ladas, *Nature*, **343** (1990) 625-627.
13. A. Wieckowski, E. Savinova and C.G. Vayenas, in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles*, Marcel Dekker, Inc, New York (2003).
14. C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and D. Tsiplakides, in *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2001).
15. C.G. Vayenas, M.M. Jaksic, S. Bebelis and S.G. Neophytides, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 29 (J. O. M. Bockris, B. E. Conway, and R. E. White, eds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1996, p. 57.
16. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis and H.-G. Lintz, *Catalysis Today*, **11** (1992) 303.
17. A. Kaloyannis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **171** (1997) 148-159.
18. A. Kaloyannis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **182** (1999) 37-47.
19. D. Tsiplakides and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) E189-E202.
20. M. Stoukides and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **70** (1981) 137.
21. C. Pliangos, I.V. Yentekakis, S. Ladas and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **159** (1996) 189.

22. P.D. Petrolekas, S. Balomenou and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1202.
23. D. Tsiplakides, S. Neophytides, O. Enea, M.M. Jaksic and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 2072.
24. L. Ploense, M. Salazar, B. Gurau and E. Smotkin, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 713.
25. L. Ploense, M. Salazar, B. Gurau and E.S. Smotkin, *Journal American Chemical Society*, **119** (1997) 11550.
26. S. Neophytides, D. Tsiplakides, P. Stonehart, M. Jaksic and C.G. Vayenas, *Nature*, **370** (1994) 292.
27. S. Neophytides, D. Tsiplakides, P. Stonehart, M.M. Jaksic and C.G. Vayenas, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 14803.
28. I.M. Petrushina, V.A. Bandur, F. Cappeln and N.J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 3010.
29. M. Marwood and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **178** (1998) 429.
30. S. Balomenou, G. Pitselis, D. Polydoros, A. Giannikos, A. Vradis, A. Frenzel, C. Pliangos, H. Putter and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 857.
31. A. Katsaounis, *PhD Thesis*, in *Department of Chemical Engineering, University of Patras*. 2004.
32. S.G. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 17063-17067.
33. S. Neophytides, D. Tsiplakides and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **178** (1998) 414-428.
34. D. Tsiplakides and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **185** (1999) 237-251.
35. D. Tsiplakides, *PhD Thesis*, in *Department of Chemical Engineering, University of Patras*. 2001.
36. C.G. Vayenas, R.M. Lambert, S. Ladas, S. Bebelis, S. Neophytides, M.S. Tikhov, N.C. Filkin, M. Makri, D. Tsiplakides, C. Cavalca and K. Besocke, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **112** (1997) 39-47.
37. S. Ladas, S. Kennou, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 8845-8847.
38. W. Zipprich, H.-D. Wiemhöfer, U. Vöhrer and W. Göpel, *Berichte Bunsengesellschaft der Physikalischen Chemie*, **99** (1995) 1406-1413.
39. B. Luerssen, S. Gönther, H. Marbach, M. Kiskinova, J. Janek and R. Imbihl, *Chemical Physics Letters*, **316** (2000) 331-335.
40. I. Harkness and R.M. Lambert, *J. Catal.*, **152** (1995) 211-214.
41. A. Palermo, M.S. Tikhov, N.C. Filkin, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **101** (1996) 513-522.

42. L. Basini, C.A. Cavalca and G.L. Haller, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 10853-10856.
43. M. Makri, C.G. Vayenas, S. Bebelis, K.H. Besocke and C. Cavalca, *Surf. Sci.*, **369** (1996) 351-359.
44. M. Makri, *PhD Thesis*, in *Department of Chemical Engineering, University of Patras*. 1999.
45. A. Frantzis, *PhD Thesis*, in *Department of Chemical Engineering, University of Patras*. 2004.
46. C. Vayenas, D. Archonta and D. Tsiplakides, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **554-555** (2003) 301-306.
47. J. Poppe, S. Voelkening, A. Schaak, E. Schuetz, J. Janek and R. Imbihl, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1** (1999) 5241-5249.
48. D. Kek, M. Mogensen and S. Pejovnik. *Electrocatalytic effect on capacitance of a metal/solid oxide ion conductor interface*. in *3rd International Symposium on Electrocatalysis*. 1999. Portoroz, Slovenia.
49. A.D. Frantzis, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 863-872.
50. T. Badas, *PhD Thesis*, in *Department of Chemical Engineering, University of Patras*. 2003.
51. S. Ladas, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *Surf. Sci.*, **251/252** (1991) 1062-1068.
52. D. Tsiplakides, J. Nicole, C.G. Vayenas and C. Comninellis, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 905-908.
53. C.G. Vayenas and D. Tsiplakides, *Surf. Sci.*, **467** (2000) 23-34.
54. Y. Jiang, A. Kaloyannis and C.G. Vayenas, *Electrochimica Acta*, **38** (1993) 2533-2539.
55. G. Pacchioni, F. Illas, S. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 16653.
56. C.G. Vayenas and G. Pitselis, *I&EC Research*, **40** (2001) 4209.
57. M. Stoukides and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 839.
58. I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **111** (1988) 170.
59. T.I. Politova, V.A. Sobyanin and V.D. Belyaev, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **41** (1990) 321.
60. O.A. Mar'ina and V.A. Sobyanin, *Catal. Lett.*, **13** (1992) 61.
61. J. Nicole and C. Comninellis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28** (1998) 223.
62. J. Nicole, D. Tsiplakides, C. Pliangos, X.E. Verykios, C. Comninellis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **204** (2001) 23.

63. S. Wodiunig, F. Bokeloh, J. Nicole and C. Comninellis, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2** (1999) 281.
64. S. Wodiunig and C. Comninellis, *Journal of the European Ceramic Society*, **19** (1999) 931.
65. E. Varkaraki, J. Nicole, E. Plattner, C. Comninellis and C.G. Vayenas, *Journal Applied Electrochemistry*, **25** (1995) 978.
66. I.R. Harkness, C. Hardacre, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **16** (1996) 19.
67. R.M. Lambert, A. Palermo, F.J. Williams and M.S. Tikhof, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 677.
68. C. Cavalc, G. Larsen, C.G. Vayenas and G. Haller, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 6115.
69. N.A. Anastasijevic, E. Hillrichs, K. Lohrberg and G. Ungar, *US Patent*, 1997.
70. P.H. Chiang, D. Eng and M. Stoukides, *J. Catal.*, **139** (1993) 683.
71. R. Imbihl and J. Janek, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 699.
72. D.A. Emery, P.H. Middleton and I.S. Metcalfe, *Surf. Sci.*, **405** (1998) 308.
73. H. Christensen, J. Dinesen, H.H. Engell, L.C. Larsen, K.K. Hansen and E.M. Skou, *Society of Automotive Engineers*, (1998) 141-145.
74. H. Christensen, J. Dinesen, H.H. Engell and K.K. Hansen, *Society of Automotive Engineers (SAE)*, (1999) 225-229.
75. J.K. Hong, I.-H. Oh, S.-A. Hong and W. Y. Lee, *J. Catal.*, **163** (1996) 95.
76. C. Sanchez, E. Leiva, W. Vielstich, H. Gasteiger and A. Lamm, Editors, No. 2 John Wiley & Sons Ltd., England (2003).
77. P. Vernoux, F. Gaillard, L. Bultel, E. Siebert and M. Primet, *J. Catal.*, **208** (2002) 412-421.
78. P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez and E. Siebert, *J. Catal.*, **217** (2003) 203-208.
79. E. Lamy-Pitara, S.E. Mouahid, and J. Barbier, *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 4299.
80. J.O. M. Bockris and Z.S. Minevski, *Electrochimica Acta*, **39** (1994) 1471.
81. G.-Q. Lu and A. Wieckowski, *Current opinion in Colloid and Interface Science*, **5** (2000) 95.
82. J. Pritchard, *Nature*, **343** (1990) 592.
83. B. Grzybowska-Swierkosz and J. Haber, *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.

84. C.G. Vayenas and S. Neophytides, in *Electrochemical Activation of Catalysis: In situ controlled promotion of catalyst surfaces*, 12, pp. 199-253, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1996).
85. C. Karavasilis, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **160** (1996) 205-213.
86. C. Pliangos, C. Raptis, T. Badas, D. Tsiplakides and C.G. Vayenas, *Electrochimica Acta*, **46** (2000) 331-339.
87. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **118** (1989) 125-146.
88. C. Pliangos, C. Raptis, T. Badas and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **136/137** (2000) 767.
89. C.G. Vayenas, S. Bebelis and S. Despotopoulou, *J. Catal.*, **128** (1991) 415.
90. C.G. Vayenas, A. Ioannides and S. Bebelis, *J. Catal.*, **129** (1991) 67.
91. I.V. Yentekakis, G. Moggridge, C.G. Vayenas and R.M. Lambert, *J. Catal.*, **146** (1994) 292.
92. C. Karavasilis, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **160** (1996) 190-204.
93. A. Palermo, R.M. Lambert, I.R. Harkness, I.V. Yentekakis, O. Mar'ina and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **161** (1996) 471.
94. O.A. Mar'ina, I.V. Yentekakis, C.G. Vayenas, A. Palermo and R.M. Lambert, *J. Catal.*, **166** (1997) 218.
95. M. Marwood, A. Kaloyannis and C.G. Vayenas, *Ionics*, **2** (1996) 302.
96. M. Marwood and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **170** (1997) 275.
97. H.K. Skriver and N.M. Resenggaard, *Physical Review B*, **45** (1992) 9410.
98. C.A. Cavalca, *PhD Thesis*, in Yale University. 1995.
99. J. Nicole, *PhD Thesis*, in EPFL. 1999.
100. D. Tsiplakides and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **152-153** (2002) 625.
101. J. Nicole, D. Tsiplakides, S. Wodiunig and C. Comninellis, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) L312.
102. J. Poppe, A. Schaak, J. Janek and R. Imbihl, *Berichte Bunsengesellschaft der Physikalischen Chemie*, **102** (1998) 1019.
103. N.G. Torkelsen and S. Raaen, *Applied Surface Science*, **93** (1996) 199.
104. A. Katsaounis, Z. Nikopoulou, X.E. Verykios and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **222** (2004) 192-206.
105. T. Arakawa, A. Saito and J. Shiokawa, *Applied Surface Science*, **16** (1983) 365.
106. D.I. Kondarides, G.N. Papatheodorou, C.G. Vayenas and X.E. Verykios, *Berichte Bunsengesellschaft der Physikalischen Chemie*, **97** (1993) 709-720.
107. S. Boghosian, S. Bebelis, C.G. Vayenas and G.N. Papatheodorou, *J. Catal.*, **117** (1989) 561-565.

108. A.V. Oertzen, A. Mikhailov, H.H. Rotermund and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **350** (1996) 259-270.
109. K. Asakura, J. Lanterbach, H.H. Rothermund and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **374** (1997) 125-141.
110. S. Kelling, S. Cerasari, H.H. Rotermund, G. Ertl and D.A. King, *Chemical Physics Letters*, **293** (1998) 325-330.
111. M. Kolodziejczyk, R.E.R. Colen, B. Delmon and J.H. Block, *Applied Surface Science*, **121/122** (1997) 480-483.
112. R.E.R. Colen, M. Kolodziejczyk, B. Delmon and J.H. Block, *Surf. Sci.*, **412/413** (1998) 447-457.
113. G. Benning, H. Rohrer, G. Gerber and E. Weibel, *Physical Review Letters*, **49** (1982) 57-61.
114. M. Makri, C.G. Vayenas, S. Bebelis, K.H. Besocke and C. Cavalca, *Ionics*, **2** (1996) 248-253.
115. C.G. Vayenas and S. Bebelis, *Catal. Today*, **51** (1999) 581.
116. D. Archonta, *PhD Thesis*, in *Department of Chemical Engineering, University of Patras*. 2006.
117. E.P.M. Leiva and C.G. Sanchez, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **7** (2003) 588.
118. G. Pacchioni, J.R. Lomas and F. Illas, *Molecular Catalysis A: Chemical*, **119** (1997) 263-273.
119. J. Wei, *Chemical Engineering Science*, **47** (1992) 2983.
120. L.L. Hegedus, R. Aris, A.T. Bell, M. Boudart, N.Y. Chen, B.C. Gates, W.O. Haag, G.A. Somorjai and J. Wei, *Catalyst design: Progress and Perspectives*, John Wiley & sons, New York, 1987.
121. G.L. Haller and D.E. Resasco, *Advances in Catalysis*, **36** (1989) 173.
122. T. Beutel, O.S. Alekseev, Y.A. Ryndin, V.A. Likholobov and H. Knözinger, *J. Catal.*, **169** (1997) 132.
123. C.G. Vayenas, S. Brosda and C. Pliangos, *J. Catal.*, **203** (2001) 329-350.
124. S. Brosda and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **208** (2002) 38-51.
125. S. Brosda, C.G. Vayenas and J. Wei, *Applied Catal. B*, **68** (2006) 109-124.
126. C.G. Vayenas, S. Brosda and C. Pliangos, *J. Catal.*, **216** (2003) 487-504.
127. K. Asano, T. Hibino and H. Iwahara, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3241.
128. E.A. Baranova, G. Foti and C. Comninellis, *Electrochemistry Communications*, **6** (2004) 170-175.

129. S. Balomenou, D. Tsiplakides, A. Katsaounis, S. Thiemann-Handler, B. Cramer, G. Fóti, Ch. Comninellis and C.G. Vayenas, *Applied Catal. B*, **52** (2004) 181-196.
130. D. Tsiplakides, S. Balomenou, A. Katsaounis, D. Archonta, C. Koutsodontis and C.G. Vayenas, *Catal. Today*, **100** (2005) 133-144.
131. S.P. Balomenou, D. Tsiplakides, A. Katsaounis, S. Brosda, A. Hammad, G. Fóti, Ch. Comninellis, S. Thiemann-Handler, B. Cramer, C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 2201-2204.
132. C. Koutsodontis, A. Katsaounis, J. C. Figueroa, C. Cavalca, Carmo. J. Pereira and C.G. Vayenas, **39(1-2)**(2006)97-100.
133. C. Koutsodontis, A. Hammad, M. Lepage, Y. Sakamoto, G. Fóti and C.G. Vayenas, *Topics Catal.*, **38(1-3)**(2006)157-167.
134. S. Bebelis and N. Kotsionopoulos, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 2205–2209.
135. Christos Kokkofitis, George Karagiannakis, Stergios Zisekas, Michael Stoukides, *J. Catal.*, **234** (2005) 476–487.
136. C. Koutsodontis, A. Katsaounis, J. C. Figueroa, C. Cavalca, Carmo. J. Pereira and C.G. Vayenas, *Topics Catal.*, **38** (2006) 157-167.
137. A. Katsaounis, Z. Nikopoulou, X.E. Verykios and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **222**, 192-206 (2004).
138. E.A. Baranova, A. Thursfield, S. Brosda, G. Foti, Comninellis Ch. and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **152(2)** (2005) E40-E49.
139. P. Tsiakaras and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **140** (1993) 53-70.
140. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, P. Tsiakaras and H. Karasali, *Platinum Metals Review*, **34** (1990) 122-130.
141. I.V. Yentekakis, S. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **111** (1988) 152-169.
142. H. Karasali and C.G. Vayenas, *Materials Science Forum*, **76** (1991) 171-174.
143. C.G. Vayenas and S. Neophytides, *J. Catal.*, **127** (1991) 645-664.
144. C. Pliangos, I.V. Yentekakis, V.G. Papadakis, X.E. Verykios and C.G. Vayenas, *Applied Catal. B*, **14** (1997) 161-173.
145. C. Pliangos, C. Raptis, T. Badas and C.G. Vayenas, *Ionics*, **6** (2000) 119-126.
146. H. Alqahtany, P.H. Chiang, P. Eng, M. Stoukides and A.R. Robbat, *Catal. Lett.*, **13** (1992) 289-296.
147. A. Giannikos, A.D. Frantzis, C. Pliangos, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *Ionics*, **4**, (1998) 53-60.
148. G.L. Haller and S. Kim. *ACS Petroleum Division Preprints, Symposium in Catalytic Combustion*. in *213th National ACS Meeting*. 1997, April 13-17, pp. 155-158, San Francisco, CA.

149. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **138** (1992) 588-610.
150. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **138** (1992) 570-587.
151. P. Tsiakaras and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **144** (1993) 333-347.
152. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, P. Tsiakaras, H. Karasali and C. Karavasilis, *Materials Science Forum*, **76** (1991) 141-148.
153. S. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **118** (1989) 147-163.
154. O.A. Mar'ina, V.A. Sobyenin, V.D. Belyaev and V.N. Parmon, *Catal. Today*, **13** (1992) 567-570.
155. T.I. Politova, G.G. Gal'vita, V.D. Belyaev and V.A. Sobyenin, *Catal. Lett.*, **44** (1997) 75-81.
156. I.V. Yentekakis, Y. Jiang, M. Makri and C.G. Vayenas, *Ionics*, **1** (1995) 286-291.
157. I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **149** (1994) 238-242.
158. P. Beatrice, C. Pliangos, W.L. Worrell and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 833-837.
159. C.A. Cavalca and G.L. Haller, *J. Catal.*, **177** (1998) 389-395.
160. S. Tracey, A. Palermo, J.P.H. Vazquez and R.M. Lambert, *J. Catal.*, **179** (1998) 231-240.
161. A. Palermo, M.S. Tikhov, N.C. Filkin, R.M. Lambert, I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *Ionics*, **1** (1995) 366-372.
162. A. Giannikos, P. Petrolekas, C. Pliangos, A. Frenzel, C.G. Vayenas and H. Putter, *Ionics*, **4** (1998) 161-169.
163. P.D. Petrolekas, S. Brosda and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 1469-1477.
164. G. Pitselis, P. Petrolekas and C.G. Vayenas, *Ionics*, **3** (1997) 110-117.
165. M. Makri, A. Buekenhoudt, J. Luyten and C.G. Vayenas, *Ionics*, **2** (1996) 282-288.
166. C.G. Yiokari, G.E. Pitselis, D.G. Polydoros, A.D. Katsaounis and C.G. Vayenas, *J. Phys. Chem.*, **104** (2000) 10600-10602.
167. I.V. Yentekakis, Y. Jiang, S. Neophytides, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *Ionics*, **1** (1995) 491.
168. C. Karavasilis, S. Bebelis and C. G. Vayenas, *Materials Science Forum*, **76** (1991) 175.
169. C. Wagner, *Adv. Catal.* **21** (1970) 323.
170. C.G. Vayenas and H.M. Saltsburg, *J. Catal.* **57** (1979) 296-314.
171. I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *J. Catal.* **111** (1988) 170-188.
172. H. Baltruschat, N.A. Anastasijevic, M. Beltowska-Brzezinska, G. Hambitzer and J. Heitbaum, *Berichte Bunsengesellschaft der Physikalischen Chemie* **94** (1990) 996.

173. R.M. Lambert, I.R. Harkness, I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *Ionics* **1** (1995) 29-32.
174. M. Marwood and C.G. Vayenas, *J. Catal.* **168** (1997) 538-542).
175. F.A. Alexandrou, V.G. Papadakis, X.E. Verykios and C.G. Vayenas, *4th International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control* **2** (1997) 1-16.
176. I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M.S. Tikhov, M. Konsolakis and V. Kioussis, *J. Catal.* **176** (1998) 82.
177. C.G. Vayenas and S. Brosda, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2001).
178. A. Thursfield, S. Brosda, C. Pliangos, T. Schober and C.G. Vayenas, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3779-3788.
179. S. Balomenou, D. Tsiplakides, C.G. Vayenas, S. Poulston, V. Houel, P. Collier, A. Konstandopoulos and Ch. Agrafiotis, *Top. Catal.* (2007)
180. E. A Baranova, A. Thursfield, S. Brosda, G. Fóti, Ch. Comninellis, C. G. Vayenas, *J. Electr. Catal.* **152** (**2**) (2005) E40-E49.
181. D. Archonta, A. Frantzis, D. Tsiplakides, C. G. Vayenas, *Solid State Ionics* **177** (26-32 Spec. issue) (2006) 2221-2225.
182. F. Sapountzi, M. N.Tsampas, C. G. Vayenas, *Topics in Catalysis* **43** (**3**) (2007) 461-468.
183. F. Sapountzi, M. N.Tsampas, C. G. Vayenas , *Catalysis Today* **127** (**1-4**) (2007) 295-303.
184. I. Constantinou, D. Archonta, S. Brosda, M. Lepage, Y. Sakamoto, C. G. Vayenas, *J Catal.* **251** (**2**) (2007) 400-409.
185. S. Bebelis, H. Karasali and C.G. Vayenas, *J. Appl. Electrochem.*, **38** (2008) 1127-1133.
186. E. I. Papaioannou, S. Souentie, A. Hammad, C. G. Vayenas, *Catalysis Today* **146** (**3-6**) (2009) 336-344.
187. S. Souentie, A. Hammad, C. G. Vayenas, *Catalysis Today* **146** (**3-4**) (2009) 285-292.
188. S. Souentie, L. Lizarraga, E. I. Papaioannou, C. G. Vayenas, P. Vernoux, *Electrochem. Commun.* **12** (**8**) (2010) 1133-1135.
189. E. I. Papaioannou, S. Souentie, F. M. Sapountzi, A. Hammad, D. Labou, S. Brosda, C. G. Vayenas, *J. Appl. Electrochem.* **40** (**10**) (2010) 1859-1865.
190. F. M. Sapountzi, S. C. Divane, M. N. Tsampas, C. G. Vayenas, *Electrochem. Acta* **56** (**20**) (2011) 6966-6975.
191. S. Brosda, T. Badas, C. G. Vayenas, *Topics in Catalysis* **54** (**10-12**) (2011) 708-71

192. S. Bebelis, H. Karasali and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics.*, **179** (2008) 1391-1395.
193. D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ACS Catalysis* **2** (2012) 770–780.
194. D. Theleritis, M. Makri, S. Souentie, A. Caravaca, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ChemElectroChem* **1** (2014) 254–262.
195. M. Makri, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *Electrochimica Acta* **179** (2015) 556-564.
196. I. Kalaitzidou, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *J. Catal.* **331** (2015) 98-109
197. I.Kalaitzidou, M. Makri, D. Theleritis, A. Katsaounis and C.G. Vayenas, *Surface Science* **646** (2016) 194-203.
198. M. Makri, A. Symillidis, D. Grigoriou, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *Mater. Science: Proceedings* (2017) *In Press*.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - Υδρογόνωση του CO₂

Βιβλιογραφική ανασκόπηση της τελευταίας δεκαετίας στον μηχανισμό της αντίδρασης μεθανοποίησης

3.1 Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες όλο και μεγαλύτερη είναι η ανάγκη και η στροφή προς την προστασία του περιβάλλοντος. Δύο από τα κύρια οικολογικά προβλήματα που απασχολούν την επιστημονική κοινότητα και κατά συνέπεια και την κοινωνία είναι η αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου (κυρίως του CO₂) και η μείωση των ορυκτών καυσίμων που χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας. Τα δύο αυτά προβλήματα είχαν και έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων τομών στην έρευνα, όπως η χρήση του υπάρχοντος CO₂, η μείωση των εκπομπών του, η δέσμευση και η αποθήκευσή του [1-3]. Ένας από τους τρόπους αξιοποίησης του ήδη υπάρχοντος διοξειδίου του άνθρακα είναι η υδρογόνωσή του προς χημικά ή/και καύσιμα [4].

Η υδρογόνωση του CO₂ έχει τεράστια χρησιμότητα στον τομέα της ενέργειας καθώς από τα κύρια προϊόντα της είναι οι υδρογονάνθρακες που έχουν τεράστιο ενεργειακό περιεχόμενο [5]. Πιο συγκεκριμένα, η μεθανοποίησή του έχει μια ποικιλία εφαρμογών με κυριότερες εκείνη του καθαρισμού του αερίου σύνθεσης για την παραγωγή αμμωνίας και την παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου [6].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την αντίδραση αυτή έχει δείξει η NASA για εφαρμογές σχετικά με την ατμόσφαιρα του Άρη [7-9]. Ένα άλλο σημαντικό σχέδιο που έχει αναπτυχθεί σχετικά με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι το Power-to-Gas [8]. Η Γερμανία βρίσκεται στην αιχμή της τεχνολογίας αυτής (P2G), η οποία παρέχει συνθετικό φυσικό αέριο ως προϊόν από το 2009 [8]. Αν και βρίσκεται ακόμα σε στάδιο επίδειξης, έχει δημιουργηθεί στην Στουτγκάρδη η εγκατάσταση βιομηχανικής κλίμακας Power-to-methane που παρέχει μεθάνιο σε εταιρείες όπως η Audi για αυτοκίνητα που θα κινούνται με τέτοιο καύσιμο [8]. Το 2014, η εταιρεία Electroachea ξεκίνησε την επίδειξη ενός σχεδίου σε εμπορική κλίμακα που ονομάζεται BioCat και βασίζεται σε βιολογική μεθανοποίηση [8]. Γίνεται επομένως αντιληπτό πως η αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ ήταν, είναι και θα είναι από τις σημαντικότερες προς μελέτη.

Παρακάτω, θα γίνει αναφορά στα βασικά προϊόντα της αντίδρασης που έχουν προκύψει σε διάφορες μελέτες που έχουν γίνει, ενώ στην ενότητα 3.2 θα παρατεθούν μελέτες σχετικά με τον μηχανισμό της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂.

3.1.1 Μονοξείδιο του άνθρακα

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα βασικά προϊόντα που παράγονται κατά την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO_2 . Παράγεται σχεδόν με όλους τους καταλύτες που θα αναφέρουμε παρακάτω άλλοτε σε υψηλές και άλλοτε σε χαμηλές εκλεκτικότητες, ωστόσο λόγω του σκοπού του κεφαλαίου, θα αναφερθούμε σε αυτό ως ενδιάμεσο προϊόν του μηχανισμού παραγωγής των άλλων δύο βασικών προϊόντων.

3.1.2 Μεθανοποίηση

Η μεθανοποίηση είναι μια αντίδραση που ευνοείται θερμοδυναμικά καθότι η απευθείας υδρογόνωση του CO_2 προς μεθάνιο συνεπάγεται ενέργεια (-31.26 kcal/mol) στους 25°C . Ωστόσο, η αναγωγή του πλήρους οξειδωμένου άνθρακα είναι μια διεργασία 8 ηλεκτρονίων γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχουν περιορισμοί από την κινητική της αντίδρασης [9]. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται καταλύτες ώστε να επιτευχθούν αποδεκτοί ρυθμοί και εκλεκτικότητες [9].

Η παραγωγή μεθανίου από CO_2 έχει μελετηθεί και μελετάται από πολλές ερευνητικές ομάδες ανά τον κόσμο, είτε καταλυτικά είτε ηλεκτροκαταλυτικά, με χρήση διαφόρων καταλυτών και διαφόρων υποστρωμάτων. Οι περισσότεροι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι μέταλλα που ανήκουν στην ομάδα VIII του περιοδικού πίνακα [10].

Από το 1965 οι Karn et al. αναφέρουν ότι σε αναλογία $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4:1$ το 95% των παραγόμενων υδρογονανθράκων είναι μεθάνιο [11]. Εκτεταμένη μελέτη ως προς το ποιοι καταλύτες έχουν μελετηθεί διαχρονικά, έχουν κάνει οι Frontera et al. σε μια πρόσφατη ανασκόπησή τους [8]. Τα αποτελέσματα μερικών βασικών μελετών σχετικά με το μεθάνιο ως προϊόν της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO_2 , θα αναφερθούν επιγραμματικά παρακάτω, ωστόσο περισσότερες μελέτες θα παρατεθούν στην ενότητα 3.2 που αφορά τον μηχανισμό της αντίδρασης μεθανοποίησης.

Οι πιο διαδεδομένοι καταλύτες είναι αυτοί που έχουν ως βάση το Ni [10]. Γενικά, η υδρογόνωση του CO_2 παράγει κυρίως μεθάνιο με μικρές ποσότητες υδρογονανθράκων σε καταλύτες Ni [12] και Ru [13]. Οι Du et al. μελέτησαν τον καταλύτη Ni/MCM-41 που είχε εκλεκτικότητα ως και 96% σε μεθάνιο, ενώ καταλύτες με μεγάλη διασπορά σε υποστρώματα αλούμινας, όπως ο Ni/RHA- Al_2O_3 παρουσίασαν εκλεκτικότητα 90% [14, 15]. Η ομάδα των Ocampo et al. παρασκεύασε έναν καταλύτη νικελίου υποστηριγμένο σε ένα δυαδικό σύστημα οξειδίων του δημητρίου και της ζirkονίας, $\text{Ni/Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.28}\text{O}$. Με 10% κατά βάρος μάζα Ni επιτεύχθηκε εκλεκτικότητα σε μεθάνιο ως και 99% που οφείλεται στη δυνατότητα της αποθήκευσης οξυγόνου στον φορέα, οδηγώντας σε αύξηση της διασποράς του καταλύτη [16]. Έχουν μελετηθεί και αρκετά διμεταλλικά κράματα νικελίου με άλλα μέταλλα όπως Ni/Al [17] και Ni/Fe [18], με εκλεκτικότητες σε μεθάνιο ως και 100%.

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα των καταλυτών με βάση το νικέλιο, είναι η απενεργοποίησή τους σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς το νικέλιο αλληλεπιδρά με το σχηματιζόμενο

CO δημιουργώντας καρβονύλια του νικελίου που είναι ασταθή [19]. Για το λόγο αυτό, σε ατμοσφαιρική πίεση και χαμηλές θερμοκρασίες (200-450°C) χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα όπως το Ru, Rh, Pd και η Pt [20].

Το ρουθίνιο (Ru) είναι ακριβότερο μέταλλο από το νικέλιο, αλλά πιο ενεργό και σταθερό για την αντίδραση της μεθανοποίησης του CO₂ [20]. Έχει μελετηθεί εκτενώς εναποτεθειμένο σε διάφορα υποστρώματα όπως η Al₂O₃ [21-23,28], MgAl₂O₄ [21], MgO [21], CeO₂/Al₂O₃ [24], TiO₂ [25], YSZ [22,26,28], BZY [27,28]. Οι Kawalcyzk et al. [21] μελέτησαν την επίδραση του υποστρώματος στις καταλυτικές ιδιότητες του μετάλλου και συμπέραναν ότι οι επιφανειακές ιδιότητες του καταλύτη εξαρτώνται από τη διασπορά του και από τη φύση του φορέα. Μεταξύ των προαναφερθέντων υποστρωμάτων που αντιστοιχούν στη συγκεκριμένη μελέτη, το δείγμα Ru/Al₂O₃ ήταν το πιο ενεργό. Η προσθήκη CeO₂ στο δείγμα Ru/CeO₂/Al₂O₃ αυξάνει την καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση της μεθανοποίησης του CO₂ καθώς και την εκλεκτικότητα σε CH₄ [24].

Ένας άλλος παράγοντας που επιδρά στην ενεργότητα του καταλύτη είναι η πρόδρομη ένωση από την οποία προέρχεται το μέταλλο. Οι Kusama et al. [29] χρησιμοποίησαν καταλύτες Rh από τρεις διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις, χλωρίδιο του ροδίου, νιτρικό και οξικό ρόδιο και παρατήρησαν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα CH₄ παρήχθη με Rh από πρόδρομη ένωση χλωριώδους ροδίου (RhCl₃).

Οι Park et al. μελέτησαν την αντίδραση της μεθανοποίησης με διμεταλλικό καταλύτη Pd-Mg/SiO₂ παρατηρώντας εκλεκτικότητα >95% σε μεθάνιο πάνω από 450°C [30].

Οι X. Wang et al. σε καταλύτη Ru/Al₂O₃ παρατήρησαν μετατροπή του CO₂ σε μεθάνιο ως και 96% [31].

Υλικά με διπλή λειτουργία, δηλαδή που να μπορούν να προσροφούν και να υδρογονώνουν το CO₂ είναι πολύ καλά για εμπορική εφαρμογή λένε οι Duyar et al. [32]. Συνδύασαν Ru/γ-Al₂O₃ με CaO και έτσι ο καταλύτης προσρόφησε το CO₂ από το αέριο καύσιμο και στη συνέχεια το υδρογόνωσε προς CH₄ παρουσία H₂ [32].

Σε μια πρόσφατη μελέτη των K. P. Yu et al. μελετήθηκε ο καταλύτης Pt υποστηριγμένος σε νανοϊνες τιτανίου (Pt/Tnt) και παρατηρήθηκε η παραγωγή μόνο του CH₄ σε χαμηλές θερμοκρασίες (~200°C) [33].

Ένας ακόμα διαδεδομένος καταλύτης που χρησιμοποιείται για την αντίδραση της μεθανοποίησης είναι ο χαλκός (Cu [111]). Ωστόσο είναι γνωστό από μελέτες των Hori et al., Kuhl et al. και των Gatrell et al. ότι ο καταλύτης αυτός παράγει υδρογονάνθρακες από C1 ως και C5 [34-36].

Έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες Ηλεκτροχημικής τροποποίησης της καταλυτικής ενεργότητας υποστηριγμένων καταλυτών σε στερεούς ηλεκτρολύτες μετάλλων από την ομάδα του Vayenas C. G., χρησιμοποιώντας στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ, β"-Al₂O₃ και BZY, που άγουν αντίστοιχα ιόντα O²⁻, Na⁺ ή K⁺ και H⁺, αντίστοιχα. Σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε ότι η επιβολή

θετικού δυναμικού ή ρεύματος ενίσχυε την εκλεκτικότητα του καταλύτη ως προς το μεθάνιο αγγίζοντας πολλές φορές και το 100% [22, 23, 26-28].

Τέλος, οι E. I. Papaioannou et al. ανέπτυξαν ένα μονολιθικό αντιδραστήρα όπου χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτροχημικά κελιά με καταλύτες Rh και Cu (Rh/YSZ/Pt και Cu/TiO₂/YSZ/Au, αντίστοιχα) επιδεικνύοντας εκλεκτικότητες σε CH₄ 12% και ~100% αντίστοιχα [37].

3.1.3 Μεθανόλη

Ένα ακόμα σημαντικό προϊόν της αντίδρασης της υδρογόνωσης του CO₂ είναι η μεθανόλη. Τα πλεονεκτήματα της μεθανόλης είναι πολλά. Αποτελεί αποτελεσματικό μέσο για αποθήκευση ενέργειας, χρησιμοποιείται ως καύσιμο και αποτελεί πρώτη ύλη για πολλά χημικά και πετροχημικά προϊόντα [38]. Μπορεί να μετατραπεί σε βενζίνη υψηλών οκτανίων, αιθυλένιο, προπυλένιο και άλλα πετροχημικά, τα οποία προς το παρόν παράγονται από το αργό πετρέλαιο [39], συμβάλλοντας στην εξασφάλιση νέων πηγών για παραγωγή υδρογονανθράκων, αλλά και στη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα [38].

Η παραγωγή μεθανόλης, όπως προαναφέρθηκε είναι πολύ σημαντική διεργασία η οποία ευνοείται θερμοδυναμικά σε χαμηλές θερμοκρασίες (200-300°C) και υψηλές πιέσεις (20-100 bar). Μελετάται από πολλούς ερευνητές ανά τον κόσμο με χρήση διάφορων καταλυτών, με κυριότερο εκείνον του χαλκού (Cu) [10, 40], ο οποίος απαντάται και με προσθήκη διάφορων προωθητών όπως Zn, Zr, Ti, Si, Al, Mg, Ga, B, Ba, Ag [41-43].

Ο πιο χρησιμοποιούμενος βιομηχανικά καταλύτης είναι ο Cu/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10) ο οποίος είναι αρκετά σταθερός με διάρκεια ζωής ως και 4 χρόνια για αντιδράσεις με μίγματα CO/CO₂/H₂, σε συνθήκες 250-300°C και 50-100 bar [44]. Χρησιμοποιώντας τον συγκεκριμένο καταλύτη, οι Yang et al. ανέφεραν εκλεκτικότητες σε μεθανόλη από 85 ως 96%, ανάλογα με τη θερμοκρασία πύρωσης του καταλύτη, T_{calc} [44]. Για περαιτέρω αύξηση της ενεργότητας και της σταθερότητάς του, οι Toyir et al. χρησιμοποίησαν ως προωθητές Ga₂O₃ και SiO₂ [46]. Η αύξηση της απόδοσης του καταλύτη οφείλεται στο μικρό μέγεθος σωματιδίων του Ga₂O₃ που ευνοούν το σχηματισμό μια ενδιάμεσης φάσης του Cu⁰ και Cu²⁺, το Cu⁺ [46]. Οι Fujita et al. [47] παρατήρησαν εκλεκτικότητα σε CH₃OH 67.2% με καταλύτη Cu/ZnO λόγω καλής και μεγάλης διασποράς του Cu. Οι Batles et al. [48] μελέτησαν την επίδραση των συνθηκών καθίζησης και pH στην ειδική επιφάνεια του Cu⁰, που είναι μια από τις ενεργές φάσεις του χαλκού για παραγωγή της μεθανόλης.

Ωστόσο το θέμα της ενεργού φάσης του Cu είναι ακόμα υπό συζήτηση. Οι Koeppler et al. βρήκαν ότι η φάση του Cu⁰ είναι η ενεργός σε καταλύτη Cu/ZrO₂, ενώ οι Jansen et al. πρότειναν τη φάση Cu⁺ για καταλύτη Cu/ZnO/SiO₂ [49-50].

Εκτός από τον συνηθισμένο βιομηχανικό καταλύτη συχνά στη βιβλιογραφία απαντάμε τον Cu εναποτεθειμένο σε υπόστρωμα ZrO₂. Λόγω της σταθερότητάς του υπό αναγωγικές συνθήκες, χρησιμοποιείται συχνά για την αντίδραση σύνθεσης της μεθανόλης [42, 51-52] καθώς αυξάνει τη διασπορά του Cu με αποτέλεσμα την ενίσχυση της ενεργότητας και εκλεκτικότητας σε μεθανόλη

[41,44,53-55]. Οι J. Liu et al. με καταλύτη Cu/ZrO₂ επίτευξαν εκλεκτικότητα σε CH₃OH ως και 50% [51] ενώ οι X. M. Liu με προσθήκη οξειδίου του γαλλίου, επίτευξαν εκλεκτικότητες ως και 76% [56]. Οι μεγάλες εκλεκτικότητες οφείλονται στην αλληλεπίδραση της ζirkονίας με το χαλκό λόγω μικρού μεγέθους των σωματιδίων της ζirkονίας (νανοκρυσταλλίτες) προκαλώντας την αναγωγή του καταλύτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [51].

Ακόμα ένας καταλύτης που χρησιμοποιείται για την αντίδραση παραγωγής της μεθανόλης είναι το Pd. Ο καταλύτης Pd/ZnO εναποθετιμένος σε νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (MWNT) επέδειξε πολύ καλή απόδοση με εκλεκτικότητες 99,6% σε CH₃OH σε θερμοκρασία T = 250°C και πίεση 30 bar. Η απόδοση αυτή οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των ενεργών ειδών Pd⁰ [57]. Οι Chiavassa et al. σε ένα σύστημα Ca₂O₃-Pd/silica επίτευξαν εκλεκτικότητες 80-100% σε θερμοκρασίες από 200-300°C. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το H₂ που διασπάται στην επιφάνεια του Pd μεταφέρεται στο Ga₂O₃ και αντιδρά με τα ενδιάμεσα ενεργά είδη, όπως π.χ. τα φορμικά είδη και έτσι ολοκληρώνεται η αντίδραση [58]. Οι Kong et al. ανέπτυξαν έναν καταλύτη Pd-Ga με παραπάνω Pd με διασκορπισμένους νανοσωλήνες άνθρακα (Pd –decorated CNT-promoted Pd-Ca catalyst), όπου σε πιέσεις 50 bar και θερμοκρασία 200°C η εκλεκτικότητα σε μεθανόλη αγγίζει το 100% [59].

3.1.4 Διμεθυλ-αιθέρας (DME)

Ο DME παράγεται από την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO₂ και αποτελεί σημαντικό προϊόν γιατί μπορεί να θεωρηθεί υποκατάστατο του diesel καθώς παρουσιάζει καλύτερες αποδόσεις κατά την καύση του [60]. Υπάρχουν δύο μηχανισμοί παραγωγής του. Ο πρώτος γίνεται μέσω παραγωγής μεθανόλης η οποία στη συνέχεια αφυδατώνεται με χρήση οξικού καταλύτη και ο δεύτερος, που έχει λιγότερους θερμοδυναμικούς περιορισμούς απαιτεί τη χρήση διλειτουργικών καταλυτών [10]. Κυριότεροι καταλύτες για την παραγωγή DME είναι εκείνοι που έχουν ως βάση τον χαλκό, που ευνοεί την παραγωγή μεθανόλης, αλλά και αρκετοί τύποι ζεόλιθου, όπως ο HZSM-5 [61].

3.1.5 Ανώτερες αλκοόλες – Αιθανόλη

Οι ανώτερες αλκοόλες είναι προτιμότερες από τη μεθανόλη από την άποψη ότι είναι ασφαλέστερες στη μετακίνηση και διότι θεωρούνται συμβατές με τη βενζίνη λόγω του υψηλού αριθμού οκτανίων που διαθέτουν [62]. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για παραγωγή ανώτερων αλκοολών και κυρίως αιθανόλης έχουν συνήθως ως βάση Fe και Rh [10]. Προσθήκη Pd και Ga ευνοεί την παραγωγή αιθανόλης [10].

3.1.6 Ανώτεροι Υδρογονάνθρακες – Αλκάνια και Ολεφίνες

Από τους ανώτερους υδρογονάνθρακες, τα ελαφρά αλκάνια είναι πολύ σημαντικά καθώς χρησιμοποιούνται σαν πρώτη ύλη για υγραέριο ή πετροχημικά προϊόντα [5]. Η παραγωγή αλκανίων

και ολεφινών από CO_2 και H_2 είναι πολύ ελκυστική, αλλά ο σχεδιασμός καταλυτών ανθεκτικών στο νερό που παράγεται, είναι πολύ απαιτητικός [63]. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται έχουν ως βάση τον Fe και συγκεκριμένα ο Fe υποστηριγμένος σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι πολύ καλός για παραγωγή C_2^+ υδρογονανθράκων [10]. Τέλος, σε καταλύτη Cu-Zn, η μεθανόλη που παράγεται μπορεί να μετατραπεί σε ανώτερους υδρογονάνθρακες [10].

3.1.7 Φορμικό οξύ και φορμικά είδη

Το φορμικό οξύ χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς όπως στη βιομηχανία παραγωγής καουτσούκ, σαν πρώτη ύλη για παραγωγή αρκετών χημικών και τελευταία έχει αρχίσει να αποκτάει σημασία και σαν υλικό αποθήκευσης H_2 [10]. Η παραγωγή του από υδρογόνωση του CO_2 μελετάται πολύ και οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται, συνεχώς βελτιώνονται. Στην [10] αναφέρονται πολλές μελέτες πάνω στην αντίδραση οι οποίες κινούνται στο πλαίσιο της προσθήκης μιας οργανικής ή ανόργανης βάσης στο σύστημα έτσι ώστε να μετατοπιστεί η αντίδραση προς την πλευρά του HCOOH [10].

3.1.8 Φορμαμίδη

Η φορμαλδεϋδοποίηση των αμινών γινόταν με φωσγένιο, ένα τοξικό χημικό [10] και γι' αυτό η παραγωγή τους από την υδρογόνωση του CO_2 θεωρείται «πράσινη» και μελετάται πολύ. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται κυρίως έχουν ως βάση το Ru και παρουσιάζονται στην [10].

3.2 Μηχανισμοί της αντίδρασης μεθανοποίησης

Για την αντίδραση παραγωγής μεθανίου από αναγωγή του CO_2 έχουν προταθεί αρκετοί μηχανισμοί, χωρίς όμως η επιστημονική κοινότητα να καταλήξει σε κάποιον/οιους οριστικά.

Είναι πολλοί οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τον μηχανισμό της αντίδρασης όπως για παράδειγμα ο καταλύτης, η κρυσταλλική δομή του (έδρες), το μέγεθος των σωματιδίων του, η ενέργεια ενεργοποίησης των ενδιάμεσων προϊόντων, η παρουσία ή απουσία υγρασίας, η θερμοκρασία της αντίδρασης, η πίεση, ο φορέας και η πρόδρομη ένωση του μετάλλου [6, 29].

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες μηχανισμών. Η πρώτη οδηγεί σε παραγωγή CH_4 από μοριακή διάσπαση του CO_2 σε CO και η δεύτερη αναφέρεται στην απευθείας υδρογόνωση του CO_2 σε CH_4 [10]. Σχετικά με την πρώτη περίπτωση γίνονται πολλές μελέτες που αφορούν στο ενδιάμεσο προϊόν που παράγεται κατά τη διεργασία της μεθανοποίησης [10]. Παρακάτω θα αναφέρουμε πολλές από αυτές χωρισμένες ανά καταλύτη.

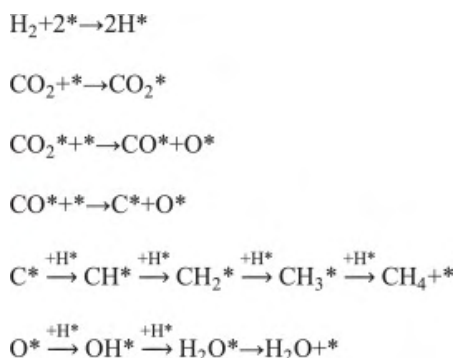
3.2.1 Καταλύτης Ni

Οι Lim et al. διενήργησαν κινητικά πειράματα σε καταλύτη Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, τα οποία είναι σε συμφωνία με τον πρώτο μηχανισμό, με το ρυθμορυθμιστικό βήμα να είναι η διάσπαση του προσροφημένου στην καταλυτική επιφάνεια CO [64]. Με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Υπερύθρου

με Μετασχηματισμό Fourier με Διάχυτη Ανάκλαση, (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS) και βασιζόμενοι σε παλαιότερη μελέτη των Fujita et al. [65] παρατήρησαν κορυφές από καρβονυλικές ομάδες, οι οποίες όμως εξαφανίζονταν μετά από 5 min και κορυφές από φορμικό είδος το οποίο είναι ισχυρά δεμένο στην καταλυτική επιφάνεια [64].

Οι Bothra et al. σε μια μελέτη της αντίδρασης σε Ni(110) προσπάθησαν να κατανοήσουν και να απλοποιήσουν τους μηχανισμούς εφαρμόζοντας τη μέθοδο Συναρτησιακής Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT). Η μελέτη έδειξε ότι η υδρογόνωση του CO₂ περνάει από πολλά σταθερά ενδιάμεσα προϊόντα, όπως το CO, το φορμικό είδος (στην περίπτωση της ταυτόχρονης προσρόφησης των δύο αντιδρώντων) και το καρβονυλικό, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να υδρογονωθούν και να παράξουν μεθάνιο [4].

Σε διαφορετική δομή του Ni μελέτησαν την αντίδραση οι Ren et al. χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο. Επιλέχτηκε η Ni (111) επιφάνεια καθότι είναι εκείνη με τη χαμηλότερη ενεργειακά έδρα και κυριαρχεί συνήθως στη νανοσωματιδιακή επιφάνεια του μετάλλου [66]. Πρότειναν μηχανισμούς και για τις δύο κατηγορίες (παραγωγή και όχι CO) και πιο συγκεκριμένα, για την πρώτη κατηγορία παρατήρησαν πως ο μηχανισμός του Σχήματος 3.1 αποτελεί τον πιο εφικτό καθώς έχει το χαμηλότερο ενεργειακό φραγμό, της τάξης των 237,4 kJ/mol με ρυθμορυθμιστικό βήμα τη διάσπαση του CO: CO→C+O [66].



Σχήμα 3.1: Προτεινόμενος μηχανισμός παραγωγής CH₄ από τους J. Ren et al. [66].

Σε παλαιότερη μελέτη, οι Peebles et al. μελέτησαν τον μηχανισμό παραγωγής μεθανίου σε καταλύτη Ni (100) όπου παρατηρήθηκε μετατροπή CO₂ σε CO το οποίο εν συνεχεία διασπάται προς σχηματισμό επιφανειακού C(ads) πριν την υδρογόνωσή του [67].

Το 2015, οι Westermann et al. έκαναν μια διεξοδική μελέτη σε NiUSY ζεόλιθο (Ni-impregnated ultra – stable Y zeolite), με τη μέθοδο IR operando, δηλαδή με in situ φασματοσκοπία υπερύθρου. Η μελέτη έγινε σε στοιχειομετρικές συνθήκες (CO₂:H₂ = 1:4) και σε θερμοκρασίες από 150°C μέχρι 450°C. Παρατηρήθηκε ότι ο μηχανισμός υδρογόνωσης του CO₂ δεν έχει ως ενδιάμεσο προϊόν ανθρακικά είδη, αλλά μυρμηγκικά τα οποία διασπώνται στα σωματίδια Ni⁰ και σε χαμηλές T αυτό οδηγεί σε σχηματισμό προσροφημένου CO [68]. Έτσι, καθώς καλύπτονται τα ενεργά κέντρα από τα μυρμηγκικά είδη, το παραγόμενο CO θεωρείται το «πραγματικό» ενδιάμεσο προϊόν της

αντίδρασης, παρατήρηση που συμβαδίζει με προαναφερθείσες μελέτες στις οποίες η διάσπαση του CO και η περεταίρω υδρογόνωσή του είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα της μεθανοποίησης [68].

3.2.2 Καταλύτες Ni και Cu

Σε καταλύτες χαλκού και νικελίου εναποτεθειμένους σε ενεργοποιημένο, μη υφασμένο (nonwoven) υλικό από άνθρακα μελέτησαν την αντίδραση οι Lapidus et al. με χρήση κινητικών δεδομένων που ελήφθησαν με μεθόδους μόνιμης και μη μόνιμης κατάστασης, αλλά και με χρήση ισότοπων στοιχείων [69]. Σε Cu/ANM τα μόνα ανιχνεύσιμα προϊόντα ήταν το CO και H₂O. Παρατήρησαν ότι α) τα αντιδρώντα CO₂ και H₂ συμμετέχουν στην αντίδραση στην προσροφημένη τους κατάσταση, β) η προσρόφηση του H₂ είναι διασπαστική και γ) τα βήματα της προσρόφησης των αντιδρώντων είναι γρήγορα και σε ισορροπία. Ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης σε Cu ήταν ένα σύμπλεγμα καρβοξυλικών ειδών σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Στον καταλύτη Ni/ANM εκτός από το CO και το H₂O ανιχνεύθηκε και CH₄. Ανέφεραν πως ο σχηματισμός CH₄ απαιτεί την ύπαρξη του CO από το οποίο και παράγεται [69]. Συγκρίνοντας τους δύο καταλύτες (Cu και Ni), το CO₂ προσροφήθηκε ισχυρά στον Cu προκαλώντας υστέρηση στον ρυθμό της αντίδρασης κάτι που δεν παρατηρήθηκε στον καταλύτη Ni.

3.2.3 Καταλύτης Cu

Σε δημοσίευσή τους οι X. Nie et al. αναφέρουν πως οι παλιές μελέτες DFT λάμβαναν υπ' όψιν μόνο τις ελεύθερες ενέργειες των αντιδράσεων ωστόσο η κινητική των βασικών βημάτων μιας αντίδρασης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αλλαγή του κυρίαρχου μηχανισμού της [70]. Σε μελέτη τους σε καταλύτη Cu(111) λαμβάνοντας υπ' όψιν κινητικά φράγματα παρατήρησαν πως η υδρογόνωση του CO₂ περνάει από το ενδιάμεσο προϊόν COH*, ακολουθούμενο από περεταίρω υδρογόνωσή του και συνεχή βήματα πρωτονίωσης σε CH*, CH₂*, CH₃* και τελικά CH₄. Το ίδιο ενδιάμεσο προϊόν παρατήρησαν και σε παλαιότερη μελέτη οι Hori et al. [30]. Η προτεινόμενη, αλλά και προτιμώμενη διαδρομή μέσω COH* ενισχύεται και από την κινητική. Η ενέργεια ενεργοποίησης του σχηματισμού του από CO* είναι $E_{act}^0 = 0.72\text{eV}$, ενώ του CHO* είναι $E_{act}^0 = 0.95\text{eV}$ [70].

Οι Gattrell et al. σε ένα review paper με ηλεκτροκαταλύτη Cu πρότειναν και αυτοί μηχανισμό για παραγωγή CH₄ ο οποίος έχει ενδιάμεσο σχηματισμό COH* ακολουθούμενο από διάσπαση του δεσμού C-OH προς σχηματισμό επιφανειακού C και OH [37]. Καθώς η κρυσταλλογραφία του καταλύτη είναι σημαντική, μελέτες έδειξαν ότι σε Cu(111) ενισχύεται η παραγωγή μεθανίου ενώ σε Cu(100) ενισχύεται εκείνη του αιθυλενίου [71].

3.2.4 Καταλύτης Ru

Μελέτες έχουν γίνει και σε άλλα μέταλλα, όπως το Ru το οποίο είναι γνωστό για την εκλεκτικότητά του σε μεθάνιο. Σε καταλύτη Ru/TiO₂, οι Marwood et al. χρησιμοποίησαν τις

μετρήσεις από κινητικά πειράματα σε μόνιμη κατάσταση για τον προσδιορισμό των ενδιάμεσων προϊόντων [72]. Αναφέρουν ότι το CO είναι το ενδιάμεσο προϊόν-κλειδί του οποίου η υδρογόνωση οδηγεί στην παραγωγή μεθανίου ενώ τα φορμικά είδη δε διαδραματίζουν άμεσο ρόλο στην παραγωγή του CH₄, αλλά είναι ένα παραπροϊόν ροφημένο στον φορέα. Αξιοσημείωτο είναι ότι ο ρυθμός σχηματισμού τους εξαρτάται από τη φόρτιση του μετάλλου γεγονός που σημαίνει ότι το φορμικό είδος μεταναστεύει από το μέταλλο ή τη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα προς τον φορέα [72,73].

Την ύπαρξη φορμικών ειδών χρησιμοποίησαν για την εξήγηση των αποτελεσμάτων τους και οι Kalaitzidou et al. στη μελέτη της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της αναγωγής του CO₂ χρησιμοποιώντας Ru σε BZY [27]. Κατέληξαν στην ύπαρξη δύο μηχανισμών οι οποίοι μπορεί να δρουν και παράλληλα σε συνθήκες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης. Ο πρώτος επικαλείται τη δημιουργία κενής θέσης μέσω απομάκρυνσης πρωτονίων με συνέπεια τη χημορόφηση του υδρογόνου στα κέντρα του Ru. Ο δεύτερος επικαλείται τον σχηματισμό ανιονικών φορμικών ειδών τα οποία δημιουργούνται στο τριφασικό όριο μετάλλου-φορέα-αερίου μέσω της αποπρωτονίωσης του προσροφημένου στην τριεπιφάνεια φορμικού οξέος [27]. Τα είδη αυτά στη συνέχεια μπορούν να μεταναστεύουν σε ολόκληρη τη διεπιφάνεια μετάλλου – αερίου αυξάνοντας το έργο εξόδου του καταλύτη και συνεπώς αυξάνοντας τον ρυθμό σχηματισμού και την εκλεκτικότητα σε μεθάνιο [27].

Οι S. Akamaru et al. μελέτησαν τον μηχανισμό της αντίδρασης σε νανοσωματίδια Ru σε TiO₂ (101). Μέσω DFT παρατήρησαν και εκείνοι ύπαρξη CO κατά τη διαδικασία παραγωγής CH₄. Για την παρασκευή των νανοσωματιδίων Ru συνέθεσαν ένα συσσωμάτωμα από 10 άτομα Ru, όπου το CO₂ ροφήθηκε διασπαστικά στην πάνω μεριά του συσσωματώματος και παρήχθησαν CO+O. Το προσροφημένο CO₂ στο πλάϊνό τμήμα του συσσωματώματος αντέδρασε με ένα προσροφημένο άτομο H προς σχηματισμό καρβονυλικών ειδών και καρβοξυλίου. Στη συνέχεια, το CO στο πάνω μέρος αντέδρασε με ένα άτομο προσροφημένου υδρογόνου προς παραγωγή CHO το οποίο μετά από περαιτέρω υδρογόνωση σχημάτισε CH₄ [74].

Από τη μελέτη των Panagiotopoulou et al. [75] σε 5% Ru/TiO₂ με τη μέθοδο DRIFT, προκύπτει ότι η μεθανοποίηση του CO₂ συμβαίνει μέσω ενδιάμεσου σχηματισμού προσροφημένου CO, το οποίο παράγεται μέσω της RWGS στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα. Τα είδη Ru_x-CO διαχέονται στον κρυσταλλίτη ενώ τα εναπομείναντα, στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα, (TiO₂) Ru-CO είδη αντιδρούν με προσροφημένα άτομα H προς παραγωγή μερικώς οξυγονωμένων καρβονυλικών ειδών και τελικά, μεθανίου [75].

Οι Tada et al. μελέτησαν την επίδραση της φόρτισης CeO₂ σε καταλύτη Ru/CeO₂/Al₂O₃. Σχετικά με τον μηχανισμό της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO₂ έγινε μελέτη FTIR και στα 3 δείγματα (Ru/Al₂O₃, Ru/CeO₂/Al₂O₃, Ru/30CeO₂/Al₂O₃) και παρατηρήθηκαν κορυφές CO, προσροφημένου γραμμικά στο Ru, μυρμηκικού και ανθρακικού ιόντος. Συγκεκριμένα, για το δείγμα Ru/CeO₂ παρατηρήθηκε στους 200°C ότι τα μυρμηκικά και ανθρακικά ιόντα αντιδρούσαν με το H₂

και ότι τα ανθρακικά είδη αποσυντίθενταν σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες ενώ τα μυρμηκικά είναι θερμικά σταθερά [24].

Οι Eckle et al. έκαναν πειράματα με καταλύτες Ru/Al₂O₃ και Ru/zeolites. Από τις μετρήσεις DRIFTS που διενήργησαν παρατήρησαν πως ο σχηματισμός CO_{ad} μέσω του σχηματισμού και της διάσπασης των μυρμηκικών ειδών δεν μπορεί να απεικονίζει κυρίαρχο μονοπάτι της αντίδρασης αν και μια μικρή συνεισφορά του δεν μπορεί να αποκλειστεί [76]. Επίσης, πρότειναν πως υπό τις συνθήκες που μελέτησαν (190°C, ατμοσφαιρική πίεση και περίσσεια H₂) η μεθανοποίηση του CO₂ σε καταλύτη Ru εξελίσσεται μέσω της διασπαστικής προσρόφησης του CO₂ για το σχηματισμό CO_{ad} και O_{ad}, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά και σχηματίζει CH₄ και H₂O [76].

Οι S.T. Zhang et al. μελέτησαν τον μηχανισμό υδρογόνωσης του CO₂ σε καταλύτη Ru(0001) με τη μέθοδο DFT. Αναφέρουν σχετικά με τον μηχανισμό πως υπάρχει η ερώτηση για το αν η αντίδραση ξεκινά με διάσπαση του δεσμού C-O ή με ένωση των H, ακολουθούμενη από διάσπαση του C-O. Μελέτησαν ενεργειακά 4 πιθανά μονοπάτια της αντίδρασης και σύμφωνα με αυτήν τη μελέτη το προσροφημένο CO₂ υδρογονώνεται σε HCOO και στη συνέχεια διασπάται σε CHO και O. Ακολουθεί διάσπαση του CHO σε CH και O [77]. Τα είδη CH υδρογονώνονται διαδοχικά προς σχηματισμό CH₂, CH₃ και τελικά CH₄. Αναφορά σε αυτήν την ενεργειακή μελέτη έκαναν και οι X. Wang et. al. (η μελέτη τους παρουσιάζεται παρακάτω) καθώς και εκείνοι παρατήρησαν την ύπαρξη φορμικών ειδών [31]. Αφθονία HCOO ενδιάμεσων ειδών έναντι COOH παρατήρησαν και οι Y. Yang το 2008 [78].

3.2.5 Καταλύτης Pd

Σε καταλύτη Pd-MgO/SiO₂ μελέτησαν οι H. Y. Kim την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ προς μεθάνιο. Μελέτησαν το ρόλο κάθε μετάλλου ξεχωριστά (Pd, Mg) και καθότι ο καταλύτης αυτός είναι πολύπλοκος, απέρριψαν το ρόλο των διεπιφανειών των μετάλλων στο μηχανισμό της αντίδρασης. Οι μετρήσεις DFT έδειξαν ότι η έναρξη της αντίδρασης γίνεται με τη δέσμευση CO₂ από το MgO σχηματίζοντας ανθρακικό μαγνήσιο στην επιφάνεια και ότι το Pd βοηθάει στην εξέλιξη της αντίδρασης διασπώντας το μόριο του H₂ και διοχετεύοντας άτομα H. Οι διαδικασίες αυτές είναι απαραίτητες για περαιτέρω υδρογόνωση του οξυγόνου που φέρουν τα ανθρακικά είδη και του εναπομείναντα C προς μεθάνιο [79].

3.2.6 Σύγκριση ανάμεσα σε μελέτες με Pd, Ni, Rh και Ru

Παρόμοια μελέτη έκαναν λίγα χρόνια αργότερα οι X. Wang et al. σε καταλύτη Pd/Al₂O₃. Παρατήρησαν και εκείνοι ότι το Pd συμβάλλει στη διάσπαση του H₂ ενώ στην Al₂O₃ ενεργοποιείται το CO₂ [80]. Σε αντίστοιχο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Aldana et al. για καταλύτη Ni/CeO₂/YSZ [81]. Παραμένοντας στον καταλύτη Pd/Al₂O₃, οι X. Wang et al. μελέτησαν δυο φορτίσεις μετάλλου 0.5% και 5% Pd/Al₂O₃ και διαπίστωσαν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης σχηματισμού του CH επηρεάζεται από την ποσότητα του Pd και συγκεκριμένα, όσο πιο μικρή είναι η ποσότητα τόσο

μικρότερη είναι και η ενέργεια ενεργοποίησης [80]. Σε αντίθετο συμπέρασμα κατέληξαν οι A. Karelavic et al. για καταλύτη Rh [82]. Η ενέργεια ενεργοποίησης σχηματισμού του CO δεν επηρεαζόταν από τη φόρτιση [82]. Όσον αφορά τους μηχανισμούς της μεθανοποίησης και της RWGS, τα ρυθμορυθμιστικά βήματα για την κάθε μια διαφέρουν λόγω των διαφορετικών τάξεων των αντιδράσεων ως προς CO₂ και H₂, αλλά και λόγω των διαφορετικών ενεργειών ενεργοποίησης [80]. Όπως και στη μελέτη των H. Y. Kim [79] έτσι και εδώ το ρυθμορυθμιστικό βήμα είναι η υποβοηθούμενη από H διάσπαση του δεσμού C-O των διανθρακικών ειδών. Πιο συγκεκριμένα, ο μηχανισμός εξελίσσεται ως εξής: το CO₂ αντιδρά με OH της Al₂O₃ προς σχηματισμό διανθρακικών ειδών. Στη συνέχεια γίνεται υποβοηθούμενη από H διάσπαση του δεσμού C-O και σχηματίζονται μυρμηκικά είδη. Τα μυρμηκικά διασπώνται παρουσία H και σχηματίζεται CO_{LF}. Αυτό το CO_{LF} είτε διασπάται απευθείας όπως συμβαίνει στα μέταλλα της 8^{ης} στήλης είτε διασπάται με βοήθεια από H [80, 83, 84]. Ωστόσο, από μελέτες DFT το ενεργειακό φράγμα διάσπασης του δεσμού C-O είναι χαμηλότερο σε ενδιάμεσα προϊόντα COH (ή CHO) απ' ό τι σε CO_{ads} [77]. Στη δική τους μελέτη, παρατήρησαν ότι περεταίρω υδρογόνωση του CO_{ads} γίνεται μέσω ενδιάμεσων μυρμηκικών ειδών ειδών και όχι με απευθείας διάσπασή του [80].

Σε μελέτη των ίδιων (X. Wang) σε καταλύτη Ru/Al₂O₃ παρατήρησαν ότι η μεθανοποίηση του CO₂ ακολουθεί την ίδια πορεία όπως στο Pd/Al₂O₃ και με το ίδιο ρυθμορυθμιστικό βήμα (διάσπαση του επιφανειακού CO) [31]. Πιστεύουν ότι ο σχηματισμός προσροφημένου CO δύσκολα γίνεται σε ένα βήμα από HCOO* + H και υποθέτουν την ύπαρξη ενδιάμεσων μυρμηκικών ειδών τα οποία όμως βρίσκονται σε μικρές καλύψεις της καταλυτικής επιφάνειας. Προτείνουν δύο μηχανισμούς για την αντίδραση προσροφημένου CO + H και η εξέλιξη της αντίδρασης μεθανοποίησης παρουσιάζεται στους Πίνακες 3.1 και 3.2 [31].

Proposed sequence of elementary and lumped steps for CO₂ hydrogenation over Ru/Al₂O₃ catalysts (mechanism I).

Step	Reaction	Assumption	Constants
1	H ₂ (g) + 2* = 2H*	Quasi-equilibrium step	K ₁
2	CO ₂ + OH* = HCO ₃ *	Quasi-equilibrium step	K ₂
3	HCO ₃ * + H* = HCOO* + OH*	Quasi-equilibrium step	K ₃
4	HCOO* + H* = HCO* + OH*	Quasi-equilibrium step	K ₄
5	HCO* + * = CO* + H*	Quasi-equilibrium step	K ₅
1-6	CO* + H* = C* + OH*	Rate determining step	k ₆
1-7	C* + H* = CH* + *	Low coverage of C*	
8	OH* + H* = H ₂ O* + *	Irreversible	k ₈
9	CH* + H* = CH ₂ * + *	Low coverage of CH*	
10	CH ₂ * + H* = CH ₃ * + *	Low coverage of CH ₂ *	
11	CH ₃ * + H* = CH ₄ * + *	Low coverage of CH ₃ *	
12	CH ₄ * = CH ₄ (g) + *	Low coverage of CH ₄ *	
13	H ₂ O* = H ₂ O(g) + *	Low coverage of H ₂ O*	

Πίνακας 3.1: Προτεινόμενα βήματα για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ σύμφωνα με το 1^ο μηχανισμό αντίδρασης του CO[31].

Proposed sequence of elementary and lumped steps for CO₂ hydrogenation over Ru/Al₂O₃ catalysts (mechanism II).

Step	Reaction	Assumption	Constants
1	H ₂ (g) + 2* = 2H*	Quasi-equilibrium step	K ₁
2	CO ₂ + OH* = HCO ₃ *	Quasi-equilibrium step	K ₂
3	HCO ₃ * + H* = HCOO* + OH*	Quasi-equilibrium step	K ₃
4	HCOO* + H* = HCO* + OH*	Quasi-equilibrium step	K ₄
5	HCO* + * = CO* + H*	Quasi-equilibrium step	K ₅
11-6	CO* + H* = CH* + O*	Rate determining step	k ₆
11-7	O* + H* = OH*	Low coverage of O*	
8	OH* + H* = H ₂ O* + *	Irreversible	k ₈
9	CH* + H* = CH ₂ * + *	Low coverage of CH*	
10	CH ₂ * + H* = CH ₃ * + *	Low coverage of CH ₂ *	
11	CH ₃ * + H* = CH ₄ * + *	Low coverage of CH ₃ *	
12	CH ₄ * = CH ₄ (g) + *	Low coverage of CH ₄ *	
13	H ₂ O* = H ₂ O(g) + *	Low coverage of H ₂ O*	

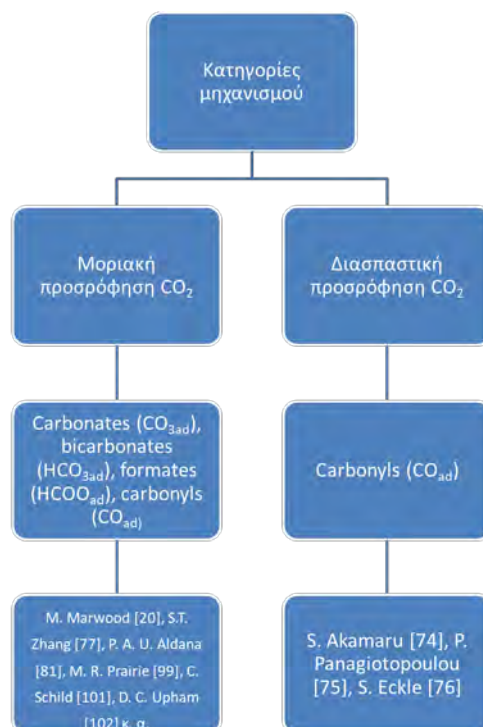
Πίνακας 3.2: Προτεινόμενα βήματα για την αντίδραση μεθανοποίησης του CO₂ σύμφωνα με το 2^ο μηχανισμό αντίδρασης του CO[31].

Τέλος, από τα μυρμηκικά είδη που σχηματίζονται θεωρούνται ενεργά για την αντίδραση μόνο εκείνα που βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα. Επειδή ο ρυθμός μετατροπής των μυρμηκικών σε CO* είναι αργός, αυτά μεταναστεύουν από τη διεπιφάνεια προς τον φορέα [31].

Δύο πολύ καλές πρόσφατες ανασκοπήσεις έγιναν από τους E. Baraj et al. το 2015 και τους B. Miao et al. το 2016 σχετικά με τον μηχανισμό της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ [6, 85]. Πολλές από τις αναφορές τους έχουν ήδη παρουσιαστεί σε αυτήν την ενότητα.

Οι E. Baraj et al. όπως αναφέραμε και στην προηγούμενη ενότητα, έκαναν μια ταξινόμηση των παραγόντων που επηρεάζουν τον μηχανισμό μιας αντίδρασης και στη συνέχεια ανέφεραν και εκείνοι την ύπαρξη δύο μηχανισμών για την μεθανοποίηση του CO₂: σύμφωνα με τον πρώτο, το CO₂ μεθανοποιείται απευθείας και κατά τον δεύτερο, η μεθανοποίηση γίνεται μέσω σχηματισμού CO [6]. Γενικά, είναι ευρέως αποδεκτό ότι στους περισσότερους καταλύτες το CO είναι το ενδιάμεσο προϊόν της υδρογόνωσης του CO₂ [6]. Οι συνηθέστερες αναλογίες αντιδρώντων που χρησιμοποιούνται είναι οι στοιχειομετρικές (H₂:CO₂ = 4:1) αφού αυτή είναι η χρησιμοποιούμενη αναλογία για την αντίδραση του Syn-gas [6]. Από τους Weatherbee και Bartholomew το 1982 ως τους Jacquemin et al το 2010, τους Eckle et al. το 2011, τους Borgschulte et al. το 2013 και τους Beuls et al. το 2014, αρκετοί είναι εκείνοι που αναφέρουν ως πρώτο βήμα της αντίδρασης τη μοριακή προσρόφηση του CO₂ προς σχηματισμό CO_{ads} + O_{ads} στην καταλυτική επιφάνεια [76, 83, 86-88].

Οι B. Miao et al. κατηγοριοποιούν πολύ επιτυχημένα τους μηχανισμούς, τα ενδιάμεσα προϊόντα, αλλά και τις αντίστοιχες μελέτες σχετικά με την αντίδραση της μεθανοποίησης του CO₂ [85]. Παρακάτω φαίνεται το σχετικό διάγραμμα:



Σχήμα 3.2: Κατηγοριοποίηση μηχανισμών από τους B. Miao et al. [85].

Οι Porosoff et al. σε μια πρόσφατη δημοσίευσή τους ανέλυσαν τις πιθανές διαδρομές που μπορεί να ακολουθήσει η υδρογόνωση του CO_2 , με βάση την ήδη υπάρχουσα έρευνα στο θέμα. Κατέληξαν πως υπάρχουν 3, η RWGS για την παραγωγή CO, η επιλεκτική υδρογόνωσή του για παραγωγή CH_3OH και η αναγωγή του συνδυαστικά με την Fischer-Tropsch προς παραγωγή υδρογονανθράκων [63]. Όσον αφορά τη μεθανοποίηση αναφέρει δύο κύριους μηχανισμούς που έχουν διατυπωθεί. Ο πρώτος αφορά στη ρήξη του δεσμού $\text{C}=\text{O}$ του CO_2 προς σχηματισμό CO το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε CH_4 με ενδιάμεσο προϊόν τον προσροφημένο άνθρακα [67, 83, 89]. Ο δεύτερος μηχανισμός αναφέρει ότι το CO_2 ενεργοποιείται στο ανθρακικό είδος το οποίο υδρογονώνεται σε φορμικό και στη συνέχεια σε μέθοξυ είδη [81, 90].

Το 2017 έγινε μια βιβλιογραφική ανασκόπηση από τους Saeidi et al. οι οποίοι αναφέρουν όλους τους μηχανισμούς που έχουν προταθεί για την αντίδραση με τα διαφορετικά ενδιάμεσα προϊόντα: φορμικό, ανθρακικό, αλκένια, αλκυδίνη, κ.α. Επίσης πρότειναν και έναν δικό τους μηχανισμό ο οποίος λαμβάνει υπόψη του τον ενολικό μηχανισμό κατά τον οποίο επιφανειακά είδη σχηματίζονται από την υδρογόνωση χημορροφημένου CO [91]. Τόνισαν τη σημασία του τύπου του αντιδραστήρα και των ιδιοτήτων του καταλύτη που θα χρησιμοποιηθεί κατά την υδρογόνωση του CO_2 προς υδρογονάνθρακες. Από τη μελέτη, προέκυψε ότι το H_2 και το CO_2 προσροφώνται ανταγωνιστικά στα ίδια ενεργά κέντρα στα περισσότερα μέταλλα μετάπτωσης. Καθώς όμως το CO_2 έχει μεγαλύτερη ενέργεια προσρόφησης από το H_2 , η συγκέντρωση των προσροφηθέντων ειδών C είναι μεγαλύτερη από το επιφανειακό H_2 [91]. Επιπρόσθετα, σημειώθηκε πως οι ιδιότητες του καταλύτη μπορούν να τροποποιήσουν την υδρογόνωση του CO_2 . Πιο συγκεκριμένα, μεταβάλλοντας τη δομή του καταλύτη, μπορεί να ενισχυθεί η ικανότητά του να αλληλεπιδρά με τον φορέα με αποτέλεσμα την τροποποίησης της συμπεριφοράς των ενδιάμεσων προϊόντων, αλλά και της εκλεκτικότητας του καταλύτη [92].

Από τις μελέτες που περιγράφηκαν παραπάνω είδαμε πως σημαντικό χαρακτηριστικό μιας αντίδρασης είναι το ρυθμορυθμιστικό της βήμα. Πολλές είναι οι μελέτες που έχουν γίνει για τον καθορισμό του [93], αλλά είναι πλέον αποδεκτό πως η παραγωγή CO_{ads} γίνεται μέσω της αντίδρασης RWGS [6] συμπεριλαμβανομένου ενός οξειδοαναγωγικού μηχανισμού [94] ή τον σχηματισμό και τη διάσπαση φορμικών ειδών [95].

Επίσης, ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό της αντίδρασης είναι το ενδιάμεσο προϊόν. Στις περισσότερες μελέτες ως κύριο ενδιάμεσο προϊόν εμφανίζεται το CO [31,66,67,72,74-76,88,96].

Άλλο βασικό ενδιάμεσο προϊόν είναι και το μυρμηκικό είδος HCOO [24,69,73,77,78,97,98]. Σε πολλές μελέτες το μυρμηκικό προέρχεται από υδρογόνωση ανθρακικών ειδών [69,81,94] και σε άλλες, είτε βοηθάει την παραγωγή ανθρακικών ειδών τα οποία εν συνεχεία υδρογονώνονται σε CH_4 [99] είτε η περεταίρω διάσπασή του οδηγεί σε μυρμηκικό είδος το οποίο ύστερα από διαδοχικά βήματα υδρογόνωσης οδηγεί σε CH_4 [78]. Σε κάποιες άλλες μελέτες ως ενδιάμεσο προϊόν εμφανίζεται το ανθρακικό είδος [31,37,70,74,75,79].

Τέλος, ένα σημαντικό πρόβλημα της αντίδρασης μεθανοποίησης του CO_2 είναι ο σχηματισμός άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια. Ο άνθρακας θεωρείται παραπροϊόν της αντίδρασης και η παραγωγή του επηρεάζεται πολύ από διαδικαστικούς παράγοντες της αντίδρασης, όπως η θερμοκρασία [100], αλλά και από τον καταλύτη [19]. Οι Gao et al. το 2012 πρότειναν για την αποφυγή εναπόθεσης άνθρακα τη χρήση αναλογιών αντιδρώντων ≥ 4 . Επίσης, η παρουσία νερού είτε από την αντίδραση RWGS είτε λόγω προσθήκης ατμών, εμποδίζει τον σχηματισμό άνθρακα κατά την υδρογόνωση των CO_2 και CO [94].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3

1. C. D. Windle, R.N. Perutz, *Coord. Chem. Rev.* **256** (2012) 2562-2570.
2. Y. Qu, X. Duan, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 16171-16181.
3. T. F. Hurst, T. T. Cockerilla, N. H. Florin, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 7132-7150.
4. P. Bothra, G. Periyasami, K. Pati, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 5701.
5. S. Saeidi, N. A. S. Amin, M. R. Rahimpour, *J. of CO₂ Utilization*, **5** (2014) 66-81.
6. E. Baraj, S. Vagasky, T. Hlinčík, K. Ciahotny, *Chem. Papers*, **70(4)** (2016) 395-403.
7. J. D. Holladay, K. P. Brooks, R. Wegen, J. L. Hu, J. Sanders, S. Baird, *Catal. Today*, **120** (2007), 35-44.
8. P. Frontera, A. Macario, M. Ferraro, P. Antonucci, *Catalysts*, **7** (2017) 59.
9. W. Wang, J. Gong, *Front. Chem. Sci. Eng.*, **5 (1)** (2011) 2-10.
10. W. Wang, S. Wong, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.*, **40(7)** (2011) 3369-4260.
11. F. Karn, J. F. Schulte, R. B. Anderson, *Chemistry Product Research and Development*, **4**, (1965), 265-269.
12. F. Fazlollahi, M. Sarkari, A. Zare, A. A. Mirzaei, H. Atashi, *J. Ind. Eng. Chem.* **18** (2012) 1223-32.
13. S. Fujita, H. Terunuma, M. Nakamura M, N. Takezawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (1991) 1146-51.
14. G. A. Du, S. Lim, H. Y. Yang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *J. Catal.*, **249(2)** (2007) 370-379.
15. F. W. Chang, M. T. Tsay, M. S. Kuo, *Thermochimica Acta*, **386(2)**(2002) 161-172.
16. F. Ocampo, B. Louis and A. C. Roger, *Appl. Catal., A*, **369**, (2009), 90-96.
17. G. D. Lee, M. J. Moon, J. H. Park, S. S. Park, S. S. Hong, *Korean J Chem Eng*, **22(4)** (2005) 541-546.
18. J. Sehested, K. E. Larsen, A. L. Kustov, A. M. Frey, T. Johannessen, T. Bligaard, M. P. Andersson, J. K. Nørskov, C. H. Christensen, *Topics in Catalysis*, **45(1-4)** (2007) 9-13.
19. M. Agnelli, M. Kolb and C. Mirodatos, *J. Catal.*, **148** (1994) 9-21.
20. A. L. Kustov, A. M. Frey, K. E. Larsen, T. Johannessen, J. K. Nørskov and C. H. Christensen, *Appl. Catal. A*, **320** (2007) 98-104.
21. Z. Kowalczyk, K. Stolecki, W. Rarog-Pilecka, E. Miskiewicz, E. Wilczkowska and Z. Karpinski, *Appl. Catal., A*, **342** (2008) 35-39.

22. D. Theleritis, M. Makri, S. Souentie, A. Caravaca, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *ChemElectroChem*, **1** (2014) 254 – 262.
23. M. Makri, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *Electrochimica Acta* **179** (2015) 556–564.
24. S. Tada, O. J. Ochieng, R. Kikuchi, T. Haneda, H. Kameyama, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **39** (2014) 10090–10100.
25. T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.*, **2**(2009) 315–321.
26. D. Theleritis, S. Souentie, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *ACS Catalysis* **2** (2012) 770-780.
27. I. Kalaitzidou, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *J. Catal.* **331** (2015) 98-109.
28. I. Kalaitzidou, M. Makri, D. Theleritis, A. Katsaounis and C.G. Vayenas, **646** (2016) 194-203.
29. H. Kusama, K. K. Bando, K. Okabe, Arakawa, *Appl. Catal A: General* **205** (2001) 285–294.
30. J. N. Park and E. W. McFarland, *J. Catal.*, **266** (2009) 92–97.
31. X. Wang, Y. Hong, H. Shi, J. Szanyi, *J. Catal.*, **343** (2016) 185-195.
32. M. S. Duyar, M. A. A. Treviño, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B* **168-169** (2015) 370-376.
33. K. P. Yu, W. Y. Yu, M. C. Ku, Y. C. Liou, S. H. Chien, *Appl. Catal., B*, **84**(2008) 112–118.
34. Y. Hori, R. Takahasi, Y. Yoshinami, A. Murata, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1197) 70-75.
35. K. P. Kuhl, E. R. Cave, D. N. Abram, T. F. Jaramillo, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 7050.
36. M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.*, **594** (2006) 1.
37. E. I. Papaioannou, S. Souentie, A. Hammad, C. G. Vayenas, *Catal. Today*, **146**(2009) 336–344.
38. B. A. Olah, *Alternat. Energy Sources, Essays*.
39. H. Wang, P. Gao, T. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Science China Chemistry*, **58 1** (2015) 79-92.
40. X. Sun, X. Cao, P. Hu, *Science China Chemistry* **58 4** (2015) 553-564.
41. B. J. Liaw and Y. Z. Chen, *Appl. Catal., A*, **206** (2001) 245-256.
42. F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro and F. Frusteri, *J. Catal.*, **249**(2007) 185-194.
43. M. Saito and K. Murata, *Catal. Surv. Asia*, **8** (2004) 285-294.
44. F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, S. Bordiga, G. Bonura, L. Spadaro and F. Frusteri, *Appl. Catal. A* **350** (2008) 16-23.
45. R. Q. Yang, X. C. Yu, Y. Zhang, W. Z. Li, N. Tsubaki, *Fuel* **87** (2008) 443-450.
46. J. Toyir, P. R. de la Piscina, J. L. G. Fierro and N. Homs, *Appl. Catal., B*, **29** (2001) 207–215.
47. S. Fujita, S. Moribe, Y. Kanamori, M. Kakudate and N. Takezawa, *Appl. Catal. A*, **207** (2001) 121-128.
48. C. Batles, S. Vukojevic, F. Schuth, *J. Catal.* **258** (2008) 334-344
49. R. A. Koeppler, A. Baiker, A. Wokaum, *Appl. Catal. A: General*, **84** (1992) 77-102.

50. W. P. A Jansen, J. Beckers, J. C. v. d Heuvel, A. W. D. v. d. Gon, A. Bliek, H. H. Brongersma *J. Catal.* **210** (2002) 229-236.
51. J. Liu, J. Shi, D. He, Q. Zhang, X. Wu, Y. Liang and Q. Zhu, *Appl. Catal. A*, **218** (2001) 113-119.
52. X. An, J. L. Li, Y. Z. Zuo, Q. Zhang, D. Z. Wang and J. F. Wang, *Catal. Lett.*, **118**(2007) 264-269.
53. R. Raudaskoski, M. V. Niemela and R. L. Keiski, *Top. Catal.*, **45** (2007) 57–60.
54. X. M. Guo, D. S. Mao, S. Wang, G. S. Wu and G. Z. Lu, *Catal. Commun.*, **10** (2009) 1661-1664.
55. F. Arena, G. Italiano, K. Barbera, G. Bonura, L. Spadaro and F. Frusteri, *Catal. Today*, **143** (2009) 80-85.
56. X. M. Liu, G. Q. Lu and Z. F. Yan, *Appl. Catal., A*, **279** (2005) 241-245.
57. X. L. Liang, X. Dong, G. D. Lin and H. B. Zhang, *Appl. Catal., B*, **88** (2009) 315–322.
58. D. L. Chiavassa, J. Barrandeguy, A. L. Bonivardi and M. A. Baltanas, *Catal. Today*, **133–135** (2008) 780-786.
59. H. Kong, H. Y. Li, G. D. Lin, H. B. Zhang, *Catal. Letters* **141** (2011) 886-894.
60. R. A. Koppel, C. Stocker, A. Baiker, *J. Catal.* **179** (1998) 515–527.
61. M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.*, **29** (1999) 3–48.
62. G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today*, **148** (2009) 191-205.
63. M. Porosoff, B. Yang, J. G. Chen, *Energy and Environ. Science* **9** (2016) 62-73.
64. J. Y. Lim, J. McGregor, A. J. Sederman, J. S. Dennis, *Chem. Engin. Science* **141** (2016) 28-45.
65. S. I. Fujita, M. Nakamura, T. Doi, N. Takazawa, *Appl. Catal. A* **104(1)** (1993) 87-100.
66. J. Ren, H. Guo, J. Yang, Z. Qin, J. Lin, Z. Li, *Appl. Surf. Sci.* **351** (2015) 504-516.
67. D. E. Peebles, D. W. Goodman, J. M. White, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 4378-4387.
68. A. Westermann, B. Azambre, M. C. Bacariza, I. Graça, M. F. Ribeiro, *Appl. Catal. B.* **174-175** (2015) 120-125.
69. A. L. Lapidus, N. A. Gaidai, N. V. Nekrasov, L. A Tishkova, Yu. A. Agafonov, T. N. Myshenkova, *Petrol. Chemistry* **47(2)** (2007) 75-82.
70. X. Nie, W. Luo, M. J. Janik, A. Asthagiri, *J. Catal.* **321** (2014) 108-122
71. K. J. P. Schouten, E. Pérez, Gallent, M. T. M. Koper, *ACS Catal.* **3** (2013) 1292.
72. M. Marwood, R. Doepper, A. Renken, *Appl. Catal. A* **151** (1997) 223-246.
73. F. Solymosi, A. Erdöhely, M. Kocsis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **77(1)** (1981) 1003-1012.
74. S. Akamaru, T. Shimazaki, M. Kubo, T. Abe, *Appl. Catal. A* **470** (2014) 405-411.
75. P. Panagiotopoulou, D. I. Kontarides, X. E. Verykios, *Catal. Today* **181** (2012) 138-147.

76. S. Eckle, H.-G. Anfang, R. Jürgen Behm, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 1361-1367.
77. S.-T. Zhang, H. Yan, M. Wei, D. G. Evans, X. Due, *RSC Advances* **4** (2014) 30241-30249.
78. Y. Yang, C. A. Mims, R. S. Disselkamp, D. Mei, J. H. Kwak, J. Szanyi, C. H. F. Penden and C. T. Campbell, *Catal. Lett.*, **125** (2008) 201.
79. H. Y. Kim, H. M. Lee, J.-N. Park, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 7128-7131.
80. X. Wang, H. Shi, J. H. Kwak, J. Szanyi, *ACS Catal.* **5** (2015) 6337-6349.
81. P. A. U. Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, B. Louis, F. Thibault-Starzyk, M. Daturi, P. Bazin, S. Thomas, A. C. Roger, *Catal. Today* **215** (2013) 201-207.
82. A. Karelovic, P. Ruiz, *Appl. Catal. B* **113** (2012) 237-249.
83. G. D. Weatherbee, C. H. Bartholomew, *J. Catal.* **77** (1982) 460-472.
84. F. Solymosi, A. Erdöhely, T. Bansagi, *J. Catal.* **68** (1981) 371-382.
85. B. Miao, S. S. Khine Ma, X. Wang, H. Su, S. H. Chan, *Catal. Sc. Technology*, **12** (2016) 4048-4050.
86. M. Jacquemin, A. Beuls, P. Ruiz, *Catalysis Today*, **157**, 462-466.
87. A. Borgschulte, N. Galladant, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni, H. Geerlings, A. Züttel, *Phys. Chem. Chem. Physics*, **15** (2013) 9620-9625.
88. A. Beuls, C. Swalus, M. Jacquemin, G. Heyen, A. Karelovic, P. Ruiz, *Appl. Catal. B* **113-114** (2014) 2-10.
89. J. L. Falconer, A. E. Zagli, *J. Catal.* **62** (1980) 280-285.
90. T. Das, G. Deo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **350** (2011) 75-82.
91. S. Saeidi, S. Najari, F. Fazlollahi, M. K. Nikoo, F. Sefidkon, J. J. Klemeš, L. L. Baxter, *Ren. and Sustain. Energy Rev.*, **80** (2017) 1292-1311.
92. M. Sarkari, F. Fazlollahi, H. Atashi, A. A. Mirzaei, V. Hosseinpour, *Fuel Process Technol.* **97**(2012) 130-139.
93. J. Klose, M. Baerns, *J. Catal.* **85** (1984) 105-116.
94. J. J. Gao, Y. L. Wang, Y. Ping, D. C. Hu, G. W. Xu, F. N. Gu, F. B. Su, *RSC Advances* **2**(2012)2358-2368.
95. K. Yaccato, R. Carhart, A. Hagemeyer, A. Lesik, P. Strasse, A. F. Volpe Jr., H. Turner, H. Weinberg, R. K. Grasselli, C. Brooks, *Appl. Catal. A* **296** (2005) 30-48.
96. M. A.A. Aziz, A.A. Jalil, S. Triwahyono, R. R. Mukti, Y. H. Taufiq-Yap, M. R. Sazegar, *Appl. Catal. B* **147** (2014a) 359-368.
97. E. Vesseli, L. De Rogatis, X. L. Ding, A. Baraldi, L. Savio, L. Vattuone, L., M. Rocca, P. Fornasiero, M. Peressi, A. Baldereschi, R. Rosei, G. Comelli, *J. of Amer. Chem. Society* **130** (2008) 11417-11422.
98. Q. S. Pan, J. X. Peng, S. Wang, S. D. Wang, *Catal. Sc. and Technology* **4** (2014a) 502-509.
99. M. R. Prairie, A. Renken, J. G. Highfield, K. R. Thampi, M. Gratzel, *J. Catal.* **129** (1991) 130-144.

100. L. Jürgensen, E. A. Ehimen, J. Born, J. B. Holm-Nielsen, *Bioresource Technology* **178** (2015) 323-329.
101. C. Schild, A. Wokaun, R. A. Koeppel, A. Baiker, *Phys. Chem.* **45** (1991) 6341-6346.
102. D. C. Upham, A. R. Derk, S. Sharma, H. Metiu and E. W. McFarland, *Catal. Sci. Technol.*, **5** (2015) 1783-1791.

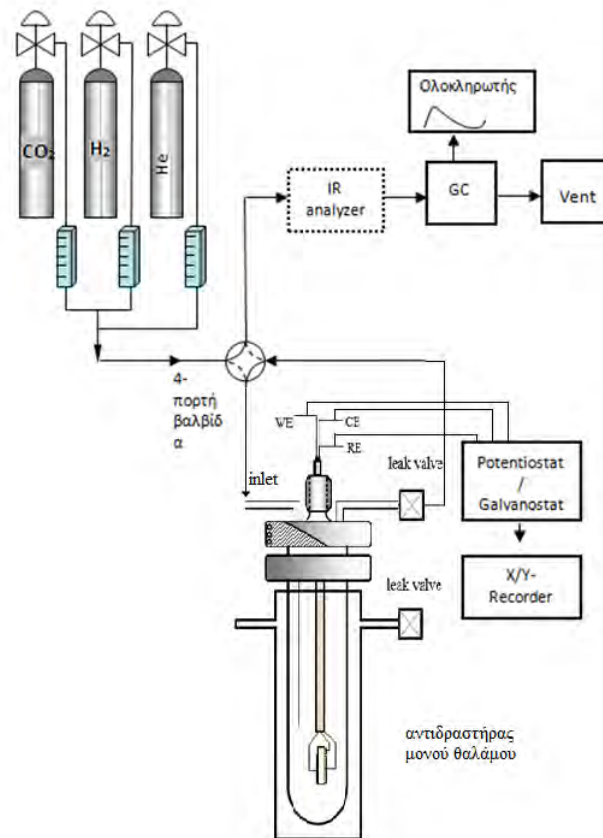
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - Πειραματική διάταξη και χαρακτηρισμός του καταλύτη Ru/β''-Al₂O₃

4.1 Πειραματική διάταξη

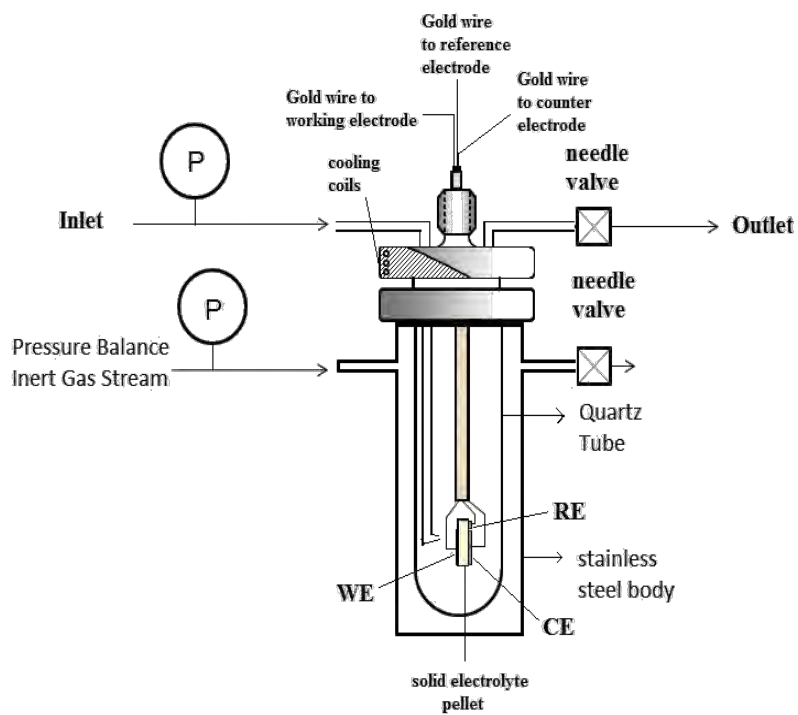
Για την πειραματική μελέτη χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Ο αντιδραστήρας μονού θαλάμου ήταν διαμορφωμένος έτσι ώστε να μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλές πιέσεις (5 bar). Στην τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκαν πιστοποιημένα αέρια υψηλής καθαρότητας 30% H₂/He, 3% CO₂/He και 99,999% He. Ο αντιδραστήρας (Σχήμα 4.2) βρισκόταν τοποθετημένος σε θερμοστατούμενο φούρνο όπου η θερμοκρασία μετρούνταν με θερμοστοιχείο τύπου K και ελεγχόταν με ρυθμιστή Lae electronic, μοντέλο TC4Y-14R. Το θερμοστοιχείο βρισκόταν τοποθετημένο 1 mm από την επιφάνεια του καταλύτη. Το δείγμα ήταν τοποθετημένο σε γυαλί quartz με όγκο 70 cm³ και τα τρία ηλεκτρόδιά του (όλα εκτεθειμένα στο αέριο μείγμα) ήταν ενωμένα μέσω καλωδίων χρυσού με τον ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη. Η σύσταση του αερίου μίγματος τροφοδοσίας και η συνολική παροχή, F_v, ρυθμιζόταν από 3 ηλεκτρονικά ροόμετρα μάζας (Brooks B5850).

Η ρύθμιση της πίεσης στο αντιδρών μίγμα γινόταν μέσω μιας βελονοειδούς βαλβίδας (leakvalve). Για την αποφυγή ρήξης του γυαλιού του αντιδραστήρα στα πειράματα υψηλής πίεσης, τοποθετήθηκε ένα εξωτερικό κέλυφος από ανοξείδωτο ατσάλι (stainlesssteel) ώστε να εξισορροπείται η πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα μέσω μιας δεύτερης βελονοειδούς βαλβίδας. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε στο εξωτερικό κέλυφος ήταν βιομηχανικός αέρας (RESPAL).

Η ανάλυση του αερίου μίγματος στην έξοδο του αντιδραστήρα γινόταν χρησιμοποιώντας αέριο χρωματογράφο (Shimadzu 14A, εξοπλισμένο με μια στήλη Porapaq-QS στους 50°C για το διαχωρισμό των παραγόμενων HC) σε συνδυασμό με έναν αναλυτή υπερύθρου (IR FujiElectric) για τη συνεχή καταγραφή του CO₂, του CO και του CH₄. Σταθερά ρεύματα και δυναμικά επιβάλλονταν χρησιμοποιώντας ένα γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη AMEL 2053.



Σχήμα 4.1: Πειραματική διάταξη για τον φορέα Na-β''-Al₂O₃.



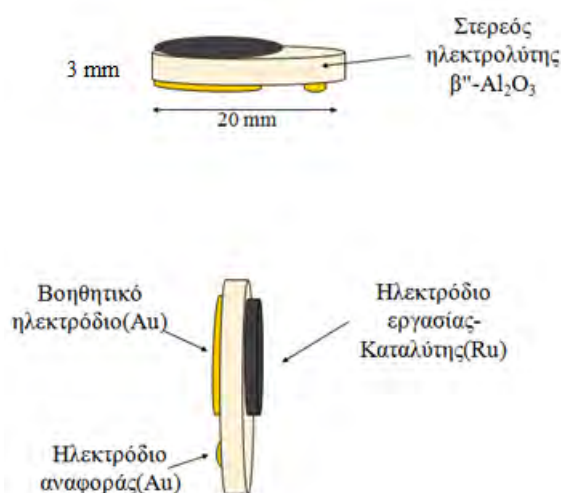
Σχήμα 4.2: Αντιδραστήρας μονού θαλάμου για πειράματα υψηλών πιέσεων, σε μεγέθυνση.

4.2 Παρασκευή καταλύτη Ru/Na⁺-β''-Al₂O₃

Για τη λειτουργία του αντιδραστήρα μονής πελλέτας χρησιμοποιήθηκε δισκίο β''-Al₂O₃, αγωγός ιόντων νατρίου, πάχους 3 mm και διαμέτρου 20 mm, κατασκευασμένο από την εταιρεία Ionotec. Στον ηλεκτρολύτη εναποτέθηκε στη μια πλευρά καταλύτης ρουθηνίου (Ru) (Σχήμα 4.3), χρησιμοποιώντας διάλυμα RuCl₃ (150mM) (Sigma Aldrich, Pr. No. 206229). Κάθε εναπόθεση διαλύματος στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη ακολουθούσε ξήρανση στους 50°C και έπειτα θερμική επεξεργασία σε ατμόσφαιρα αέρα στους 500°C για 1 ώρα. Ύστερα από 5 κύκλους εναπόθεσης επιτεύχθηκε φόρτιση ίση με 1 mg.

Στην άλλη πλευρά του ηλεκτρολύτη εναποτέθηκαν το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιώντας οργανομεταλλική πάστα χρυσού (Metallor A118) και ακολούθησε θερμική επεξεργασία σε ατμόσφαιρα αέρα στους 650°C για 1 ώρα [1].

Τυφλά πειράματα έδειξαν ότι ο χρυσός δεν είναι καταλυτικά ενεργός για τις αντιδράσεις της μεθανοποίησης και της RWGS.



Σχήμα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση του δείγματος με τα 3 ηλεκτρόδια.

4.3 Χαρακτηρισμός του καταλύτη Ru/Na⁺-β''-Al₂O₃

4.3.1 Υπολογισμός καταλυτικά ενεργού επιφάνειας, N_G και κάλυψης από ιόντα νατρίου, θ_{Na}.

Η μέτρηση της ενεργού επιφάνειας των δειγμάτων που χρησιμοποιούνται σε μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μέσω τιτλοδότησης [1,3]. Παρόλο που η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στο παρελθόν, στην παρούσα εργασία ήταν αναποτελεσματική καθώς το στάδιο της ρόφησης οξυγόνου είχε ως συνέπεια παράλληλα με την οξείδωση του ροφημένου υδρογονάνθρακα (ή CO), να οξειδώνεται μερικώς και το Ru σε RuOx. Το γεγονός αυτό θα είχε ως συνέπεια την εξαγωγή λανθασμένων συμπερασμάτων γι' αυτό και επιλέχθηκε μια εναλλακτική μεθοδολογία. Στη μέθοδο αυτή, η καταλυτική επιφάνεια του Ru υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας γαλβανοστατικά πειράματα δυναμικής απόκρισης, τον νόμο του Faraday και την εξίσωση του Helmholtz στη διαφορική της μορφή, όπως έχει περιγραφεί και σε προηγούμενες μελέτες EPOC [3,4].

Αρχικά χρησιμοποιείται ο νόμος του Faraday που εκφράζει τη χρονική εξέλιξη της κάλυψης σε Na⁺, θ_{Na},

$$\frac{d\theta_{Na}}{dt} = - \frac{N_{Av} \left(\frac{I}{F} \right)}{A \cdot N_{Ru}} \quad (4.1)$$

όπου N_{AV} η σταθερά του Avogadro (6.022x10²³ atoms/mol), A η καταλυτική επιφάνεια (m²), F η σταθερά του Faraday (96485 C/mol), I το ρεύμα που επιβάλλουμε (-10μΑ) και N_{Ru} η ατομική πυκνότητα του Ru (~1.63x10¹⁹ atom/m²) για Ru(001). Συνδυάζοντας την εξίσωση 4.1 με τον ορισμό της κάλυψης θ_{Na}(= N_{Na}/ N_{Ru}) και την εξίσωση του Helmholtz στη διαφορική της μορφή:

$$\frac{d(e\Phi)}{dt} = \frac{eP_o}{\epsilon_o} \frac{dN_{Na}}{dt} \quad (4.2)$$

λαμβάνουμε:

$$\frac{d(e\Phi)}{dt} = \frac{P_o I}{\epsilon_o A} \quad (4.3)$$

όπου P_o η διπολική ροπή του Na στο Ru (001) (2x10⁻²⁹Cm ή 6 Debye). Κατά συνέπεια:

$$N_G = A \frac{N_{Ru}}{N_{AV}} = \frac{N_{Ru}}{N_{AV}} \cdot \frac{P_o I}{\varepsilon_o (d\Phi / dt)} \quad (4.4)$$

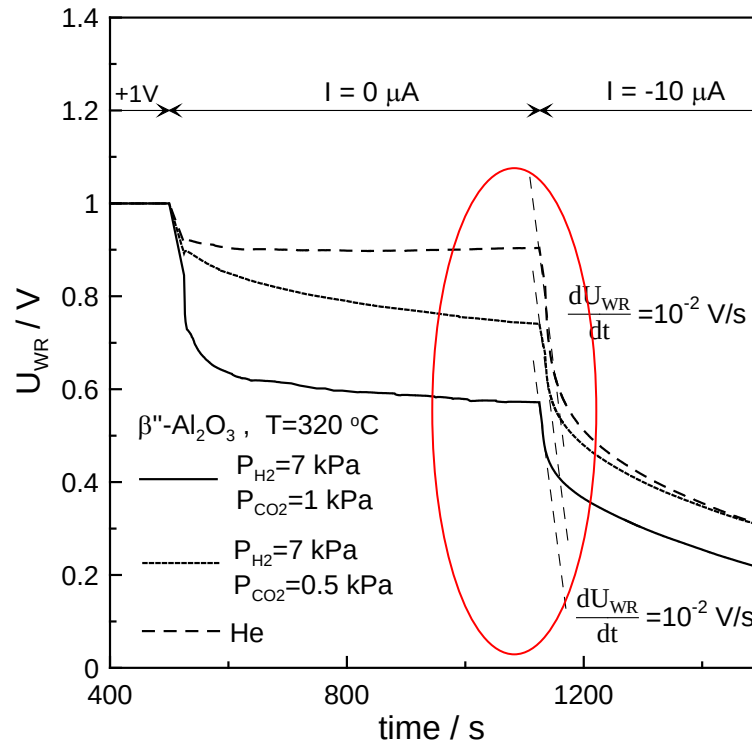
Η χρονική παράγωγος, $d(\Phi)/dt$ του έργου εξόδου, αντιστοιχεί στη χρονική παράγωγο του δυναμικού του καταλύτη [1]:

$$\frac{de\Phi}{dt} = \frac{deU_{WR}}{dt} \quad (4.5)$$

Συνεπώς η εξίσωση 4.4 γράφεται και ως:

$$N_G = A \frac{N_{Ru}}{N_{AV}} = \frac{N_{Ru}}{N_{AV}} \cdot \frac{P_o I}{\varepsilon_o (dU_{WR} / dt)} \quad (4.6)$$

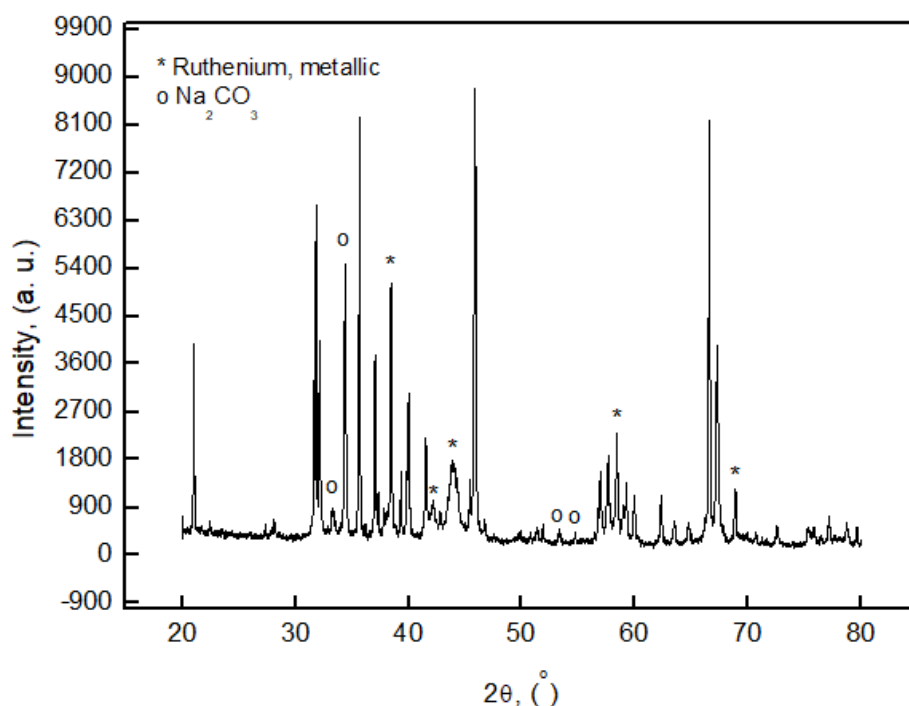
Αντικαθιστώντας $dU_{WR}/dt = -1 \times 10^{-2}$ eV/s, που αντιστοιχεί στις διακεκομμένες γραμμές του Σχήματος 4.4 και τις τιμές σε κάθε σταθερά, προκύπτει $N_G = 4 \times 10^{-7}$ mol Ru, τιμή που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των συχνοτήτων αναστροφής (TOF's). Οι τιμές των καλύψεων των ιόντων Na υπολογίστηκαν από την εξίσωση 4.1 για διαφορετικές χρονικές στιγμές.



Σχήμα 4.4: Δυναμική απόκριση του δυναμικού ως προς το χρόνο κατά την επιβολή $I = -10 \mu A$.

Εναλλακτικά της παραπάνω μεθόδου έγινε προσπάθεια εκτίμησης της επιφάνειας N_G από δεδομένα φάσματος XRD.

Για τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε το φάσμα XRD (Σχήμα 4.5) του χρησιμοποιημένου δείγματος $Ru/Na^+-\beta''-Al_2O_3$. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν αρχικά για την εξακρίβωση της φάσης του Ru, αλλά και της πιθανής ύπαρξης κάποιων καρβονικών ειδών. Το Ru βρέθηκε να είναι σε μεταλλική φάση ενώ η ύπαρξη οξειδίου του ρουθηνίου (RuO_x) δεν ήταν εμφανής. Όσον αφορά τα καρβονικά είδη, οι κορυφές στις γωνίες $2\theta = 32^\circ, 33^\circ, 55^\circ, 56^\circ$ φανερώνουν την ύπαρξη Na_2CO_3 [10].



Σχήμα 4.5: XRD της επιφάνειας του καταλύτη Ru.

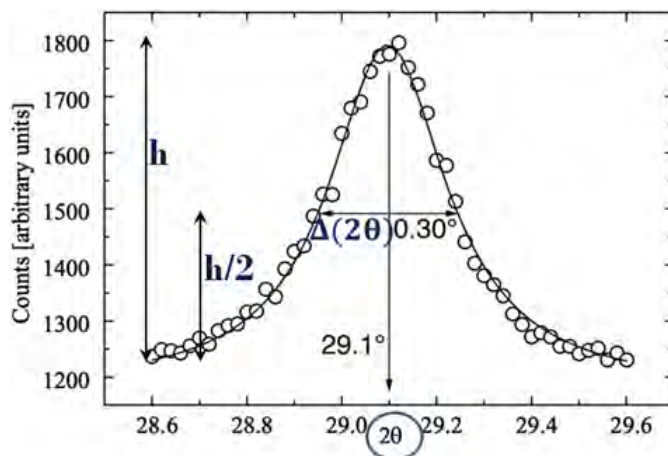
Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.7),$$

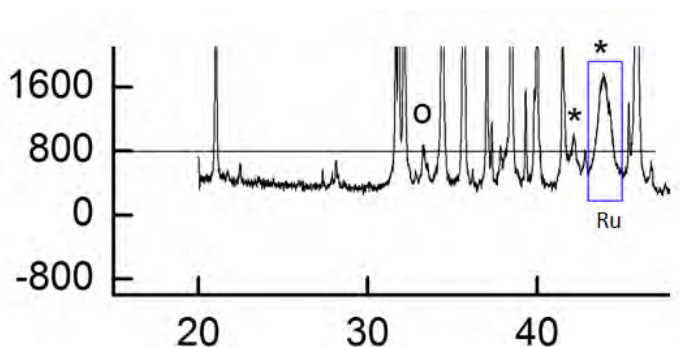
όπου τ το μέγεθος των κρυστάλλων (nm), K ο αδιάστατος παράγοντας σχήματος (~ 0.9), λ το μήκος κύματος της ακτίνας X (~ 0.154 nm), θ η γωνία του Bragg ($2\theta/2$) και β η απόσταση των γωνιών στο μέσον της μέγιστης κορυφής της έντασης ($\Delta(2\theta)$) [5-9] μπορούμε να υπολογίσουμε τη διασπορά από την εξίσωση:

$$\text{διασπορα}(\%) = \frac{k}{\tau}, k \sim 1000 \quad (4.8)$$

Στο Σχήμα 4.6 φαίνεται ένα παράδειγμα κορυφής XRD και οι παράμετροι της εξίσωσης Scherrer (εξ. 4.7), ενώ στο Σχήμα 4.7 φαίνεται η αντίστοιχη κορυφή του φάσματος XRD του καταλύτη Ru που παρουσιάστηκε παραπάνω.



Σχήμα 4.6: Παράδειγμα φάσματος XRD και των παραμέτρων της εξίσωσης 4.6.



Σχήμα 4.7: Μεγέθυνση της κορυφής του φάσματος XRD του Ru.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$\text{διασπορα}(\%) = \frac{N_G}{W} \cdot 100 \quad (4.9)$$

$\overline{Mr}$

όπου W η μάζα του καταλύτη και $\overline{Mr}$ η γραμμομοριακή μάζα, συνδέουμε τον αριθμό των ενεργών κέντρων του καταλύτη, N_G , με τη διασπορά.

Με βάση τις εξισώσεις 4.7- 4.9, υπολογίζουμε την καταλυτικά ενεργή επιφάνεια N_G (Πίνακας 4.1).

Από τη σχέση 4.6 τέλος,

$$\frac{0.9 \cdot 1.5404}{\beta \cdot \cos(2\theta \cdot 2 \cdot 3,14 / 360)} \quad (4.10)$$

υπολογίζουμε και το μέγεθος των κρυστάλλων [5-9] (Πίνακας 4.1).

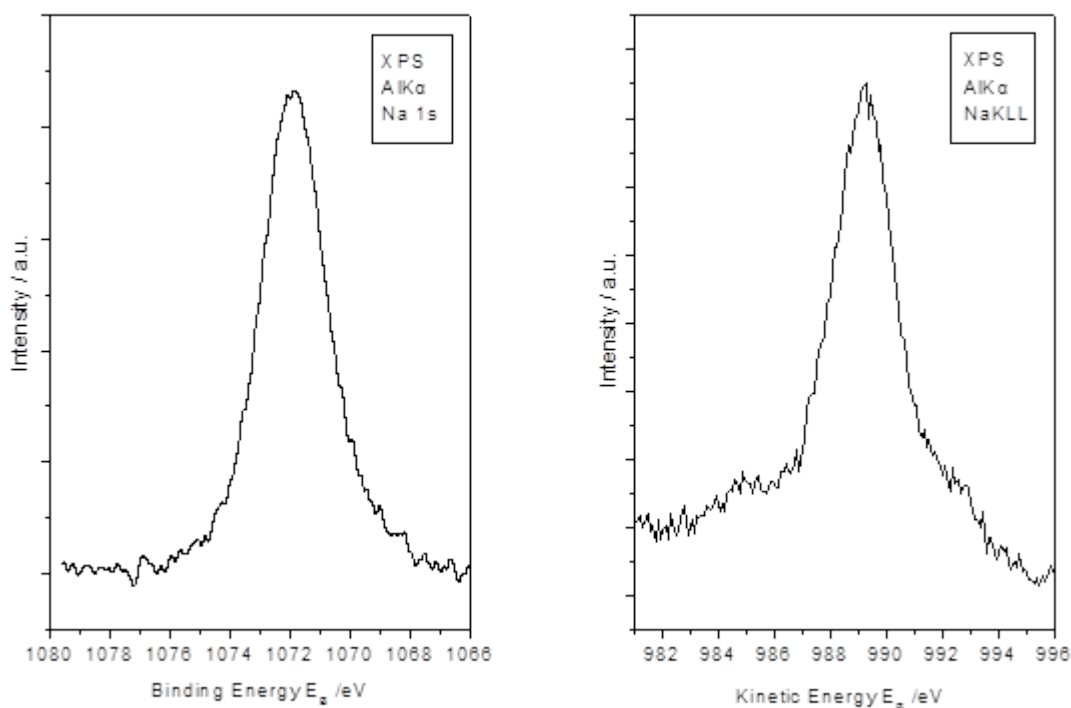
Καταλύτης	Ru
2θ (κύρια κορυφή)	43.91
Ύψος κορυφής	2599
Ύψος γραμμής βάσης	800
Πλάτος 1	43.605
Πλάτος 2	44.41
β	0.01397305
Μέγεθος κρυστάλλων (nm)	10.6 ~ 11
Μάζα (mg)	1
Διασπορά (%)	9.35
N_G (mol Ru)	9.2x 10⁻⁷

Πίνακας 4.1: Παράμετροι υπολογισμένοι από το φάσμα XRD.

Η απόκλιση που παρατηρείται στην τιμή της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας μεταξύ των δύο μεθόδων, μπορεί να αποδοθεί σε κάποιο πειραματικό σφάλμα.

4.3.2 Χαρακτηρισμός χρησιμοποιημένου καταλύτη Ru/Na⁺-β''-Al₂O₃ με Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS)

Το φάσμα XPS (Σχήμα 4.8) που απεικονίζεται παρακάτω ελήφθη μετά το τέλος των πειραμάτων και ύστερα από θέρμανση στους 250°C και στη συνέχεια ψύξη, υπό σταθερή πόλωση -0.8 V.



Σχήμα 4.8: Φάσμα XPS για το $\text{φιλμRu/Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Στηριζόμενοι σε αυτό το φάσμα καθώς επίσης και στο γεγονός ότι η ενέργεια σύνδεσης του Na 1s, που αντιστοιχεί στην ενέργεια του Na_2CO_3 [11-12], είναι 1071.8 eV, μπορούμε να οδηγηθούμε στο συμπέρασμα ότι μετά το πέρας των πειραμάτων, στην επιφάνεια του καταλύτη έχει σχηματιστεί Na_2CO_3 . Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί απόλυτα με το φάσμα XRD που παρουσιάστηκε στην ενότητα 4.3.1.

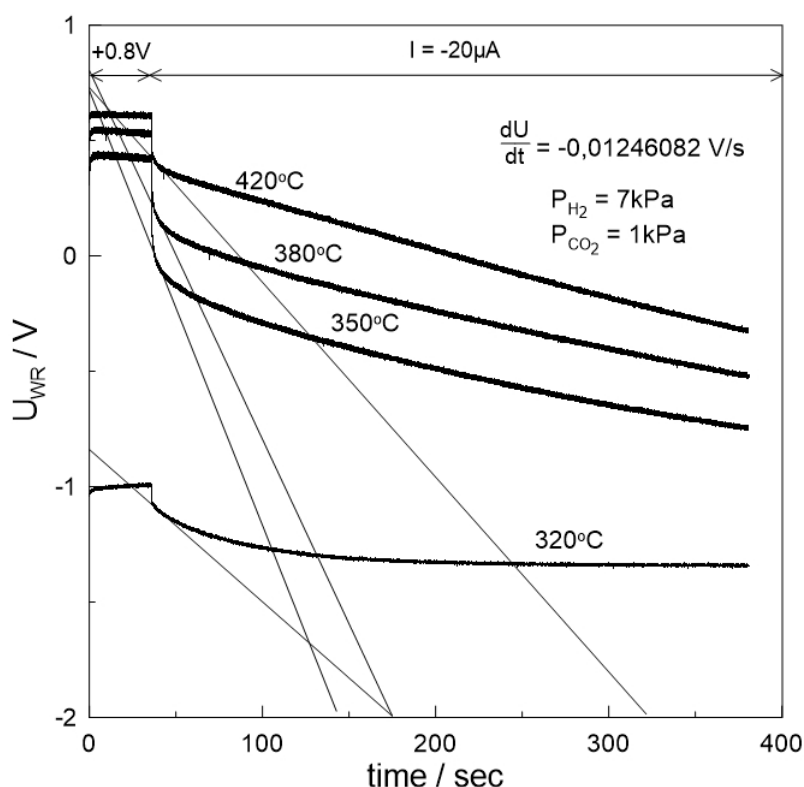
Τα ανθρακικά αυτά είδη είναι και ένας από τους λόγους μείωσης του ρυθμού σχηματισμού του μεθανίου, καθώς δηλητηριάζουν την καταλυτική επιφάνεια καλύπτοντας τα ενεργά της κέντρα.

4.3.3 Παρασκευή καταλύτη Ru/K⁺-β''-Al₂O₃

Για την παρασκευή του καταλύτη ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία όπως για το δείγμα Na-β''-Al₂O₃. Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι πελέτες K-β''-Al₂O₃ που χρησιμοποιήθηκαν είχαν πάχος 2 mm και διαμέτρου 20 mm ενώ για το ηλεκτρόδιο του Au χρησιμοποιήθηκε πάστα χρυσού από την εταιρεία GWENT.

4.3.4 Μέτρηση της καταλυτικά ενεργού επιφάνειας, N_G του καταλύτη Ru/K⁺-β''-Al₂O₃

Η ενεργός καταλυτικά επιφάνεια, N_G για το δείγμα Ru/K-β''-Al₂O₃ υπολογίστηκε με τη μέθοδο της διπολικής ροπής των K⁺ όπως και στο δείγμα με τον ηλεκτρολύτη Na-β''-Al₂O₃ (Σχήμα 4.9) [3,4]. Η καταλυτικά ενεργή επιφάνεια, N_G, χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της κάλυψης της επιφάνειας σε K⁺.



Σχήμα 4.9: Δυναμική απόκριση του δυναμικού ως προς το χρόνο κατά την επιβολή $I = -20 \mu A$.

Για τον υπολογισμό του N_G χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις 4.1 – 4.6, με τη διαφορά ότι για τον συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη αλλάζουν οι τιμές των παρακάτω παραγόντων:

$$I = -20 \times 10^{-6} \text{ A}$$

$$P_o = 4.6 \times 10^{-29} \text{ Cb} \cdot \text{m} \text{ (ή 13.8 Debye)}$$

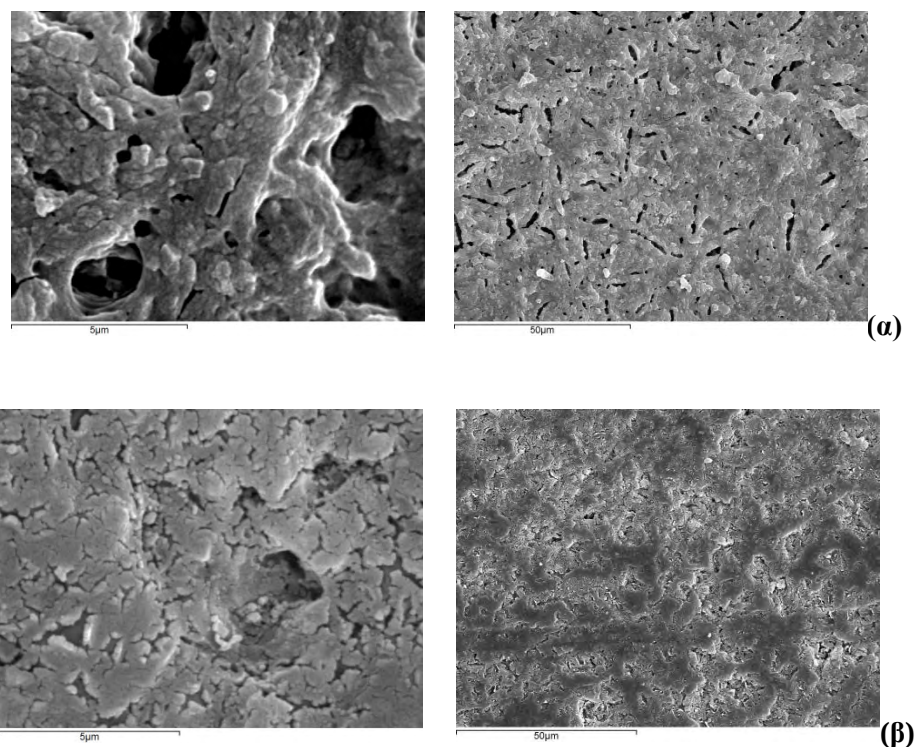
$$dU_{WR}/dt = -1.246082 \times 10^{-2} \text{ eV/s}$$

$$\text{και τελικά προκύπτει } \boxed{N_G = 1.4 \times 10^{-6} \text{ mol Ru}}$$

Η τιμή αυτή χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των συχνοτήτων αναστροφής, TOF.

4.3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Ru/K⁺-β''-Al₂O₃)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες της καταλυτικής επιφάνειας που ελήφθησαν με την τεχνική της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Το Σχήμα 4.10 (α) απεικονίζει τον καταλύτη όπως παρασκευάστηκε, δηλαδή μετά την πύρωση στους 500°C σε αέρα και το 4.10 (β) είναι μετά το τέλος του πειράματος.



Σχήμα 4.10: (α) Εικόνα SEM του δείγματος Ru/YSZ μετά από πύρωση και (β) μετά το τέλος του πειράματος.

Από τα Σχήματα 4.10 (α) και (β) παρατηρούμε ότι υπάρχουν διαφορές στη μορφολογία του καταλύτη πριν και μετά το πείραμα. Ενώ μετά το πείραμα το υμένιο του Ru είναι πιο συνεχές (Σχήμα 4.10 β), μετά από την πύρωση φαίνεται να εμφανίζονται κάποια κενά τα οποία πιθανόν να οφείλονται στο ότι το οξυγόνο ενώνεται με το Ru και το παραχθέν οξείδιο «φουσκώνει» με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των κενών (Σχήμα 4.10 α). Το υμένιο του μεταλλικού Ru είναι συνεχές και πορώδες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4

1. C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions, *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, NY, 2001.
2. D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *ACS Catalysis* **2** (2012) 770-780.
3. C. G. Vayenas, S. Bebelis, M. Despotopoulou, *Journal of Catalysis*, **128** (1991) 415-435.
4. S. Bebelis, H Karasali, C. G. Vayenas, *Solid State Ionics* **179** (2008) 1391-1395.
5. A. de Lucas-Consuegra, A. Princivalle, A. Caravaca, F. Dorado, A. Marouf, C. Guizard, J. L. Valverde, P. Vernoux, *Appl. Catal. A: General*, **365** 2(2009) 240-280.
6. A. Caravaca, A. de Lucas Consuegra, A. B. Calcerrada, J. Lobato, J. L. Valverde, F. Dorado, *Applied Catalysis B: Environmental*, **134-135** (2013) 302-309.
7. M. Paulose et al., *Nanotechnology*, **17** (2006) 398.
8. O. K. Varghese et al, *Advanced Materials*, **15** (2003) 624.
9. G. K. Mor et al, *Nano Letters* **5** (2005) 191.
10. K. Zhang, X. S. Li, Y. Duan, D. L. King, P. Singh, L. Li, *I. J. of Greenhouse Gas* **12** (2013) 351-358.
11. A. J. Nelson, X-ray Photoemission Spectroscopy, Microanalysis of Solids, edited by B. G. Yacobi et al., *Plenum Press*, New York (1994), 248-267.
12. C. D. Wagner, J. F. Moulder, L.E. Davis, W.M. Riggs and G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1979

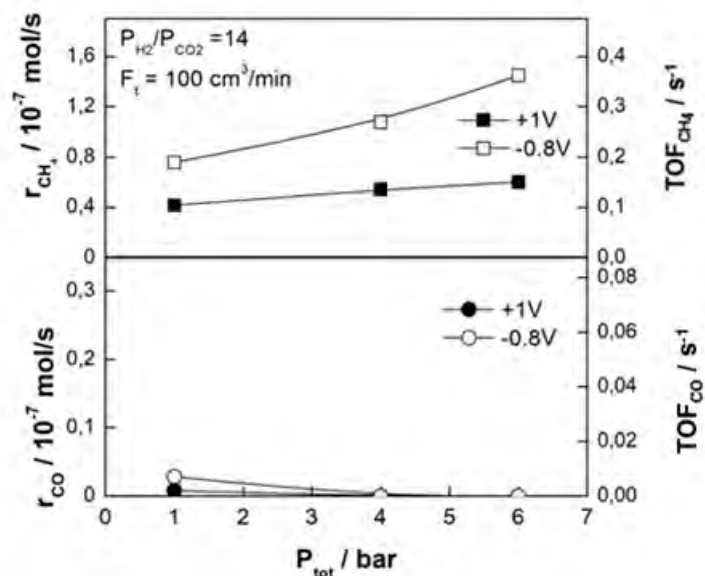
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Υδρογόνωσης του CO₂ σε καταλύτη Ru εναποτεθειμένο σε στερεούς ηλεκτρολύτες Na⁺-β''-Al₂O₃ και K⁺-β''-Al₂O₃

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε την Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Υδρογόνωσης του CO₂ χρησιμοποιώντας καταλύτη Ru εναποτεθειμένο σε στερεούς ηλεκτρολύτες Na⁺-β''-Al₂O₃ και K⁺-β''-Al₂O₃. Τα μόνα προϊόντα της αντίδρασης ήταν το CO και το CH₄. Τα πειράματα για τον ηλεκτρολύτη Na⁺-β''-Al₂O₃ διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος από 250-320°C, πιέσεις 1-6 bar και λόγο μερικών πιέσεων των αντιδρώντων P_{H2}/P_{CO2} = 2.3, 7, 14. Για τον K⁺-β''-Al₂O₃ το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε ήταν από 280-420°C υπό ατμοσφαιρική πίεση και λόγο αντιδρώντων P_{H2}/P_{CO2} = 7.

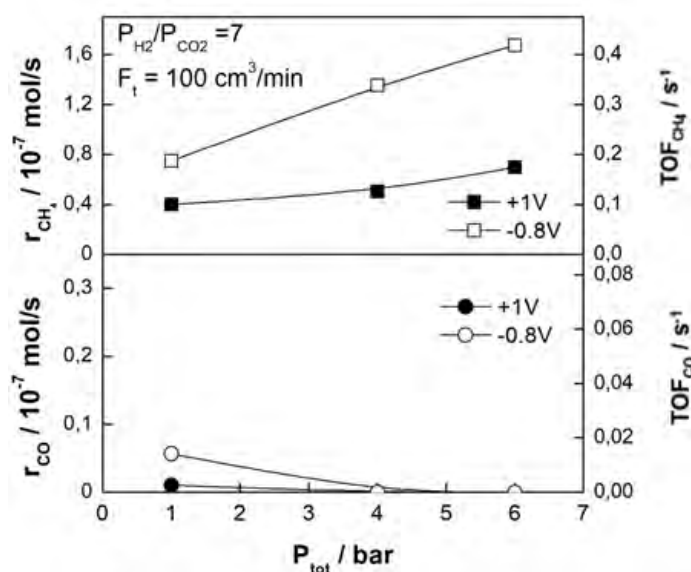
5.1 Υδρογόνωση του CO₂ σε Na⁺-β''-Al₂O₃

5.1.1 Επίδραση της ολικής πίεσης στους καταλυτικούς ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων (Ru/Na⁺-β''-Al₂O₃).

Τα Σχήματα 5.1-5.3 απεικονίζουν την επίδραση της ολικής πίεσης του συστήματος στους καταλυτικούς ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων για όλες τις συστάσεις τροφοδοσίας, P_{H2}/P_{CO2} = 14, 7, 2.3 και για T = 320°C. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της ολικής πίεσης, αυξανόταν ο ρυθμός του CH₄ και μειωνόταν εκείνος του CO για όλες τις συστάσεις. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στη μεταβολή των καλύψεων της καταλυτικής επιφάνειας από H₂ και CO₂ όσο αυξάνεται η ολική πίεση.



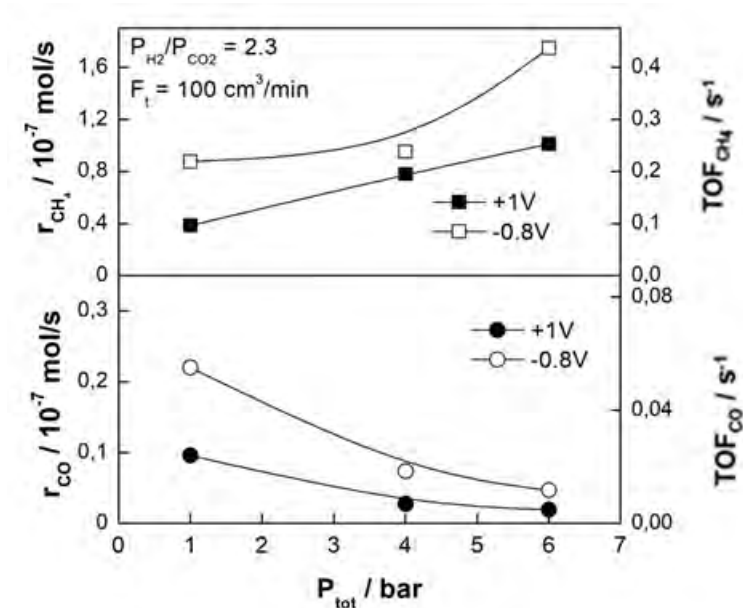
Σχήμα 5.1: Επίδραση της ολικής πίεσης στους καταλυτικούς ρυθμούς των CH_4 και CO για $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 14$ ($P_{\text{H}_2} = 7 \text{ kPa}$, $P_{\text{CO}_2} = 0.5 \text{ kPa}$), $T = 320^\circ\text{C}$.



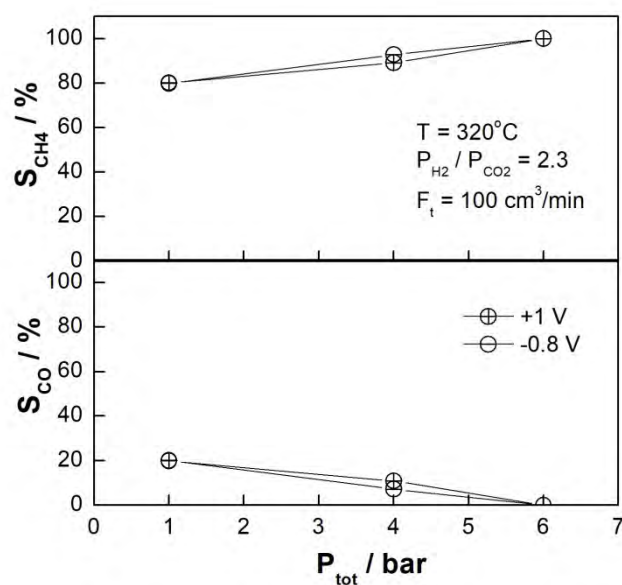
Σχήμα 5.2: Επίδραση της ολικής πίεσης στους καταλυτικούς ρυθμούς των CH_4 και CO για $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 7$ ($P_{\text{H}_2} = 7 \text{ kPa}$, $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ kPa}$), $T = 320^\circ\text{C}$.

Δεδομένου ότι ο ρυθμός παραγωγής του CH_4 (όπως θα δούμε παρακάτω) είναι θετικής τάξης ως προς το H_2 (Σχήμα 5.11) μπορούμε να πούμε ότι η αύξηση της πίεσης ευνοεί τη ρόφηση του H_2 στην καταλυτική επιφάνεια και κατά συνέπεια αυξάνει την παραγωγή CH_4 . Στις αναγωγικές συνθήκες, όπως ήταν αναμενόμενο, η εκλεκτικότητα σε CH_4 άγγιζε το 100% σε όλες τις πιέσεις, ενώ είναι εμφανές από τα Σχήματα 5.3 και 5.4 ότι ο σχηματισμός CO ευνοούνταν σε υψηλές μερικές πιέσεις CO_2 , δηλαδή κοντά στη στοιχειομετρική αναλογία ($P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 2.3$). Σε αυτές τις συνθήκες, η εκλεκτικότητα σε CO σε

ατμοσφαιρική πίεση ήταν 20% και μειώθηκε με περαιτέρω αύξηση της ολικής πίεσης (Σχήμα 5.4).



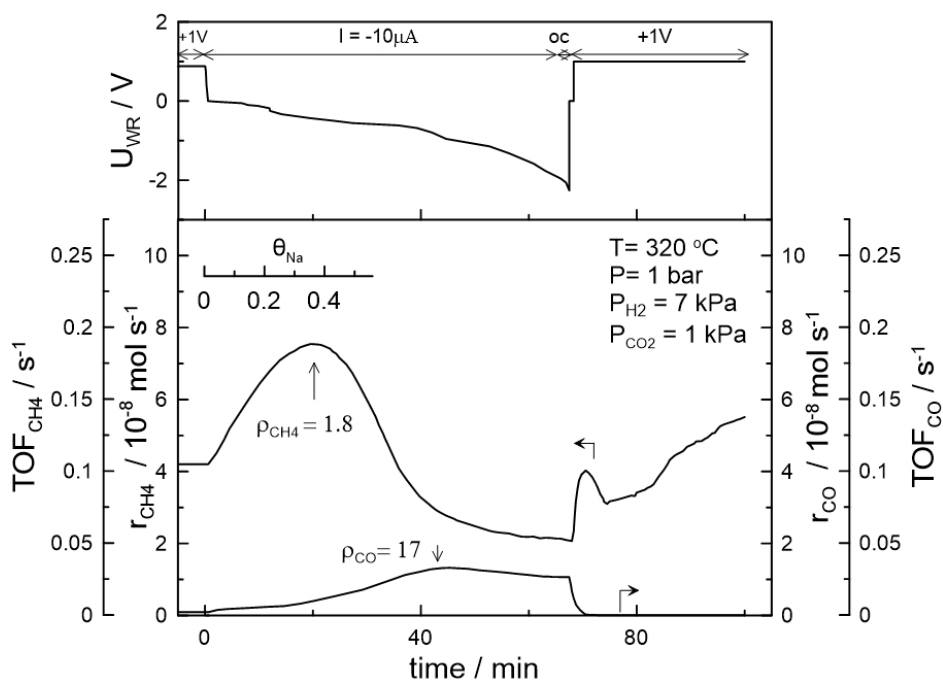
Σχήμα 5.3: Επίδραση της ολικής πίεσης στους καταλυτικούς ρυθμούς των CH_4 και CO για $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 2.3$ ($P_{\text{H}_2} = 7 \text{ kPa}$, $P_{\text{CO}_2} = 3 \text{ kPa}$), $T = 320^\circ\text{C}$.



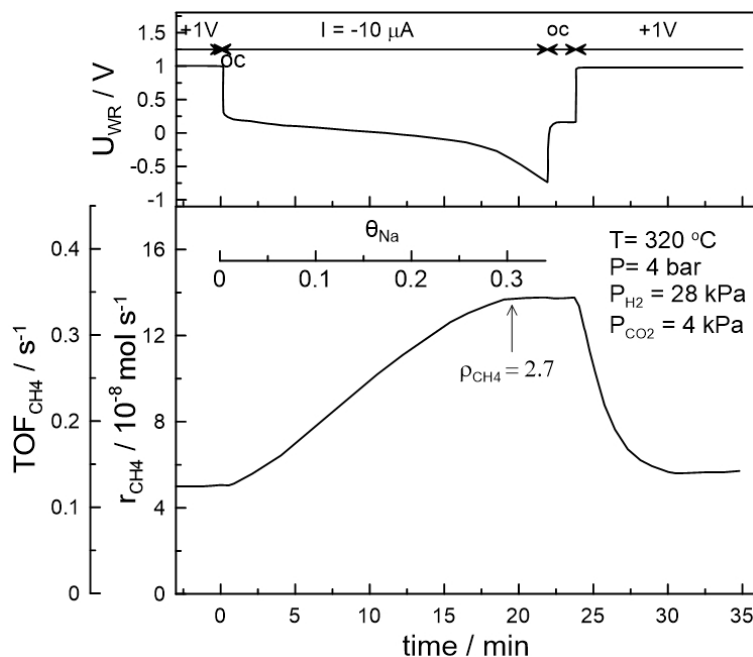
Σχήμα 5.4: Επίδραση της πίεσης στις εκλεκτικότητες της αντίδρασης σε CH_4 και CO υπό συνθήκες καθαρής από Na^+ επιφάνειας (+1V) και καθοδικής πόλωσης (-0.8V). $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 2.3$ ($P_{\text{H}_2} = 7 \text{ kPa}$, $P_{\text{CO}_2} = 2.3 \text{ kPa}$).

5.1.2 Δυναμική απόκριση των καταλυτικών ρυθμών και του δυναμικού με το χρόνο κατά την επιβολή $I = -10\mu\text{A}$ ($\text{Ru}/\text{Na}^+ - \beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$).

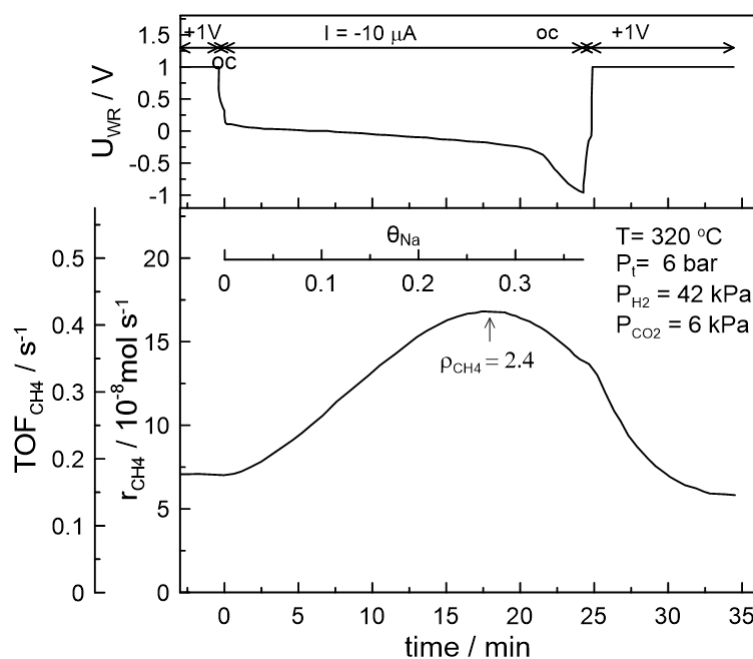
Στα Σχήματα 5.5-5.7 παρουσιάζεται η δυναμική απόκριση του δυναμικού και των καταλυτικών ρυθμών σχηματισμού των CH_4 και CO συναρτήσει του χρόνου, κατά την επιβολή αρνητικού ρεύματος $I = -10\mu\text{A}$, για τον λόγο $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 7$ σε όλες τις μελετώμενες πιέσεις.



Σχήμα 5.5: Δυναμική απόκριση του δυναμικού και των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου κατά την επιβολή $I = -10\mu\text{A}$. $T = 320^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 1\text{ bar}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 7$.



Σχήμα 5.6: Δυναμική απόκριση του δυναμικού και των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου κατά την επιβολή $I = -10 \mu A$. $T = 320^\circ C$, $P_{tot} = 4 \text{ bar}$, $P_{H_2}/P_{CO_2} = 7$.



Σχήμα 5.7: Δυναμική απόκριση του δυναμικού και των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου κατά την επιβολή $I = -10 \mu A$. $T = 320^\circ C$, $P_{tot} = 6 \text{ bar}$, $P_{H_2}/P_{CO_2} = 7$.

Το Σχήμα 5.5, αναφέρεται σε πίεση $P = 1 \text{ bar}$, και λόγο αντιδρώντων $P_{H_2}/P_{CO_2} = 7$. Αρχικά «καθαρίζουμε» την καταλυτική επιφάνεια από ιόντα νατρίου με επιβολή σταθερού θετικού δυναμικού (+1V) και σε χρόνο $t = 0$ επιβάλλουμε καθοδικό ρεύμα, $I = -10 \mu A$.

Παρατηρούμε ότι με την επιβολή του ρεύματος, δηλαδή με την ηλεκτροχημικά ελεγχόμενη μετανάστευση ιόντων Na από τον στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική

επιφάνεια, αυξήθηκαν και οι δύο ρυθμοί, με εκείνον του μονοξειδίου να αυξάνεται κατά 17 φορές. Ο ρυθμός του CH₄ μετά από κάποια κάλυψη της επιφάνειας σε Na⁺ άρχισε να μειώνεται. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί από την κινητική των αντιδράσεων (Σχήματα 5.11, 5.12). Σε χαμηλές P_{CO2} (1 kPa) η αντίδραση της μεθανοποίησης είναι θετικής τάξης και για τα δύο αντιδρώντα γι' αυτό διαπιστώθηκε και αυτή η ενίσχυση του ρυθμού της. Παρόμοια, η RWGS είναι αρνητικής τάξης ως προς H₂ και θετικής ως προς το CO₂ και γι' αυτό παρατηρούμε ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά. Σε υψηλότερες καλύψεις Na⁺ (θ_{Na} > 34%), το προσροφημένο CO₂ στην καταλυτική επιφάνεια είναι αρκετό ώστε ο ρυθμός μεθανοποίησης να γίνεται μηδενικής τάξης με αποτέλεσμα την ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά, που οδηγεί στην εμφάνιση του μεγίστου. Η όλο και αυξανόμενη κάλυψη της καταλυτικής επιφάνειας από τα Na⁺ σίγουρα παίζει ρόλο σε αυτό, ωστόσο πρέπει να είναι πολύ μικρός καθώς δεν παρατηρείται το ίδιο μέγιστο στο ρυθμό του CO [1]. Κατά τον καθαρισμό της επιφάνειας (t > 36 min), οι δύο ρυθμοί επέστρεψαν σταδιακά στις αρχικές τους τιμές. Αξίζει να αναφέρουμε ότι ο r_{CH4} περνά από μέγιστο προφανώς όταν επιτυγχάνεται η βέλτιστη κάλυψη των ιόντων νατρίου (θ_{Na} ~ 34%).

Ο ρυθμός του μεθανίου σε καθαρή επιφάνεια ήταν r₀ = 4.2 x 10⁻⁸ mol/s, ενώ η μέγιστη τιμή του για t = 20 min, ήταν r = 7.56 x 10⁻⁸ mol/s. Στο σημείο αυτό ο μέγιστος λόγος προσαύξησης για το CH₄ που ορίζεται ως:

$$\rho_{CH4,max} = \frac{r_{CH4,max}}{r_{CH4,0}} \quad (5.1)$$

ήταν ρ_{CH4, max} = 1.8. Ο αντίστοιχος ρυθμός αναστροφής (TOF) ήταν 0.19 s⁻¹.

Να επισημάνουμε ότι οι ρυθμοί αναστροφής υπολογίστηκαν με βάση την τιμή του N_G (καταλυτικά ενεργή επιφάνεια, N_G = 4x10⁻⁷ mol Ru) η οποία υπολογίστηκε με αριθμητική μέθοδο χρησιμοποιώντας τη διπολική ροπή του νατρίου στο Ru, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4. Οι τιμές των ρυθμών αναστροφής σε όλα τα πειράματα ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους (s⁻¹) με εκείνες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για καταλυτικά συστήματα Ru/YSZ σε θερμοκρασία T = 300°C [2].

Για ηλεκτρολύτες όπως η β"-Al₂O₃, η ποσοτικοποίηση της θετικής ή αρνητικής επίδρασης των ιοντικών ειδών γίνεται με τον παράγοντα ενίσχυσης, PI_{Na}, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 2. Έτσι, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2.6 υπολογίστηκε για το CH₄ και για κάλυψη θ_{Na}=34%, PI_{Na} = 2.8, που σημαίνει ότι τα ιόντα νατρίου δρουν ως προωθητές της αντίδρασης μέχρι τη συγκεκριμένη κάλυψη.

Ο αρχικός ρυθμός του μονοξειδίου του άνθρακα ήταν r₀ = 0.092 x 10⁻⁸ mol/s, ενώ η μέγιστη τιμή για t = 37 min, ήταν r = 1.34 x 10⁻⁸ mol/s. Ο μέγιστος ρυθμός αναστροφής ήταν 0.04 s⁻¹, ο μέγιστος λόγος προσαύξησης, που ορίζεται ως

$$\rho_{\text{CO,max}} = \frac{r_{\text{CO,max}}}{r_{\text{CO,0}}} \quad (5.2)$$

ήταν $\rho_{\text{CO,max}} = 17$ και ο παράγοντας ενίσχυσης, $PI_{\text{Na}} = 14$ ($\theta_{\text{Na}} = 34\%$) που αποδεικνύει ότι τα ιόντα Na^+ ενίσχυαν και το ρυθμό του CO .

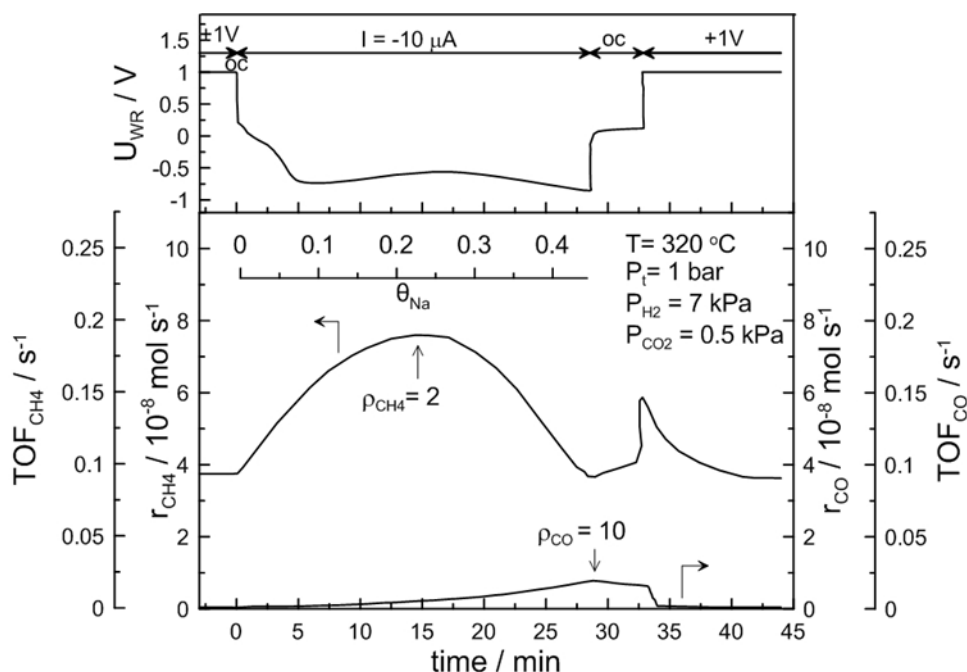
Στα Σχήματα 5.6 και 5.7 απεικονίζονται οι δυναμικές αποκρίσεις του δυναμικού και του ρυθμού σχηματισμού του CH_4 συναρτήσει του χρόνου, αλλά σε μεγαλύτερες πιέσεις 1+3 bar και 1+5 bar, αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι σε αυτές τις πιέσεις και με τη συγκεκριμένη αναλογία $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 7$ δεν υπάρχει παραγωγή CO . Η επιβολή του σταθερού αρνητικού ρεύματος, $I = -10\text{mA}$ διήρκεσε έως ότου το δυναμικό πάρει την τιμή $U_{\text{WR}} = -0.8\text{V}$, με αποτέλεσμα η κάλυψη σε Na^+ να μην πάρει μεγάλες τιμές. Με την επιβολή υψηλού θετικού δυναμικού, ο ρυθμός του CH_4 επιστρέφει στην αρχική του τιμή.

Ο μέγιστος λόγος προσαύξησης για το Σχήμα 5.6 ήταν $\rho_{\text{CH}_4,\text{max}} = 2.7$, ο μέγιστος ρυθμός αναστροφής 0.34 s^{-1} και ο παράγοντας ενίσχυσης στη μέγιστη κάλυψη, ήταν $PI_{\text{Na}} = 5$.

Σε μεγαλύτερη πίεση (Σχήμα 5.7, $P = 6\text{ bar}$), η τιμή της βέλτιστης κάλυψης σε Na^+ ήταν μικρότερη ($\theta_{\text{Na}} = 27\%$) από αυτή που παρατηρήθηκε στο αντίστοιχο πείραμα υπό ατμοσφαιρική πίεση (Σχήμα 5.5). Το μέγιστο ρ ήταν $\rho_{\text{CH}_4,\text{max}} = 2.4$, με ρυθμό αναστροφής 0.42 s^{-1} και $PI_{\text{Na}} = 5$.

Μια παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε αναφορικά με το ρυθμό αναστροφής του μεθανίου είναι ότι αυξάνεται αυξανόμενης της ολικής πίεσης του συστήματος, γεγονός αναμενόμενο καθώς αυξάνεται και ο καταλυτικός ρυθμός του.

Το Σχήμα 5.8 αναφέρεται στη δυναμική απόκριση του δυναμικού και των ρυθμών παραγωγής προϊόντων με το χρόνο σε ατμοσφαιρική πίεση με λόγο αντιδρώντων $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 14$ (έντονα αναγωγικές συνθήκες). Δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη διαφορά στη συμπεριφορά των προϊόντων κατά την επιβολή του καθοδικού ρεύματος σε σχέση με την αναλογία $P_{\text{H}_2} / P_{\text{CO}_2} = 7$. Σε καθαρή επιφάνεια, ο ρυθμός του μεθανίου ήταν $r_0 = 3.76 \times 10^{-7}\text{ mol/s}$, ενώ κατά την επιβολή $I = -10\text{ mA}$ από τη χρονική στιγμή $t = 0$, ο ρυθμός μεγιστοποιήθηκε για $\theta_{\text{Na}^+} = 23\%$. Στο σημείο αυτό μετρήθηκε $PI_{\text{Na}} = 4.5$ και ρυθμός αναστροφής 0.19 s^{-1} . Κατά την επιβολή +1V ο ρυθμός παραγωγής του CH_4 έφτασε στην αρχική του τιμή, περνώντας από ένα μέγιστο, το οποίο όπως αναφέρθηκε, οφείλεται στη μείωση της θ_{Na} ύστερα από την επίτευξη της βέλτιστης τιμής ($\theta_{\text{Na}} \sim 23\%$). Όσον αφορά στο ρυθμό του CO , η αύξηση με την καθοδική πόλωση έφτασε το 1000% ($\rho_{\text{CO,max}} = 10$), ενώ μειώθηκε κατά την επιβολή του +1V για να επιστρέψει στην αρχική του τιμή. Ο παράγοντας ενίσχυσης για το CO ήταν $PI_{\text{Na}} = 15$ και $\text{TOF}_{\text{CO,max}} = 0.02\text{ s}^{-1}$.

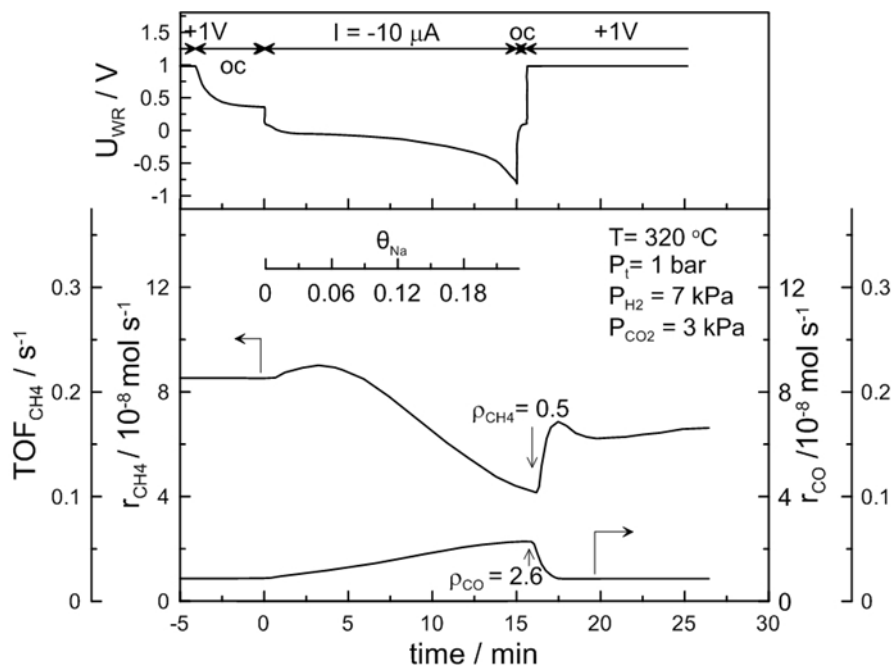


Σχήμα 5.8: Δυναμική απόκριση του δυναμικό και των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου κατά την επιβολή $I = -10 \mu A$. $T = 320^\circ C$, $P_{tot} = 1 \text{ bar}$, $P_{H_2}/P_{CO_2} = 14$.

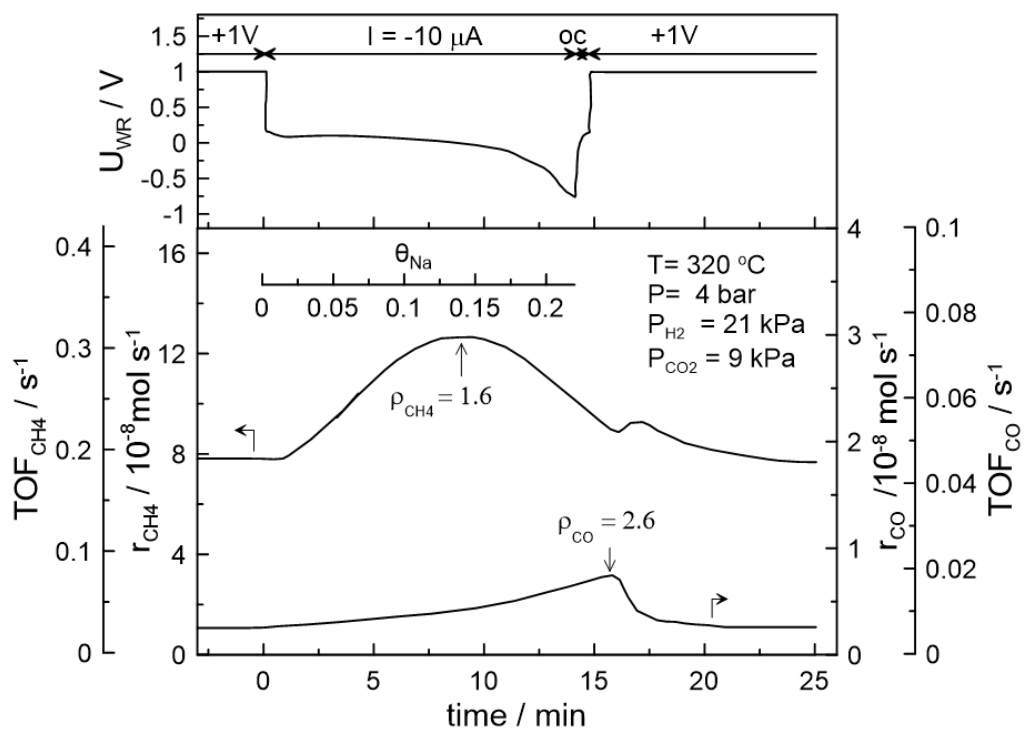
Σχετικά με τα Σχήματα 5.9 και 5.10 παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της P_{CO_2} (κάτι που σημαίνει λιγότερο αναγωγικές συνθήκες) οδήγησε σε διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων στις πιέσεις $P_{tot} = 1 \text{ bar}$ και 4 bar , σε σχέση με τις άλλες δύο αναλογίες αντιδρώντων.

Πιο συγκεκριμένα, για $P_{tot} = 1 \text{ bar}$ (Σχήμα 5.9), διαπιστώθηκε ότι με αύξηση της μερικής πίεσης του CO_2 , η αύξηση που παρατηρήθηκε στο ρυθμό σχηματισμού του CH_4 ήταν εμφανώς μικρότερη και μετατοπισμένη σε χαμηλότερες καλύψεις Na^+ (6% έναντι 34% (Σχήμα 5.5)). Αυτό συνέβη καθότι ο ρυθμός της μεθανοποίησης είναι σχεδόν μηδενικής τάξης ως προς CO_2 και σε συνδυασμό με τη θετικής τάξης εξάρτηση από την μερική πίεση του H_2 οδηγεί σε ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά ($\partial r / \partial U_{WR} > 0$). Για τιμές κάλυψης $\theta_{Na} > 6\%$ και συγκεκριμένα για $\theta_{Na} = 23\%$ υπολογίστηκε $PI_{Na} = -2,2$, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι τα Na^+ δεν ενίσχυαν το ρυθμό στις συγκεκριμένες συνθήκες. Όσον αφορά το CO , ο ρυθμός παραγωγής του αυξανόταν μονότονα κατά την καθοδική πόλωση ενώ με επιβολή $+1V$ επέστρεφε στην αρχική του τιμή.

Αξιοσημείωτο είναι ότι για ολική πίεση $P = 4 \text{ bar}$ (Σχήμα 5.10) παρατηρήθηκε ρυθμός παραγωγής CO γεγονός που οφείλεται στη μεγαλύτερη μερική πίεση του CO_2 . Για το μεθάνιο ο μέγιστος λόγος προσαύξησης ήταν $\rho_{CH_4, \max} = 1.6$, $TOF_{CH_4, \max} = 0.31 \text{ s}^{-1}$ και ο παράγοντας ενίσχυσης $PI_{Na} = 4.4$, ενώ για το CO , $\rho_{CO} = 2.6$, $TOF_{CO, \max} = 0.019 \text{ s}^{-1}$ και $PI_{Na} = 5$.



Σχήμα 5.9: Δυναμική απόκριση του δυναμικό και των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου κατά την επιβολή $I = -10 \mu A$. $T = 320^\circ C$, $P_{tot} = 1 \text{ bar}$, $P_{H_2}/P_{CO_2} = 2.3$.



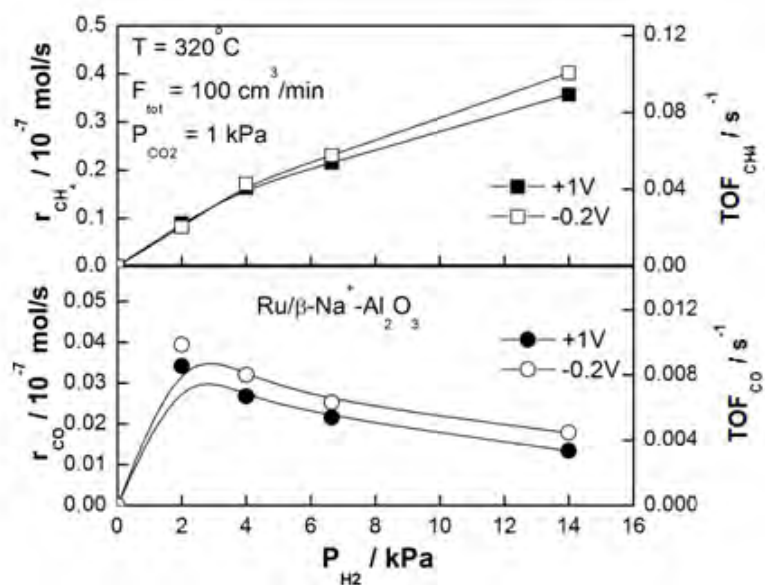
Σχήμα 5.10: Δυναμική απόκριση του δυναμικό και των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου κατά την επιβολή $I = -10 \mu A$. $T = 320^\circ C$, $P_{tot} = 4 \text{ bar}$, $P_{H_2}/P_{CO_2} = 2.3$.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα παραπάνω πειράματα μπορούν να εξηγηθούν βάσει των κανόνων της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [3] έχοντας υπ' όψιν ότι το υδρογόνο συμπεριφέρεται κατά τη ρόφησή του ως δότης ηλεκτρονίων, ενώ η διασπαστική ρόφηση του CO_2 οδηγεί σε οξυγονούχα ενδιάμεσα είδη " CH_xO " τα οποία συμπεριφέρονται ως δέκτες ηλεκτρονίων. Γενικά, η προώθηση Na^+ στην επιφάνεια έχει ως συνέπεια τη μείωση του έργου εξόδου του καταλύτη και κατά συνέπεια τη χαλάρωση του δεσμού Ru-H και την ενδυνάμωση του δεσμού $\text{Ru-CH}_x\text{O}$. Ως αποτέλεσμα, ο λόγος $\theta_{\text{H}}/\theta_{\text{CH}_x\text{O}}$ μειώνεται και ευνοείται η αντίδραση RWGS (reversed water gas shift), δηλαδή η παραγωγή CO (π.χ. Σχήματα 5.5 και 5.8). Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της αντίδρασης RWGS σε $\text{Pd}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4].

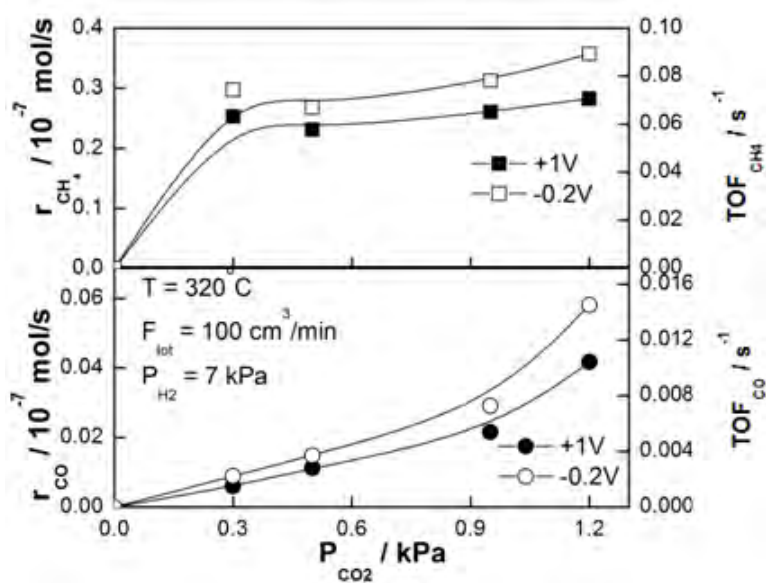
5.1.3 Κινητικά πειράματα ($\text{Ru}/\text{Na}^+-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων χρησιμοποιώντας $\text{Ru}/\beta\text{-Na-Al}_2\text{O}_3$ παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.11 και 5.12. Ο ρυθμός σχηματισμού του CH_4 ως προς την P_{H_2} είναι θετικής τάξης, ενώ του CO αρχικά εμφανίζει ένα μέγιστο και στη συνέχεια είναι αρνητικής τάξης. Όσον αφορά τη συμπεριφορά των ρυθμών ως προς τη μερική πίεση του CO_2 είναι η αντίστροφη, δηλαδή ο ρυθμός του CO είναι θετικής τάξης ως προς τη μερική πίεση του CO_2 ενώ ο ρυθμός του CH_4 είναι θετικής τάξης για χαμηλές μερικές πιέσεις του CO_2 και στη συνέχεια γίνεται μηδενικής τάξης. Η συμπεριφορά αυτή είναι σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη σε Ru/YSZ [2] καθώς επίσης και με άλλες βιβλιογραφικές μελέτες [5-7].

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση των χαμηλών μερικών πιέσεων του CO_2 , όπου η μεθανοποίηση είναι θετικής τάξης και για τα δύο αντιδρώντα, αναμένεται ενίσχυση των ρυθμών με ηλεκτροθετικό ενισχυτή (π.χ. Na^+) σύμφωνα με τους κανόνες του NEMCA [3,8].



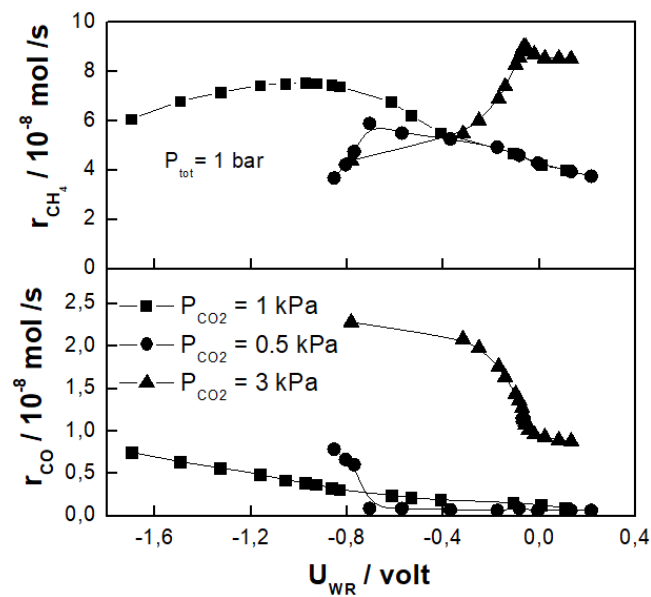
Σχήμα 5.11: Επίδραση της μερικής πίεσης του H_2 στους καταλυτικούς ρυθμούς σχηματισμού CH_4 και CO . $T = 320^\circ C$, $P_{tot} = 1 \text{ bar}$.



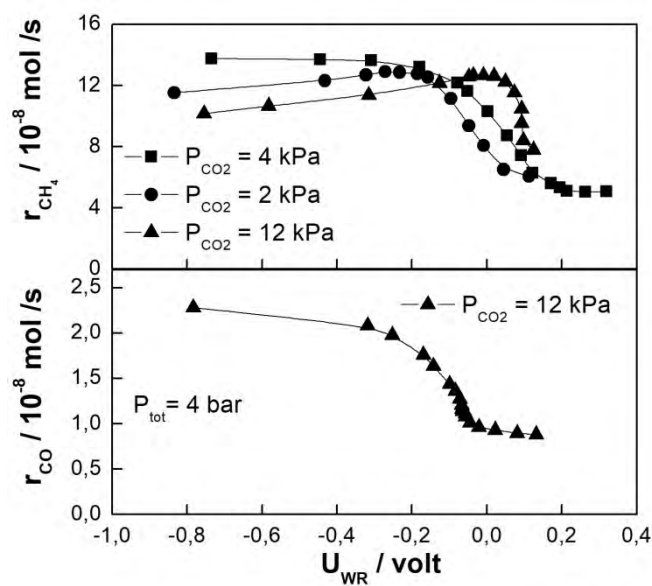
Σχήμα 5.12: Επίδραση της μερικής πίεσης του CO_2 στους καταλυτικούς ρυθμούς σχηματισμού CH_4 και CO . $T = 320^\circ C$, $P_{tot} = 1 \text{ bar}$.

5.1.4 Επίδραση του δυναμικού στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων και στην εκλεκτικότητα ($Ru/\text{Na}^+-\beta\text{-}Al_2O_3$).

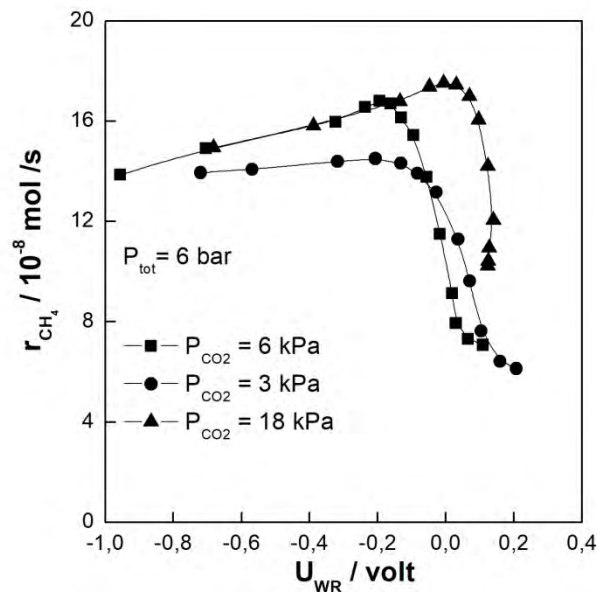
Στα Σχήματα 5.13-5.15 παρουσιάζεται η επίδραση του δυναμικού στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων και της εκλεκτικότητας για όλους τους λόγους αντιδρώντων σε $T = 320^\circ C$ και $P = 1, 4$ και 6 bar .



Σχήμα 5.13: Επίδραση του δυναμικού στους καταλυτικούς ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων σε $P = 1 \text{ bar}$ και $T = 320^\circ\text{C}$. $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2}$.



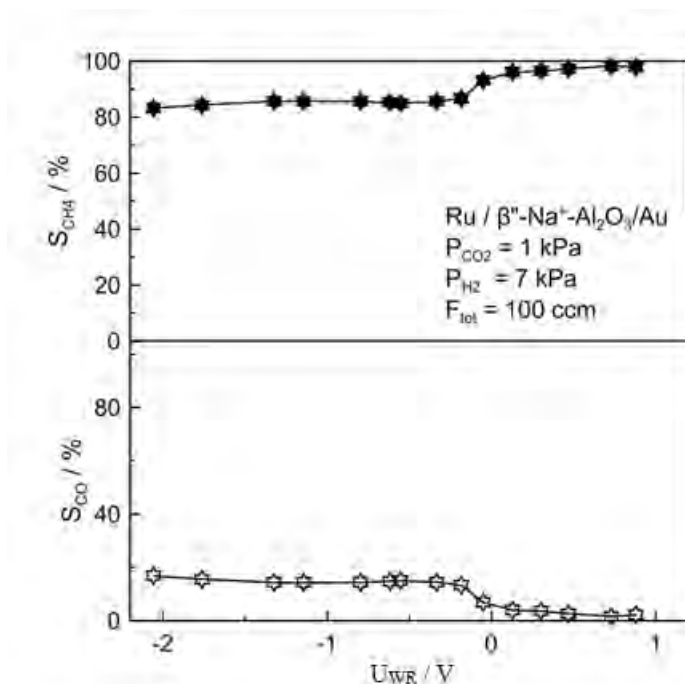
Σχήμα 5.14: Επίδραση του δυναμικού στους καταλυτικούς ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων σε $P = 4 \text{ bar}$ και $T = 320^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.15: Επίδραση του δυναμικού στους καταλυτικούς ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων σε $P = 6 \text{ bar}$ και $T = 320^\circ\text{C}$.

Παρατηρούμε σχετικά με το ρυθμό παραγωγής του CH_4 ότι μειώνεται όσο το δυναμικό τείνει προς αρνητικές τιμές, αφού περάσει από ένα μέγιστο, γεγονός που οδηγεί σε συμπεριφορά ηφαιστείου. Αντίθετα ο ρυθμός του CO αυξάνεται σε αρνητικά δυναμικά γεγονός που επιβεβαιώνει την ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά που παρατηρήσαμε και από τα κινητικά πειράματα.

Στο Σχήμα 5.16 παρατηρούμε ότι σε θετικά δυναμικά η εκλεκτικότητα σε CH_4 αγγίζει το 100% ενώ σε αρνητικά δυναμικά ενισχύεται η εκλεκτικότητα σε CO .



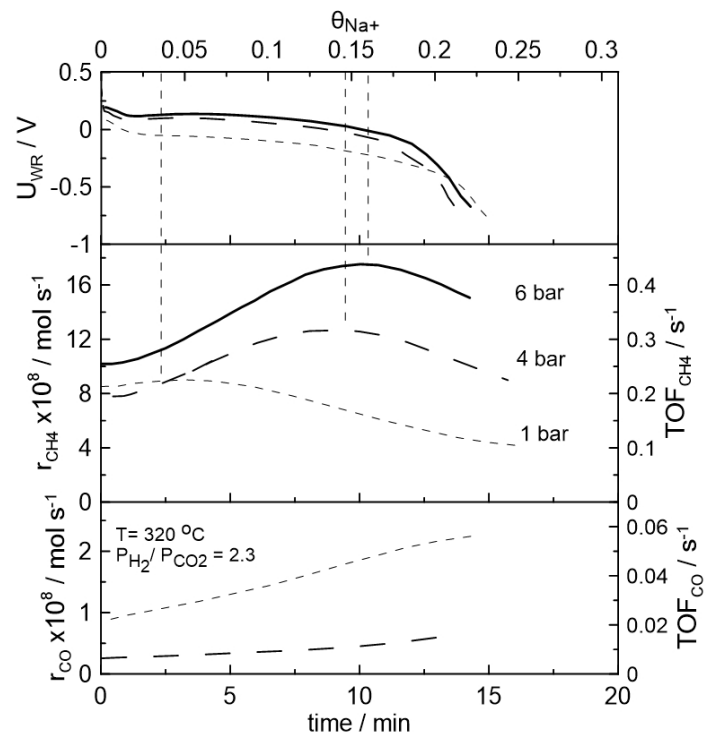
Σχήμα 5.16: Επίδραση του δυναμικού στην εκλεκτικότητα των προϊόντων. $P = 1 \text{ bar}$, $P_{H_2}/P_{CO_2} = 7$, $T = 320^\circ\text{C}$.

5.1.5 Συγκριτικά διαγράμματα - Επίδραση σταθερού ρεύματος στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και στο δυναμικό του καταλύτη σε όλες τις πιέσεις και όλους τους λόγους τροφοδοσίας (P_{H_2}/P_{CO_2}).

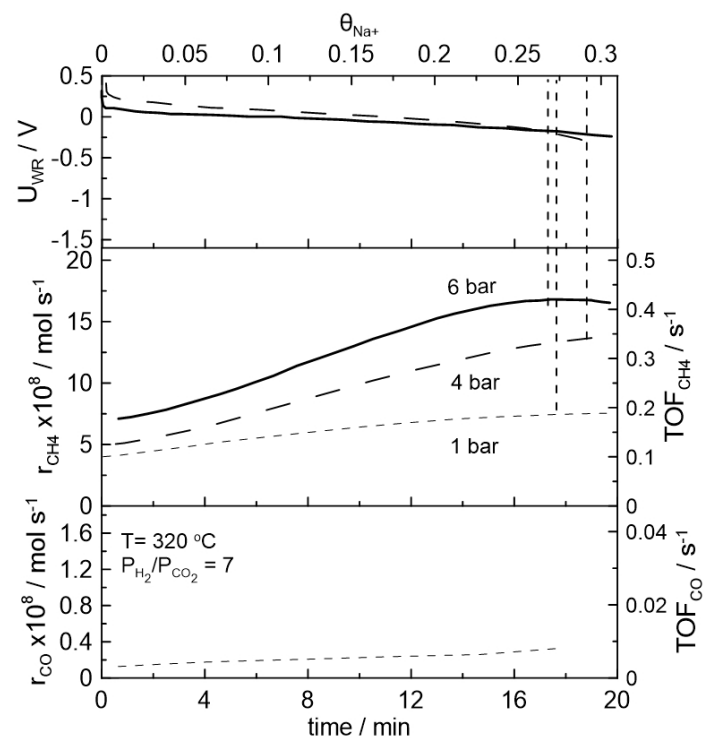
Τα Σχήματα 5.17-5.19 που παρουσιάζονται παρακάτω αποτελούν συγκριτικά διαγράμματα και αναφέρονται σε θερμοκρασία $T = 320^\circ\text{C}$. Περιγράφουν την επίδραση του αρνητικού ρεύματος $I = -10 \mu\text{A}$ στους ρυθμούς των προϊόντων και στο δυναμικό του καταλύτη U_{WR} για πιέσεις 1, 4 και 6 bar για όλους τους λόγους τροφοδοσίας, ($P_{H_2}/P_{CO_2} = 14, 7, 2.3$).

Το Σχήμα 5.17, αναφέρεται σε συνθήκες κοντά στη στοιχειομετρία της αντίδρασης ($P_{H_2}/P_{CO_2} = 2.3$). Στην περίπτωση αυτή, αυξανόμενης της κάλυψης των Na^+ , ενισχύονται και οι δύο ρυθμοί παραγωγής (CH_4 και CO) σε όλες τις πιέσεις. Η βέλτιστη τιμή της κάλυψης είναι μεγαλύτερη στις υψηλότερες πιέσεις ενδεχομένως επειδή σε αυτές ευνοείται η ρόφηση του H_2 [1].

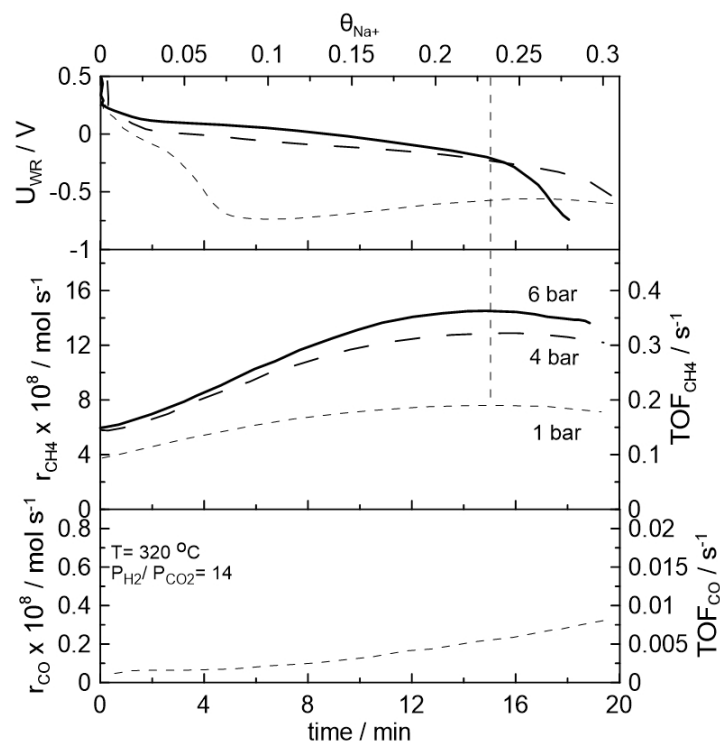
Στα Σχήματα 5.18 και 5.19 που αναφέρονται σε περισσότερο αναγωγικές συνθήκες ($P_{H_2}/P_{CO_2} = 7$ και 14, αντίστοιχα), παρατηρήθηκε ότι η βέλτιστη κάλυψη που αντιστοιχεί στη μέγιστη παραγωγή CH_4 είναι ίδια σε όλες τις πιέσεις. Επιπλέον, με αύξηση της θ_{Na} ενισχύονται και οι δύο αντιδράσεις, της μεθανοποίησης και της RWGS [1].



Σχήμα 5.17: Επίδραση ενός σταθερού ρεύματος ($I = -10 \mu A$) στους ρυθμούς σχηματισμού των CO και CH_4 και στο δυναμικό του καταλύτη U_{WR} για όλες τις πιέσεις. $P_{H_2}/P_{CO_2} = 2.3$.



Σχήμα 5.18: Επίδραση ενός σταθερού ρεύματος ($I = -10 \mu A$) στους ρυθμούς σχηματισμού των CO και CH_4 και στο δυναμικό του καταλύτη U_{WR} για όλες τις πιέσεις. $P_{H_2}/P_{CO_2} = 7$.

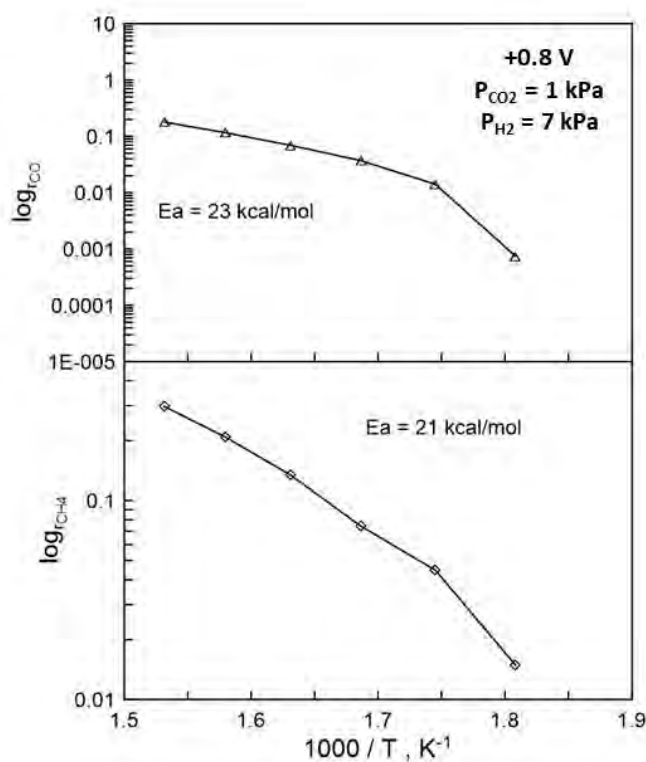


Σχήμα 5.19: Επίδραση ενός σταθερού ρεύματος ($I = -10 \mu A$) στους ρυθμούς σχηματισμού των CO και CH_4 και στο δυναμικό του καταλύτη U_{WR} για όλες τις πιέσεις. $P_{H_2}/P_{CO_2} = 14$.

5.2 Υδρογόνωση του CO_2 σε $K\text{-}\beta''\text{-Al}_2O_3$

5.2.1 Διάγραμμα Arrhenius και ενέργειες ενεργοποίησης ($Ru / K^+\text{-}\beta''\text{-Al}_2O_3$).

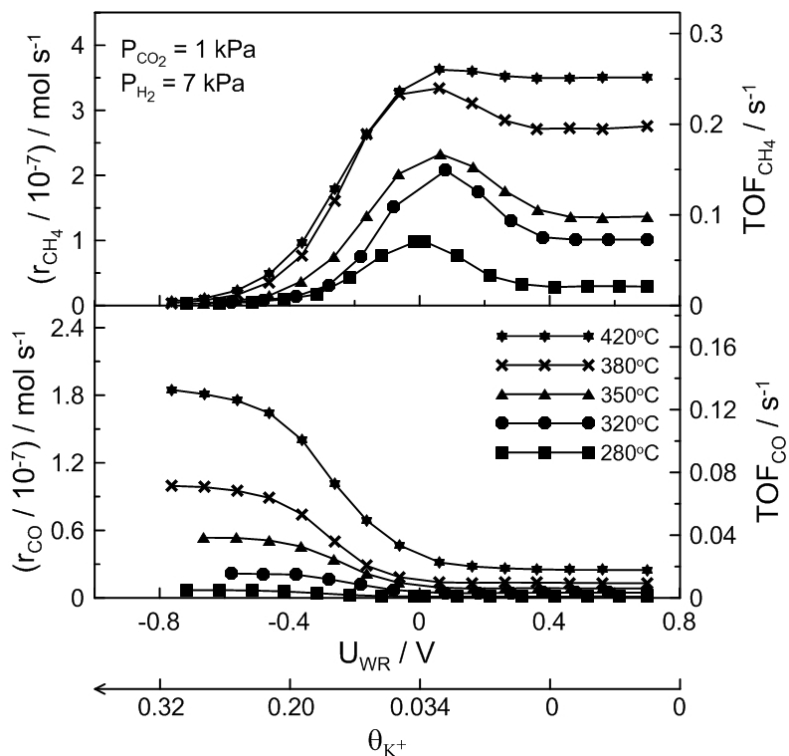
Στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius από το οποίο μπορούν να υπολογιστούν οι ενέργειες ενεργοποίησης των προϊόντων. Όπως φαίνεται, $E_{CO} = 23 \text{ kcal/mol}$ και $E_{CH_4} = 21 \text{ kcal/mol}$, τιμές παρόμοιες με εκείνες που έχουν βρεθεί βιβλιογραφικά με καταλύτη Ru [2,9]



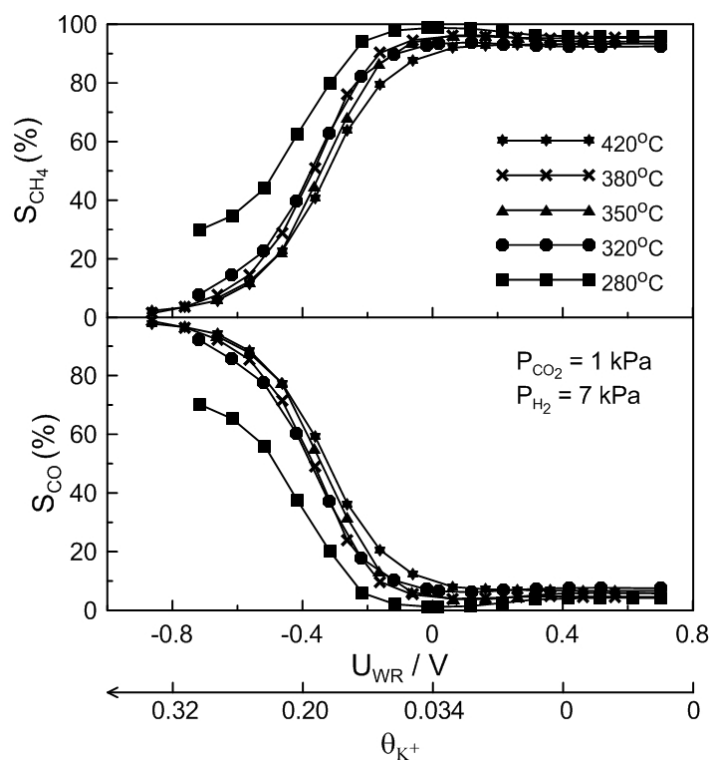
Σχήμα 5.20: Διάγραμμα Arrhenius σε καθαρή από K^+ επιφάνεια.

5.2.2 Επίδραση του δυναμικού στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων και στις εκλεκτικότητές τους ($Ru/K^+-\beta''-Al_2O_3$).

Τα Σχήματα 5.21 και 5.22 παρουσιάζουν την επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού και της κάλυψης θ_{K^+} , στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων και στην εκλεκτικότητα σε αυτά. Το εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκε ήταν $T = 280-420^\circ\text{C}$ με μερικές πιέσεις αντιδρώντων $P_{CO_2} = 1 \text{ kPa}$ και $P_{H_2} = 7 \text{ kPa}$.



Σχήμα 5.21: Επίδραση του δυναμικού στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων.



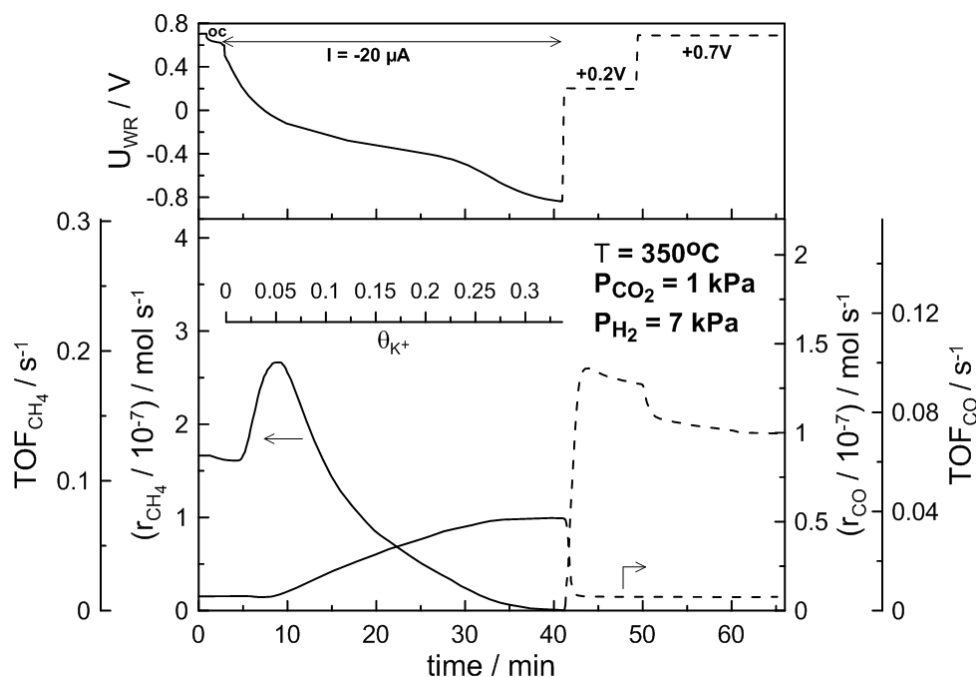
Σχήμα 5.22: Επίδραση του δυναμικού στις εκλεκτικότητες των προϊόντων.

Στο Σχήμα 5.21 ο δεύτερος άξονας, θ_{K^+} , δεν είναι γραμμικός, αλλά έχει προκύψει χρησιμοποιώντας την υπολογισμένη ενεργό καταλυτική επιφάνεια, N_G (Κεφάλαιο 4) και την κλίση της ευθείας U_{WR} vs t που έχει ληφθεί από γαλβανοστατικά πειράματα (Σχήμα 4.4 από το Κεφάλαιο 4). Παρατηρείται ότι ο ρυθμός σχηματισμού του CO αυξάνεται μονότονα μειώνοντας το δυναμικό του καταλύτη ($\partial r_{CO}/\partial U_{WR} < 0$, ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά) και κατά συνέπεια αυξάνοντας την κάλυψη της καταλυτικής επιφάνειας σε ιόντα καλίου [9]. Αυτό σημαίνει ότι τα K^+ δρουν ως προωθητές για την αντίδραση RWGS. Παράλληλα, η μεθανοποίηση επιδεικνύει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά στους $T = 420^\circ C$ και ηφαιστείου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή, ο ρυθμός ενισχύεται από τα K^+ σε δυναμικά κοντά στα 0V και σε αντίστοιχες καλύψεις $\theta_{K^+} \approx 5\%$ [9].

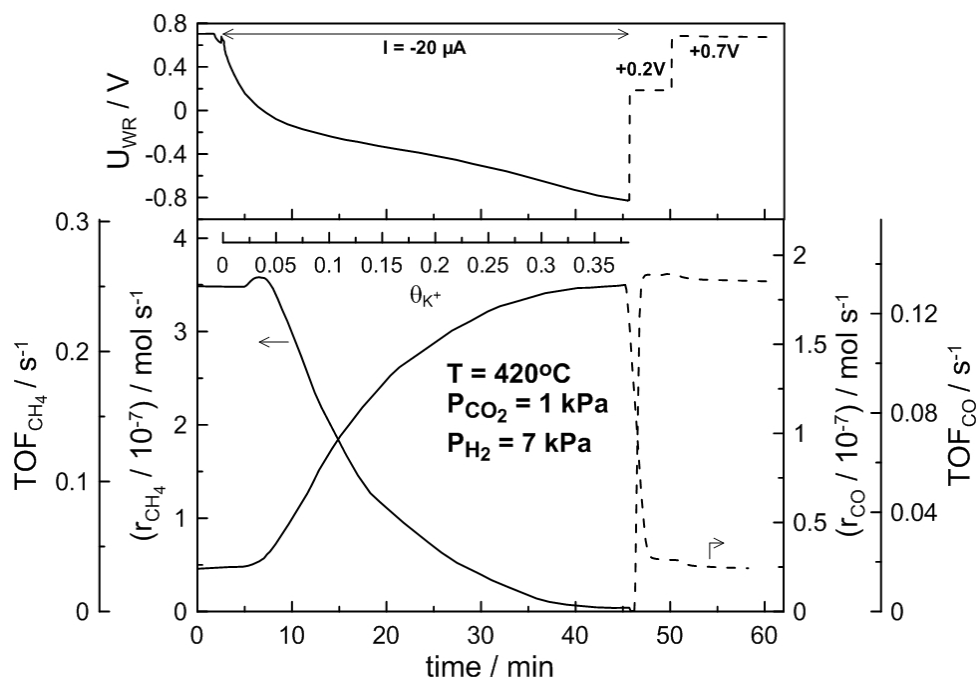
Το Σχήμα 5.22 δείχνει την επίδραση του δυναμικού στις εκλεκτικότητες των προϊόντων. Η εκλεκτικότητα του CH_4 αυξάνεται με θετικά δυναμικά και συνεπώς μειώνοντας την θ_{K^+} , ενώ η εκλεκτικότητα του CO παίρνει τη μέγιστη τιμή της στα αρνητικά δυναμικά και μεγαλύτερες θ_{K^+} , σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος [9].

5.2.3 Δυναμική απόκριση των ρυθμών παραγωγής των προϊόντων και του δυναμικού κατά την επιβολή σταθερού καθοδικού ρεύματος (Ru/ $K^+-\beta''-Al_2O_3$).

Στα Σχήματα 5.23 και 5.24 θα παρουσιαστεί η δυναμική απόκριση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων και του δυναμικού με το χρόνο κατά την επιβολή ενός σταθερού ρεύματος, $I = -20\mu A$, και συνεπώς μια σταθερής παροχής $I/F = 2.07 \times 10^{-10} \text{ mol } K^+/s$ προς την καταλυτική επιφάνεια, στις θερμοκρασίες $T = 350^\circ C$ και $T = 420^\circ C$, αντίστοιχα. Η συνεχής παροχή των K^+ στην καταλυτική επιφάνεια οδηγεί σε μια μη γραμμική μείωση του δυναμικού του καταλύτη, U_{WR} , καθώς αυτό σχετίζεται με το έργο εξόδου σύμφωνα με τη σχέση 2.9 του Κεφαλαίου 2. Να σημειώσουμε εδώ ότι αυτή η συμπεριφορά μπορεί να περιγραφεί από τις εξισώσεις 4.1- 4.6 του Κεφαλαίου 4, από τις οποίες προκύπτει ότι αν η διπολική ροπή του K^+ είναι ανεξάρτητη της κάλυψης θ_{K^+} τότε η μείωση του δυναμικού και του έργου εξόδου με το χρόνο θα πρέπει να είναι γραμμική. Ωστόσο, καθώς η διπολική ροπή τείνει να μειώνεται με αύξηση της κάλυψης σε αλκάλια, προκύπτει αυτή η παρέκκλιση από τη γραμμικότητα (Σχήματα 5.23 και 5.24). Βιβλιογραφικά, η δυναμική απόκριση του eU_{WR} με το χρόνο και συνεπώς και του Φ έχει την ίδια συμπεριφορά και σε άλλα μέταλλα μετάπτωσης όπως η Pt, αυξάνοντας την κάλυψη σε αλκάλια [3].



Σχήμα 5.23: Δυναμική απόκριση των ρυθμών παραγωγής των προϊόντων και του δυναμικού κατά την επιβολή σταθερού καθοδικού ρεύματος $-20 \mu\text{A}$. $T = 350^\circ\text{C}$.

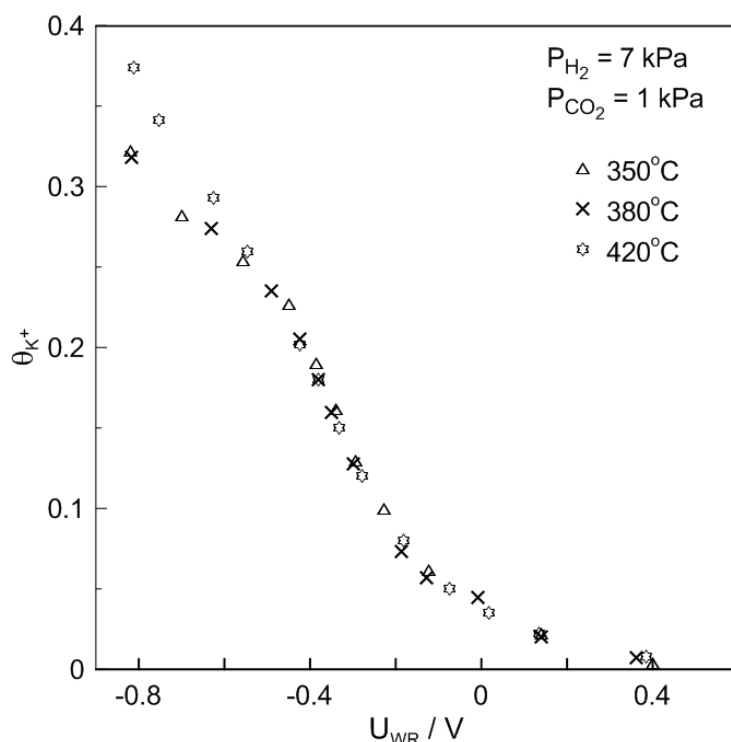


Σχήμα 5.24: Δυναμική απόκριση των ρυθμών παραγωγής των προϊόντων και του δυναμικού κατά την επιβολή σταθερού καθοδικού ρεύματος $-20 \mu\text{A}$. $T = 350^\circ\text{C}$.

Είναι εμφανές ότι κατά την επιβολή του καθοδικού ρεύματος ($I = -20 \mu\text{A}$) και συνεπώς κατά τη αύξηση της κάλυψης της καταλυτικής επιφάνειας από K^+ , ο ρυθμός του CO αυξάνεται μονότονα ενώ εκείνος του CH_4 αυξάνεται αρχικά και μειώνεται έντονα σε μεγαλύτερες καλύψεις θ_{K^+} . Για την περίπτωση της $T = 420^\circ\text{C}$ (Σχήμα 5.24) το μέγιστο στο

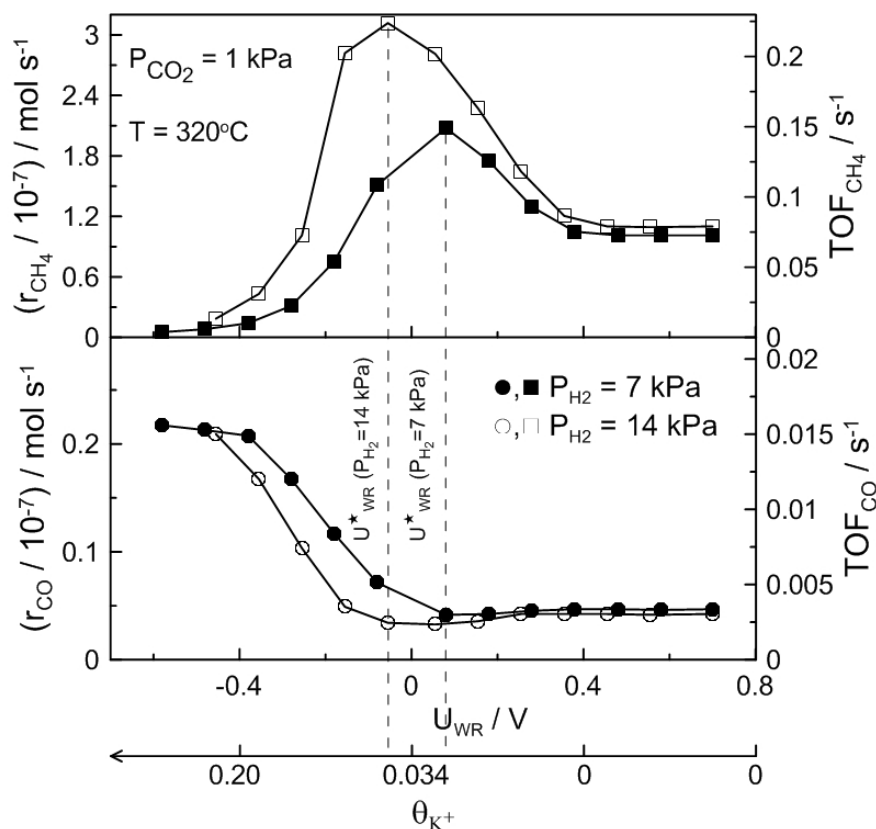
ρυθμό του CH_4 είναι λιγότερο έντονο και μετατοπισμένο σε χαμηλότερες θ_{K^+} . Αυτή η συμπεριφορά επιβεβαιώνεται και από τα Σχήματα 5.21 και 5.22 και έχει παρατηρηθεί και στα αντίστοιχα πειράματα σε $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1].

Το Σχήμα 5.25 απεικονίζει την εξάρτηση της κάλυψης σε ιόντα καλίου, θ_{K^+} , από το δυναμικό του καταλύτη, U_{WR} , με βάση τα αποτελέσματα από τα πειράματα δυναμικής απόκρισης που έλαβαν χώρα.



Σχήμα 5.25: Επίδραση του δυναμικού στην κάλυψη, θ_{K^+} , σύμφωνα με τα δεδομένα των πειραμάτων δυναμικής απόκρισης, στις θερμοκρασίες $T = 350, 380$ και 420°C .

Παρατηρούμε ότι η σχέση μεταξύ δυναμικού και κάλυψης είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, όπως προκύπτει και από τις εξισώσεις 4.1 – 4.6 του Κεφαλαίου 4 καθώς στην κλίση σημαντικό ρόλο έχει η διπολική ροπή των προσροφημένων ιόντων K , η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των προσροφημένων αντιδρώντων [3]. Από τη σχέση του δυναμικού με την κάλυψη προέκυψε και ο άξονας θ_{K^+} των Σχημάτων 5.21 και 5.22. Να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία δε διαδραματίζει κάποιο ρόλο στην επίδραση των K^+ στο δυναμικό καθώς τα πειράματα έγιναν γαλβανοστατικά για να μην υπάρξει επίδρασή της στην ιοντική αγωγιμότητα [9].

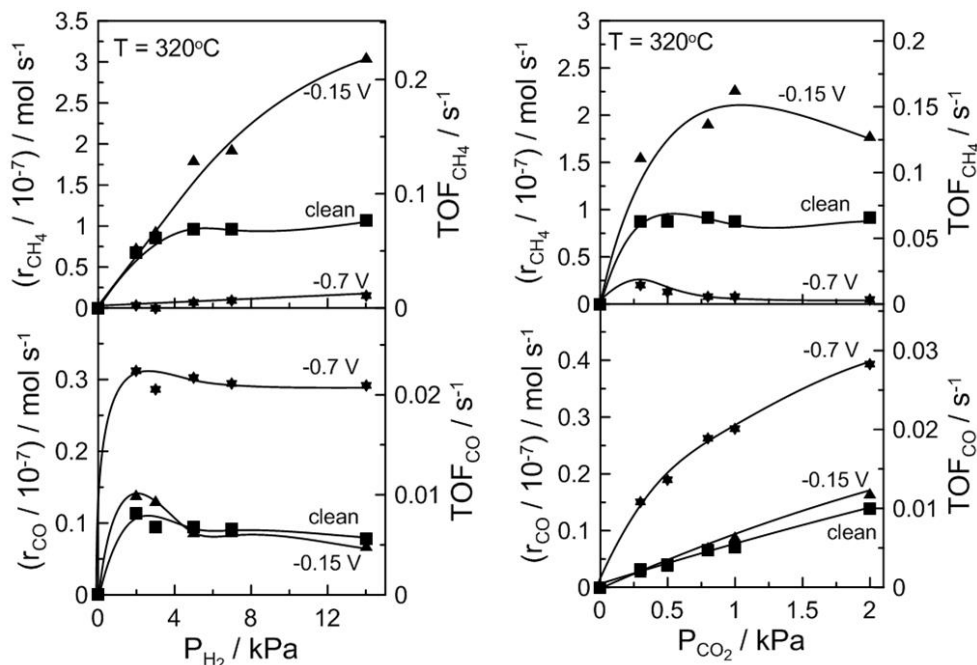


Σχήμα 5.26: Επίδραση του δυναμικού στην κάλυψη της καταλυτικής επιφάνειας σε ιόντα καλλίου, με βάση τα γαλβανοστατικά πειράματα.

Από το Σχήμα 5.26 φαίνεται πως η αύξηση στη P_{H_2} έχει την ίδια επίδραση στο U_{WR}^* όπου ο ρυθμός του CH_4 μεγιστοποιείται, με τη μείωση της θερμοκρασίας, δηλαδή μετατοπίζει αυτό το δυναμικό U_{WR}^* σε χαμηλότερες τιμές και συνεπώς σε υψηλότερες καλύψεις, θ_{K^+} [9]. Πιο συγκεκριμένα, διπλασιάζοντας τη P_{H_2} (από 7 σε 14 kPa) διπλασιάζεται και η θ_{K^+} στην οποία παρατηρείται η μεγιστοποίηση του r_{CH_4} (από 0.025 σε 0.05) [9]. Επιπρόσθετα, ο ενισχυτικός ρόλος των K^+ στο ρυθμό του CO αυξάνεται με αύξηση της P_{H_2} . Η παρατηρούμενη αυτή συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί με βάση τους κανόνες της Χημικής και Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης, όπως θα δούμε και παρακάτω.

5.2.4 Κινητικά πειράματα (Ru/ K⁺-β"- Al₂O₃).

Στο Σχήμα 5.27 θα παρουσιαστούν οι κινητικές του σχηματισμού των CH₄ και CO συναρτήσει των P_{H₂} και P_{CO₂} σε T = 320°C.



Σχήμα 5.27: Επίδραση των μερικών πιέσεων P_{H₂} και P_{CO₂} στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και στους ρυθμούς αναστροφής σε καθαρή επιφάνεια (0.4V), σε δυναμικό -0.15V και -0.7V. T = 320°C.

Ο ρυθμός του CH₄ παρουσιάζει ένα μέγιστο στα ενδιάμεσα δυναμικά το οποίο σύμφωνα με τους κανόνες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [3,8,11] είναι σε συμφωνία με το μέγιστο που παρατηρείται στην καθαρή από ιόντα επιφάνεια σε συνάρτηση με τις P_{H₂} και P_{CO₂} [9]. Από την άλλη, ο ρυθμός του CO είναι μηδενικής με αρνητικής τάξης ως προς την P_{H₂} και θετικής τάξης ως προς P_{CO₂} και συνεπώς, σύμφωνα με τους κανόνες Ενίσχυσης, παρατηρείται ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά καθώς και οι δύο παράγοντες της σχέσης $(\partial_{r_{CO}} / \partial U)(\partial_r / \partial P_{H_2}) > 0$ είναι αρνητικοί.

Η παρατηρούμενη συμπεριφορά (Σχήματα 5.21-5.24 και 5.26) σε συνδυασμό με την κινητική των αντιδράσεων (Σχήμα 5.27) αποτελούν ένα παράδειγμα των κανόνων της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [3,8,11,12]. Η παραγωγή του CO είναι ηλεκτρόφιλη, δηλαδή ο ρυθμός παραγωγής του CO αυξάνεται μειώνοντας το δυναμικό και συνεπώς αυξάνοντας την κάλυψη θ_{K⁺}. Αυτό συμβαίνει γιατί όπως φαίνεται καθαρά από το Σχήμα 5.27 ο r_{CO} είναι θετικής τάξης ως προς το CO₂ και μηδενικής προς αρνητικής ως προς το H₂. Αυτό σημαίνει πως η καταλυτική επιφάνεια έχει αρχικά προσροφημένα άτομα H ενώ το προσροφημένο CO₂ βρίσκεται σε χαμηλές καλύψεις. Συνεπώς ο ρυθμός του CO αυξάνεται όταν δένεται

ισχυρότερα το CO_2 στον καταλύτη κάτι που συμβαίνει λόγω των ιόντων καλλίου τα οποία βοηθούν στην ισχυροποίηση του δεσμού και πιθανά να διευκολύνουν την απόσπαση ενός ατόμου O από το CO_2 σχηματίζοντας έτσι CO και προσροφημένα K_2O ή KOH ή K_2CO_3 . Ο σχηματισμός των KOH και KHCO_3 έχει συζητηθεί στη βιβλιογραφία τόσο σε φορείς που περιέχουν K (Ru/ Al_2O_3) [13] όσο και σε νανοσωματίδια Au διεσπαρμένα σε υμένιο YSZ εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη K-β"- Al_2O_3 [14].

Σε πρόσφατες μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της αναγωγής του CO_2 σε καταλύτη Ru χρησιμοποιώντας στερεούς ηλεκτρολύτες, αγωγούς ιόντων Na^+ [1], O^{2-} [1,2] και H^+ [7] παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά και καλή συμβατότητα με τους κανόνες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης. Η μεθανοποίηση ενισχύεται με απομάκρυνση από την καταλυτική επιφάνεια Na^+ , K^+ και H^+ και με παροχή O^{2-} , ενώ η αντίδραση RWGS καταστέλλεται με απομάκρυνση O^{2-} και ενισχύεται με παροχή Na^+ , K^+ και H^+ . Εντούτοις, λόγω της μεγαλύτερης διπολικής ροπής του K^+ σε σχέση με το Na^+ , η επίδρασή του είναι πιο έντονη όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα των εκλεκτικοτήτων, αλλά και των δυναμικών αποκρίσεων με το χρόνο κατά την επιβολή σταθερού ρεύματος, όπου για να μεγιστοποιηθεί ο ρυθμός του CH_4 απαιτείται μικρότερη θ_{K^+} από θ_{Na^+} [1,9].

Όπως αναφέρθηκε, σε όλες τις ηλεκτροχημικές μελέτες της υδρογόνωσης του CO_2 η μεθανοποίηση παρουσιάζει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά, δηλαδή αυξάνεται με το δυναμικό και το έργο εξόδου του καταλύτη, αλλά και με μείωση της θ_{K^+} . Αυτή η συμπεριφορά προβλέπεται και από τους κανόνες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [3,8,11,12] όταν ο ρυθμός είναι θετικής τάξης ως προς την P_{H_2} και μηδενικής προς αρνητικής ως προς το P_{CO_2} (Σχήμα 5.27). Παρ'όλα αυτά υπάρχουν και περιοχές χαμηλών θερμοκρασιών, υψηλής συγκέντρωσης αέριου καυσίμου και υψηλής θ_{K^+} όπου ο ρυθμός παρουσιάζει ένα ασθενές μέγιστο ως προς το H_2 και το CO_2 . Σε αυτές τις περιοχές ο ρυθμός περνάει από μέγιστο με το δυναμικό (Σχήματα 5.21 και 5.26), συμπεριφορά σύμφωνη με τους κανόνες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [3,8,9,11]. Το παρατηρούμενο μέγιστο μετακινείται σε χαμηλότερα δυναμικά και έργο εξόδου και συνεπώς υψηλότερες καλύψεις K^+ , σε υψηλές P_{H_2} και χαμηλές θερμοκρασίες, αν και η μεταβολή με τη θερμοκρασία είναι ασθενής [9].

Από το Σχήμα 5.26, στο σημείο όπου μεγιστοποιείται ο ρυθμός του μεθανίου μπορούν να προκύψουν οι παρακάτω εξισώσεις:

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}_2}} = \alpha \theta_{\text{K}^+} \quad (5.3)$$

όπου $\alpha = 280$ στους 320°C .

Υποθέτοντας χημορρόφηση τύπου Langmuir για διασπαστική προσρόφηση του H_2 , δηλαδή $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ και μοριακή χημορρόφηση του CO_2 , δηλαδή $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_{2(\text{ad})}$, προκύπτει:

$$\frac{P_{H_2}}{P_{CO_2}} = \frac{K_{CO_2}}{K_{H_2}} \frac{\theta_H^2}{\theta_V \theta_{CO_2}} \quad (5.4)$$

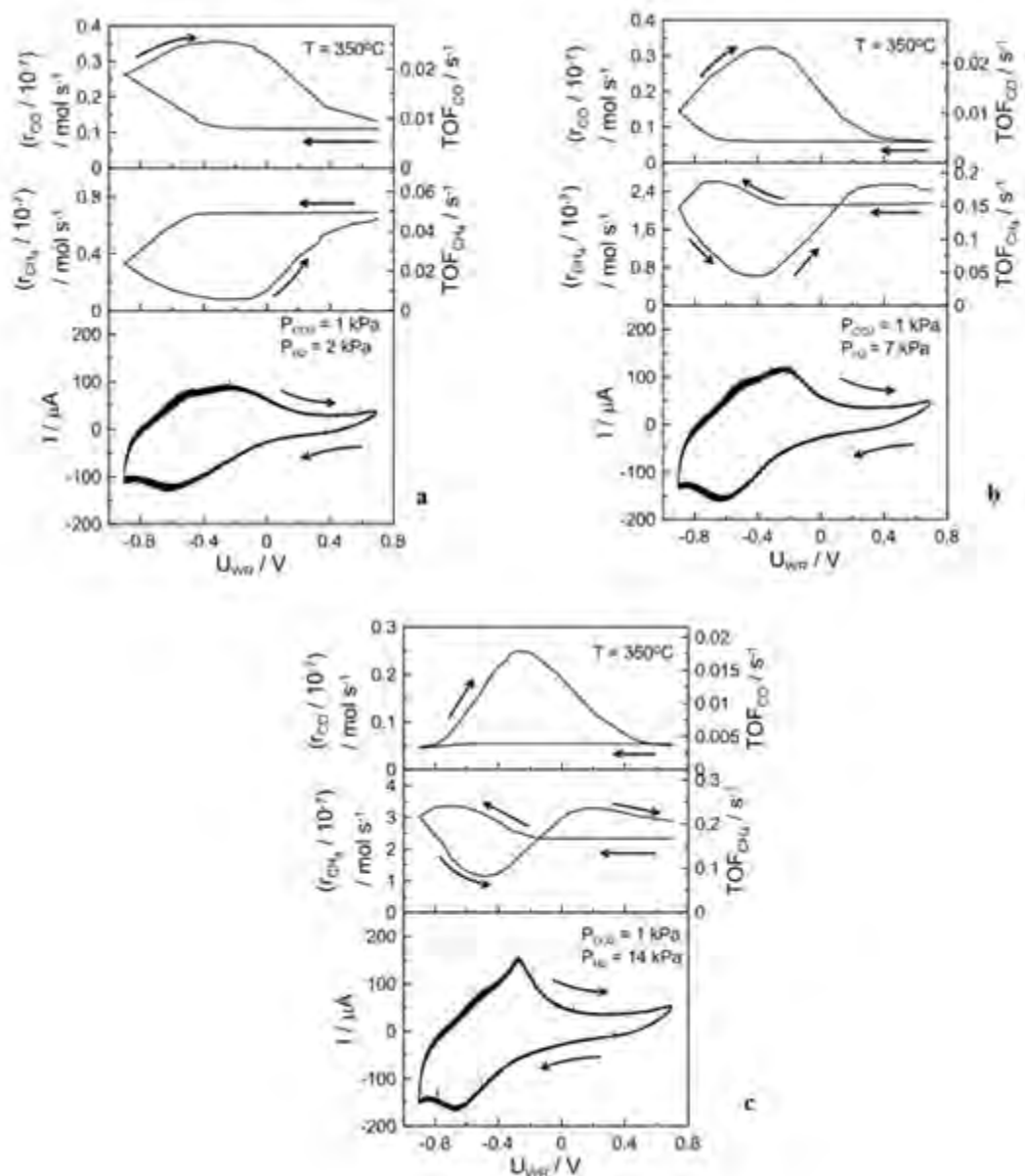
όπου K_{CO_2} και K_{H_2} είναι οι σταθερές χημορρόφησης ισορροπίας για CO_2 και H_2 και θ_H , θ_{CO_2} , θ_V είναι οι καλύψεις των H , CO_2 και των ελεύθερων κέντρων, αντίστοιχα. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 5.3 και 5.4 προκύπτει:

$$\frac{K_{CO_2}}{K_{H_2}} = \alpha \frac{\theta_V \theta_{CO_2}}{\theta_H^2} \theta_{K^+} \quad (5.5)$$

που υποδεικνύει ότι το K_{CO_2}/K_H αυξάνεται γραμμικά με την θ_{K^+} . Συνεπώς, η κάλυψη σε ιόντα καλλίου δρα ενισχυτικά στην προσρόφηση του CO_2 ενώ δηλητηριάζει τη διασπαστική προσρόφηση του H_2 [9]. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να ερμηνευτεί σε μεγάλο βαθμό λαμβάνοντας υπ'όψιν τις αντίστοιχες ελκτικές και απωστικές αλληλεπιδράσεις στην προσροφημένη ισοδύναμη διπλοστοιβάδα [3], όπως φαίνεται μέσω απλών ηλεκτροστατικών μοντέλων [3], αλλά και μέσω πιο απαιτητικών θεωρητικών [16] και κβαντομηχανικών υπολογισμών [15].

5.2.5 Κυκλικά βολταμογραφήματα των ρυθμών και του δυναμικού (Ru/ K^+ -β"- Al_2O_3).

Στα Σχήματα 5.28 a, b, c παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων και του ρεύματος, αυξάνοντας την P_{H_2} διαδοχικά από 2 kPa σε 7 και 14 kPa. Τέτοια διαγράμματα (r vs. U) είναι συνήθη σε μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [3].



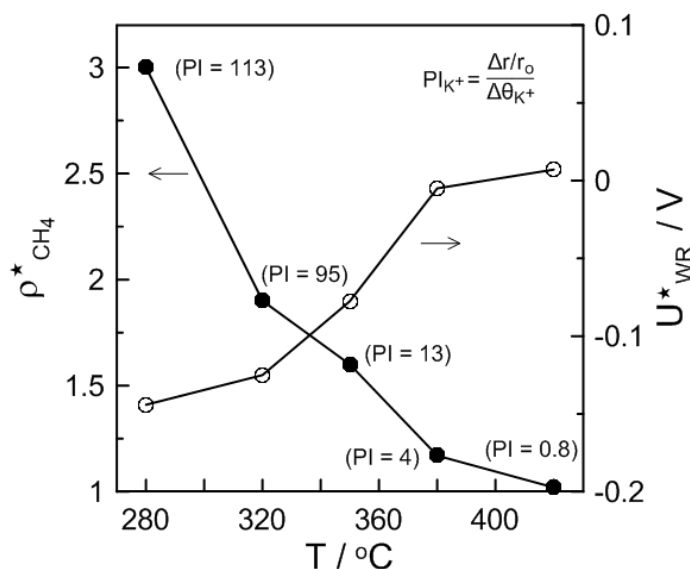
Σχήμα 5.28: Κυκλικά βολταμμογραφήματα των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων και του ρεύματος για (a) $P_{H_2} = 2$ kPa, (b) $P_{H_2} = 7$ kPa και (c) $P_{H_2} = 14$ kPa. $T = 350^\circ\text{C}$.

Στην πρώτη περίπτωση ($P_{H_2} = 2$ kPa) ο ρυθμός της μεθανοποίησης είναι θετικής τάξης ως προς την P_{H_2} σε όλα το εύρος του δυναμικού (Σχήμα 5.27) και συμπίπτει με το εύρος του δυναμικού που μελετήθηκε στα κυκλικά βολταμμογραφήματα για αυτό και δεν παρατηρείται κάποιο σημείο τομής στα διαγράμματα των ρυθμών (Σχήμα 5.28a). Αντίθετα, όταν ο ρυθμός περνάει από μέγιστο συναρτήσει της P_{H_2} στο μελετώμενο εύρος δυναμικών (Σχήμα 5.27), τότε παρατηρείται ένα σημείο τομής σχεδόν στο δυναμικό όπου παρατηρείται και το προαναφερθέν μέγιστο (Σχήματα 5.28 b και c) [9].

Από το Σχήμα 5.28 μπορεί να προκύψει ο εξής κανόνας: (α) όταν ένας καταλυτικός ρυθμός είναι καθαρά ηλεκτρόφοβος τότε το κυκλικό βολταμμογράφημά του έχει αριστερόστροφη φορά (αντίθετα από τη φορά του ρολογιού), (β) όταν ένας καταλυτικός ρυθμός είναι ηλεκτρόφιλος τότε το κυκλικό βολταμμογράφημά του έχει δεξιόστροφη φορά (όπως του ρολογιού) και (γ) όταν μια αντίδραση έχει συμπεριφορά ηφαιστείου τότε στο κυκλικό βολταμμογράφημά της υπάρχει ένα σημείο τομής [9]. Ο τελευταίος κανόνας ισχύει και για αντιδράσεις με συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου [3].

5.2.6 Επίδραση της θερμοκρασίας στο $\rho_{\text{CH}_4}^*$ και $\text{PI}(\text{Ru/K}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3)$.

Το Σχήμα 5.29 δείχνει την επίδραση της θερμοκρασίας στον μέγιστο λόγο προσάυξης του μεθανίου, $\rho_{\text{CH}_4}^*$ και στον παράγοντα ενίσχυσης, PI . Παρατηρούμε πως και οι δύο παράγοντες έχουν μεγάλη τιμή σε χαμηλή θερμοκρασία, $T = 280^\circ\text{C}$, δηλαδή $\rho_{\text{CH}_4}^* \approx 3$ και $\text{PI} \approx 113$, που υποδηλώνει ισχυρή ηλεκτρονική ενίσχυση ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας ($T > 400^\circ\text{C}$) μειώνονται και οι δύο αγγίζοντας τη μονάδα [9]. Στο ίδιο Σχήμα, παρουσιάζεται και η επίδραση της θερμοκρασίας στο δυναμικό, U_{WR}^* όπου ο ρυθμός της μεθανοποίησης μεγιστοποιείται. Μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε σημαντική μείωση του δυναμικού U_{WR}^* και κατά συνέπεια αύξηση της αντίστοιχης βέλτιστης κάλυψης, θ_{K^+} [9]. Σε παρένθεση αναγράφονται και οι αντίστοιχες τιμές του παράγοντα ενίσχυσης PI_{K^+} . Όλες οι τιμές είναι θετικές συνεπάγοντας πως τα ιόντα K^+ ενίσχυαν την παραγωγή μεθανίου στις συγκεκριμένες συνθήκες.



Σχήμα 5.29: Επίδραση της θερμοκρασίας στο $\rho_{\text{CH}_4}^*$ και στο U_{WR}^* , όπου μεγιστοποιείται ο ρυθμός της μεθανοποίησης. Στην παρένθεση, οι τιμές του παράγοντα ενίσχυσης PI_{K^+} .

5.3 Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο αυτό μελετήσαμε την Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της υδρογόνωσης του CO_2 σε αγωγό ιόντων Na και K, τους $\text{Na}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{K}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε πως και στις δύο περιπτώσεις τα ιόντα Na και K βοήθησαν στην ελεγχόμενη και *in situ* ενίσχυση της παραγωγής του CH_4 που είναι το επιθυμητό προϊόν, με εκλεκτικότητες να αγγίζουν το 100% με ταυτόχρονη μείωση της εκλεκτικότητας του CO.

Παρατηρήθηκε ότι και στις δύο περιπτώσεις ($\text{Na}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$) επιβολή αρνητικού ρεύματος, δηλαδή προώθηση ιόντων Na ή K στην καταλυτική επιφάνεια, είχε ως αποτέλεσμα την ενίσχυση του ρυθμού του μεθανίου σε χαμηλές θ_{Na^+} ή θ_{K^+} και στη συνέχεια τη μείωσή του, περνώντας από ένα μέγιστο. Το μέγιστο αυτό παρατηρήθηκε και στα κινητικά πειράματα ως προς H_2 και CO_2 , επιβεβαιώνοντας τη συμπεριφορά ηφαιστείου [9]. Η μονότονη αύξηση του ρυθμού παραγωγής του CO κατά την επιβολή αρνητικού ρεύματος εξηγείται από το γεγονός ότι τα ιόντα Na^+ και K^+ ευνοούν τη ρόφηση του CO_2 [9].

Στην περίπτωση του ηλεκτρολύτη $\text{Na}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$ η αύξηση της πίεσης του αντιδραστήρα οδήγησε σε αύξηση της παραγωγής CH_4 και καταστολή εκείνης του CO γεγονός που οφείλεται στο ότι ευνοείται η ρόφηση του H_2 . Επίσης, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η αναλογία $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2}$ των αντιδρώντων καθώς κοντά στις στοιχειομετρικές αναλογίες ($P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 2.3$) ευνοούνταν η παραγωγή CO ακόμα και σε πίεση $P_{\text{tot}} = 4 \text{ bar}$ [1].

Στον ηλεκτρολύτη $\text{K}^+ - \beta'' - \text{Al}_2\text{O}_3$, παρατηρήθηκε ότι διπλασιάζοντας τη μερική πίεση του H_2 ($P_{\text{H}_2} = 14$) το μέγιστο του ρυθμού μεθανοποίησης μετακινείται σε αρνητικότερα δυναμικά και αντίστοιχα σε υψηλότερη κάλυψη θ_{K^+} [9]. Την ίδια επίδραση έχει και η μείωση της θερμοκρασίας. Υπολογίστηκαν τιμές του παράγοντα PI μεγαλύτερες από 100, γεγονός που αποδεικνύει ότι τα ιόντα K ενίσχυναν τις αντιδράσεις [9]. Όσον αφορά τα πειράματα κυκλικής βολταμμετρίας είδαμε πως για ηλεκτρόφιλες αντιδράσεις όπως η RWGS το βολταμμογράφημα του ρυθμού έχει δεξιόστροφη διεύθυνση και για αντιδράσεις με συμπεριφορά ηφαιστείου, όπως είναι η μεθανοποίηση, το βολταμμογράφημα του ρυθμού παρουσιάζει μια τομή κατά τη σάρωση των δυναμικών [9].

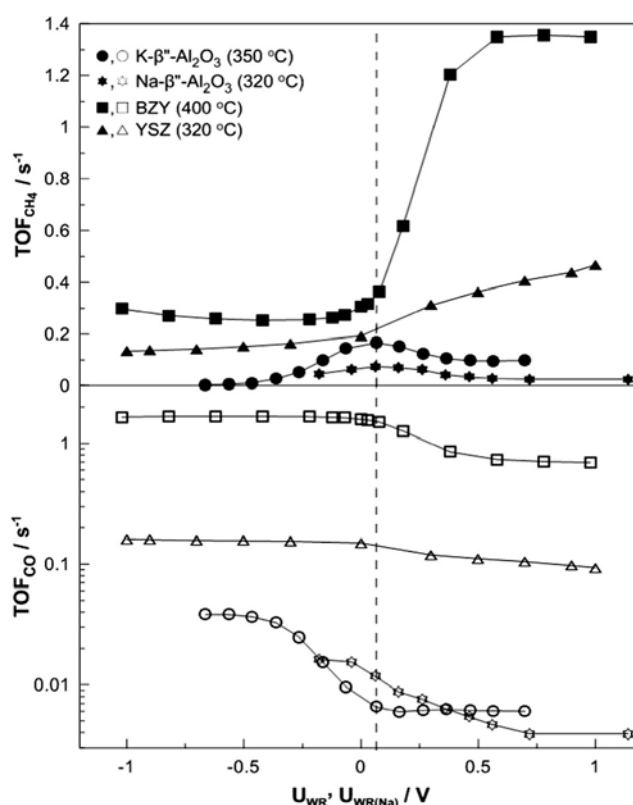
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 5

1. D. Theleritis, M. Makri, S. Souentie, A. Caravaca, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ChemElectroChem* **1** (2014) 254–262.
2. D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ACS Catalysis* **2** (2012) 770–780.
3. C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, NY, 2001.
4. S. Bebelis, H Karasali, C. G. Vayenas, *Solid State Ionics* **179** (2008) 1391-1395.
5. M. R. Prairie, J. G. Highfield, A. Renken, *Chem. Eng. Sci.* **46**(1991) 113–121.
6. M. Marwood, R. Doepper, M. Prairie, A. Renken, *Chem. Eng. Sci.* **49**(1994) 4801 – 4809.
7. I. Kalaitzidou, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *J. Catal.* **331** (2015) 98-109.
8. S. Brosda, C. G. Vayenas, J. Mei, *Appl. Catal. B: Environ.* **68** (2006) 109-124.
9. M. Makri, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *Electrochimica Acta* **179** (2015) 556–564.
10. C.G. Vayenas, S. Brosda, C. Pliangos, *J.Catal.* **203** (2001) 329–350.
11. C. Vayenas, S. Brosda, *Topics in Catalysis* **57** (2014) 1287–1301.
12. R. Büchel, A. Baiker, S.E. Pratsinis, *Appl. Catal. A: General* **477** (2014) 93–101.
13. J. González-Cobos, D. Horwat, J. Ghanbaja, J.L. Valverde, A. De Lucas-Consuegra, *J. Catal* **317** (2014) 293–302.
14. G. Pacchioni, F. Illas, S.G. Neophytides, C.G. Vayenas, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16653–16661.
15. E. Leiva, *Topics in Catalysis*, **44** (2007) 347-354.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - Σύγκριση της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της
Υδρογόνωσης του CO₂ σε καταλύτη Ru σε αγωγούς O²⁻ (YSZ),
Na⁺ (Na⁺-β''-Al₂O₃), K⁺ (K⁺-β''-Al₂O₃) και H⁺ (BZY)**

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν αποτελέσματα Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της υδρογόνωσης του CO₂ χρησιμοποιώντας στερεό ηλεκτρολύτη β''-Al₂O₃. Σε αυτό το κεφάλαιο θα συγκριθούν αυτά τα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα σε αγωγούς ιόντων O²⁻ (YSZ) και H⁺ (BZY).

6.1 Επίδραση του δυναμικού στους ρυθμούς αναστροφής, TOF, των προϊόντων.



Σχήμα 6.1: Επίδραση του δυναμικού στους ρυθμούς αναστροφής TOF των προϊόντων για τους στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ, Na⁺-β''-Al₂O₃, K⁺-β''-Al₂O₃ και BZY.

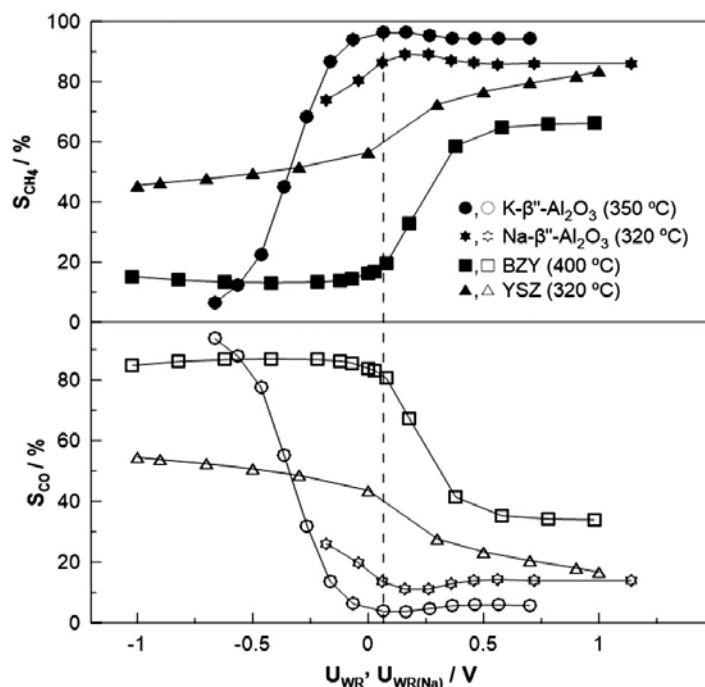
Όπως παρατηρήθηκε στις ενότητες 5.1 και 5.2 του Κεφαλαίου 5, ο ρυθμός της μεθανοποίησης παρουσιάζει ένα μέγιστο με αύξηση του δυναμικού, δηλαδή επιδεικνύει συμπεριφορά ηφαιστείου. Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα 6.1, όπου παρουσιάζεται η εξάρτηση των ρυθμών αναστροφής TOF των προϊόντων από το δυναμικό, U_{WR} , του καταλύτη. Ο δεύτερος άξονας του δυναμικού, $U_{WR(Na)}$, αφορά μόνο στον ηλεκτρολύτη Na⁺-β''-Al₂O₃ έχει

προκύπτει από την εξίσωση $U_{WR(Na)} = U_{WR} + 0.65V$, έτσι ώστε τα δυναμικά στα οποία μεγιστοποιούνται οι ρυθμοί μεθανοποίησης, r_{CH_4} , στους φορείς $Na^+-\beta''-Al_2O_3$ και $K^+-\beta''-Al_2O_3$, να ταυτίζονται [1]. Αυτή η διόρθωση στον άξονα είναι λογική καθώς η τιμή του δυναμικού U_{WR} στους ηλεκτρολύτες Na^+ και K^+ εξαρτάται από την κάλυψη των ιόντων στο ηλεκτρόδιο αναφοράς και δεν μπορεί να είναι γνωστή κατά την παρασκευή του καταλύτη.

Είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι ενώ η τιμή του TOF_{CH_4} στο δυναμικό $U_{WR} = 0$ μεταβάλλεται ελάχιστα από τον ένα φορέα στον άλλο, η τιμή του TOF_{CO} μειώνεται κατά δύο τάξεις μεγέθους συγκρίνοντας τον BZY με τους αλκαλικούς φορείς [1]. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη κινητικότητα των πρωτονίων έναντι των αλκαλίων. Έτσι, τα πρωτόνια μπορούν να μεταναστεύουν πιο εύκολα από τον πρωτονιακό φορέα, BZY, στην καταλυτική επιφάνεια ακόμα και σε $U_{WR} = 0$ και να ενισχύουν την παραγωγή CO [1]. Αυτό το γεγονός μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι στον πρωτονιακό φορέα, BZY, είναι πιο ισχυρό το φαινόμενο των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα [1,2].

6.2 Επίδραση του δυναμικού στις εκλεκτικότητες των προϊόντων.

Η παραπάνω παρατήρηση είναι σε συμφωνία με το Σχήμα 6.2 όπου δείχνει την επίδραση του δυναμικού στις εκλεκτικότητες S_{CH_4} και S_{CO} .

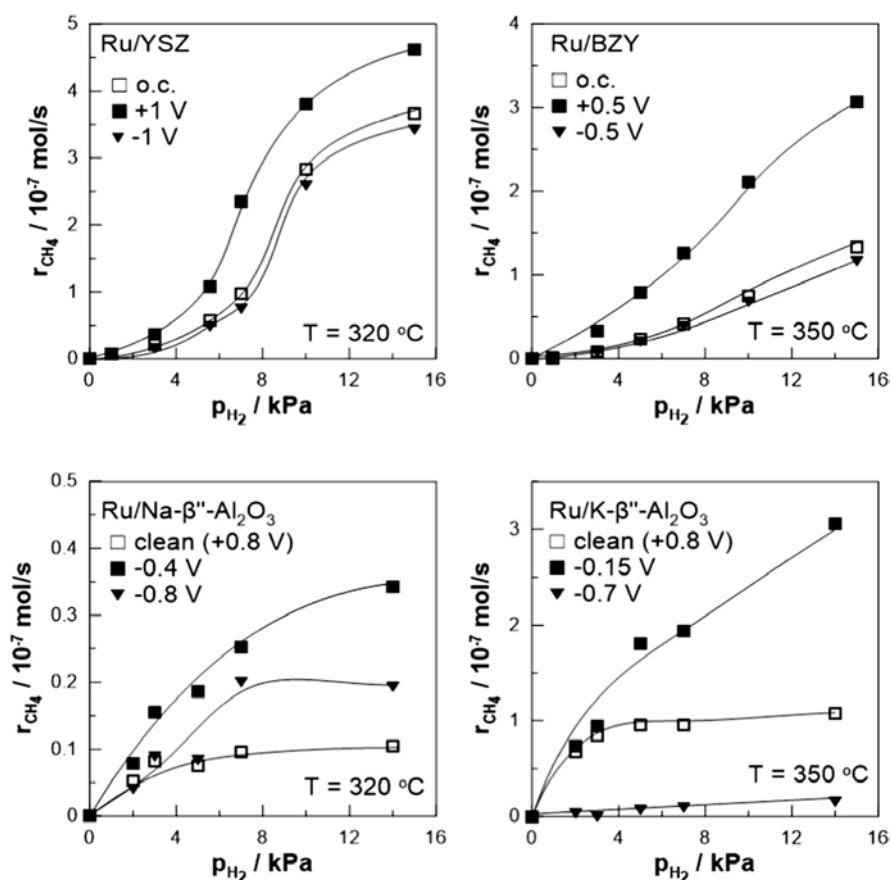


Σχήμα 6.2: Επίδραση του δυναμικού στις εκλεκτικότητες των προϊόντων για τους στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ, $Na^+-\beta''-Al_2O_3$, $K^+-\beta''-Al_2O_3$ και BZY.

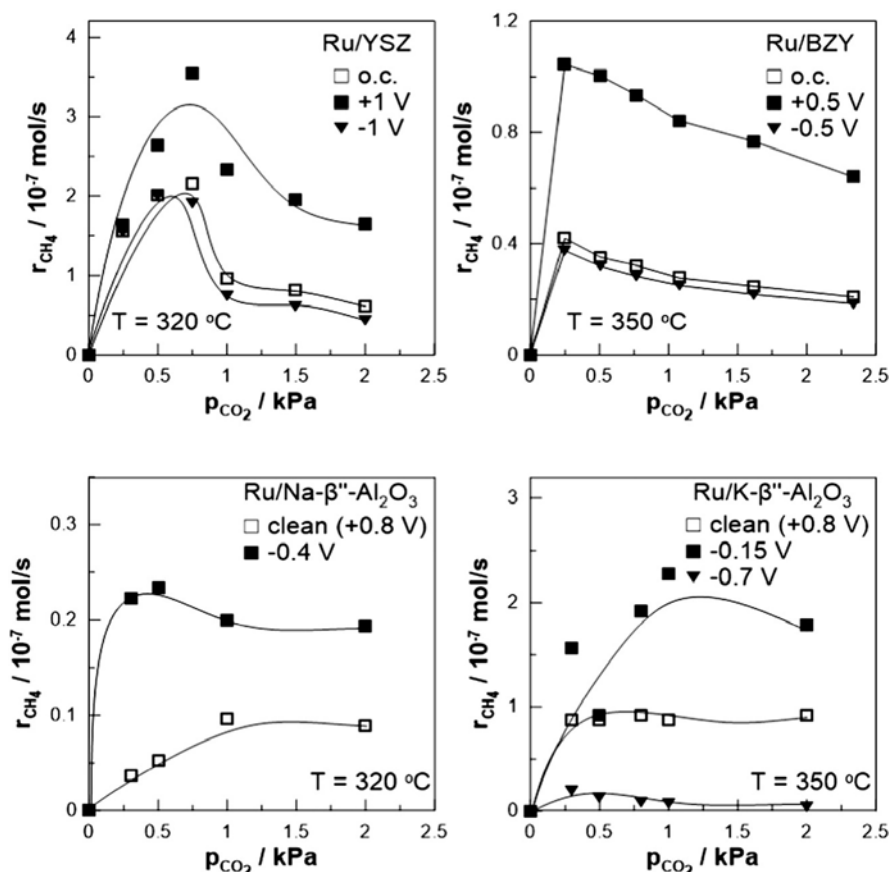
Παρατηρούμε πως η εκλεκτικότητα σε μεθάνιο, S_{CH_4} , είναι σημαντικά πιο μεγάλη στους αλκαλικούς φορείς, $Na^+-\beta''-Al_2O_3$ και $K^+-\beta''-Al_2O_3$, σε σχέση με τους άλλους (BZY και YSZ). Λαμβάνοντας υπ'όψιν το Σχήμα 6.1, μπορούμε να συμπεράνουμε πως αυτό οφείλεται στη μικρή τιμή του TOF_{CO} στους φορείς αλκαλίων [1].

6.3 Κινητική των αντιδράσεων μεθανοποίησης και RWGS.

Τα Σχήματα 6.3 και 6.4 αναφέρονται στην κινητική της μεθανοποίησης και τα Σχήματα 6.5 και 6.7 στην κινητική της RWGS.



Σχήμα 6.3: Εξάρτηση του ρυθμού του μεθανίου από τη P_{H_2} για τους στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ, $Na^+-\beta''-Al_2O_3$, $K^+-\beta''-Al_2O_3$ και BZY.

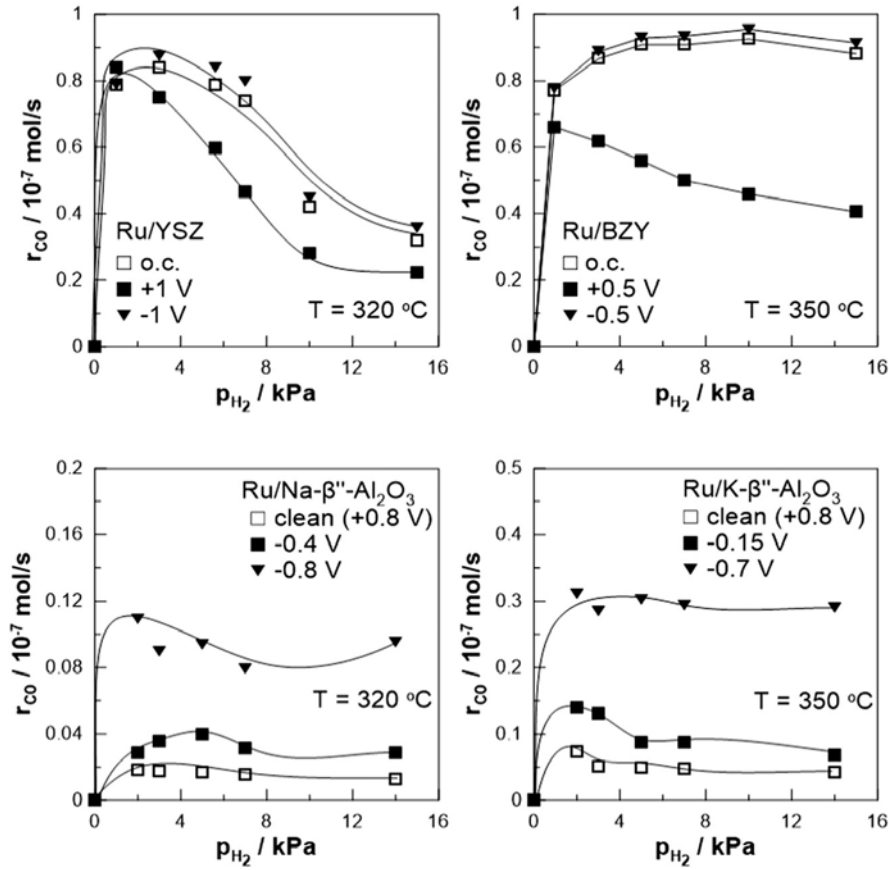


Σχήμα 6.4: Εξάρτηση του ρυθμού του μεθανίου από τη P_{CO_2} για τους στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ, $Na^+ - \beta'' - Al_2O_3$, $K^+ - \beta'' - Al_2O_3$ και BZY.

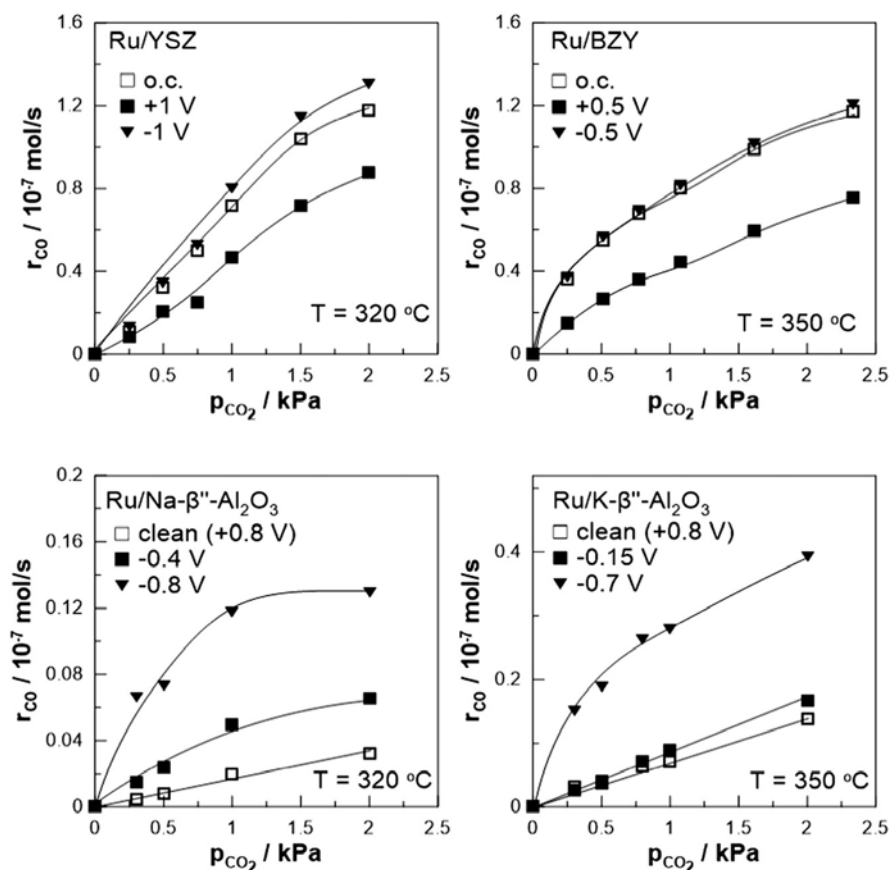
Και στις τέσσερις περιπτώσεις, σε χαμηλές P_{H_2} , η κινητική της αντίδρασης είναι θετικής τάξης ως προς το H_2 , τόσο σε ενισχυμένη όσο και σε μη ενισχυμένη κατάσταση (Σχήμα 6.3). Στην περίπτωση των YSZ και BZY η μη ενισχυμένη κατάσταση αντιστοιχεί σε επιβολή μηδενικού δυναμικού ή ρεύματος (ανοιχτό κύκλωμα) [2-4], ενώ για τους φορείς $Na^+ - \beta'' - Al_2O_3$ και $K^+ - \beta'' - Al_2O_3$ αντιστοιχεί σε καθαρή από ιόντα επιφάνεια που επιτεύχθηκε ύστερα από επιβολή θετικού δυναμικού, +0.8V, για 30 min [4,5]. Σε υψηλότερες P_{H_2} , στους αγωγούς O^{2-} και H^+ , ο ρυθμός της μεθανοποίησης αυξάνεται με το δυναμικό ($\partial r_{CH_4} / \partial U_{WR} > 0$), δηλαδή επιδεικνύει ηλεκτρόφοβα συμπεριφορά ενώ για τους αγωγούς Na^+ και K^+ , ο ρυθμός περνά από ένα μέγιστο συναρτήσει του δυναμικού, δηλαδή επιδεικνύει συμπεριφορά ηφαιστίου [1].

Παρατηρώντας τα κινητικά πειράματα του Σχήματος 6.4 ο ρυθμός μεθανοποίησης παρουσιάζει ένα μέγιστο ως προς το P_{CO_2} γεγονός που υποδηλώνει ισχυρή προσρόφηση του CO_2 . Επίσης παρατηρούμε ότι είναι μηδενικής προς αρνητικής τάξης ως προς το CO_2 για $P_{CO_2} > 1$, ($\partial r_{CH_4} / \partial P_{CO_2} < 0$) [1]. Το μέγιστο σημείο στο ρυθμό είναι γνωστό ότι αντιστοιχεί σε ίσες καλύψεις των προσροφημένων αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια [6]. Επιπρόσθετα, μια άλλη παρατήρηση που μπορεί να γίνει, είναι ότι για τους αγωγούς O^{2-} και

H^+ ο ρυθμός της μεθανοποίησης αυξάνεται μονότονα με το δυναμικό ($\partial r_{CH_4} / \partial U_{WR} > 0$), δηλαδή έχει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά, ενώ στους αγωγούς Na^+ και K^+ ο ρυθμός περνάει από ένα μέγιστο που αντιστοιχεί σε συμπεριφορά ηφαιστείου [1].



Σχήμα 6.5: Εξάρτηση του ρυθμού του CO από τη P_{H_2} για τους στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ, Na^+ - β'' - Al_2O_3 , K^+ - β'' - Al_2O_3 και BZY.



Σχήμα 6.6: Εξάρτηση του ρυθμού του CO από τη P_{CO_2} για τους στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ, Na⁺-β''-Al₂O₃, K⁺-β''-Al₂O₃ και BZY.

Η περίπτωση της RWGS είναι πιο απλή και ξεκάθαρη. Είναι εμφανές ότι και για τους τέσσερις φορείς ο ρυθμός παραγωγής CO είναι μηδενικής προς αρνητικής τάξης ως προς την P_{H_2} (Σχήμα 6.5) και θετικής τάξης ως προς την P_{CO_2} (Σχήμα 6.6) [1]. Τέλος, είναι εμφανές ότι ο ρυθμός αυξάνεται μονότονα με το δυναμικό επιδεικνύοντας ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά ($\partial r_{CO} / \partial U_{WR} < 0$) [1].

6.4 Σύγκριση με τους κανόνες της Χημικής και Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης.

Σε αυτήν την ενότητα θα γίνει μια σύγκριση των πειραματικών δεδομένων που ελήφθησαν από τα κινητικά πειράματα με τα δεδομένα που προκύπτουν από τους κανόνες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [6,7]. Σύμφωνα με αυτούς, όταν εξετάζουμε την εξάρτηση του ρυθμού από το έργο εξόδου, Φ , τότε υπάρχουν δύο πιθανότητες:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial \Phi} \right)_{P_A, P_D} > 0 \rightarrow \text{ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά} \quad \text{ή} \quad (6.1)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial \Phi} \right)_{P_A, P_D} < 0 \rightarrow \text{ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά} \quad (6.2)$$

Σε συνδυασμό με τους κανόνες L1' και L2' που αφορούν στην ισχύ του δεσμού ρόφησης του κάθε αντιδρώντος και αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2 προκύπτουν οι παρακάτω ανισότητες:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial U_{WR}} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial P_D} \right) > 0 \quad (6.3)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial U_{WR}} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial P_A} \right) < 0 \quad (6.4)$$

όπου οι P_D και P_A αντιστοιχούν στις μερικές πιέσεις του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Η εξίσωση 6.3 αντιστοιχεί σε ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά και η 6.4 σε ηλεκτρόφιλη. Η προσρόφηση του δότη/δέκτη ηλεκτρονίων οδηγεί σε μείωση/αύξηση του έργου εξόδου, Φ , και μέσω της εξίσωσης 2.9 και του δυναμικού U_{WR} . Συνεπώς, μπορεί κανείς να καταλάβει τη φύση του αντιδρώντος (δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων) πειραματικά, αν παρατηρήσει την ένδειξη ΔU_{WR} κατά την προσρόφησης του [1,6].

Οι ανισότητες 6.3 και 6.4 τροποποιούνται στην περίπτωση μας ως εξής:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial U_{WR}} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial P_{H_2}} \right) > 0 \quad (6.5)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial U_{WR}} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial P_{CO_2}} \right) < 0 \quad (6.6)$$

Από τις παραπάνω ανισότητες, που συνοψίζουν τους κανόνες της Ηλεκτροχημικής Εν.ισχυσης, προκύπτει ότι ο ρυθμός μιας αντίδρασης αυξάνεται με το δυναμικό ($\partial r / \partial U_{WR} > 0$) όταν είναι θετικής τάξης ως προς τον ηλεκτρονιοδότη (H_2) και αρνητικής ως προς τον ηλεκτρονιοδέκτη (CO_2). Αυτή είναι η περίπτωση της αντίδρασης της μεθανοποίησης που παρουσιάζει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά (Σχήμα 6.4 και 6.4). Αντίθετα, ο ρυθμός μια αντίδρασης μειώνεται με το δυναμικό ($\partial r / \partial U_{WR} < 0$) όταν είναι αρνητικής τάξης ως προς τον ηλεκτρονιοδότη (H_2) και θετικής τάξης ως προς τον ηλεκτρονιοδέκτη (CO_2), συμπεριφορά που αντιστοιχεί στην αντίδραση σχηματισμού CO , η οποία όπως είδαμε και από τα Σχήματα 6.5 και 6.6, παρουσιάζει ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά [1, 6]. Μπορούμε να συμπεράνουμε λοιπόν ότι όλα τα πειράματα ρυθμού ως προς τις P_{H_2} , P_{CO_2} και U_{WR} είναι σε

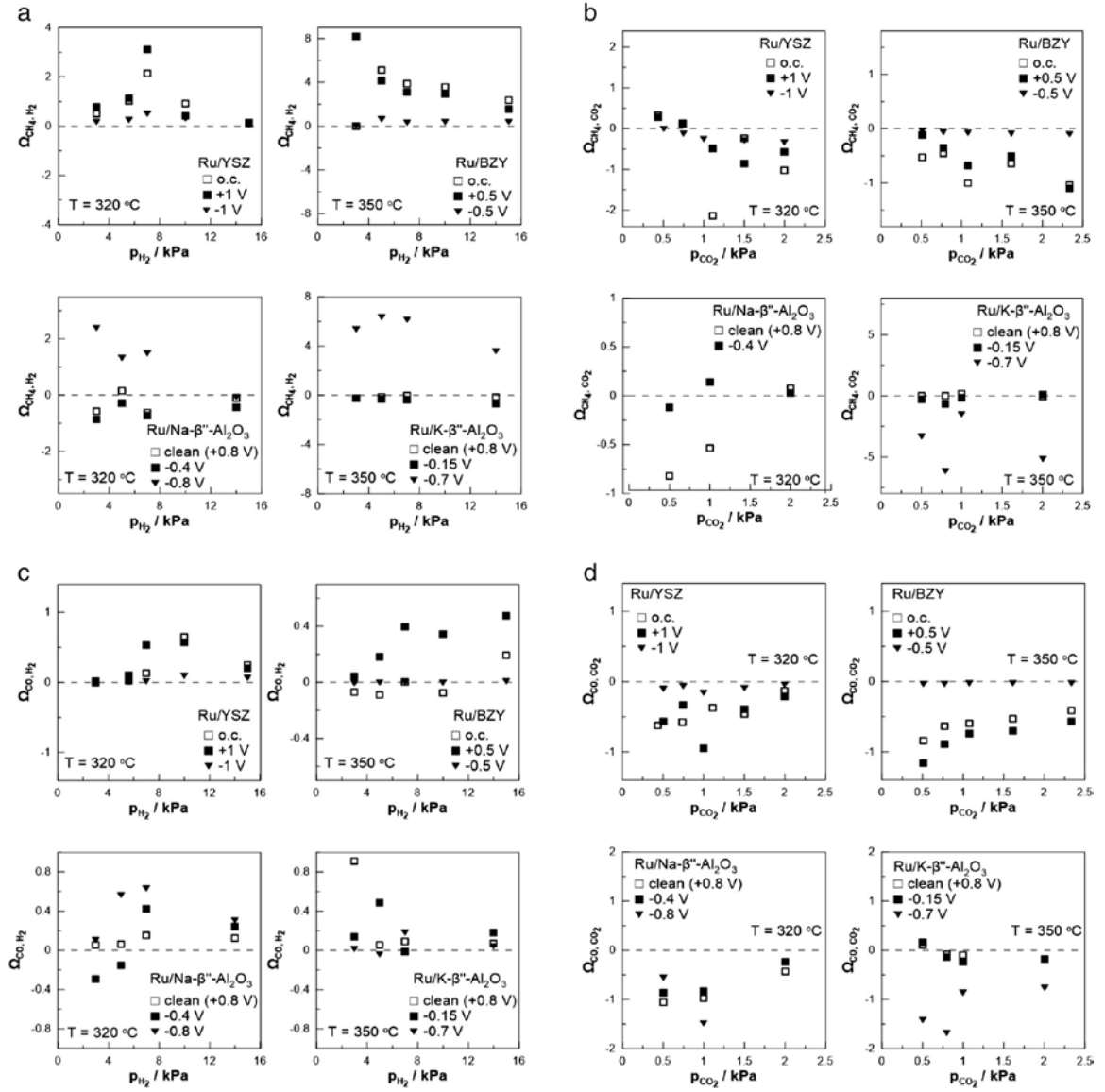
συμφωνία με τους κανόνες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης. Η συμφωνία αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.7 χρησιμοποιώντας τις παρακάτω παραμέτρους:

$$\Omega_{\text{CH}_4, \text{H}_2} = \left(\frac{\partial r_{\text{CH}_4}}{\partial U_{\text{WR}}} \right)_{P_{\text{H}_2}, P_{\text{CO}_2}} \left(\frac{\partial r_{\text{CH}_4}}{\partial P_{\text{H}_2}} \right)_{U_{\text{WR}}, P_{\text{CO}_2}} \quad (6.7)$$

$$\Omega_{\text{CH}_4, \text{CO}_2} = \left(\frac{\partial r_{\text{CH}_4}}{\partial U_{\text{WR}}} \right)_{P_{\text{H}_2}, P_{\text{CO}_2}} \left(\frac{\partial r_{\text{CH}_4}}{\partial P_{\text{CO}_2}} \right)_{U_{\text{WR}}, P_{\text{H}_2}} \quad (6.8)$$

$$\Omega_{\text{CO}, \text{H}_2} = \left(\frac{\partial r_{\text{CO}}}{\partial U_{\text{WR}}} \right)_{P_{\text{H}_2}, P_{\text{CO}_2}} \left(\frac{\partial r_{\text{CO}}}{\partial P_{\text{H}_2}} \right)_{U_{\text{WR}}, P_{\text{CO}_2}} \quad (6.9)$$

$$\Omega_{\text{CO}, \text{CO}_2} = \left(\frac{\partial r_{\text{CO}}}{\partial U_{\text{WR}}} \right)_{P_{\text{H}_2}, P_{\text{CO}_2}} \left(\frac{\partial r_{\text{CO}}}{\partial P_{\text{CO}_2}} \right)_{U_{\text{WR}}, P_{\text{H}_2}} \quad (6.10)$$



Σχήμα 6.7:(α) Επίδραση της P_{H_2} στον παράγοντα Ω_{CH_4, H_2} , (β) Επίδραση της P_{CO_2} στον παράγοντα Ω_{CH_4, CO_2} , (γ) Επίδραση της P_{H_2} στον παράγοντα Ω_{CO, H_2} , (δ) Επίδραση της P_{CO_2} στον παράγοντα Ω_{CO, CO_2} .

CO_2 .

Από το Σχήμα 6.7 παρατηρούμε ότι:

$$\Omega_{CH_4, H_2} > 0 \quad \Omega_{CO, H_2} > 0 \quad (6.11)$$

$$\Omega_{CH_4, CO_2} < 0 \quad \Omega_{CO, CO_2} < 0 \quad (6.12)$$

Οι παραπάνω ανισότητες είναι σε συμφωνία με τους κανόνες και με τις εξισώσεις 6.3 και 6.4 [1]. Υπάρχουν βέβαια και κάποιες αποκλίσεις σε χαμηλές P_{H_2} και P_{CO_2} όπου ο ρυθμός

γίνεται πρώτης τάξης ως προς το H_2 και CO_2 ακόμα και αν οι κανόνες προβλέπουν αρνητικής τάξης ρυθμό κάτι που επιτυγχάνεται σε υψηλότερες P_{H_2} και P_{CO_2} [1].

Οι ανισότητες 6.3 και 6.4 σε συνδυασμό με τον ορισμό της εκλεκτικότητας (εξ. 6.13) μπορούν να προβλέψουν και την εξάρτηση της εκλεκτικότητας των προϊόντων από το δυναμικό, U_{WR} .

Καθώς,

$$S_{CH_4} = \frac{r_{CH_4}}{r_{CH_4} + r_{CO}} \quad , \quad S_{CO} = \frac{r_{CO}}{r_{CH_4} + r_{CO}} \quad (6.13)$$

και

$$\left(\frac{\partial r_{CH_4}}{\partial U_{WR}} \right) > 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial r_{CO}}{\partial U_{WR}} \right) < 0 \quad (6.14)$$

προκύπτει,

$$\left(\frac{\partial S_{CH_4}}{\partial U_{WR}} \right) > 0 \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial S_{CO}}{\partial U_{WR}} \right) < 0 \quad (6.15)$$

Οι τελευταίες ανισότητες (εξ. 6.15) είναι σε συμφωνία με την παρατηρούμενη συμπεριφορά στο Σχήμα 6.2 όπου θετικά δυναμικά ενισχύουν την εκλεκτικότητα σε CH_4 και αρνητικά εκείνη του CO .

6.5 Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο αυτό έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της υδρογόνωσης του CO_2 χρησιμοποιώντας 4 στερεούς ηλεκτρολύτες, αγωγούς ιόντων H^+ (BZY) [2], O^{2-} (YSZ) [3], Na^+ ($\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) [4] και K^+ ($\text{K-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) [5]. Διακρίναμε πως υπάρχουν πολλές ομοιότητες και ελάχιστες διαφορές. Στην περίπτωση των YSZ και BZY, η επιβολή θετικού δυναμικού ή ρεύματος, δηλαδή προώθηση O^{2-} (YSZ) και απομάκρυνση H^+ (BZY) ενισχύει τον ρυθμό της μεθανοποίησης με ταυτόχρονη καταστολή της RWGS [1, 3-4]. Η ίδια καταστολή του ρυθμού παραγωγής CO παρατηρείται και στους αγωγούς ιόντων Na^+ ή K^+ όσο αυξάνεται το δυναμικό, ωστόσο ο ρυθμός του μεθανίου περνάει από ένα μέγιστο που αντιστοιχεί στη βέλτιστη κάλυψη της καταλυτικής επιφάνειας από τα Na^+ ή K^+ [1, 4-5]. Το βασικότερο συμπέρασμα ωστόσο είναι ότι ανεξάρτητα από τον φορέα δηλαδή ανεξάρτητα από το προωθητικό ιόν, η επιβολή θετικού δυναμικού ενισχύει τον ρυθμό του μεθανίου και η επιβολή αρνητικού εκείνον του μονοξειδίου του άνθρακα, χαρακτηριστικά που επιβεβαιώνουν την ηλεκτρόφοβη και ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά του CH_4 και του CO , αντίστοιχα [1-5].

Τέλος, όλα τα πειραματικά αποτελέσματα και στους 4 φορείς είναι σε απόλυτη συμφωνία με τους κανόνες της Χημικής και Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [6-8].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 6

1. I.Kalaitzidou, M. Makri, D. Theleritis, A. Katsaounis and C.G. Vayenas, *Surface Science* **646** (2016) 194-203.
2. I. Kalaitzidou, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *J. Catal.* **331** (2015) 98-109.
3. D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ACS Catalysis* **2** (2012) 770–780.
4. D. Theleritis, M. Makri, S. Souentie, A. Caravaca, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *ChemElectroChem* **1** (2014) 254–262.
5. M. Makri, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *Electrochimica Acta* **179** (2015) 556–564.
6. C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, NY, 2001.
7. S. Brosda, C. G. Vayenas, J. Mei, *Appl. Catal. B: Environ.* **68** (2006) 109-124.
8. C.G. Vayenas, S. Brosda, C. Pliangos, *J. Catal.* **203** (2001) 329–350.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 - Υδρογόνωση του CO₂ σε νανοδιεσπαρμένο καταλύτη Ru/YSZ εναποτεθειμένο σε υμένιο Ru σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ

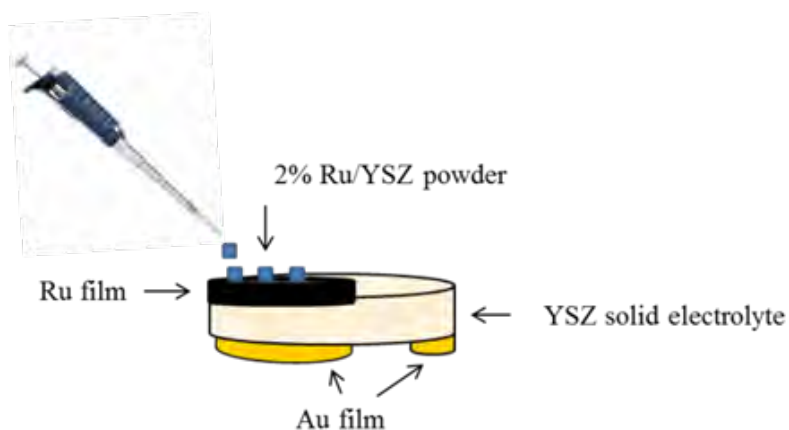
Ένα μεγάλο εμπόδιο στην εμπορευματοποίηση του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης είναι η χαμηλή ειδική επιφάνεια και συνεπώς η χαμηλή διασπορά και κακή αξιοποίηση της μεταλλικής ιδιότητας των πορωδών μεταλλικών καταλυτικών υμενίων τα οποία πρέπει να είναι ηλεκτρικά αγωγίμα [1]. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια σε αρκετές προσπάθειες ώστε να ενισχυθούν ηλεκτροχημικά υψηλής διασποράς καταλύτες.

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν αποτελέσματα Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης νανοδιεσπαρμένου καταλύτη 2% Ru/YSZ εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ [1]. Ένα λεπτό στρώμα μεταλλικού υμενίου Ru χρησιμοποιήθηκε μεταξύ του καταλύτη και του ηλεκτρολύτη για να ενισχυθεί η απαραίτητη ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτροδίου εργασίας και να βελτιωθεί η μηχανική σταθερότητα του διεσπαρμένου καταλύτη.

7.1 Παρασκευή καταλύτη

Η παρασκευή του νανοδιεσπαρμένου καταλύτη (σκόνη) 2% Ru/YSZ έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Κατά τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε ο φορέας YSZ και η πρόδρομη ένωση (Ruthenium (III) nitrosyl nitrate, Ru(NO)(NO₃)₃) που περιέχει τον καταλύτη. Αρχικά, η πρόδρομη ένωση διαλύθηκε σε νερό και στη συνέχεια προστέθηκε στο διάλυμα κατάλληλη ποσότητα φορέα, έτσι ώστε ο όγκος του διαλύτη να είναι αρκετά μεγαλύτερος (περίπου 20 φορές) από τον όγκο των πόρων του φορέα. Κατόπιν, απομακρύνθηκε ο διαλύτης με εξάτμιση και η πρόδρομη ένωση παρέμεινε τελικά διεσπαρμένη στην επιφάνεια του φορέα. Μετά την εξάτμιση ακολούθησε πύρωση (calcination) του καταλύτη στους 500°C για 1 h σε αέρα [5].

Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του ενδιάμεσου ηλεκτροδίου Ru και των ηλεκτροδίων Au ήταν αντίστοιχα RuCl₃ και πάστα χρυσού (GWENT). Η εναπόθεση του ενδιάμεσου υμενίου του Ru πραγματοποιήθηκε στον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ, αγωγό ιόντων O, με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Ακολούθησε θερμική επεξεργασία στους 500°C για 1 h, σε αέρα. Στη συνέχεια, στο καταλυτικό υμένιο Ru εναποτέθηκαν διαφορετικές φορτίσεις νανοδιεσπαρμένου καταλύτη 2% Ru υποστηριγμένο σε YSZ (Σχήμα 7.1). Μετά από κάθε εναπόθεση γινόταν θερμική επεξεργασία στους 500°C για 1 h σε αέρα. Πριν την έναρξη των πειραμάτων γινόταν αναγωγή του καταλύτη για 1 ώρα στους 350°C [1].

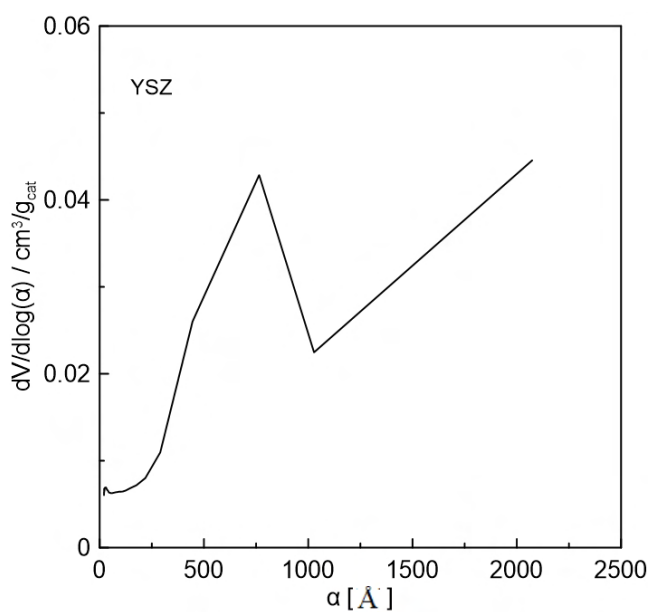


Σχήμα 7.1: Σχηματική απεικόνιση του δείγματος.

7.2 Χαρακτηρισμός του δείγματος

Ο χαρακτηρισμός του νανοδιασπαρμένου καταλύτη έγινε με δύο μεθόδους. Αρχικά, προσδιορίστηκε η κατανομή όγκου πόρων με εκρόφιση N_2 καθώς και η ειδική επιφάνεια (B.E.T.) και στη συνέχεια έγινε χημορόφιση με H_2 για τον προσδιορισμό της ενεργού επιφάνειας, N_G , όπως περιγράφεται στην [2].

Από τα πειράματα B.E.T. έγινε μια προσπάθεια προσδιορισμού της διαμέτρου των καταλυτικών πόρων και από το Σχήμα 7.2 φαίνεται οι περισσότεροι κόκκοι να έχουν διάμετρο 75 nm ενώ εμφανίζονται και κάποιοι με μεγαλύτερο μέγεθος (~200 nm) [2].



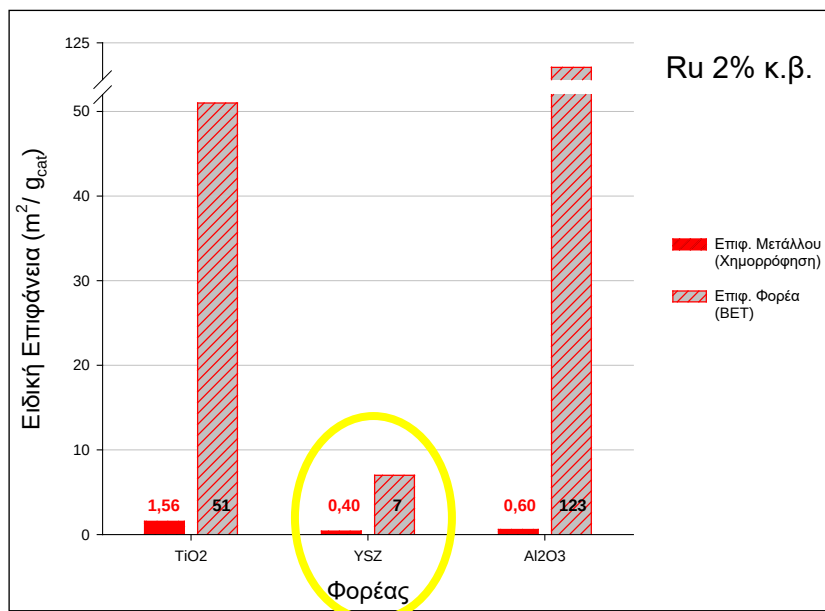
Σχήμα 7.2: Κατανομή διαμέτρου πόρων [2].

Από τα πειράματα χημορρόφησης προκύπτει ο παρακάτω πίνακας:

Δείγμα	D [%]	V _m [cm ³ /g _{cat}]	d _{met} [nm]	S _{sp} [m _{met} ² /g _{met}]
2% Ru/ YSZ	3.8	0.085	25	20

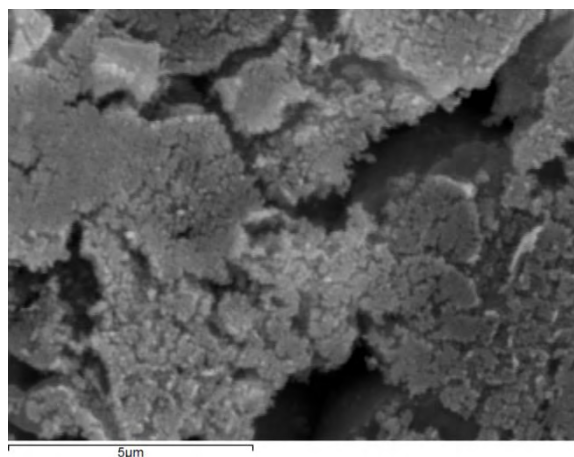
Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα χημορρόφησης H₂ για τον νανοδιασπαρμένο καταλύτη 2% Ru/YSZ [2] .

Στο Σχήμα 7.3 γίνεται σύγκριση μεταξύ της ειδικής ενεργού επιφάνειας του μετάλλου που υπολογίστηκε από τη χημορρόφηση με την ειδική επιφάνεια του φορέα που υπολογίστηκε από τη μέθοδο B.E.T. Για τον φορέα YSZ που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας, η τιμή της ειδικής ενεργού επιφάνειας του Ru είναι 0.40 m²/g_{cat} [2].

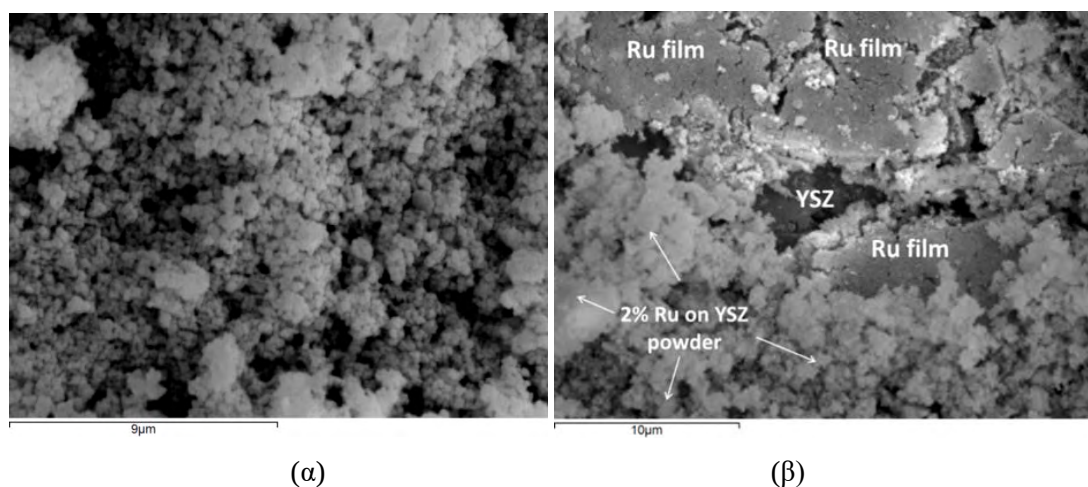


Σχήμα 7.3: Σύγκριση ειδικής ενεργού επιφάνειας μετάλλου με την ειδική επιφάνεια των φορέων [2]. Το κίτρινο αναφέρεται στον καταλύτη 2% Ru/YSZ [2].

Στη συνέχεια ο νανοδιασπαρμένος καταλύτης εναποτέθηκε στο υμένιο Ru το οποίο είχε προηγουμένως εναποτεθεί σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ. Μετά τη λήξη των πειραμάτων υδρογόνωσης του CO₂ ελήφθησαν οι παρακάτω φωτογραφίες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).



Σχήμα 7.4: Εικόνα SEM του δείγματος Ru/YSZ.



Σχήμα 7.5: Εικόνες SEM του δείγματος 2%Ru-YSZ (5.1mg) / Ru/YSZ (α) μεγέθυνση 9 μm (β) μεγέθυνση 10 μm

Το Σχήμα 7.4 απεικονίζεται το σκέτο υμένιο Ru μετά από αναγωγή ενώ στο Σχήμα 7.5 (α) και (β) απεικονίζεται ο νανοδιασπαρμένος καταλύτης (5.1 mg 2% Ru/YSZ) εναποτεθειμένος στο ηλεκτρολυτικό κελί Ru/YSZ, μετά από αναγωγή.

Από τις εικόνες SEM, αν και δεν είναι σε μεγάλη μεγέθυνση, είναι εμφανή τα σωματίδια του νανοδιασπαρμένου καταλύτη και συγκεκριμένα τρεις διαφορετικές περιοχές της καταλυτικής επιφάνειας (Σχήμα 7.5 β). Η πιο σκούρα περιοχή αφορά τον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ, τα συνεχή κομμάτια αντιστοιχούν στο υμένιο Ru και τέλος τα άσπρα σωματίδια απεικονίζουν τον νανοδιασπαρμένο καταλύτη [1].

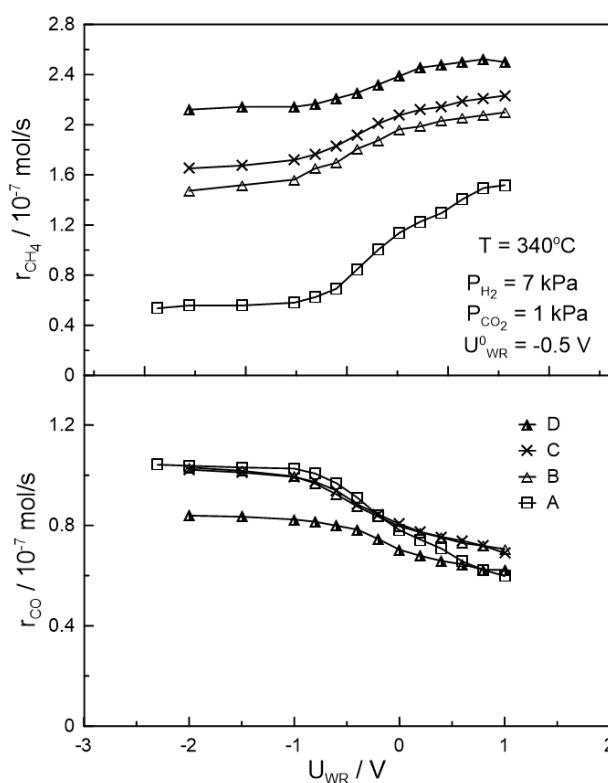
7.3 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης είναι ίδια με εκείνη που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4 για τα πειράματα σε φορέα $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε ήταν $280\text{-}380^\circ\text{C}$ σε ατμοσφαιρική πίεση. Η τροφοδοσία των αντιδρώντων γινόταν από πιστοποιημένες εμπορικές φιάλες 3% CO_2/He , 15% H_2/He , και He . Η συνολική ροή ήταν $300\text{ cm}^3/\text{min}$ και η αναλογία των μερικών πιέσεων των αντιδρώντων ήταν $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 7$.

7.4 Αποτελέσματα

7.4.1 Επίδραση του δυναμικού στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων, στις εκλεκτικότητες και στους παράγοντες ρ και Λ .

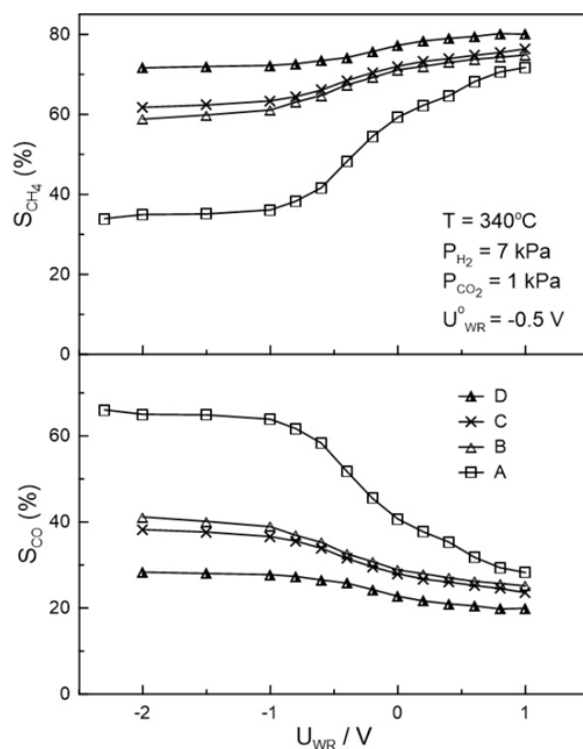
Η επίδραση του δυναμικού στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων, στις εκλεκτικότητες και στους παράγοντες ρ και Λ φαίνονται στα Σχήματα 7.6, 7.7-7.9 και 7.10-7.11, αντίστοιχα.



Σχήμα 7.6: Επίδραση του δυναμικού στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων, r_{CH_4} και r_{CO} . $T = 340^\circ\text{C}$. A: Ru/YSZ , B: A+ 2.3 mg powder Ru/YSZ , C: A+3 mg powder Ru/YSZ , D: A+5.1 mg powder Ru/YSZ .

Από το διάγραμμα είναι εμφανές αρχικά ότι η επιβολή θετικού δυναμικού ενισχύει τον ρυθμό παραγωγής του CH_4 με ταυτόχρονη μείωση του ρυθμού παραγωγής CO , ενώ την αντίθετη επίδραση έχει η επιβολή αρνητικού δυναμικού, για όλα τα δείγματα. Να επισημάνουμε ότι με A συμβολίζεται το δείγμα με το σκέτο υμένιο Ru στον ηλεκτρολύτη YSZ ενώ με B, C και D, τα δείγματα με διαδοχική αύξηση της φόρτισης σε νανοδιασπαρμένο καταλύτη 2%Ru/YSZ (2.3 mg, 3 mg και 5.1 mg, αντίστοιχα).

Στη συνέχεια, μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι ενώ το σκέτο υμένιο Ru έχει μεγαλύτερο ρυθμό παραγωγής CO , όσο αυξάνεται η φόρτιση στον νανοδιασπαρμένο καταλύτη, τόσο μεγαλύτερος γίνεται και ο ρυθμός σχηματισμού CH_4 και αντίστοιχα και η εκλεκτικότητα σε αυτό όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.7.

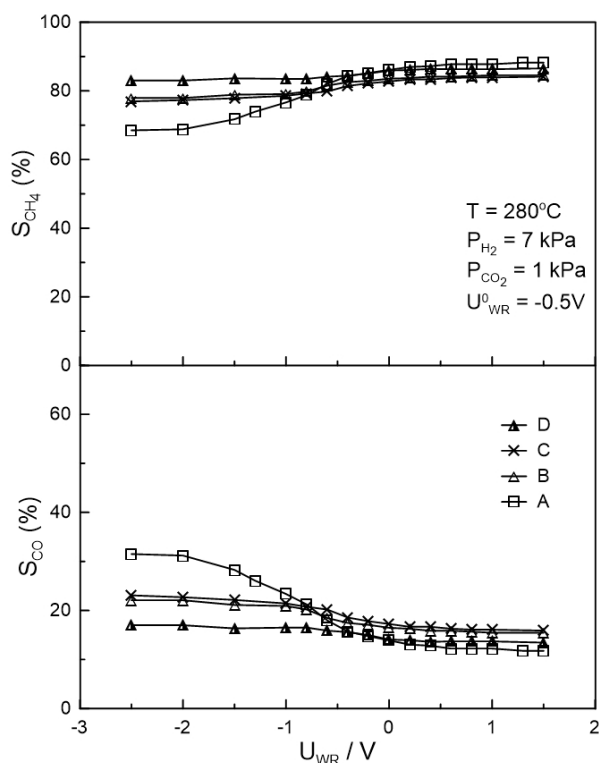


Σχήμα 7.7: Επίδραση του δυναμικού στις εκλεκτικότητες των προϊόντων. $T = 340^\circ\text{C}$. A: Ru/YSZ, B: A+2.3 mg powder Ru/YSZ, C: A+3 mg powder Ru/YSZ, D: A+5.1 mg powder Ru/YSZ.

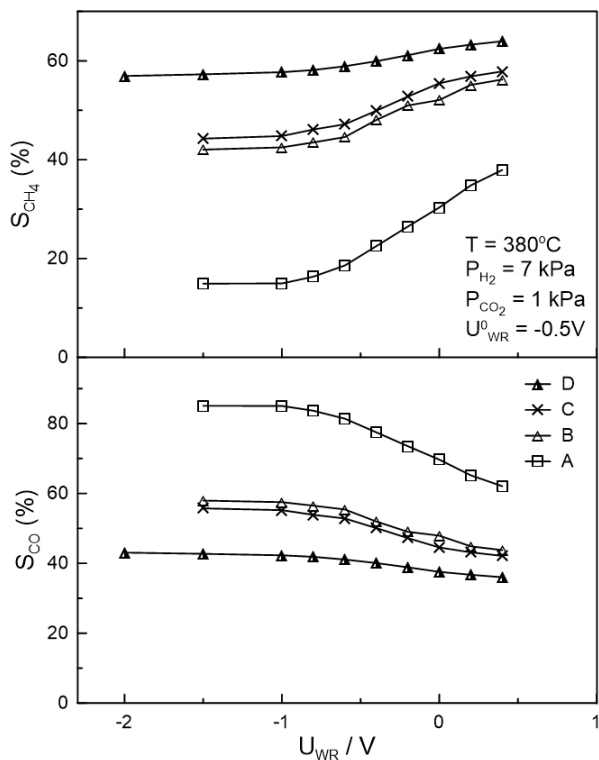
Η εκλεκτικότητα σε CH_4 από $\approx 35\%$ στο υμένιο Ru φτάνει το $\approx 80\%$ στη μεγαλύτερη φόρτιση του νανοδιασπαρμένου καταλύτη με ταυτόχρονη μείωση της εκλεκτικότητας σε CO [1].

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και σε άλλες θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, στη χαμηλότερη ($T = 280^\circ\text{C}$) και την υψηλότερη ($T = 380^\circ\text{C}$) (Σχήματα 7.8 και 7.9). Παρατηρούμε ότι σε όλες τις θερμοκρασίες η συμπεριφορά των εκλεκτικοτήτων

συναρτήσει του δυναμικού είναι ίδια. Η μόνη διαφορά που παρουσιάζεται είναι στις τιμές των S_{CO} και S_{CH_4} όπου αυξάνονται και μειώνονται, αντίστοιχα, με αύξηση της θερμοκρασίας όπως θα δούμε και στο Σχήμα 7.12 [1].



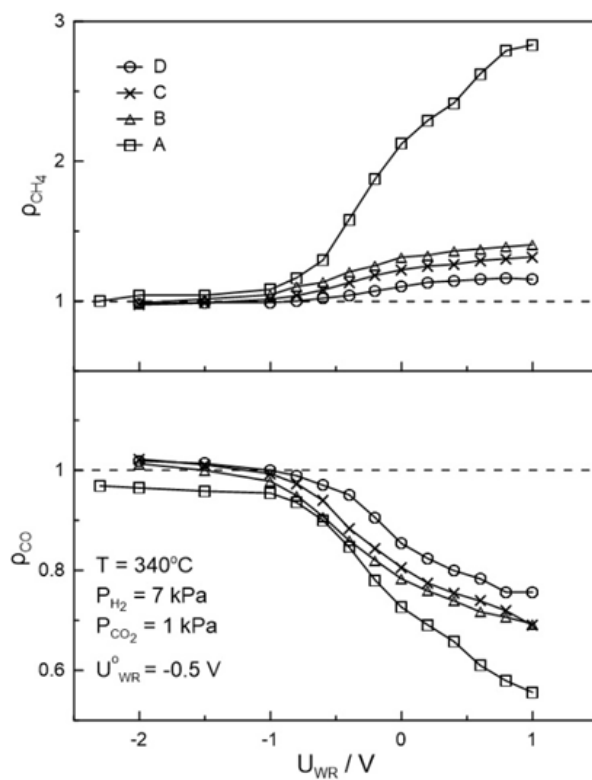
Σχήμα 7.8: Επίδραση του δυναμικού στις εκλεκτικότητες των προϊόντων. $T = 280^\circ C$. A: Ru/YSZ, B: A+ 2.3 mg powder Ru/YSZ, C: A+3 mg powder Ru/YSZ, D: A+5.1 mg powder Ru/YSZ.



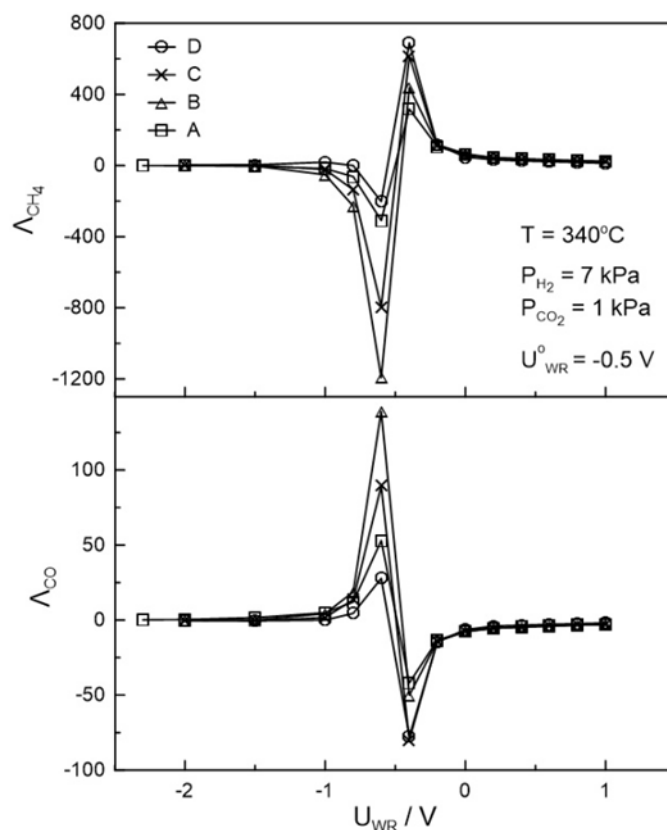
Σχήμα 7.9: Επίδραση του δυναμικού στις εκλεκτικότητες των προϊόντων. $T = 380^\circ C$. A: Ru/YSZ, B: A+

2.3 mg powder Ru/YSZ, C: A+3 mg powder Ru/YSZ, D: A+5.1 mg powder Ru/YSZ.

Στα Σχήματα 7.10 και 7.11 παρουσιάζεται η επίδραση του δυναμικού στους παράγοντες ρ και Λ των προϊόντων, αντίστοιχα για όλα τα δείγματα σε $T = 340^\circ\text{C}$.



Σχήμα 7.10: Επίδραση του δυναμικού στον λόγο προσαύξησης ρ των προϊόντων για όλα τα δείγματα σε $T = 340^\circ\text{C}$. A: Ru/YSZ, B: A+ 2.3 mg powder Ru/YSZ, C: A+3 mg powder Ru/YSZ, D: A+5.1 mg powder Ru/YSZ.



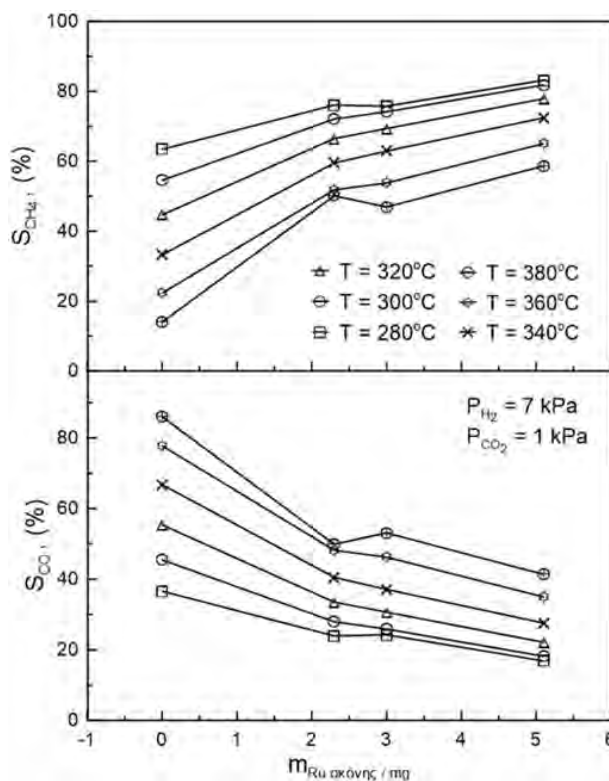
Σχήμα 7.11: Επίδραση του δυναμικού στη φαρανταϊκή απόδοση Λ των προϊόντων για όλα τα δείγματα σε $T = 340^\circ\text{C}$. A: Ru/YSZ, B: A+ 2.3 mg powder Ru/YSZ, C: A+3 mg powder Ru/YSZ, D: A+5.1 mg powder Ru/YSZ.

Από τα παραπάνω Σχήματα φαίνεται πως τα θετικά δυναμικά ευνοούν την αντίδραση μεθανοποίησης με τον λόγο προσαύξησης να παίρνει τιμές από 1.2 ως και 2.8 (Σχήμα 7.10), ενώ τα αρνητικά ευνοούν την αντίδραση RWGS. Καθώς αυξάνεται η φόρτιση του ναναοδιεσπαρμένου καταλύτη οι τιμές ρ_{CH_4} και ρ_{CO} μειώνονται.

Η μικρή αυτή μεταβολή στο ρυθμό της αντίδρασης υπό πόλωση για τα δείγματα μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η σκόνη νανοδιεσπαρμένου καταλύτη βρίσκεται ήδη σε ενισχυμένη κατάσταση λόγω της θερμικής διάχυσης των ιόντων O^{2-} από τον φορέα στα μεταλλικά σωματίδια Ru. Η ίδια εξήγηση δίνεται και για την παραπάνω παρατηρούμενη συμπεριφορά (Σχήματα 7.6 και 7.7), όπου με αύξηση της μάζας του νανοδιεσπαρμένου καταλύτη, αυξάνονται ο ρυθμός παραγωγής του μεθανίου καθώς και η εκλεκτικότητά του [1]. Αυτή η ενισχυμένη κατάσταση μπορεί να αντιστοιχηθεί με επιβολή θετικού δυναμικού η οποία όπως αποδεικνύεται πειραματικά, αλλά και από τους κανόνες Χημικής και Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης, ευνοεί την παραγωγή μεθανίου. Παρόλα αυτά, είναι δυνατή η ενίσχυσή της με τιμές της φαρανταϊκής απόδοσης Λ των προϊόντων ως και 1200, κατά απόλυτη τιμή (Σχήμα 7.9) [1].

7.4.2 Επίδραση της μάζας του υποστηριγμένου καταλύτη στις εκλεκτικότητες των προϊόντων.

Η ίδια συμπεριφορά με εκείνη των Σχημάτων 7.7-7.9 παρατηρείται και στο Σχήμα 7.12 το οποίο απεικονίζει την επίδραση της φόρτισης του νανοδιασπαρμένου καταλύτη στις εκλεκτικότητες των προϊόντων σε όλο το μελετώμενο εύρος θερμοκρασιών.

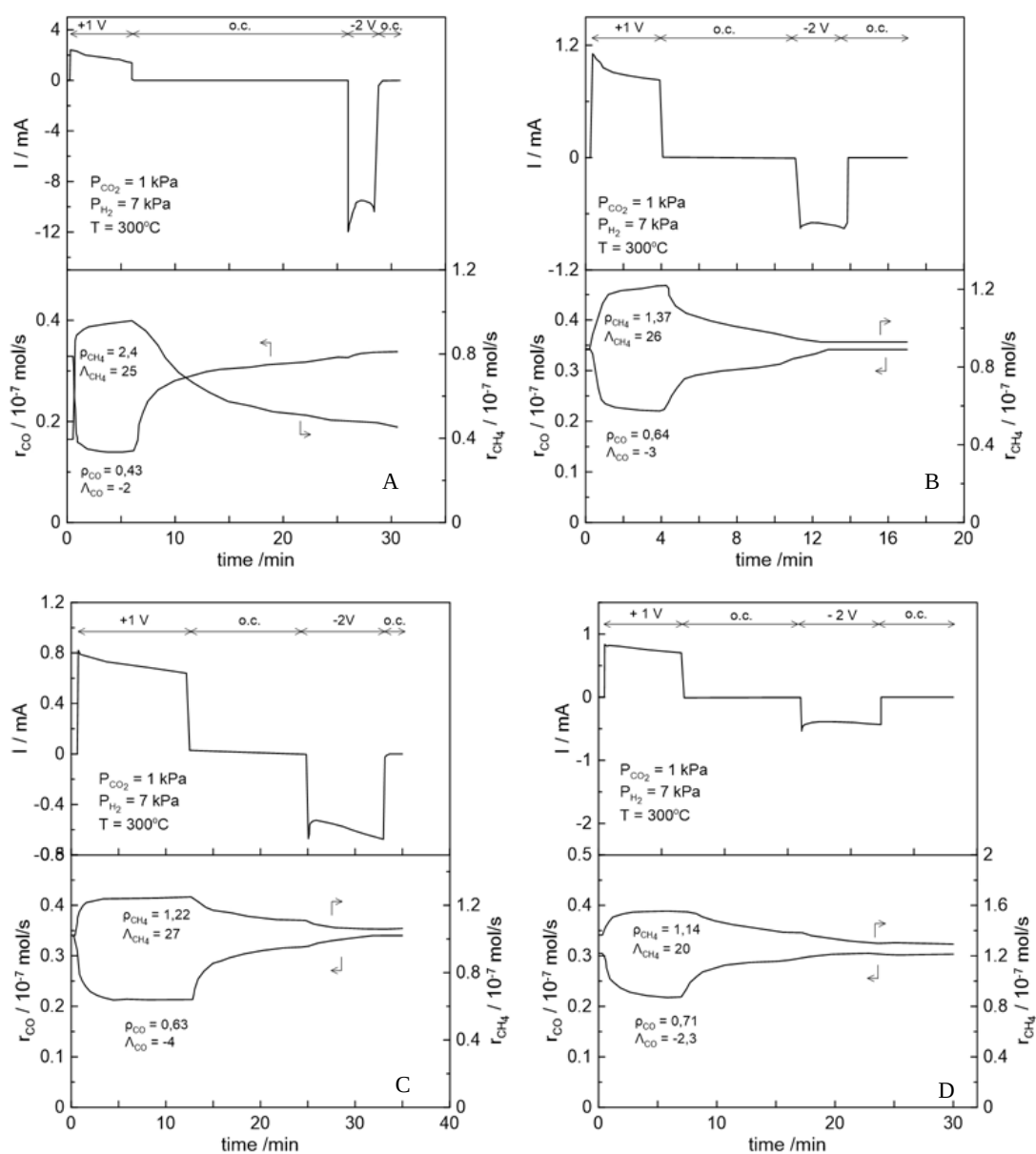


Σχήμα 7.12: Επίδραση της φόρτισης του νανοδιασπαρμένου καταλύτη στις εκλεκτικότητες των προϊόντων για όλες τις θερμοκρασίες.

Διαπιστώνουμε ότι όσο περισσότερος είναι ο νανοδιασπαρμένος καταλύτης τόσο αυξάνεται η εκλεκτικότητα σε μεθάνιο, με ταυτόχρονη μείωση της εκλεκτικότητας σε μονοξείδιο του άνθρακα [1]. Η συμπεριφορά αυτή ενισχύει και επιβεβαιώνει την προαναφερθείσα υπόθεση ότι η σκόνη του νανοδιασπαρμένου καταλύτη βρίσκεται σε ενισχυμένη κατάσταση [1]. Επιπρόσθετα να σημειώσουμε ότι η εκλεκτικότητα σε CO αυξάνεται με τη θερμοκρασία ενώ εκείνη του CH_4 μειώνεται όπως φάνηκε και από τα Σχήματα 7.7-7.9.

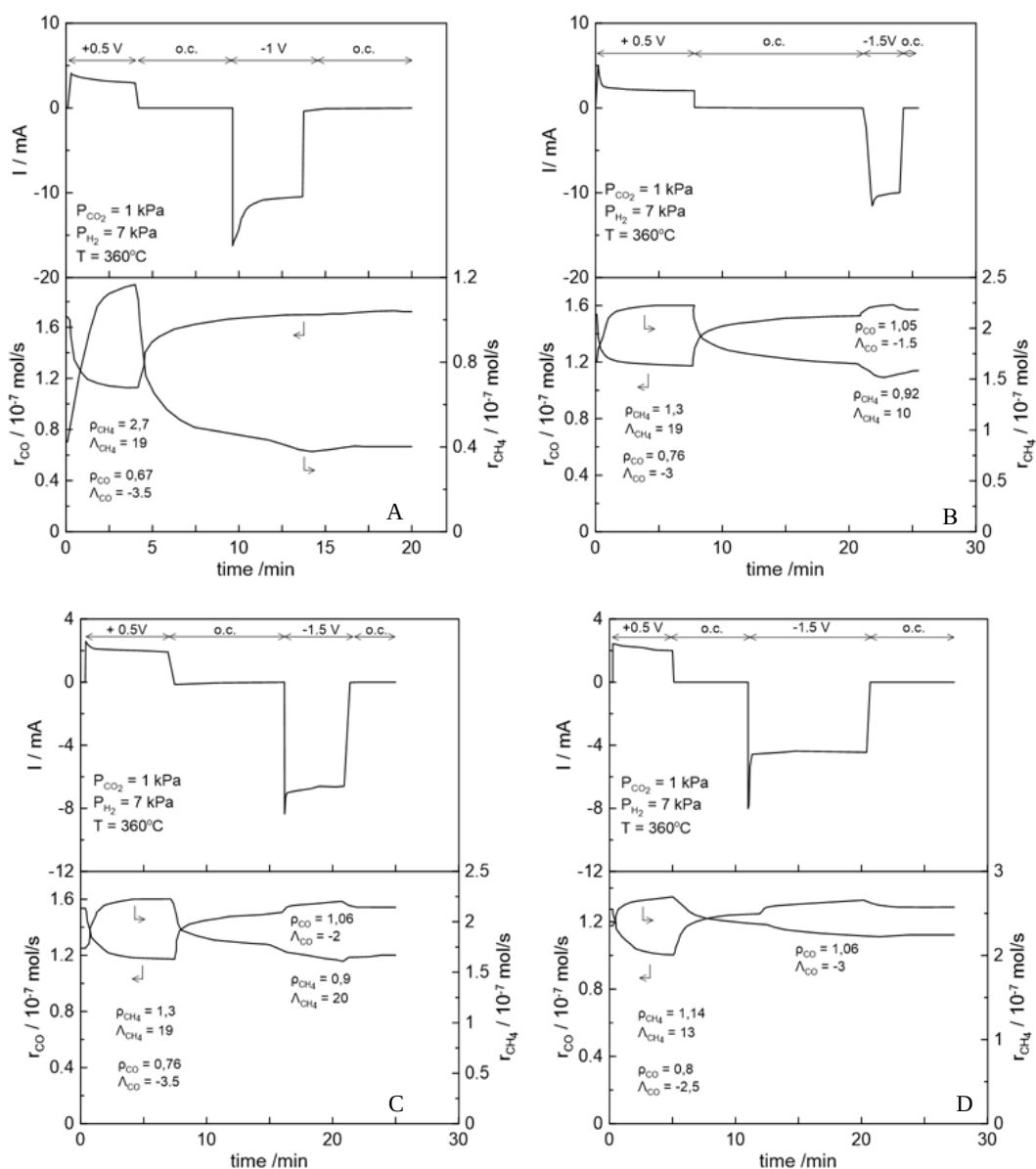
7.4.3 Δυναμική απόκριση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων και του ρεύματος υπό την επιβολή σταθερών θετικών και αρνητικών δυναμικών.

Τα Σχήματα 7.13 και 7.14 απεικονίζουν τη δυναμική απόκριση του ρυθμού σχηματισμού των προϊόντων συναρτήσει του χρόνου κατά την επιβολή ενός σταθερού θετικού και ενός αρνητικού δυναμικού σε δύο θερμοκρασίες $T = 300^\circ\text{C}$ (Σχήμα 7.13) και $T = 360^\circ\text{C}$ (Σχήμα 7.14) για όλα τα δείγματα. Στους 300°C τα δυναμικά που επιβλήθηκαν ήταν $+1\text{V}$ και -2V ώστε η υπέρταση να διατηρείται σταθερή στο $\pm 1.5\text{ V}$ ενώ στους 360°C τα δυναμικά ήταν $+0.5\text{V}$ και -1.5V ώστε η υπέρταση να είναι σταθερή στο $\pm 1\text{V}$.



Σχήμα 7.13: Δυναμική απόκριση του ρυθμού παραγωγής των προϊόντων με το χρόνο κατά την επιβολή $\eta = \pm 1.5\text{V}$. $T = 300^\circ\text{C}$, A: Ru/YSZ, B: A+2.3 mg powder Ru/YSZ, C: A+3 mg powder Ru/YSZ, D: A+5.1 mg powder Ru/YSZ.

Από το Σχήμα 7.13 παρατηρούμε ότι θετικά δυναμικά, δηλαδή παροχή ιόντων οξυγόνου στην καταλυτική επιφάνεια, ενισχύουν την αντίδραση της μεθανοποίησης με μέγιστο λόγο προσαύξησης το $\rho_{\text{CH}_4} = 2.4$ που αντιστοιχεί στο δείγμα με το σκέτο υμένιο Ru. Στα δείγματα με τον νανοδιασπαρμένο καταλύτη ο λόγος προσαύξησης είναι πολύ μικρός και αυτό γιατί όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο καταλύτης βρίσκεται ήδη σε ενισχυμένη κατάσταση [1]. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές των ρυθμών των προϊόντων στο ανοιχτό κύκλωμα είναι μεγαλύτερες στα δείγματα με τον νανοδιασπαρμένο καταλύτη σε σχέση με το σκέτο υμένιο Ru, γεγονός που επιβεβαιώνει και την ενισχυμένη κατάσταση. Τέλος, το αρνητικό δυναμικό, δηλαδή άντληση των O^{2-} από την καταλυτική επιφάνεια, δεν είχε κάποια επίδραση στους ρυθμούς.

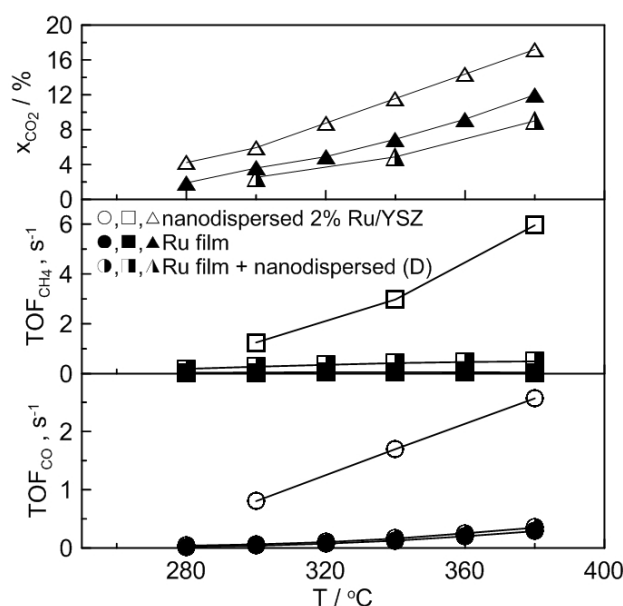


Σχήμα 7.14: Δυναμική απόκριση του ρυθμού παραγωγής των προϊόντων με το χρόνο κατά την επιβολή $\eta = \pm 1\text{V}$. $T = 360^\circ\text{C}$, A: Ru/YSZ, B: A+ 2.3 mg powder Ru/YSZ, C: A+3 mg powder Ru/YSZ, D: A+5.1 mg powder Ru/YSZ.

Η ίδια συμπεριφορά φαίνεται και στο Σχήμα 7.14 για θερμοκρασία 360°C. Σε αυτήν τη θερμοκρασία όπου υπάρχει μεγαλύτερη ευκινησία των ιόντων, το αρνητικό δυναμικό επιδρά στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων και πιο συγκεκριμένα ενισχύει εκείνον του CO και μειώνει του CH₄ [1].

7.4.4 Συγκριτικό - Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς αναστροφής των προϊόντων και στη μετατροπή του CO₂

Στο Σχήμα 7.13 παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα στο οποίο φαίνονται οι ρυθμοί αναστροφής (TOF) των προϊόντων καθώς και η μετατροπή του CO₂ για τα δείγματα της σκόνης νανοδιασπαρμένου καταλύτη 2% Ru/YSZ (2.6 mg σκόνης), του σκέτου καταλυτικού υμενίου Ru και του δείγματος με υμένιο Ru με τη μέγιστη φόρτιση σε νανοδιασπαρμένο καταλύτη (δείγμα D), συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 7.15: Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς αναστροφής των προϊόντων και στη μετατροπή του CO₂.

Ο άξονας των TOF έχει προκύψει από διαίρεση των ρυθμών παραγωγής των προϊόντων με την καταλυτικά ενεργή επιφάνεια, N_G. Η καταλυτικά ενεργός επιφάνεια έχει υπολογιστεί με βάση την περιγραφή της ενότητας «τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού» του Κεφαλαίου 2 χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2.4. Για το δείγμα με το σκέτο υμένιο Ru βρέθηκε ότι η καταλυτικά ενεργός επιφάνεια, N_G ισούται με 8.5x 10⁻⁷ mol Ru, για το δείγμα με καταλυτικό υμένιο Ru και τη μέγιστη φόρτιση σε νανοδιασπαρμένο καταλύτη (5.1 mg) είναι N_G = 5.1 x 10⁻⁷ mol Ru και τέλος για τον νανοδιασπαρμένο καταλύτη, N_G = 2 x 10⁻⁸ mol

Ru. Η βασικότερη παρατήρηση που προκύπτει από το διάγραμμα είναι πως οι ρυθμοί αναστροφής για το δείγμα του νανοδιεσπαρμένου καταλύτη είναι μεγαλύτεροι σε σχέση με το καταλυτικό υμένιο Ru, λόγω μικρότερου N_G . Η διαφορά αυτή πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι στο καταλυτικό υμένιο Ru έχουμε μεγαλύτερη διασπορά του καταλύτη ($\approx 9\%$, Κεφ. 4) έναντι του νανοδιεσπαρμένου ($\approx 3\%$) και επιπρόσθετα στο γεγονός ότι ο νανοδιεσπαρμένος περιέχει μόνο 2% μέταλλο (Ru) ενώ το καταλυτικό υμένιο είναι 100% Ru.

7.5 Συμπεράσματα

Από την παραπάνω μελέτη παρατηρούμε ότι το φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενίσχυση του ρυθμού και της εκλεκτικότητας νανοδιεσπαρμένου καταλύτη 2% Ru/YSZ. Όπως αναφέρθηκε, το υμένιο Ru χρησιμοποιήθηκε για να προσδώσει μηχανική σταθερότητα και ηλεκτρική αγωγιμότητα στη σκόνη του καταλύτη. Επομένως μπορούμε να πούμε πως η επιβαλλόμενη αλλαγή στο δυναμικό του καταλύτη Ru, U_{WR} , ενδεχομένως να επιβάλλεται και στον νανοδιεσπαρμένο.

Αύξηση της μάζας του νανοδιεσπαρμένου καταλύτη οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της μεθανοποίησης και αντίστοιχα την εκλεκτικότητα του καταλύτη σε αυτό. Η επιβολή δυναμικών έχει την ίδια επίδραση στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων και στις εκλεκτικότητες όπως και στα δείγματα με σκέτο υμένιο Ru [1]. Θετικά δυναμικά ενισχύουν τη αντίδραση μεθανοποίησης ενώ αρνητικά, την αντίδραση RWGS, επιβεβαιώνοντας την παρατηρούμενη ηλεκτρόφοβη και ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά, αντίστοιχα [3] που είναι σε συμφωνία με τους κανόνες της Χημικής και Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης [4, 5].

Παρατηρήθηκαν χαμηλές τιμές του λόγου προσαύξησης στα δείγματα με τη σκόνη καταλύτη οι οποίες σε συνδυασμό με την αυξημένη παραγωγή μεθανίου στις υψηλές φορτίσεις νανοδιεσπαρμένου καταλύτη, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αυτός βρίσκεται ήδη σε ενισχυμένη κατάσταση λόγω θερμικής διάχυσης των O^{2-} από τον φορέα YSZ προς τα μεταλλικά σωματίδια Ru [4,5].

Τέλος, από την ομοιότητα της συμπεριφοράς των πειραμάτων μεταξύ του νανοδιεσπαρμένου, του σκέτου καταλυτικού υμενίου, αλλά και του συνδυασμού τους, επιβεβαιώνεται η άποψη ότι το φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης και των Αλληλεπιδράσεων Μετάλλου – Φορέα σε ιοντικούς αγωγούς, συνδέονται μέσω του φαινομένου spillover – backspillover [5]. Πιο συγκεκριμένα, και τα δύο φαινόμενα οφείλονται στην αλληλεπίδραση των προσροφημένων αντιδρώντων και ενδιάμεσων προϊόντων με την ισοδύναμη διπλοστοιβάδα που δημιουργείται από τα προωθητικά είδη στη διεπιφάνεια μετάλλου – φορέα [5].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΦΑΛΑΙΟΥ 7

1. M. Makri, A. Symillidis, D. Grigoriou, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *Mater. Science: Proceedings* (2017) *In Press*.
2. Αλέξανδρος Συμυλλίδης, *Μεταπτυχιακή εργασία*, Φεβρουάριος 2016.
3. I. Kalaitzidou, M. Makri, D. Theleritis, A. Katsaounis and C.G. Vayenas, *Surface Science* **646** (2016) 194-203.
4. S. Brosda, C.G. Vayenas, J. Wei, *Appl. Catal. B: Environmental* **68** (2006) 109.
5. C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and D. Tsiplakides, in *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2001).

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ:

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ: ΜΑΚΡΗ ΜΑΡΙΑΛΕΝΑ

ΤΟΠΟΣ ΓΕΝΝΗΣΗΣ: ΑΘΗΝΑ, 1987

ΕΘΝΙΚΟΤΗΤΑ: ΕΛΛΗΝΙΚΗ

ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΜΟΝΙΜΟΥ ΚΑΤΟΙΚΙΑΣ: Αύρας 4 Εκάλη, 14578 ΑΘΗΝΑ, **ΤΗΛ:** 210-8135271

ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΑ: κινητό: 6946-507931

E-mail: marialenam@chemeng.upatras.gr, marialenam27@gmail.com

ΣΠΟΥΔΕΣ:

2014-2017: ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών και Ηλεκτροχημείας

Υπεύθυνος Καθηγητής: Αλέξανδρος Κατσαούνης

Τίτλος Διδακτορικής Διατριβής:

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΜΕΝΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΕΣΠΑΡΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

2010-2013: ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Εργαστήριο Χημικών Διεργασιών και Ηλεκτροχημείας (βαθμός πτυχίου 8.40/10)

Υπεύθυνος Καθηγητής: Κωνσταντίνος Βαγενάς

Τίτλος Μεταπτυχιακής Εργασίας Ειδίκευσης:

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO₂ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ (Ru) ΥΠΟΣΤΗΡΙΖΟΜΕΝΟ ΣΕ ΑΓΩΓΟ ΙΟΝΤΩΝ ΝΑΤΡΙΟΥ, β"-Al₂O₃.

2005-2010: ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ του Πανεπιστημίου Πατρών (βαθμός πτυχίου 7.94/10)

Τίτλος διπλωματικής εργασίας:

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ Pd/YSZ ΚΑΙ Pd/CeO₂/YSZ.

2002-2005: Απόφοιτη Λυκείου Εκπαιδευτηρίων ΔΟΥΚΑ, Μαρούσι Αττικής
(βαθμός απολυτηρίου 18.7/20)

ΕΡΕΥΝΑ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ:

1. Σύμβαση με ΕΛΚΕ Πανεπιστημίου Πατρών για ερευνητική εργασία στο πλαίσιο «ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ», στο πρόγραμμα «Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της καταλυτικής υδρογόνωσης του CO₂ προς παραγωγή καυσίμων, [ECHO₂CO₂]», 2011-2013.
2. Σύμβαση με ΕΛΚΕ Πανεπιστημίου Πατρών για ερευνητική εργασία στο πλαίσιο του προγράμματος «ΑΡΙΣΤΕΙΑ: ELECTROFUELS», 2013-2014.
3. Σύμβαση με Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.) στα πλαίσια του προγράμματος «ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ ΑΡΙΣΤΕΙΑΣ ΙΚΥ-SIEMENS», για την ερευνητική εργασία με τίτλο «Μελέτη νανοδιεσπαρμένων καταλυτών και κλιμάκωση μεγέθους ηλεκτροενισχυμένων αντιδραστών για αντιδράσεις υδρογόνωσης», 2016-2017.

ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΑΣΚΗΣΗ:

ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΒΡΕΦΙΚΩΝ ΠΑΝΩΝ στην εταιρεία:

ΜΕΓΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΥΓΙΕΙΝΗΣ Α.Ε, ΔΕΚΕΛΕΙΑΣ 114, ΑΧΑΡΝΑΙ, Ιούνιος 2008

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ:

Αγγλική: Michigan Proficiency

Γαλλική: DALF C2

ΆΛΛΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ:

Γνώση Η/Υ: Word, Excel, Power point, Internet, Access (κάτοχος διπλώματος ECDL), Origin, Grapher

Προγραμματισμός: Fortran 90

ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ:

- i. 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Κλινικής Χημείας, Αθήνα, Νοέμβρης 2006
- ii. 3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, Πάτρα, Δεκέμβρης 2007

- iii. 7^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, Ιούνιος 2009
- iv. Ημερίδα: "ΝΕΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΚΑΙ ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ: Ο ΡΟΛΟΣ ΚΑΙ ΟΙ ΘΕΣΕΙΣ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΣΤΙΣ ΝΕΕΣ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ", Πάτρα, Φεβρουάριος 2010
- v. 4^ο Διεθνές Συνέδριο από την Επιστήμη των Υπολογιστών στην Υπολογιστική Μηχανική, 4th IC-SCCE, Αθήνα, Ιούλιος 2010
Ομιλία: «COMPUTER SIMULATIONS OF BLOOD FLOW IN VESSEL BIFURCATION IN AORTA AND CORONARY ARTERY», **Marialena Makri**, Evanthia Lionta, Vasilis Georgilas and Yannis Koveos
- vi. 8^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, Μάιος 2011
Ομιλία: «ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ Pd/YSZ ΚΑΙ Pd/CeO₂/YSZ», Jimenez-Borja C, Matei F., **Μακρή Μ.**, Brosda S., Σαπουντζή Φ., Dorado-Fernandez F., Valverde-Palomino J. και Βαγενάς Κ. Γ
- vii. 9^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Μάιος 2013
Ομιλία: «ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO₂ ΣΕ Ru/β"-Al₂O₃», **Μακρή Μ.**, Θελερίτης Δ., Κατσαούνης Α. και Βαγενάς Κ. Γ.
- viii. 11th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Porto, July, 2013
«Electrochemical Promotion of CO₂ Hydrogenation on Ru films deposited on O²⁻ and Na⁺ conductors», D. Theleritis, **M. Makri**, S. Souentie, A. Katsaounis and C.G. Vayenas
- ix. 11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, Lyon, September 2013
Poster: «Electrochemical Promotion of CO₂ Hydrogenation on Ru films deposited on β"-Al₂O₃ (Na⁺ conductor)», D. Theleritis, **M. Makri**, S. Souentie, A. Katsaounis and C.G. Vayenas
- x. 3rd International Workshop of Ionically Conducting Ceramics for Catalysis, Lyon, September 2013
«Electrochemical Promotion of CO₂ Hydrogenation over Ru/ β"-Al₂O₃», **M. Makri**, D. Theleritis, A. Katsaounis, C.G. Vayenas
- xi. 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Lausanne, August 2014
Poster: «Electrochemical Promotion of CO₂ Hydrogenation on Ru films deposited on YSZ (O²⁻ conductor) and β"-Al₂O₃ (Na⁺, K⁺ conductor)», D. Theleritis, **M. Makri**, S. Souentie, A. Katsaounis and C.G. Vayenas
- xii. 10th European Symposium of Electrochemical Engineering, Sardinia, September 2014
«Electrochemical Promotion of the hydrogenation of CO₂ using anionic, alkaline and protonic conductors: Some new phenomena and challenges», D. Theleritis, **M. Makri**, I. Kalaitzidou, A. Katsaounis and C. G. Vayenas
- xiii. 13^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Πέλλα, Οκτώβρης 2014
Poster: «ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΡΟΥΘΗΝΙΟΥ (Ru) ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟ ΣΕ ΑΓΩΓΟΥΣ

- xiv. 4^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πράσινης Χημείας, Γιάννενα, Νοέμβρης 2014

Ομιλία: «ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΤΗΣ

ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ CO_2 ΣΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Ru ΚΑΙ Co
ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΑΡΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΩΝ ΠΡΟΩΘΗΤΩΝ»,

Μ. Μακρή, Ι. Καλαϊτζίδου, Δ. Θελερίτης, Σ. Σουεντίε, Δ. Γρηγορίου, Α.

Συμυλλίδης, Α. Κατσαούνης, και Κ. Γ. Βαγενάς

- xv. 10^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, Ιούνιος 2015

Ομιλία: «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ
 CO_2 ΣΕ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Ru ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΤΙΚΟΥ
ΠΡΟΩΘΗΤΗ», **Μ. Μακρή**, Α. Κατσαούνης και Κ. Γ. Βαγενάς

- xvi. 11^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, Μάιος 2017

Ομιλία: «ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ CO_2 ΣΕ
ΝΑΝΟΔΙΕΣΠΑΡΜΕΝΟ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Ru/YSZ ΥΠΟΣΤΗΡΙΓΜΕΝΟ ΣΕ YSZ», **Μ.**
Μακρή, Α. Συμυλλίδης, Δ. Γρηγορίου, Α. Κατσαούνης, Κ. Γ. Βαγενάς

- xvii. 13th European Congress of Catalysis (Europacat) Florence, August 2017

Ομιλία: «Electrochemical Promotion of CO_2 Hydrogenation on Ru using O^{2-} , H^+ , K^+ , Na^+
solid conductors», M. Makri, I. Kalaitzidou, D. Theleritis, A. Katsaounis and
C. G. Vayenas

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ:

Ηλεκτροχημεία, ετερογενής κατάλυση, περιβαλλοντική κατάλυση, χημεία και κινητική αντιδράσεων, ηλεκτροκατάλυση, κελιά καυσίμου.

ΜΕΛΟΣ ΣΥΛΛΟΓΩΝ:

Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος (ΤΕΕ, από 03/2011)

Μέλος του Παγκοσμίου Συλλόγου Ηλεκτροχημείας (ISE)

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ:

1. Electrochemical Promotion of CO_2 Reduction on a Dispersed Ru/YSZ Catalyst Supported on YSZ Solid Electrolyte, **M. Makri**, A. Symillidis, D. Grigoriou, A. Katsaounis and C. G. Vayenas, *Materials Today: Proceedings* (2017), In Press.
2. Comparative study of the Electrochemical Promotion of CO_2 hydrogenation on Ru using Na^+ , K^+ , H^+ and O^{2-} conducting solid electrolytes, Kalaitzidou, I., **Makri, M.**, Theleritis, D., Katsaounis, A., Vayenas, C.G., *Surface Science* **646** (2016) 194-203.

3. Electrochemical Promotion of CO₂ hydrogenation on Ru catalyst-electrodes supported on a K-β"-Al₂O₃ solid electrolyte, **Makri, M.**, Katsaounis, A., Vayenas, C.G., *Electrochimica Acta* **179** (2015) 556-564.
4. Comparative study of the Electrochemical Promotion of CO₂ hydrogenation over Ru-supported catalysts using electronegative and electropositive promoters, Theleritis, D., **Makri, M.**, Souentie, S., Caravaca, A., Katsaounis, A., Vayenas, C.G., *ChemElectroChem* **1**(1) (2014) 254-262.
5. Electrochemical Promotion of methane oxidation on Pd catalyst-electrodes deposited on Y₂O₃-stabilized-ZrO₂, Jiménez-Borja, C., Brosda, S., Matei, F., **Makri, M.**, Delgado, B., Sapountzi, F., Ciuparu, D., Dorado, F., Valverde, J.L., Vayenas, C.G., *Applied Catalysis B* **128** (2012) 48-54.
6. Methane oxidation on Pd/YSZ by Electrochemical Promotion, Jiménez-Borja, C., Brosda, S., **Makri, M.**, Sapountzi, F., Dorado, F., Valverde, J.L., Vayenas, C.G., *Solid State Ionics* **225** (2012) 376-381.