

**Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΟΥ
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ ΣΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ
ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΚΑΙ ΝΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΟΜΕΝΟΙ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΥ
ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΟΣ**

Διδακτορική διατριβή
Υποβληθείσα στο
Τμήμα Χημικών Μηχανικών
του
Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό του
Κωνσταντίνου Κουτσοδόνη του Γεωργίου

Για την απόκτηση του τίτλου του
Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΑΤΡΑ, 2008

**Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΟΥ
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΥ ΥΜΕΝΙΟΥ ΣΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ
ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΚΑΙ ΝΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΕΝΙΣΧΥΟΜΕΝΟΙ
ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΥ
ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΟΣ**

Διδακτορική διατριβή
Υποβληθείσα στο
Τμήμα Χημικών Μηχανικών
του
Πανεπιστημίου Πατρών

Υπό του
Κωνσταντίνου Κουτσοδόνη του Γεωργίου

Για την απόκτηση του τίτλου του
Διδάκτορα του Πανεπιστημίου Πατρών

ΠΑΤΡΑ, 2008

**THE EFFECT OF CATALYST FILM THICKNESS AND DEPOSITION METHOD
ON THE PHENOMENON OF ELECTROCHEMICAL PROMOTION
AND NEW ELECTROPROMOTED REACTORS FOR ENVIRONMENTALLY
IMPORTANT REACTIONS**

Dissertation
Submitted to the
Department of Chemical Engineering
of
University of Patras

by
Konstantinos G. Koutsodontis

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

PATRAS, 2008

στους γονείς μου, Γεώργιο και Σοφία,
τον αδελφό μου, Χρήστο,
και τη Μαγδαληνή

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Χημικών Διεργασιών και Ηλεκτροχημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών υπό την επίβλεψη του καθηγητή του τμήματος κ. Κωνσταντίνου Βαγενά. Φτάνοντας στο τέλος ενός μεγάλου στόχου, και με την ολοκλήρωση μίας πορείας τεσσάρων και πλέον ετών, νιώθω την ανάγκη να αφιερώσω λίγες γραμμές ευχαριστώντας ανθρώπους με τους οποίους συνεργάστηκα και συνυπήρξα όλο αυτό το χρονικό διάστημα και οι οποίοι συντέλεσαν στην αποπεράτωσή της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή και Δάσκαλό μου Κωνσταντίνο Βαγενά για την ευκαιρία που μου έδωσε να ενταχθώ στην ερευνητική του ομάδα και να εκπονήσω τη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή. Η εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου λειτούργησε ως φορέας ψυχολογικής στήριξης και αισιοδοξίας, ενώ η επιστημονική καθοδήγηση που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια με το οξυδερκή και δημιουργικό του πνεύμα αποδείχτηκαν απαραίτητα συστατικά για τη συνέχιση και ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Αλέξανδρο Κατσαούνη με τον οποίο συνεργάστηκα άμεσα κατά τα πρώτα στάδια της διατριβής μου. Η συμβολή του στην κατανόηση της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποίησα ήταν καθοριστική. Θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου, μεταπτυχιακούς και διπλωματικούς φοιτητές, με τους οποίους είχα τη χαρά να συνεργαστώ και ιδιαίτερα τους Σ. Σουεντίε και Δ. Πρεσβύτη για το άριστο κλίμα συνεργασίας και φιλίας που αναπτύχθηκε.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής και συγκεκριμένα τους Καθηγητές Ξ. Βερούκιο και Α. Λυκουργιώτη, τους Αναπλ. Καθηγητές Σ. Μπογοσιάν και Σ. Κέννου, τον Επίκ. Καθηγητή Σ. Μπεμπέλη και τον Λέκτορα Δ. Κονταρίδη για την τιμή που μου έκαναν να παρευρεθούν στην παρουσίαση και εξέταση της διατριβής καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές τους που οδήγησαν στην τελική της μορφή.

Τέλος, ένα μεγάλο ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ στην οικογένειά μου και τη Μαγδαληνή Ζαχαριά για την αμέριστη συμπαράσταση, κατανόηση, ψυχολογική υποστήριξη και αγάπη που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της κατάλυσης (ή αλλιώς μη-φαρμακική τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας, φαινόμενο NEMCA) είναι ένα φαινόμενο όπου εφαρμογή μικρών ρευμάτων ή δυναμικών ($\pm 2V$) μπορεί να τροποποιήσει την ενεργότητα καταλυτών υποστηριγμένων σε ιοντικούς ή μικτούς ιοντικούς-ηλεκτρονικούς αγωγούς, να επηρεάσει την εκλεκτικότητα σε επιθυμητή κατεύθυνση και να τροποποιήσει τις ηλεκτρονικές και συνεπώς τις καταλυτικές ιδιότητες με τρόπο ελεγχόμενο, αντιστρεπτό και σε κάποιο βαθμό προβλέψιμο.

Στο πρώτο κεφάλαιο της διατριβής γίνεται μια εκτεταμένη αναφορά στους στερεούς ηλεκτρολύτες, τις ιδιότητές τους και τους τομείς στους οποίους χρησιμοποιούνται, και ειδικότερα στη σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονία (YSZ), έναν αγωγό ιόντων οξυγόνου. Εισάγονται επίσης οι έννοιες της υπερχειίλισης (spillover) και της αντίστροφης υπερχειίλισης (backspillover), οι οποίες χρησιμοποιούνται στην ερμηνεία και την κατανόηση του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης αλλά και των Αλληλεπιδράσεων Μετάλλου-Φορέα (MSI).

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στις γενικές αρχές του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης όπου παρουσιάζονται μερικά επιλεγμένα παραδείγματα εφαρμογής του και γίνεται ανασκόπηση όλων των εργασιών που έχουν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία και αφορούν στο συγκεκριμένο φαινόμενο. Συζητείται επίσης η μελέτη του φαινομένου με χρήση διάφορων πειραματικών τεχνικών, όπως ηλεκτροκινητικών πειραμάτων δυναμικής απόκρισης, μετρήσεων έργου εξόδου, κυκλικής βολταμετρίας, XPS, TPD και STM, καθώς και θεωρητικών μελετών, με σκοπό την κατανόηση της αρχής του φαινομένου σε ατομικό επίπεδο καθώς και την επίλυση σημαντικών προβλημάτων που αφορούν στην ετερογενή κατάλυση. Με βάση τα αποτελέσματα των μελετών αυτών, παρουσιάζεται το μαθηματικό μοντέλο που έχει αναπτυχθεί και εξηγεί τα παρατηρούμενα φαινόμενα σε μοριακό επίπεδο καθώς και οι πρόσφατα εδραιωμένοι κανόνες που το διέπουν.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη της επίδρασης του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο μέγεθος του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, δηλ. στις τιμές των παραμέτρων ρ (λόγος προσαύξησης του ρυθμού) και Λ (φαρμακική απόδοση) που περιγράφουν το φαινόμενο, χρησιμοποιώντας ως πρότυπη αντίδραση την οξείδωση του C_2H_4 σε πορώδη καταλυτικά υμένια-ηλεκτρόδια Pt με πάχος μεταξύ 0.2 και 1.4 μm , εναποθεθειμένα με τη μέθοδο επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας ακολουθούμενη από ξήρανση και πυροσυσσωμάτωση, σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ, αγωγό ιόντων O^{2-} . Βρέθηκε πως η αύξηση του πάχους των πορωδών καταλυτικών υμενίων που χρησιμοποιούνται στις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, προκαλεί μείωση στο ρ , συμπεριφορά που βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τις αναλυτικές προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου διάχυσης-αντίδρασης των προωθητικών ειδών που είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και παρέχει επιπλέον υποστήριξη για το μοντέλο του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

Με βάση τις επιτυχείς μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης που έχουν πραγματοποιηθεί σε λεπτά (40 nm), εναποθεθειμένα με τη μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering), πορώδη καταλυτικά υμένια με διασπορά της τάξης του 10-30%, έγινε επέκταση της μελέτης της επίδρασης του πάχους σε τόσο λεπτά υμένια.

Συγκεκριμένα, στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η καταλυτική και η ηλεκτροχημικά ενισχυμένη συμπεριφορά πολύ λεπτών (30-90 nm) καταλυτικών υμενίων εναποθεθειμένων με την τεχνική της ιοντοβολής (sputtering), τη μέθοδο Pulsed Laser Deposition και την τεχνική εναπόθεσης με ατμό (vapor deposition), και πραγματοποιείται τόσο σύγκριση μεταξύ τους, όσο και με τα εναποθεθειμένα με τη μέθοδο της επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας καταλυτικά υμένια τα οποία εξετάστηκαν στο κεφάλαιο 3. Η διασπορά μετάλλου στα υμένια αυτά είναι έως και 20%, συγκρίσιμη δηλαδή με αυτή των εμπορικών υποστηριγμένων καταλυτών. Τιμές του λόγου προσαύξησης του ρυθμού, ρ , έως και 440 και τιμές φαρανταϊκής απόδοσης, Λ , έως και 10^3 παρατηρήθηκαν για τα εναποθεθειμένα με τη μέθοδο της ιοντοβολής λεπτά (90 nm) πορώδη υμένια, σε συμφωνία με το μοντέλο του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και το μοντέλο της διάχυσης-αντίδρασης των προωθητικών ειδών που προβλέπει αύξηση του ρ με χρήση λεπτότερων υμενίων. Αν και παρατηρήθηκε μείωση του ρ σε πολύ μικρά πάχη (30 nm) λόγω της ευνοούμενης θερμικής διάχυσης των προωθητικών ειδών προς την επιφάνεια του καταλύτη και την επακόλουθη μηχανιστική ομοιότητα των φαινομένων της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης και των Αλληλεπιδράσεων Μετάλλου Φορέα, εντούτοις, παρατηρήθηκαν τιμές του λόγου προσαύξησης της τάξης του 10.

Στο Κεφάλαιο 5 γίνεται αναφορά στα οξειδία του αζώτου (NO_x), τις πηγές προέλευσής τους και τους τρόπους αντιμετώπισής τους και παρουσιάζεται η δομή και η αρχή λειτουργίας των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων που χρησιμοποιούνται στα αυτοκίνητα και επιτυγχάνουν ικανοποιητική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου όταν το εύρος λειτουργίας τους είναι πολύ κοντά στο στοιχειομετρικό λόγο αέρα/καύσιμο. Γίνεται ανασκόπηση των σημαντικότερων αποτελεσμάτων της διεθνούς βιβλιογραφίας που αφορούν στην καταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου παρουσία υδρογονάνθρακα από διάφορα καταλυτικά συστήματα (μέταλλα, μεταλλικά οξειδία, ζεόλιθοι-περοβσκίτες) καθώς και των προτεινόμενων μηχανισμών δράσης. Τέλος, παρουσιάζεται η βιβλιογραφία για τη μελέτη του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης στη συγκεκριμένη αντίδραση.

Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται η σχεδίαση και λειτουργία ενός πρόσφατα ανεπτυγμένου μονολιθικού ηλεκτροχημικά ενισχυόμενου αντιδραστήρα (Monolithic ElectroPromoted Reactor, MEPR) χρησιμοποιώντας την περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος αντίδραση της αναγωγής του NO από αιθυλένιο παρουσία έως και 10% οξυγόνου σε λεπτά (~40 nm) πορώδη διμεταλλικά ηλεκτρόδια Rh-Pt, διασποράς μεγαλύτερης του 20%. Χρησιμοποιώντας 8 καταλυτικά στοιχεία τύπου Pt-Rh(1:1)/YSZ/Au, ο ηλεκτροχημικά ενισχυόμενος αντιδραστήρας λειτούργησε επιδεικνύοντας υψηλές μετατροπές των αντιδρώντων και σε ελαφρώς οξειδωτικό μίγμα παρατηρήθηκε 350% προσαύξηση στο ρυθμό της οξείδωσης του C_2H_4 και 700% προσαύξηση στο ρυθμό διάσπασης του NO . Παρουσία 10% O_2 και σε ογκομετρικές παροχές έως και 1000 cc/min, ο αντιδραστήρας λειτούργησε επιδεικνύοντας τιμές φαρανταϊκής απόδοσης που ξεπερνούν τη μονάδα και επιτυγχάνοντας 50% και 44% προσαύξηση στους ρυθμούς μετατροπής του καυσίμου και του NO αντίστοιχα ($\rho_{\text{C}_2\text{H}_4}=1.5$, $\rho_{\text{NO}}=1.44$). Αυτή η μελέτη είναι πρώτη που επιδεικνύει ηλεκτροχημική ενίσχυση της αντίδρασης αναγωγής του NO σε τόσο υψηλές τιμές μερικής πίεσης οξυγόνου (10% O_2), που είναι αντιπροσωπευτικές για εξατμίσεις μηχανών πτωχού καυσίμου και μηχανών Diesel.

Ο MEPR αποδεσμεύει το φαινόμενο NEMCA από την έως σήμερα χρήση του στην καθαρά εργαστηριακή κλίμακα και δείχνει πολλά υποσχόμενος για την πρακτική εφαρμογή του φαινομένου.

ABSTRACT

The effect of Electrochemical Promotion of Catalysis (or Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity, NEMCA effect) is a phenomenon where application of small currents or potentials ($\pm 2V$) alters the activity and selectivity of catalysts supported on ionic or mixed ionic-electronic conductors and modifies the electronic and thus catalytic properties in a controllable, reversible and to some extent predictable manner.

As shown by numerous surface science and electrochemical techniques, including STM, electrochemical promotion is due to electrochemically controlled migration (backspillover or reversible spillover) of promoting or poisoning ionic species (O^{2-} in the case of YSZ, TiO_2 and CeO_2 , Na^+ in the case of $\beta''-Al_2O_3$, protons in the case of Nafion) between the ionic or mixed ionic-electronic conductor and the gas-exposed catalyst surface. The electropromoted catalytic rate can be up to 300 times larger than the unpromoted (open-circuit) catalytic rate (this work) and up to $3 \cdot 10^5$ times larger than the rate of ion backspillover from the ionic support to the catalyst surface.

The effect of catalyst film thickness on the magnitude of electrochemical promotion (ρ and Λ values) has not been studied experimentally so far but a mathematical model has been developed, accounting for surface diffusion and reaction of the promoting species which predicts a strong variation of ρ and Λ with catalyst film thickness L . In this study we examine for the first time experimentally the effect of catalyst film thickness on the magnitude of the electrochemical promotion of catalysis, using porous Pt catalyst-electrodes prepared from Engelhard Pt paste with thicknesses in the range 0.2 to 1.4 μm .

A detailed kinetic and electrokinetic investigation is presented, where the effect of temperature and film thickness is examined for two types of catalysts. It was found that increasing the thickness of porous catalyst films used in electrochemical promotion studies causes a decrease in the rate enhancement ratio ρ due to the gradual axial decrease from the three-phase-boundaries to the top of the film of the surface concentration of the promoting backspillover O^{2-} species which diffuse and react on the porous catalyst surface. Increasing film thickness causes a moderate increase in the Faradaic efficiency Λ which can be predicted by the parameter $2Fr_0/I_0$. The ρ and Λ behaviour is in good agreement with analytical model prediction and provides additional support for the $O^{\delta-}$ promoter reaction-diffusion model and for the sacrificial promoter mechanism of electrochemical promotion.

Most electrochemical promotion studies have been carried out so far with thick (0.1 μm to 5 μm) porous metal catalyst films with a roughness factor of the order of 500 and small (typically less than 0.1%) metal dispersion, deposited on solid electrolytes using a variety of deposition techniques, including wet impregnation and deposition of organometallic pastes. Very recently, electropromotion studies have been extended to thin (40 nm) sputter coated porous metal catalysts with metal dispersion of the order of 10 to 30%. The effect of thickness with such thin (30 to 90 nm) sputtered Pt catalyst-electrodes on the magnitude of electrochemical promotion is discussed, as well as the effect of the catalyst deposition method (Sputtering, Pulsed Laser Deposition and Vapor Deposition) using the model reaction of ethylene oxidation. Rate enhancement ratio, ρ , values up to 440 and Λ values up to 10^3 were obtained for the 90 nm thick porous

sputtered films, in agreement with the sacrificial promoter model and diffusion-reaction model of electrochemical promotion which predicts increase in ρ value with thinner films. Although there is a subsequent decrease in ρ when thicknesses of the order of 30 nm are reached due to the thermal migration of promoting ions and concomitant atomic similarity of EPOC and MSI, still, ρ values of the order of 10 are obtained.

Although electrochemical promotion is not limited to any particular class of conductive catalyst, catalytic reaction or ionic support, there has been so far no successful commercial utilization of electrochemical promotion. The two main reasons for this are the use of expensive thick (typically 0.1-5 μm) catalyst films with metal dispersion below 0.01% and the lack of efficient and compact reactor designs allowing for the utilization of electrochemical promotion with a minimum of electrical connections to the external power supply. Both of these limitations can be overcome via the use of thin sputtered noble metal electrodes with metal dispersion exceeding 15% in monolithic electrochemically promoted reactors (MEPR) of the type used here. This is an important practical development because in these films the metal dispersion and utilization is comparable to that of state-of-the-art conventional supported catalysts.

An environmental interest reaction, the reduction of NO by ethylene in the presence of excess oxygen, was investigated in a recently developed MEPR. In this novel dismantlable monolithic-type electrochemically promoted catalytic reactor, thin (~ 40 nm) porous catalyst films are sputter-deposited on thin (0.25 mm) parallel solid electrolyte plates supported in the grooves of a ceramic monolithic holder and serve as electropromoted catalyst elements. Using Pt-Rh(1:1)/YSZ/Au-type catalyst elements, the 8-plate reactor operated with apparent Faradaic efficiency exceeding unity achieving significant and reversible enhancement in the rates of C_2H_4 and NO consumption in presence of up to 10% O_2 in the feed at gas flow rates up to 1000 cc/min. The Pt-Rh co-sputtered films exhibited very good performance in terms of stability and selectivity for N_2 formation, i.e. practically 100% under all reaction conditions. The reactor, which is a hybrid between a monolithic catalytic reactor and a flat-plate solid oxide fuel cell, permits easy practical utilization of the electrochemical promotion of catalysis.

Περιεχόμενα

Κατάλογος Σχημάτων	v
Κατάλογος Πινάκων	xvi

Κεφάλαιο 1: Στερεοί Ηλεκτρολύτες

1.1 Στερεοί Ηλεκτρολύτες	1
1.1.1 Εισαγωγή.....	1
1.1.2 Μηχανισμός κίνησης στους στερεούς ηλεκτρολύτες.....	2
1.1.3 Ταξινόμηση στερεών ηλεκτρολυτών	5
1.1.4 Στερεοί ηλεκτρολύτες αγωγοί ιόντων οξυγόνου – YSZ	8
1.2 Χρήση των στερεών ηλεκτρολυτών	14
1.2.1 Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry, SEP).....	14
1.2.2 Ηλεκτροκαταλυτική λειτουργία κελιών καυσίμου στερεών ηλεκτρολυτών.....	16
1.2.3 Κινητική των ηλεκτροχημικών στοιχείων – Εξίσωση Butler-Volmer.....	20
1.3 Φαινόμενα Spillover-Backspillover	26
Αναφορές Κεφαλαίου 1	29

Κεφάλαιο 2: Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Κατάλυσης

2.1 Εισαγωγή	33
2.2 Πειραματική διάταξη για μελέτες του φαινομένου NEMCA	38
2.3 Τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού	40
2.4 Τροποποίηση της εκλεκτικότητας	45
2.5 Αρχή του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης	47
2.5.1 Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και τάξη μεγέθους του συντελεστή Φαρανταϊκής απόδοσης	47
2.5.2 Μετρήσεις έργου εξόδου (work function, WF) – Απόλυτο Δυναμικό	48
2.5.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (Temperature Programmed Desorption, TPD) .	52
2.5.4 Κυκλική βολταμμετρία (Cyclic Voltammetry, CV)	54
2.5.5 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (AC impedance spectroscopy).....	55
2.5.6 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS)	57
2.5.7 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπερϊώδους (UPS)	59
2.5.8 Ενισχυμένη από την επιφάνεια φασματοσκοπία RAMAN (SERS)	59
2.5.9 Μικροσκοπία εκπομπής φωτοηλεκτρονίων (PEEM)	60
2.5.10 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σήραγγος (STM).....	65

2.5.11 Κβαντομηχανικοί υπολογισμοί.....	65
2.5.12 Μαθηματική μοντελοποίηση και κανόνες της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης.....	67
2.6 Συμπεράσματα	74
Αναφορές Κεφαλαίου 2	77

Κεφάλαιο 3: Η επίδραση του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο μέγεθος του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής ενίσχυσης

3.1 Εισαγωγή	83
3.2 Πειραματική Διάταξη	84
3.3 Παρασκευή-προετοιμασία ηλεκτροδίων	86
3.3.1 Παρασκευή ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη.....	86
3.3.2 Παρασκευή βοηθητικού ηλεκτροδίου και ηλεκτροδίου αναφοράς.....	88
3.3.3 Μέτρηση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας	90
3.3.4 Δομικός και φασικός χαρακτηρισμός.....	92
3.4 Πειραματικά αποτελέσματα	93
3.4.1 Εξάρτηση της ενεργής επιφάνειας των καταλυτών από τη φόρτιση του μετάλλου	93
3.4.2 Συσχέτιση φόρτισης και πάχους του υμενίου	94
3.4.3 Δυναμική απόκριση του καταλυτικού ρυθμού σε βηματική επιβολή σταθερών δυναμικών – Επιβεβαίωση του μηχανιστικού μοντέλου του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης	95
3.4.4 Επίδραση του πάχους του υμενίου στη δυναμική απόκριση του ρυθμού	97
3.4.5 Επίδραση της θερμοκρασίας και του πάχους του καταλυτικού υμενίου	100
3.4.6 Επίδραση του δυναμικού και του πάχους του καταλυτικού υμενίου.....	104
3.4.7 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός – Διαγράμματα Tafel	108
3.4.8 Επίδραση του πάχους του υμενίου στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού και τη φαρανταϊκή απόδοση.....	111
3.5 Ανάλυση των αποτελεσμάτων – Σύγκριση με το μοντέλο διάχυσης-αντίδρασης της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης	114
3.6 Σύγκριση των TOFs των υμενίων	116
3.7 Συμπεράσματα	118
Αναφορές Κεφαλαίου 3	119

Κεφάλαιο 4: Ηλεκτροχημική ενίσχυση λεπτών καταλυτικών υμενίων – Η επίδραση της μεθόδου εναπόθεσης

4.1 Εισαγωγή	121
4.2 Πειραματική Διάταξη	122

4.3 Παρασκευή-προετοιμασία ηλεκτροδίων	124
4.3.1 Παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας-καταλυτών	124
4.3.2 Παρασκευή βοηθητικών ηλεκτροδίων και ηλεκτροδίων αναφοράς.....	127
4.3.3 Μέτρηση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας	127
4.4 Πειραματικά αποτελέσματα	128
4.4.1 Sputtered καταλύτες	128
4.4.1.1 Καταλυτικά υμένια Pt πάχους 90 nm.....	128
4.4.1.2 Καταλυτικά υμένια Pt πάχους 60 nm.....	134
4.4.1.3 Καταλυτικό υμένιο Pt πάχους 30 nm.....	139
4.4.2 Καταλύτης Pt σκελετικής δομής (Tailor-structured skeletal Pt catalyst)	140
4.4.3 Επίδραση του πάχους και του δυναμικού στο ρεύμα και τον καταλυτικό ρυθμό	143
4.4.4 Επίδραση του πάχους στη δυναμική απόκριση του ρυθμού.....	145
4.4.5 Καταλύτες PLD	147
4.4.5.1 Καταλύτης Pt/YSZ.....	147
4.4.5.2 Καταλύτες Pt-Fe/YSZ.....	150
4.4.5.3 Σύγκριση των TOFs των PLD καταλυτών.....	153
4.4.6 Επίδραση του πάχους στα TOFs.....	154
4.4.7 Εξάρτηση της φαρανταϊκής απόδοσης από το πάχος του υμενίου – Σύγκριση του λόγου $2F_0/I_0$ με τις πειραματικά μετρούμενες τιμές Λ	156
4.5 Συμπεράσματα	157
Αναφορές Κεφαλαίου 4	159

Κεφάλαιο 5: Τα οξειδία του αζώτου (NOx) στην ατμόσφαιρα – Εκλεκτική αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες – Βιβλιογραφική ανασκόπηση

5.1 Εισαγωγή	163
5.2 Πηγές προέλευσης των NOx	164
5.3 Τριοδικό καταλυτικό μετατροπείς αυτοκινήτων	165
5.3.1 Αέριοι ρύποι και αντιδράσεις στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα (TWC)	165
5.3.2 Δομή και αρχή λειτουργίας ενός TWC.....	166
5.4 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες	170
5.4.1 Εισαγωγή	170
5.4.2 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες.....	171
5.4.2.1 Μεταλλικά οξειδία	171
5.4.2.2 Ζεόλιθοι – Περοβσκίτες.....	172
5.4.2.3 Μέταλλα.....	173
5.5 Ηλεκτροχημική ενίσχυση της αναγωγής των NOx από HC	176
5.5.1 Αναγωγή του NO με C ₂ H ₄ σε καταλύτες Pt/YSZ.....	177

5.5.2 Αναγωγή του NO με C ₃ H ₆ σε καταλύτες Rh/YSZ.....	178
5.5.3 Αναγωγή του NO με C ₃ H ₆ σε καταλύτες Rh-Ag/YSZ.....	179
5.5.4 Αναγωγή του NO με C ₃ H ₆ σε καταλύτες Pt/β"-Al ₂ O ₃	179
5.5.5 Αναγωγή του NO με C ₃ H ₆ σε καταλύτες Rh/β"-Al ₂ O ₃	180
5.5.6 Ανακεφαλαίωση.....	182
Αναφορές Κεφαλαίου 5	183

Κεφάλαιο 6: Ηλεκτροχημική ενίσχυση της αναγωγής του NO από C₂H₄ παρουσία οξυγόνου χρησιμοποιώντας ένα νέο ηλεκτροχημικά ενισχυόμενο αντιδραστήρα και λεπτά καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh-Pt

6.1 Εισαγωγή	187
6.2 Πειραματικό μέρος	190
6.2.1 Πλάκες στερεού ηλεκτρολύτη.....	190
6.2.2 Εναπόθεση των βοηθητικών και καταλυτικών ηλεκτροδίων.....	190
6.2.3 Διμεταλλικός καταλύτης Rh-Pt.....	191
6.2.4 Μέτρηση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας των ηλεκτροδίων	192
6.2.5 Λειτουργία αντιδραστήρα	194
6.3 Πειραματικά αποτελέσματα	195
6.3.1 Υπολογισμός της φαρανταϊκής απόδοσης Λ.....	195
6.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στους καταλυτικούς ρυθμούς	198
6.3.3 Δυναμική απόκριση των καταλυτικών ρυθμών σε βηματική επιβολή δυναμικών	198
6.3.4 Επίδραση του δυναμικού σε μόνιμη κατάσταση.....	200
6.3.5 Επίδραση της μερικής πίεσης των αντιδρώντων και του δυναμικού στους καταλυτικούς ρυθμούς	202
6.3.6 Πειράματα επαναληψιμότητας παρουσία υψηλής περισσειας O ₂	203
6.4 Συμπεράσματα	205
Αναφορές Κεφαλαίου 6	207
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	209

Κατάλογος Σχημάτων

- Σχήμα 1.1.** Σημειακές ατέλειες σε κρυσταλλικά στερεά (point defects).
- Σχήμα 1.2.** Σύγκριση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των στερεών ηλεκτρολυτών με εκείνη των μετάλλων, των διαλυμάτων και των ημιαγωγών.
- 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.
- Σχήμα 1.4.** Σχηματική αναπαράσταση της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας ενός οξειδίου MO_2 με δομή φθορίτη, “ντοπαρισμένου” με κάποιο οξείδιο δισθενούς ή τρισθενούς μετάλλου.
- Σχήμα 1.5.** Εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας της σταθεροποιημένης ζirkονίας $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ από τη συγκέντρωση του οξειδίου M_2O_3 σε θερμοκρασία 800°C .
- Σχήμα 1.6.** Ηλεκτρολυτικές περιοχές (electrolytic domains) των στερεών ηλεκτρολυτών ZrO_2 (15% mol CaO) και ThO_2 (15% mol Y_2O_3).
- Σχήμα 1.7.** Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας μερικών στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου.
- Σχήμα 1.8.** Διάγραμμα φάσεως του συστήματος $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.
- Σχήμα 1.9.** Τυπική πειραματική διάταξη ηλεκτροδίων για χρήση της τεχνικής ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη (α) και για μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (β). Πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης: διάταξη τύπου κελιού καυσίμου (fuel-cell) (c) και διάταξη τύπου μονού θαλάμου (d).
- Σχήμα 1.10.** Αρχή λειτουργίας κελιού στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) (α) και κελιού καυσίμου χημικής συμπαραγωγής (β).
- Σχήμα 1.11.** Τυπικά διαγράμματα Tafel για διεπιφάνειες Pt/YSZ κατά την αντίδραση οξειδωσης 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 πυροσυσσωμάτωσης του υμενίου Pt με κωδικό R2 σε σχέση με αυτή του υμενίου Pt με κωδικό R1.
- Σχήμα 1.12.** Επίδραση της θερμοκρασίας στα διαγράμματα Tafel και τις αντίστοιχες τιμές ρεύματος ανταλλαγής I_0 της διεπιφάνειας Ag/YSZ κατά την αντίδραση οξειδωσης του C_2H_4 σε Ag.
- Σχήμα 1.13.** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού spillover που περιγράφεται από τις αντιδράσεις (1.37) έως (1.41).
- 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.
- Σχήμα 2.2.** Ηλεκτροχημική Ενίσχυση: Δυναμική απόκριση του καταλυτικού ρυθμού και του δυναμικού του καταλύτη σε βηματική επιβολή σταθερού ρεύματος κατά τη διάρκεια της οξειδωσης του C_2H_4 σε Pt/YSZ. $T=370^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=4.6\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.36\text{ kPa}$. 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 ($\Lambda=74,000$).

- 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 $U_{WR}=1$ V.
- Σχήμα 2.4.** Ηλεκτροχημική ενίσχυση της οξείδωσης του CO σε Pt χρησιμοποιώντας Na-β"-Al₂O₃: 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 $T=350^\circ C$ και υπό σταθερή πίεση οξυγόνου $p_{O_2}=6$ kPa.
- Σχήμα 2.5.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη (ή του έργου εξόδου) και της αέριας σύστασης για διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριωμένου υδρογονάνθρακα, 1,2-C₂H₄Cl₂, στην εκλεκτικότητα ως προς (α) αιθυλενοξείδιο, C₂H₄O και ως προς (β) ακεταλδεΐδη, CH₃CHO, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της οξείδωσης του αιθυλενίου σε Ag εναποτεθειμένο σε YSZ.
- Σχήμα 2.6.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη και της μερικής πίεσης του 1,2-C₂H₄Cl₂, στην εκλεκτικότητα ως προς αιθυλενοξείδιο, κατά την εποξείδωση του αιθυλενίου σε Ag/β"-Al₂O₃. $T=260^\circ C$; $p=500$ kPa, 4% O₂, 13% C₂H₄.
- Σχήμα 2.7.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη (U_{WR}) στους ρυθμούς σχηματισμού CO₂, N₂, N₂O καθώς και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ κατά τη διάρκεια της αναγωγής του NO. $T=348^\circ C$, $p_{NO}^o = p_{CO}^o = 0.75$ kPa.
- 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 $T=400^\circ C$. Ανοιχτά σύμβολα: λειτουργία υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος σε μίγματα O₂-He. Κλειστά σύμβολα: λειτουργία σε κλειστό κύκλωμα σε $p_{O_2}=12$ kPa.
- Σχήμα 2.9.** (α) Εξάρτηση της διαφοράς $\Phi_{W(Pt)} - \Phi_{R(Ag)}$ από το δυναμικό U_{WR} , για το σύστημα Pt(W)-Ag(R), εκτεθειμένο σε αέρια ατμόσφαιρα H₂-He (ανοιχτά σύμβολα, p_{H_2} μεταβαλλόμενη από 0.53 έως 0.024 kPa) και H₂-O₂ (μαύρα σύμβολα, $p_{O_2}=12$ kPa, p_{H_2} μεταβαλλόμενη από 0.28 έως 7.8 Pa), λειτουργία υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, $T=673$ K, βοηθητικό ηλεκτρόδιο Au. (β) Έργο εξόδου του ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (R) σαν συνάρτηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, U_{WR} . Τα σύμβολα και οι πειραματικές συνθήκες είναι όμοιες με τα αντίστοιχα του (α). Τιμές για τα $\Phi_{0,W(Pt)}$ and $\Phi_{0,R(Ag)}$ από τη βιβλιογραφία.
- Σχήμα 2.10.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη, U_{WR} , στο έργο εξόδου Φ_W του εκτεθειμένου στην αέρια φάση ηλεκτροδίου-καταλύτη (α) Pt/YSZ $T=300^\circ C$ (τετράγωνα), Pt/β"-Al₂O₃ $T=240^\circ C$ (κύκλοι), από αναφ., κλειστά σύμβολα: λειτουργία υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ανοιχτά σύμβολα: λειτουργία υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, αέρια μίγματα O₂, C₂H₄/O₂ και NH₃/O₂. (β) Ag/YSZ, $T=547^\circ C$, (c) Pt/β"-Al₂O₃, $T=200^\circ C$, (d) IrO₂/YSZ, $T=330^\circ C$, αέρας, (e) IrO₂/YSZ, $T=380^\circ C$, $p_{O_2}=15$ kPa, $p_{C_2H_4}=5 \cdot 10^{-2}$ kPa, (f) IrO₂/β"-Al₂O₃, $T=330^\circ C$, αέρας.
- 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 $400^\circ C$ και $P_{O_2}=4 \times 10^{-6}$ Torr για 1800 s (7.2 kL) ακολουθούμενη από ηλεκτροχημική παροχή O²⁻ ($I=+15$

μA) για διάφορες χρονικές περιόδους. Η εκρόφιση γίνεται με σταδιακή θέρμανση με ρυθμό $\beta=1^\circ\text{C/s}$, $2\text{FN}_G/I=2570$ s.

- Σχήμα 2.12.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη, U_{WR} , στην ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφισης οξυγόνου, E_a , όπως αυτή υπολογίζεται με βάση την τροποποιημένη ανάλυση Redhead για καταλυτικά ηλεκτρόδια Pt, Ag, Au και Pd εναποτεθειμένα σε YSZ.
- Σχήμα 2.13.** Φάσμα κυκλικής βολταμετρίας στους $T=480^\circ\text{C}$ και $p_{\text{O}_2}=0.1$ kPa χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο Pt εναποτεθειμένο σε YSZ όπου φαίνεται η επίδραση του χρόνου παραμονής t_H σε σταθερό δυναμικό $U_{\text{WR}}=300$ mV, στην αναγωγή των γ - και δ -states των ροφημένων οξυγόνων. Ρυθμός σάρωσης: 30 mV/s.
- 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. Τιμή δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος $U_{\text{WR}}^0 = -0.13$ V.
- Σχήμα 2.15.** Επίδραση του δυναμικού U_{WR} του καταλύτη στη χωρητικότητα της διεπιφάνειας μετάλλου/αέριου φάσης για τα συστήματα Pt/YSZ, Au/YSZ και Rh/YSZ. $C_1=1/2\pi f_{\text{max}}R_1$ (προσομοίωση με ισοδύναμο κύκλωμα R(RC)) και $C_2=(r_s/r_p)1/2 Y_0K^{-1/2}$ (προσομοίωση με τη σύνθετη αντίσταση Gerischer) (α) Τρίγωνα: Pt/YSZ-1.5% O_2 , 420°C , Κύκλοι: Au/YSZ-20% O_2 , 400°C , Κλειστά τετράγωνα: Rh/YSZ-3% O_2 , 400°C , Ανοιχτά τετράγωνα: Rh/YSZ-10% O_2 , 400°C . (β) Τρίγωνα: Pt/YSZ-1.5% H_2 , 420°C , Κύκλοι: Au/YSZ-2% $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, 500°C , Τετράγωνα: Rh/YSZ-2.5% $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, 400°C .
- Σχήμα 2.16.** Επίδραση της ηλεκτροχημικής παροχής ιόντων O^{2-} στο XPS φάσμα του O_{1s} σε καταλύτη Pt εναποτεθειμένο σε YSZ στους 400°C . (A) $\Delta U_{\text{WR}}=0$, $I=0$; (B) $\Delta U_{\text{WR}}=1.2$ V, $I=40$ μA ; (C) O_{1s} φάσμα διαφοράς.
- Σχήμα 2.17.** Φάσμα φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους από ηλεκτρόδια Ag/YSZ 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).
- Σχήμα 2.18.** In Situ Φάσμα SERS ροφημένου οξυγόνου σε επιφάνεια Ag/YSZ στους 300°C υπό συνθήκες (a) ανοιχτού κυκλώματος (b) κλειστού κυκλώματος με $U_{\text{WR}}=-2$ V (c) κλειστού κυκλώματος με $U_{\text{WR}}=+2$ V. Τα φάσματα (b) και (c) κατεγράφησαν αφού το σύστημα έφτασε σε μόνιμη κατάσταση. $w=200$ mW, σταθερά χρόνου μετρητή φωτονίων, $\tau=2$ s, $ssw=2$ cm^{-1} .
- 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. (β) Τοπικές μεταβολές της φωτεινότητας των υπό σημείωση τμημάτων (1, 2 και 3) (α) κατά τη διάρκεια ηλεκτροχημικής άντλησης στους $T=695$ K.
- Σχήμα 2.20.** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης STM που χρησιμοποιείται κατά τη μελέτη της επιφάνειας Pt(111) του ηλεκτροδίου-καταλύτη.
- Σχήμα 2.21.** Εικόνες STM (αφιλτράριστες) της τοπογραφίας της επιφάνειας Pt(111)/ β - Al_2O_3 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 ($U_i=+100$ mV, $I_i=1.8$ nA, μέγεθος σάρωσης 319 Å) (γ) Εικόνα STM (αφιλτράριστη) της αποτελεσματικής διπλοστοιβάδας που σχηματίζεται από τα ιόντα

$\text{Na}^{\delta+}$ με την μορφή μιας (12x12)-Na δομής στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου Pt(111) σε επαφή με τον φορέα $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- Σχήμα 2.22.** Εικόνα STM (αφιλτράριστη) της τοπογραφίας της επιφάνειας Pt(111)/YSZ, έπειτα από θέρμανση σε αέρα και συνθήκες ανοικτού 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.
- Σχήμα 2.23.** Εικόνα STM (αφιλτράριστη) της τοπογραφίας της επιφάνειας Pt(111)/YSZ, έπειτα από επιβολή θετικού δυναμικού ($U_{\text{WR}} = 1 \text{ V}$) 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.
- Σχήμα 2.24.** (α) Συστάδα Pt_{25} 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.
- Σχήμα 2.25.** Παραδείγματα των τεσσάρων τύπων της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (α) Επίδραση δυναμικού και αδιάστατου έργου εξόδου $\Pi (= \Delta\Phi/k_bT)$ στο ρυθμό οξειδωσης C_2H_4 και CH_4 σε Pt/YSZ (γνήσια ηλεκτρόφοβη), (b) Επίδραση δυναμικού και Π στον λόγο προσαύξησης ρ κατανάλωσης NO κατά την αναγωγή NO από C_2H_4 σε Pt/YSZ (γνήσια ηλεκτρόφιλη), (c) Επίδραση δυναμικού και Π στο λόγο προσαύξησης ρ κατά την οξείδωση CO σε Pt/YSZ (συμπεριφορά μεγίστου), (d) Επίδραση δυναμικού και Π στο λόγο προσαύξησης ρ κατά τη μερική οξείδωση CH_3OH σε H_2O σε Pt/YSZ (συμπεριφορά ελαχίστου).
- Σχήμα 2.26.** Σχηματική αναπαράσταση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη (a) αγωγό ιόντων O^{2-} , YSZ και (b) αγωγό ιόντων Na^+ , $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. 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. (c) Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης σε ατομικό επίπεδο. Τα διαχεόμενα είδη ($\text{O}^{\delta-}-\delta^+$) ωθούν τα προερχόμενα από την αέρια φάση ατομικά ροφημένα οξυγόνα, $\text{O}_{(\text{ad})}$, σε ασθενέστερα ροφημένες και πιο ενεργές θέσεις.
- Σχήμα 3.1.** Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης.
- Σχήμα 3.2.** Αντιδραστήρας τύπου μονού θαλάμου και το αντίστοιχο ηλεκτροχημικό κελί: Pt/YSZ/Au.
- Σχήμα 3.3.** Σχηματική αναπαράσταση των ηλεκτροκαταλυτικά και καταλυτικά ενεργών κέντρων σε μία τομή κάθετη στη διεπιφάνεια καταλυτικού υμενίου/στερεού ηλεκτρολύτη.
- Σχήμα 3.4.** Επίδραση της αέριας σύστασης και του δυναμικού, U_{WR} , στο έργο εξόδου $e\Phi_R$ του ηλεκτροδίου αναφοράς Au/YSZ. (a) επίδραση των μερικών πιέσεων P_{H_2} και $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ σε $P_{\text{O}_2} = 12 \text{ kPa}$ σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (b) Επίδραση των P_{H_2} και $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (c) Επίδραση της ποτενσιοστατικής μεταβολής U_{WR}

παρουσία O_2/C_2H_4 (●,○) και O_2/He (■,□). Τα ανοικτά σύμβολα αντιστοιχούν σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος $T=673$ K.

- Σχήμα 3.5.** Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ηλεκτροδίων για μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.
- Σχήμα 3.6.** Ανάλυση γαλβανοστατικού πειράματος δυναμικής απόκρισης του ρυθμού. Ορισμός των χρόνων τ , τ_D , και εκτίμηση της φαρανταϊκής απόδοσης Λ που επίσης εκφράζει το λόγο των μέσων χρόνων παραμονής (τ_D) των προωθητικών ειδών (N_G/r_1) και των αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια.
- Σχήμα 3.7.** Χαρακτηρισμός με τεχνική Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) της επιφάνειας των δύο τύπων στερεού ηλεκτρολύτη: YSZ-Zircona (α) και YSZ-Ceraflex (β) και της επιφάνειας των καταλυτών έπειτα από την εναπόθεση και των 5 υμενίων στους δύο τύπους YSZ: καταλύτες A (γ) και καταλύτες B (δ).
- Σχήμα 3.8.** Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη Pt (loading) στην ενεργή επιφάνεια N_G για τους καταλύτες A (a) και τους καταλύτες B (b).
- Σχήμα 3.9.** Σύγκριση των δύο μεθόδων υπολογισμού της ενεργής επιφάνειας των υμενίων των καταλυτών B: (○) μέθοδος διακοπής, (●) μέθοδος εφαρμογής ρεύματος.
- Σχήμα 3.10.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου, της συχνότητας αναστροφής (TOF) και του ρεύματος, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού δυναμικού +2 V, για τον καταλύτη A1. $T=280^\circ\text{C}$, $p_{O_2}=8.2$ kPa, $p_{C_2H_4}=8.2$ kPa και $F_V=210\text{cc/min}$.
- Σχήμα 3.11.** Πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού σε βηματική επιβολή σταθερού δυναμικού $U_{WR}=+2$ V για τους 5 καταλύτες της σειράς A στους $T=280^\circ\text{C}$ (α) και 375°C (β).
- Σχήμα 3.12.** Πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού σε βηματική επιβολή σταθερού ρεύματος για τους 5 καταλύτες της σειράς B: (α) $T=280^\circ\text{C}$, $I_{WC}=+50$ μA και (β) $T=375^\circ\text{C}$, $I_{WC}=+350$ μA .
- Σχήμα 3.13.** Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου Pt στην ενεργή καταλυτική επιφάνεια N_G , στη μη ενισχυμένη συχνότητα αναστροφής TOF (TOF_{min}) και την ηλεκτροχημικά ενισχυμένη συχνότητα αναστροφής TOF (TOF_{max}): (α) για τους 5 καταλύτες της σειράς A στους 375°C , $U_{WR}=+2$ V και (β) για τους 5 καταλύτες της σειράς B στους 280°C , $I_{WC}=+50$ μA .
- Σχήμα 3.14.** Επίδραση της θερμοκρασίας και της ανοδικής και καθοδικής πόλωσης στο ρυθμό και τη συχνότητα αναστροφής TOF της αντίδρασης στους καταλύτες A1(α) και (β) και B1 (γ) και (δ). Επίδραση της θερμοκρασίας στον καταλυτικό ρυθμό και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, U^0_{WR} , της αντίδρασης οξειδωσης του C_2H_4 για τους 4 καταλύτες της σειράς B (ϵ).
- Σχήμα 3.15.** Επίδραση της θερμοκρασίας στον ανοδικά ηλεκτροχημικά ενισχυμένο ($U^0_{WR}=+2$ V) ρυθμό αντίδρασης της οξειδωσης του C_2H_4 για τους 4 πρώτους καταλύτες της σειράς A.
- Σχήμα 3.16.** Επίδραση της θερμοκρασίας στον καθοδικά ηλεκτροχημικά ενισχυμένο ($U_{WR}=-2$ V) ρυθμό της αντίδρασης της οξειδωσης του C_2H_4 για τους 5 καταλύτες της σειράς A.
- Σχήμα 3.17.** Επίδραση της φόρτισης και επομένως του πάχους του καταλυτικού υμενίου της σειράς καταλυτών A στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης υπό συνθήκες (α) ανοδικής ($U_{WR}=+2$ V) και (β) καθοδικής ($U_{WR}=-2$ V) πόλωσης.

- Σχήμα 3.18.** (α) Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , τον αποτελεσματικό λόγο προσαύξησης, ρ_c , και το ρεύμα. Καταλύτης A1, $T=280^\circ\text{C}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$. Επίδραση του δυναμικού και του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο ρυθμό οξείδωσης του C_2H_4 στους $T=280^\circ\text{C}$ (β) καταλύτες A (γ) καταλύτες B.
- Σχήμα 3.19.** (α) Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , τον αποτελεσματικό λόγο προσαύξησης, ρ_c , και το ρεύμα. Καταλύτης A1, $T=375^\circ\text{C}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$. Επίδραση του δυναμικού και του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο ρυθμό οξείδωσης του C_2H_4 στους $T=375^\circ\text{C}$ (β) καταλύτες A (γ) καταλύτες B.
- Σχήμα 3.20.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη και του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ στους $T=375^\circ\text{C}$ για τους καταλύτες A.
- Σχήμα 3.21.** Διαγράμματα Tafel των καταλυτών A στους 280°C (α) και 375°C (β) και των καταλυτών B στους 280°C (γ) και 375°C (δ).
- Σχήμα 3.22.** Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη στο ρεύμα ανταλλαγής I_0 για τους καταλύτες A και B στους 280°C και 375°C .
- Σχήμα 3.23.** Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη Pt και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ : (α) καταλύτες A, $T=375^\circ\text{C}$, $U_{\text{WR}} = +2\text{ V}$ (b) καταλύτες B, $T=280^\circ\text{C}$, $I = +50\text{ }\mu\text{A}$, (c) καταλύτες B, $T=375^\circ\text{C}$, $I = +350\text{ }\mu\text{A}$.
- Σχήμα 3.24.** Επίδραση του $1/L$ στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , για τους καταλύτες A στους 375°C και $U_{\text{WR}} = +2\text{ V}$ (α) και για τους καταλύτες B στους 280°C και $I = +50\text{ }\mu\text{A}$ (b) και στους 375°C και $I = +350\text{ }\mu\text{A}$ (c).
- Σχήμα 3.25.** Επίδραση της θερμοκρασίας στη φαρανταϊκή απόδοση Λ , για $U_{\text{WR}} = +2\text{ V}$: καταλύτες A.
- Σχήμα 3.26.** Επίδραση της φόρτισης και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στη φαρανταϊκή απόδοση Λ των καταλυτών A (α) και των καταλυτών B (β) στους 280 και 375°C .
- Σχήμα 3.27.** Σύγκριση της παραμέτρου $2F\Gamma_0/I_0$ και των πειραματικά μετρούμενων τιμών Λ για τους καταλύτες A και B στους 280 και 375°C .
- Σχήμα 3.28.** Επίδραση της φόρτισης και του πάχους του καταλυτικού υμενίου στη μη ενισχυμένη (ανοιχτά σύμβολα) και ηλεκτροχημικά ενισχυμένη (κλειστά σύμβολα) συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης στους 280 (α) και 375°C (β) για τους δύο τύπους καταλυτών (κύκλοι: καταλύτες A, τρίγωνα: καταλύτες B).
- Σχήμα 4.1.** Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης (α) και ο αντιδραστήρας τύπου μονού θαλάμου με το αντίστοιχο ηλεκτροχημικό κελί: Pt/YSZ/Au (β).
- Σχήμα 4.2.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξείδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $+500\text{ }\mu\text{A}$, για τον καταλύτη SP3a (90 nm). $T= 280^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.3.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξείδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $+7.5\text{ mA}$, για τον καταλύτη SP3a (90 nm). $T=375^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.

- Σχήμα 4.4.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό και την αντίστοιχη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης SP3a, $T=280^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.
- Σχήμα 4.5.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό και την αντίστοιχη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης SP3a, $T=375^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.
- Σχήμα 4.6.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό και την αντίστοιχη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης SP3b, $T=375^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.
- Σχήμα 4.7.** Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής του CO_2 από το ρυθμό παροχής ιόντων οξυγόνου (I/2F) στην επιφάνεια των καταλυτών SP3a (●) και SP3b (○) στους 280°C (α) και 375°C (β). Οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν περιοχές σταθερής φαρανταϊκής απόδοσης Λ . $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.8.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $+500\text{ }\mu\text{A}$, για τον καταλύτη SP2a (60 nm). $T=280^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.9.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $+7.5\text{ mA}$, για τον καταλύτη SP2a (60 nm). $T=375^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.10.** (α) Εξάρτηση της φαρανταϊκής απόδοσης Λ από τη θερμοκρασία και (β) υπολογισμός της μεταβολής ενθαλπίας του Λ . Καταλύτης SP2a (60 nm), $U_{\text{WR}}=+50\text{ mV}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.11.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, τη μετατροπή του αιθυλενίου, τη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα για τον καταλύτη SP2a (α) και τον καταλύτη SP2b (β). $T=280^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.
- Σχήμα 4.12.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, τη μετατροπή του αιθυλενίου, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης SP2a, $T=375^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.
- Σχήμα 4.13.** Εξάρτηση της μεταβολής του ρυθμού της αντίδρασης από το ρυθμό παροχής ιόντων οξυγόνου (I/2F) στην επιφάνεια των καταλυτών SP2a (●) και SP2b (○). Οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν περιοχές σταθερής φαρανταϊκής απόδοσης Λ . $T=280^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.
- Σχήμα 4.14.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $+500\text{ }\mu\text{A}$, για τον καταλύτη SP1 (30 nm). $T=280^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.15.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $+2\text{ mA}$, για τον καταλύτη SP1 (30 nm). $T=375^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.

- Σχήμα 4.16.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, τη μετατροπή του αιθυλενίου, τη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης SP1, $T=375^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.17.** (α) Επίδραση της θερμοκρασίας στον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης οξείδωσης του C_2H_4 , τη μετατροπή του αιθυλενίου, τη συχνότητα αναστροφής TOF της αντίδρασης και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος U°_{WR} . (β) Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.
- Σχήμα 4.18.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξείδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $+500\text{ }\mu\text{A}$, για τον καταλύτη SK. $T=280^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.19.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, τη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης SK, $T=280^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.
- Σχήμα 4.20.** Διαγράμματα Tafel των sputtered καταλυτών στους 280°C (α) και 375°C (β).
- Σχήμα 4.21.** Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη στο ρεύμα ανταλλαγής I_0 για τους sputtered καταλύτες (καταλύτες SP), τον skeletal καταλύτη (καταλύτης SK) και τους καταλύτες πάστας (καταλύτες A και B) στους 280 και 375°C .
- Σχήμα 4.22.** Επίδραση του δυναμικού στη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης (TOF) για τους καταλύτες SP1a, SP2a, SP3a στους 280°C (α) και 375°C (β).
- Σχήμα 4.23.** Πειράματα δυναμικής απόκρισης του ανηγμένου ανά μονάδα μάζας καταλύτη, ρυθμού σε βηματική επιβολή σταθερού ρεύματος: (α) $I_{\text{WC}}=+500\text{ }\mu\text{A}$ για τους τρεις καταλύτες SP1 (30 nm), SP2a (60 nm) και SP3a (90 nm) στους $T=280^\circ\text{C}$ και (β) $I_{\text{WC}}=+7.5\text{ mA}$ για τους δύο καταλύτες SP2a (60 nm) και SP3a (90 nm). $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.24.** Πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού σε βηματική επιβολή σταθερού ρεύματος $I_{\text{WC}}=+500\text{ }\mu\text{A}$ για τους 3 καταλύτες SP1 (30 nm), SP2a (60 nm) και SP3a (90 nm) και για τους 5 καταλύτες της σειράς B (πάχους από 0.29 έως $1.38\text{ }\mu\text{m}$) στους $T=280^\circ\text{C}$.
- Σχήμα 4.25.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξείδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή αρνητικού και θετικού ρεύματος, $-500\text{ }\mu\text{A}$ και $+400\text{ }\mu\text{A}$ αντίστοιχα, για τον καταλύτη Pt-PLD (PLD6). $T=375^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.26.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού της αντίδρασης, της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή θετικού ρεύματος $+400\text{ }\mu\text{A}$, για τον καταλύτη Pt-PLD (PLD6). $T=425^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.27.** Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , και το ρεύμα για τον καταλύτη Pt-PLD (PLD6) στους 280°C (α) και στους 375°C (β). $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.
- Σχήμα 4.28.** (α), (β) Χαρακτηρισμός με τεχνική HRSEM της επιφάνειας του καταλύτη PLD6 (Pt/YSZ-Crys Tec).

- Σχήμα 4.29.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή θετικού δυναμικού +1 V για τον καταλύτη Pt/Fe(3.5%)-PLD (PLD3). $T=375^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.30.** Χαρακτηρισμός με τεχνική HRSEM της επιφάνειας του καταλύτη PLD3 (Pt-Fe/YSZ): (α) πριν και (β) μετά τα πειράματα NEMCA.
- Σχήμα 4.31.** Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή θετικού και αρνητικού ρεύματος, +500 μA και -500 μA αντίστοιχα, για τον καταλύτη Pt/Fe(4.3%)-PLD (PLD5). $T=375^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.32.** Χαρακτηρισμός με τεχνική HRSEM της επιφάνειας του καταλύτη PLD5 (Pt-Fe/YSZ): (α) πριν και (β) μετά τα πειράματα NEMCA.
- Σχήμα 4.33.** Επίδραση της θερμοκρασίας στη μη ενισχυμένη (ανοιχτά σύμβολα) και ηλεκτροχημικά ενισχυμένη (κλειστά σύμβολα) συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης. $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 4.34.** Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης της οξειδωσης του αιθυλενίου υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (ανοιχτά σύμβολα) και υπό συνθήκες NEMCA (κλειστά σύμβολα), στους 280°C (α, γ) και 375°C (β, δ).
- Σχήμα 4.35.** Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης της οξειδωσης του αιθυλενίου υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (ανοιχτά σύμβολα) και υπό συνθήκες NEMCA (κλειστά σύμβολα), στους 280°C (α) και 375°C (β) για όλους τους εξεταζόμενους καταλύτες.
- Σχήμα 4.36.** Επίδραση της φόρτισης και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στη διασπορά του καταλύτη.
- Σχήμα 4.37.** Επίδραση της φόρτισης και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στη φαρανταϊκή απόδοση Λ στους 280°C (ανοιχτά σύμβολα) και 375°C (κλειστά σύμβολα).
- Σχήμα 4.38.** Σύγκριση της παραμέτρου $2F_{\text{r}_0}/I_0$ και των πειραματικά μετρούμενων τιμών Λ για τους sputtered (SP), οργανομεταλλικής πάστας (Α και Β) και PLD καταλύτες στους 280 και 375°C . $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.
- Σχήμα 5.1.** Απόκλιση της μέσης θερμοκρασίας της γης από τα κανονικά επίπεδα τα τελευταία 2000 χρόνια.
- Σχήμα 5.2.** Σύσταση καυσαερίων βενζινομηχανής.
- Σχήμα 5.3.** Σύσταση ρυπαντών σε μηχανή Diesel.
- Σχήμα 5.4.** Σχεδίαση της δομής ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (Three Way Catalyst, TWC) εξάτμισης αυτοκινήτου.
- Σχήμα 5.5.** Τυπικό διάγραμμα απόδοσης ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα για την μετατροπή των τριών κυριότερων ρύπων (HC, CO, NOx) ως συνάρτηση του λόγου αέρα/καύσιμο.
- Σχήμα 5.6.** Τυπικό διάγραμμα απόδοσης ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα για την μετατροπή των HC, CO, και NOx, ως συνάρτηση του λόγου αέρα/καύσιμο για δύο αυτοκίνητα διαφορετικής τεχνολογίας (1986 και 1990).

- Σχήμα 5.7.** Διάγραμμα ροής ενός σύγχρονου συστήματος ελέγχου τροφοδοσίας. Διακρίνονται οι δύο αισθητήρες οξυγόνου πριν (EGO) και μετά (HEGO) τον καταλύτη.
- Σχήμα 5.8.** Καταλυτική ενεργότητα των μετάλλων της ομάδας Pt: (○) 1% Pt, (●) 1% Ir, (□) 1% Pd, (■) 1% Rh και (Δ) 1% Ru. Σύσταση: [NO]=995 ppm, [C₃H₆]=870 ppm και [O₂]=5%.
- Σχήμα 5.9.** Ενεργότητα διμεταλλικών καταλυτών Pt-Rh εναποθεθειμένων σε γ-alumina για την εκλεκτική αναγωγή του NO από προπυλένιο: (○) 0.25% Pt-0.75% Rh, (●) 0.5% Pt-0.5% Rh 1%, (□) 0.75% Pt-0.25% Rh, (■) 0.25% Pt-0.25% Rh και (Δ) 1% Pt-1% Rh.
- Σχήμα 5.10.** Δυναμική απόκριση των καταλυτικών ρυθμών παραγωγής CO₂, N₂, N₂O και του δυναμικού του καταλύτη κατά την επιβολή I_{WC}= -450 μΑ. NO/C₂H₄ σε Pt/YSZ.
- Σχήμα 5.11.** Επίδραση της επιβολής σταθερού ρεύματος (+60 μΑ) στους ρυθμούς παραγωγής CO₂, N₂ και N₂O, στη μετατροπή του NO (x_{NO}) και το δυναμικό του καταλύτη (U_{WR}): 1200 ppm C₃H₆, 950 ppm NO, 0.5% O₂, T=380°C.
- Σχήμα 5.12.** Επίδραση της επιβολής σταθερού ρεύματος (+260 μΑ) στους ρυθμούς παραγωγής CO₂ και N₂, στη μετατροπή του NO (x_{NO}) και το δυναμικό του καταλύτη (U_{WR}): 800 ppm C₃H₆, 650 ppm NO, 0.25% O₂, T=430°C.
- Σχήμα 5.13.** Εξάρτηση των λόγων προσαύξησης των ρυθμών παραγωγής CO₂, N₂, N₂O από το δυναμικό του καταλύτη. Αναγωγή του NO με προπυλένιο σε Rh-Ag/YSZ.
- Σχήμα 5.14.** Επίδραση του επιβαλλόμενου ρεύματος στους καταλυτικούς ρυθμούς παραγωγής CO₂, N₂, N₂O. Αναγωγή του NO με προπυλένιο σε Rh-Ag/YSZ.
- Σχήμα 5.15.** Επίδραση της P_{C₃H₆} στο ρυθμό παραγωγής N₂, (a) T = 648K και P_{NO} = 1.4kPa και (b) επίδραση της P_{NO} στο ρυθμό παραγωγής N₂. T = 648K και P_{C₃H₆} = 0.27kPa. Αναγωγή του NO με προπυλένιο σε Pt/β"-Al₂O₃.
- Σχήμα 5.16.** Επίδραση δυναμικού (V_{WR}) στους καταλυτικούς ρυθμούς παραγωγής CO₂, N₂, N₂O και στην εκλεκτικότητα S_{N₂} για διάφορους λόγους NO:C₃H₆. Αναγωγή του NO με CO σε Rh/β"-Al₂O₃ (a) P_{NO} = P_{C₃H₆} = 1kPa, (b) P_{NO} = 2kPa και P_{C₃H₆} = 1kPa, (c) P_{NO} = 4kPa και P_{C₃H₆} = 1kPa και (d) P_{NO} = 9kPa και P_{C₃H₆} = 1kPa.
- Σχήμα 6.1.** Σχηματική διάταξη του ηλεκτροχημικά ενισχυόμενου αντιδραστήρα (Monolithic Electrochemically Promoted Reactor, MEPR) (πάνω) και φωτογραφίες που δείχνουν τον αντιδραστήρα φορτωμένο με 8 επίπεδες πλάκες Pt-Rh/YSZ/Au (κάτω αριστερά) και συναρμολογημένο στο μεταλλικό περίβλημα και τοποθετημένο στον φούρνο (κάτω δεξιά). Επίσης διακρίνονται το θερμοστοιχείο και οι δύο ηλεκτρικές συνδέσεις.
- Σχήμα 6.2.** Διάταξη των ηλεκτρικών επαφών στα κεραμικά τοιχώματα του αντιδραστήρα MEPR.
- Σχήμα 6.3.** Διάγραμμα φάσης του δυαδικού συστήματος Pt-Rh.
- Σχήμα 6.4.** Κάθετη τομή και γεωμετρικές διαστάσεις του μεταλλικού κελύφους του αντιδραστήρα.
- Σχήμα 6.5.** Σχεδίαση του συστήματος πτερυγίων για την είσοδο των αερίων.

- Σχήμα 6.6.** Επίδραση της θερμοκρασίας στους καταλυτικούς ρυθμούς παραγωγής CO_2 (r_{CO_2}) και αναγωγής του NO ($-r_{\text{NO}}$), στη μετατροπή του C_2H_4 ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}$) και τη μετατροπή του NO (x_{NO}) υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος U_{WC}^0 .
- Σχήμα 6.7.** Δυναμική απόκριση των ρυθμών παραγωγής CO_2 (r_{CO_2}), και αναγωγής του NO (r_{NO}), της μετατροπής του C_2H_4 ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}$) και του NO (x_{NO}) σε βηματική επιβολή σταθερών δυναμικών (από -4 έως +4 V) στους $T=335^\circ\text{C}$.
- Σχήμα 6.8.** Δυναμική απόκριση των ρυθμών παραγωγής CO_2 (r_{CO_2}), και αναγωγής του NO (r_{NO}), της μετατροπής του C_2H_4 ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}$) και του NO (x_{NO}) σε βηματική επιβολή σταθερών δυναμικών (από -4 έως +4 V) στους $T=380^\circ\text{C}$.
- Σχήμα 6.9.** Επίδραση σε μόνιμη κατάσταση του δυναμικού του καταλύτη στη μετατροπή του αιθυλενίου ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}$) και τη μετατροπή του NO (x_{NO}) στους 335°C .
- Σχήμα 6.10.** Επίδραση σε μόνιμη κατάσταση του δυναμικού του καταλύτη στη μετατροπή του αιθυλενίου ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}$) και τη μετατροπή του NO (x_{NO}) στους 380°C .
- Σχήμα 6.11.** Εξάρτηση της μετατροπής του αιθυλενίου ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}$) και της μετατροπής του NO (x_{NO}) από τις μερικές πιέσεις: (α) του οξυγόνου, P_{O_2} , (β) του αιθυλενίου, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$, και (γ) του NO , P_{NO} , στην τροφοδοσία, υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (ανοιχτά σύμβολα) και υπό συνθήκες επιβολής ενός ανοδικού δυναμικού $U=+4$ V (κλειστά σύμβολα).
- Σχήμα 6.12.** Δυναμική απόκριση των καταλυτικών ρυθμών παραγωγής του CO_2 και αναγωγής του NO , των μετατροπών του C_2H_4 και του NO και του ρεύματος κατά την επιβολή σταθερού δυναμικού +4 V χρησιμοποιώντας καινούρια (συνεχείς γραμμές) και δύο εβδομάδων χρησιμοποιημένα καταλυτικά στοιχεία (διακεκομμένες γραμμές).

Κατάλογος Πινάκων

- Πίνακας 1.1.** Ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις που μελετήθηκαν σε κελιά καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη YSZ για χημική συμπαράγωγή.
- Πίνακας 1.2.** Ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις που μελετήθηκαν σε κελιά καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη YSZ με εφαρμογή εξωτερικού δυναμικού.
- Πίνακας 2.1.** Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης ταξινομημένες με βάση τον τύπο του στερεού ηλεκτρολύτη.
- Πίνακας 2.2.** Ταξινόμηση των αντιδράσεων της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στη βάση εξάρτησης της “ολικής” r vs. Φ συμπεριφοράς.
- Πίνακας 3.1.** Χαρακτηριστικά των υμενίων των δύο τύπων καταλυτών.
- Πίνακας 3.2.** Πειραματικά υπολογιζόμενες τιμές του ρεύματος ανταλλαγής I_0 , των συντελεστών μεταφοράς, α_a και α_c , καθώς και του συντελεστή NEMCA, α , των 4 πρώτων υμενίων των δύο τύπων καταλυτών στους 280 και 375°C.
- Πίνακας 3.3.** Υπολογιζόμενες τιμές του λόγου προσαύξησης, ρ , και της φαρανταϊκής απόδοσης, Λ , όλων των υμενίων των δύο τύπων καταλυτών.
- Πίνακας 3.4.** Σύγκριση των μετρούμενων τιμών της φαρανταϊκής απόδοσης Λ και της παραμέτρου $2Fr_0/I_0$ για όλα τα υμένια των δύο τύπων καταλυτών A και B στους 280 και 375°C.
- Πίνακας 4.1.** Χαρακτηριστικά των sputtered και skeletal καταλυτικών υμενίων.
- Πίνακας 4.2.** Χαρακτηριστικά των εναποτεθειμένων με τη μέθοδο του PLD καταλυτικών υμενίων.
- Πίνακας 4.3.** Πειραματικά υπολογιζόμενες τιμές του ρεύματος ανταλλαγής I_0 , των καταλυτών στους 280 και 375°C.
- Πίνακας 5.1.** Λόγοι προσαύξησης των καταλυτικών ρυθμών και οι μεταβολές της εκλεκτικότητας για διάφορες τιμές του λόγου μερικών πιέσεων $NO:C_3H_6$.
- Πίνακας 5.2.** Αντιδράσεις μελέτης του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης για την αντίδραση της αναγωγής του NO.
- Πίνακας 6.1.** Εκτίμηση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας (reactive oxygen uptake), N_G , από τις σταθερές χρόνου τ (εξίσωση (2.4)), και τ_D (εξίσωση (3.2)) των γαλβανοστατικών πειραμάτων δυναμικής απόκρισης.

Κεφάλαιο 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 $500^\circ C$ έως $700^\circ C$ 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 (ένας αγωγός ιόντων Ag^+), από τους Tubandt και Stroock [2, 3] οι οποίοι απέδειξαν πειραματικά ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $150^\circ C$, 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 με αυξανόμενο ρυθμό 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 μερικά ή ολικά 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 σκληρά και πυρίμαχα υλικά (όπως η ντοπαρισμένη με οξείδιο του υτρίου ζirkονία (YSZ) ή η $Na-\beta''-Al_2O_3$ ($NaAl_{11}O_{17}$)) 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 βιβλίων [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

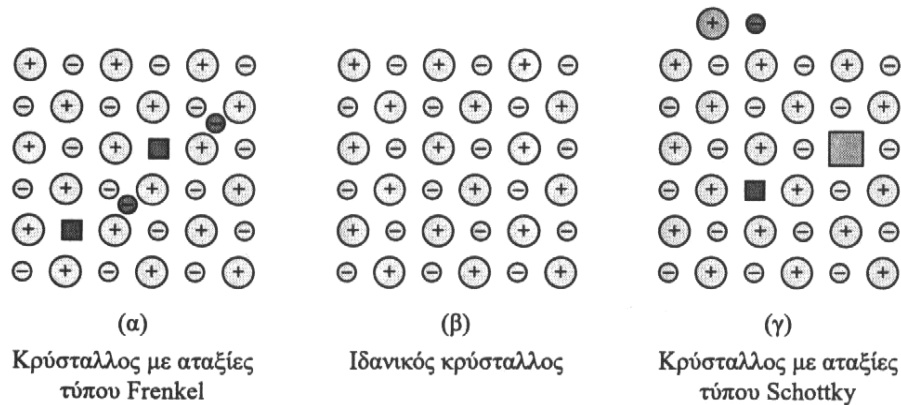
Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η ιοντική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών οφείλεται στη μετακίνηση ιόντων από μία θέση σε μία άλλη μέσω της κρυσταλλικής δομής του στερεού [23-26]. Τα ιόντα αυτά καταλαμβάνουν συνήθως καθορισμένες (ενδοπλεγματικές) θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα (lattice)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

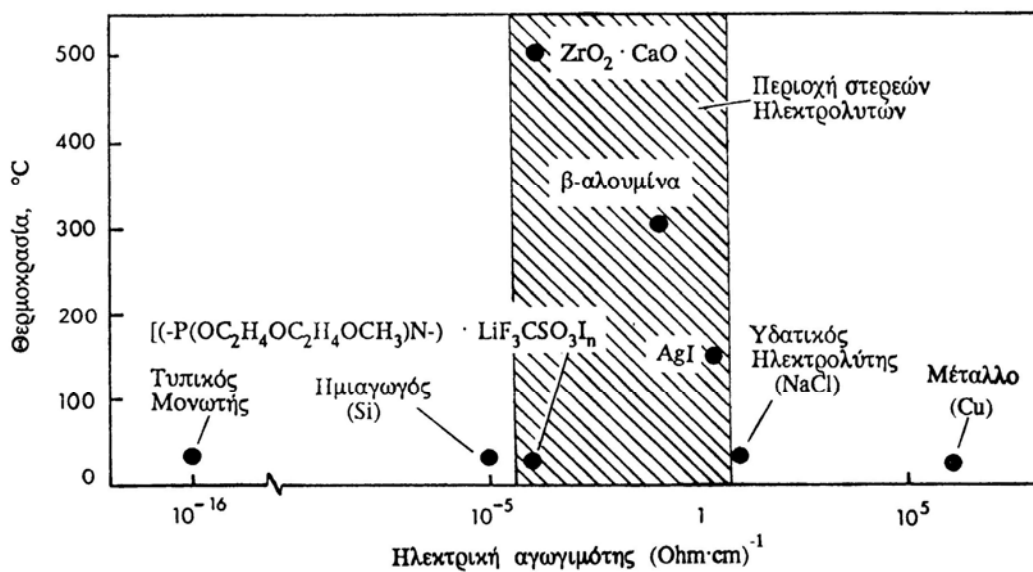
μετακινηθεί σε μια γειτονική ενδοπλεγματική θέση, είτε να εκτοπίσει ένα γειτονικό ιόν που βρίσκεται σε κανονική πλεγματική θέση κάνοντάς το να μετακινηθεί σε ενδοπλεγματική θέση.



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 υπερϊοντικών 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} - $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), μικρότερη από αυτή των μετάλλων (10^1 - $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 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]:

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T} \right) \exp\left(\frac{-E_A}{k_b T} \right) \quad (1.1)$$

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 - $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [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 ηλεκτρονική πυκνότητα. Ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς ($t_i = \sigma_i / \sigma_{\text{ολ}}$), πρέπει να πλησιάζει τη μονάδα: $t_i = 1$, όπου σ_i είναι η ιοντική αγωγιμότητα ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) και $\sigma_{\text{ολ}}$ το άθροισμα της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας και των αγωγιμοτήτων όλων των μετακινούμενων ιόντων του ηλεκτρολύτη, δηλ. $\sigma_{\text{ολ}} = \sigma_e + \sum_i \sigma_i$.
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 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

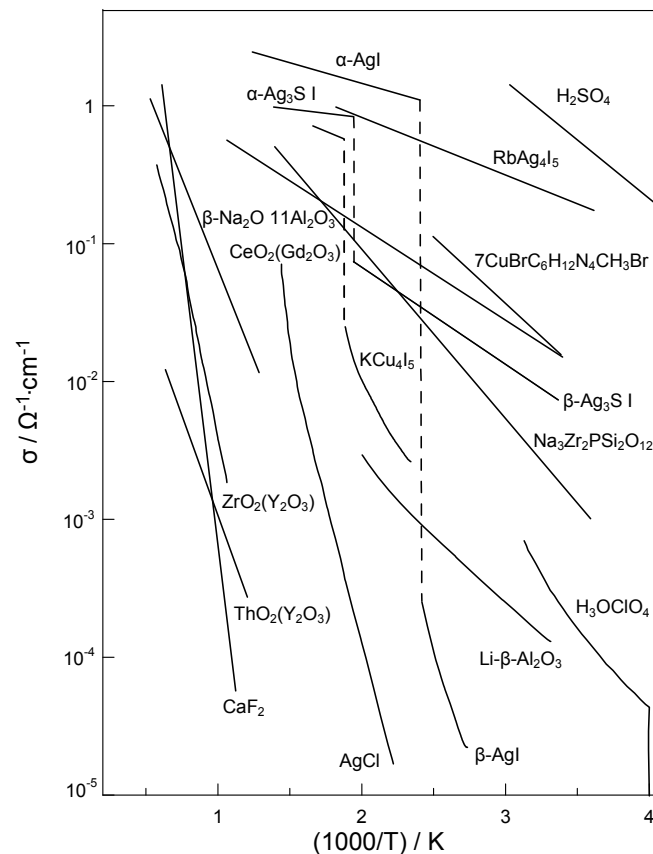
Η ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών βασίζεται κυρίως στο ιόν που είναι υπεύθυνο για την αγωγιμότητα. Κάνοντας μία ανασκόπηση, μπορούμε να διακρίνουμε τις σημαντικότερες, από τεχνολογική άποψη, ομάδες στερεών ηλεκτρολυτών:

- 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 βρίσκει 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 και εκτενώς στις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.
- ii. *Αγωγοί ιόντων 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 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. Ένας άλλος σημαντικός υπεριοντικός αγωγός Na^+ είναι το μικτό οξείδιο $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, 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 πολυθειοφωριδίου το οποίο παρουσιάζει σημαντική αγωγιμότητα ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Υψηλή αγωγιμότητα κατιόντων παρουσιάζουν ακόμα ενώσεις με βάση το CsHSO_4 [36], το SrCeO_3 [37], το $\text{Ca}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{ZrO}_{3-\alpha}$ [38, 39] και το $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\alpha}$ (BCN-18) [40].

- iv. *Αγωγοί ιόντων K^+ , 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, 41].
- 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 μεταξύ τους και 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 αγωγή ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όπως φαίνεται στο *Σχήμα 1.3*, η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου είναι γενικά χαμηλότερη από εκείνη κατιοντικών αγωγών, όπως οι β - Al_2O_3 ή οι αγωγοί ιόντων Ag^+ , που ανήκουν στην ομάδα των υπεριοντικών αγωγών, ενώ η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερη. Για παράδειγμα ο υπεριοντικός αγωγός RbAg_4I_5 έχει σε θερμοκρασία δωματίου αγωγιμότητα $0.12 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 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 1.0 eV. 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 $10^{-3} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, ενώ η ειδική αγωγιμότητα του τήγματος NaCl στους 900°C είναι ίση με $3.9 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Η ελάχιστη τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας στερεών ηλεκτρολυτών για πρακτικές εφαρμογές σε κελιά καυσίμων [10, 13, 33, 42] είναι $0.1\text{-}1 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. 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. Για καταλυτικές εφαρμογές (μελέτες ενίσχυσης) όμως καθώς και για εφαρμογές σε αισθητήρες, οι απαιτήσεις για ελάχιστη τιμή αγωγιμότητας είναι πολύ μικρότερες ($\sim 10^{-3} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). 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 $280\text{-}650^\circ\text{C}$
- ✓ β - Al_2O_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 , $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\omega}$, $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{9-\alpha}$ (BCN-18) και Nafion (αγωγοί πρωτονίων, H^+) σε θερμοκρασίες $25\text{-}150^\circ\text{C}$
- ✓ CaF_2 (αγωγός ιόντων φθορίου, F^-) σε θερμοκρασίες $550\text{-}700^\circ\text{C}$
- ✓ υδατικά αλκαλικά ή όξινα διαλύματα σε θερμοκρασίες $25\text{-}60^\circ\text{C}$
- ✓ CeO_2 , TiO_2 , ενώσεις οι οποίες παρουσιάζουν τόσο ιοντική όσο και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα
- ✓ τήγματα αλάτων όπως $\text{V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7$

1.1.4 Στερεοί ηλεκτρολύτες αγωγοί ιόντων οξυγόνου – YSZ

Στα πειράματα 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 [43]. 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 $1000^\circ C$, ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων οξυγόνου στην σταθεροποιημένη με 15% mol CaO ζirkονία είναι $3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/s$, ενώ οι συντελεστές διάχυσης για τα Zr^{4+} και Ca^{2+} είναι $1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/s$ και $4.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/s$ αντίστοιχα [44]. Κατά συνέπεια, το ιοντικό είδος στο οποίο οφείλεται κύρια 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 ZrO_2 , με μεταπήδηση ιόντων οξυγόνου του πλέγματος σε ενδοπλεγματικές θέσεις [11]. Η συγκέντρωσή τους καθορίζεται από την ισορροπία:

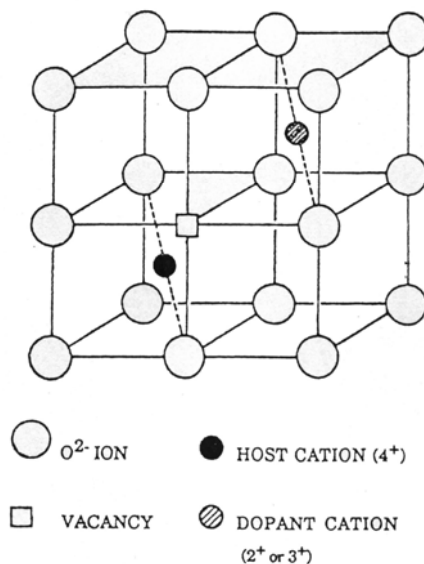
$$O_o^x = V_o'' + O_i'' \quad (1.2)$$

όπου χρησιμοποιούνται οι συμβολισμοί των Kröger-Vink [45] 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. Η κατάσταση αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.4 [46].

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

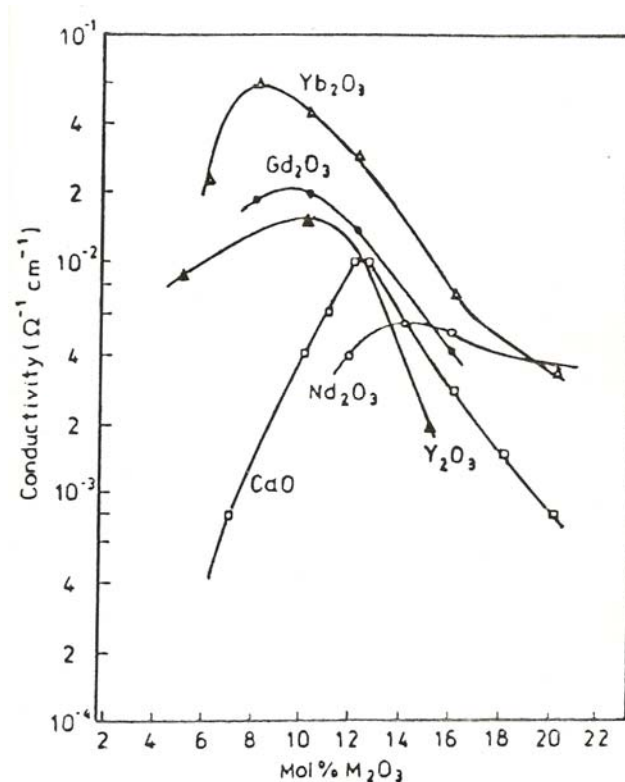


όπου για κάθε εισαγόμενο μόριο οξειδίου του υτρίου προκύπτει μια κενή θέση ιόντος οξυγόνου (με Y'_{Zr} συμβολίζεται ένα ιόν υτρίου, Y^{3+} , στο πλέγμα της ζirkονίας με τυπικό φορτίο -1 σε σχέση με τα ιόντα του ζirkονίου, Zr^{+4}).



Σχήμα 1.4. Σχηματική αναπαράσταση της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας ενός οξειδίου MO₂ με δομή φθορίτη, “ντοπαρισμένου” με κάποιο οξείδιο δισθενούς ή τρισθενούς μετάλλου [46].

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]. 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, ZrO₂-M₂O₃ 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 $800^\circ C$.

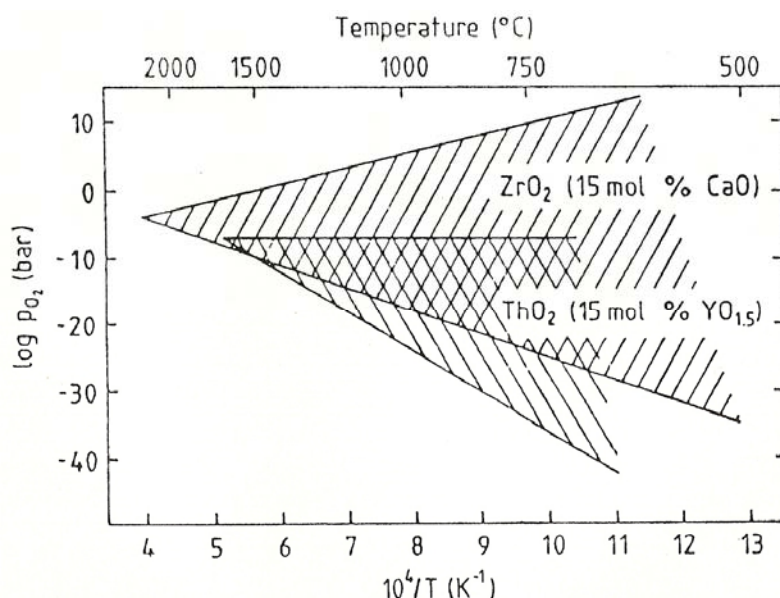
Εκτός από την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας, η προσθήκη του οξειδίου του μετάλλου με το χαμηλότερο σθένος, όπως προαναφέρθηκε, σταθεροποιεί στην κρυσταλλική δομή του φθορίτη οξειδία όπως το ZrO_2 που σε συνήθη θερμοκρασία δεν έχουν τη δομή αυτή. Η ζirkονία για παράδειγμα κρυσταλλώνεται στη δομή του 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 οξειδία 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 “ντοπάρωντος” 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 “ντοπάρωντος” 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 [47]. 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.

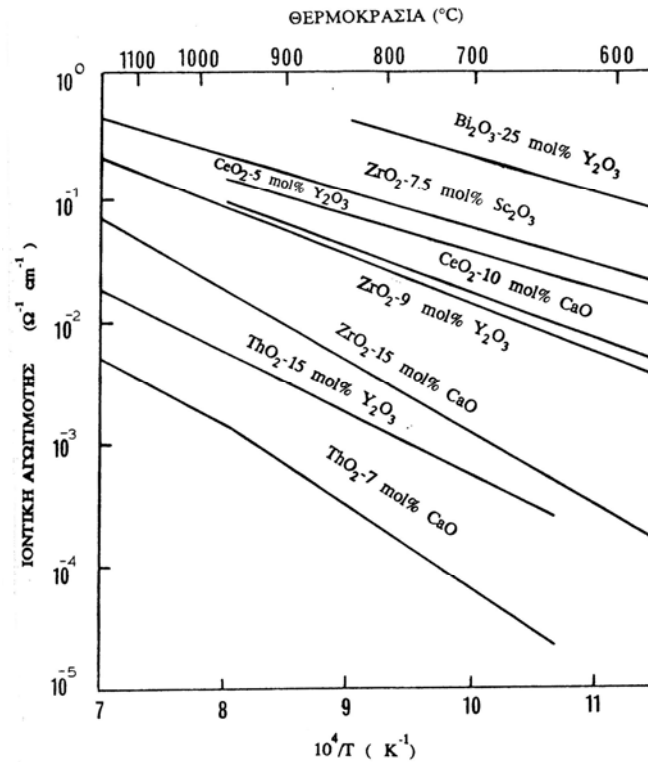


Σχήμα 1.6. Ηλεκτρολυτικές περιοχές (electrolytic domains) των στερεών ηλεκτρολυτών ZrO_2 (15% mol CaO) και ThO_2 (15% mol Y_2O_3).

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

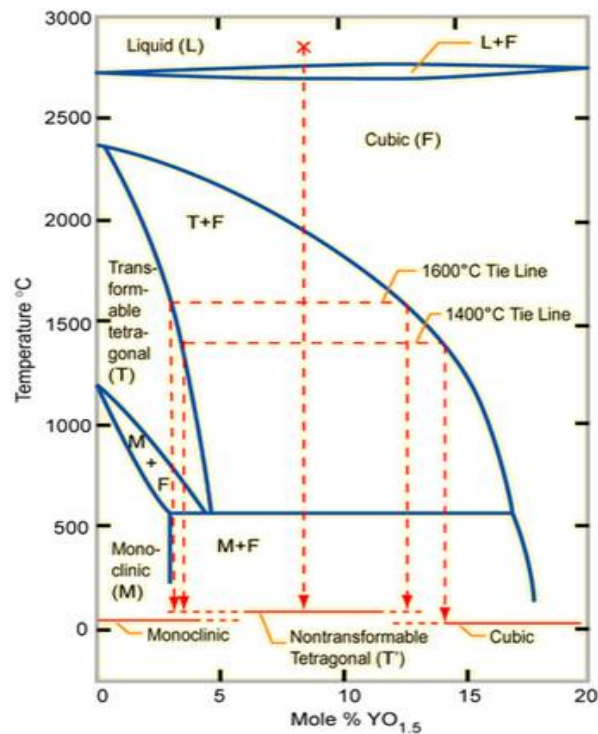
$$K = 240 \exp\left(-\frac{9700}{T}\right) \quad [\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (1.4)$$

όπου T η θερμοκρασία σε Κ. Στο Σχήμα 1.7 παρουσιάζονται οι ιοντικές αγωγιμότητες διαφόρων αγωγών ιόντων οξυγόνου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας [41].



Σχήμα 1.7. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας μερικών στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου [41].

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 μαρτενσιτικού 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 ρηγματώση 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 [48].



Σχήμα 1.8. Διάγραμμα φάσεως του συστήματος ZrO_2 - Y_2O_3 [48].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε σαν στερεός ηλεκτρολύτης ζirkονία σταθεροποιημένη με 8% mol οξειδίου του υτρίου (ZrO_2 -8% Y_2O_3). Η YSZ όπως είδαμε, αποτελεί ένα οξειδίο [22, 49-51] που χρησιμοποιείται συχνότατα λόγω της ιοντικής αγωγιμότητας που παρουσιάζει σε ιόντα οξυγόνου. Η ικανότητα της YSZ να φέρει και να διακινεί, υπό ορισμένες συνθήκες, εσωτερικά στο πλέγμα της ποσότητα οξυγόνου πλέον της αναλογίας που προκύπτει από την στοιχειομετρία της, αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα. Η ποσότητα αυτή είναι ικανή να παρέχει οξυγόνο σε τέτοιο βαθμό, ώστε να είναι δυνατός ο σχηματισμός αποτελεσματικών διπλοστοιβάδων πάνω σε πορώδη καταλυτικά υμένα που βρίσκονται εναποτεθειμένα στο πορώδες (~30-40%) καταλυτικό φορέα-στερεό ηλεκτρολύτη (YSZ), χωρίς κάποια σημαντική μεταβολή στη στοιχειομετρία του [22, 49-51]. Αν και η αγωγιμότητά της δεν είναι τόσο υψηλή όπως σε άλλους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου (π.χ. η σταθεροποιημένη με Sc_2O_3 ζirkονία), εντούτοις εμφανίζει μηχανική και θερμική σταθερότητα (αντοχή στους θερμικούς αιφνιδιασμούς και τις υψηλές θερμοκρασίες), παρουσιάζει αντίσταση σε διάβρωση και φθορά και είναι σχετικά φθηνή και εμπορικά διαθέσιμη σε εφαρμόσιμες πειραματικά γεωμετρίες.

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) υμένα (ηλεκτρόδια) σχηματίζεται ένα γαλβανικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη (Σχήμα 1.9). Τέτοιου είδους κελιά με YSZ ως στερεό ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνται σαν αισθητήρες οξυγόνου [18]. Η διαφορά δυναμικού, U_{WR}° , που αναπτύσσεται αυθόρμητα ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (εργασίας, W και αναφοράς, R) δίνεται από την εξίσωση:

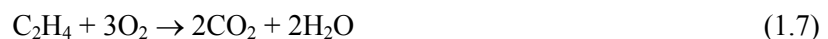
$$U_{WR}^{\circ} = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{p_{O_2,W}}{p_{O_2,R}} \right) \quad (1.5)$$

όπου F είναι η σταθερά του Faraday (96487 C/mol) και $p_{O_2,W}$, $p_{O_2,R}$ 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, O(tpb), που βρίσκεται ροφημένο στα όρια της τριεπιφάνειας (three phase boundaries, tpb) 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, $O^{\delta-}$ (YSZ), δημιουργώντας έτσι μικτό δυναμικό [52].

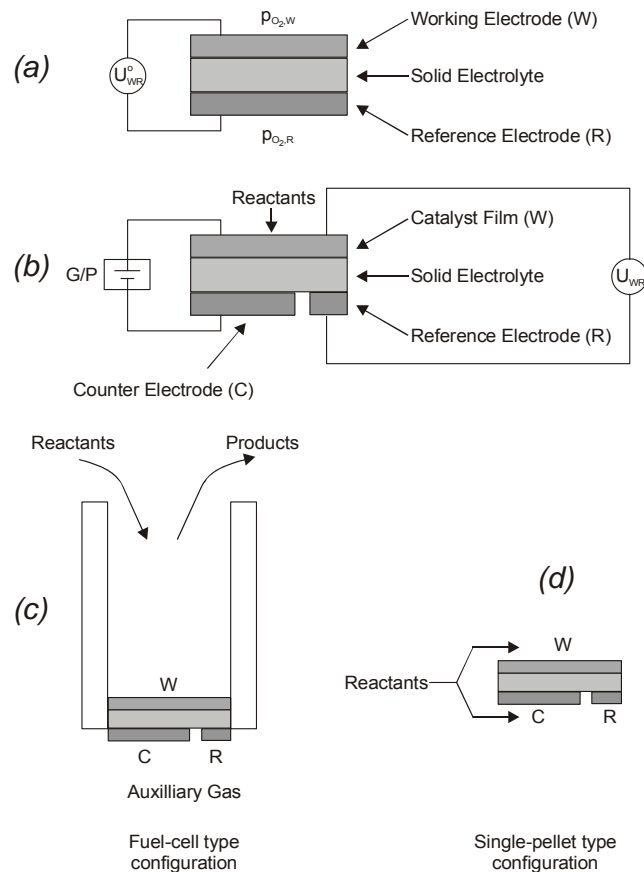
Ο Wagner επισημαίνοντας τη σπουδαιότητα του ρόλου που διαδραματίζουν οι στερεοί ηλεκτρολύτες στη μελέτη ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων, ήταν ο πρώτος που πρότεινε τη χρήση τέτοιων γαλβανικών στοιχείων στην ετερογενή κατάλυση για *in situ* μέτρηση της θερμοδυναμικής ενεργότητας του οξυγόνου O(a), το οποίο βρίσκεται ροφημένο σε μεταλλικά ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια καταλυτικών αντιδράσεων [53]. Αυτό οδήγησε στη τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη (solid electrolyte potentiometry, SEP) [54-58], 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}° , σχετίζεται με την ενεργότητα του οξυγόνου, a_o , στην καταλυτική επιφάνεια μέσω της σχέσης [54-59]:

$$U_{WR}^{\circ} = \left(\frac{RT}{4F} \right) \ln \left(\frac{a_o^2}{p_{O_2,R}} \right) \quad (1.8)$$

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



Σχήμα 1.9. 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).

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 [55, 59]. Οι περιορισμοί της εξίσωσης (1.8) καθώς και λεπτομερείς αναφορές για την τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία [55-58, 60]. Σήμερα έχει πλήρως αποδειχθεί τόσο θεωρητικά [22, 60, 61] όσο και πειραματικά [22, 60, 62, 63] 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:

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

όπου Φ_W και Φ_R είναι τα πραγματικά έργα εξόδου (τυχόν τροποποιημένα από φαινόμενα ρόφησης ή spillover) των εκθεισμένων 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-αέριας φάσης [22, 60] 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) [64, 65] και η γραμμική σάρωση δυναμικών (linear potential sweep) [65] 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) [65]. Με την κατάλληλη επιλογή των ρυθμών σάρωσης και των υπολοίπων παραμέτρων λειτουργίας και οι δύο τεχνικές είναι σε θέση να παρέχουν πολύτιμες κινητικές [64] και θερμοδυναμικές [65] πληροφορίες σχετικά με τα καταλυτικά ενεργά ροφημένα είδη καθώς και με το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [64, 65].

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, 66, 67]. Η αρχή λειτουργίας τους φαίνεται σχηματικά στο *Σχήμα 1.10*. Το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) δρα ως ηλεκτροκαταλύτης προκειμένου να ενισχύσει την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του οξυγόνου της αέρια φάσης $O_2(g)$ σε O^{2-} :

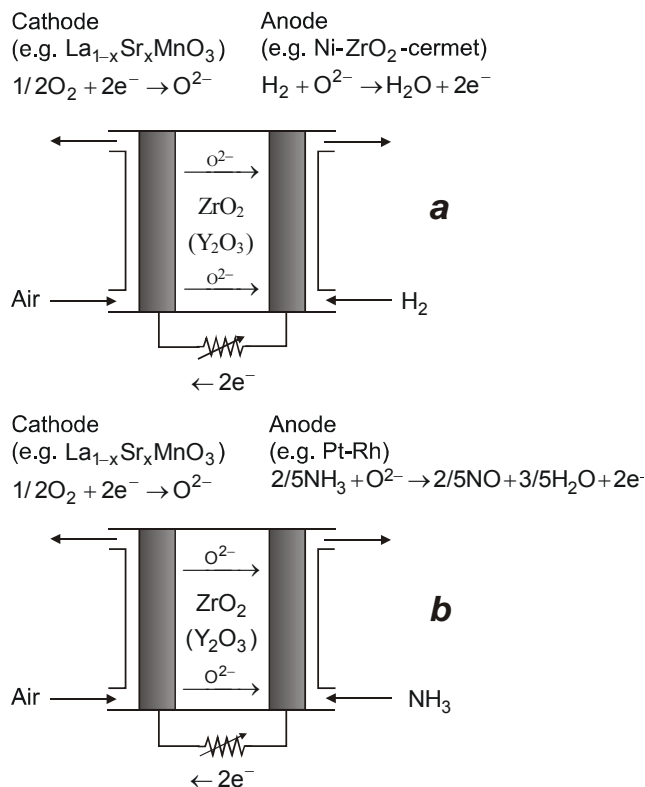


Αν και πολλά μέταλλα, όπως η Pt και ο Ag, μπορούν να δρουν ως ηλεκτροκαταλύτες για την αντίδραση (1.10), οι πιο αποτελεσματικοί έως τώρα ηλεκτροκαταλύτες φαίνεται να είναι η κατηγορία των περοβσκιτών (π.χ. $La_{1-x}Sr_xMnO_3$). Αυτά τα υλικά είναι μικτοί αγωγοί, δηλ. παρουσιάζουν τόσο ιοντική (O^{2-}) 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 1.10. Αρχή λειτουργίας κελιού στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) (a) και κελιού καυσίμου χημικής συμπαράγωγής (b) [68].

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 SiO_2 , Al_2O_3 ή TiO_2 , που χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση καταλυτικών αντιδράσεων.

Κελιά καυσίμων όπως αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.10 μετατρέπουν το H_2 σε H_2O 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, 67].

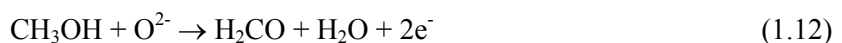
Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αποδειχθεί ότι τα κελιά καυσίμων στερεών ηλεκτρολυτών με χρήση κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών ως άνοδοι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για χημική συμπαράγωγή, ήτοι, για ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρήσιμων χημικών προϊόντων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10b, αυτού του είδους η λειτουργία, που καθιερώθηκε αρχικά για την περίπτωση της μετατροπής της NH_3 σε NO [69-71], συνδυάζει τις αρχές των κελιών καυσίμων και των

χημικών αντιδραστήρων. Αρκετές ακόμη εξώθερμες αντιδράσεις έχουν μελετηθεί όπως η οξείδωση H_2S σε SO_2 [72], CH_3OH σε H_2CO [73] και CH_4 σε C_2H_4 [74]. Στην τελευταία περίπτωση η απόδοση σε C_2H_4 έφτασε το 85% χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα ανακύκλωσης με κελί στερεού ηλεκτρολύτη και $\text{Ag-Sm}_2\text{O}_3$ ως άνοδο [74]. 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 πρόσφατα από τον Καθ. Μ. Στουκίδη [75].

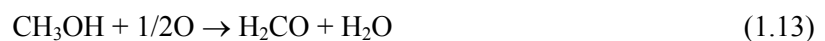
Πίνακας 1.1. Ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις που μελετήθηκαν σε κελιά καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη YSZ για χημική συμπαραγωγή.

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	[69-71]
$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	Pt, Pt-Rh	[76]
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Ag	[73]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Pt, Fe_2O_3	[77,78]
$\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	Pt	[72]
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{C}_3 \text{ dimers} + 2\text{e}^-$	$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	[79]
$2\text{CH}_4 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Ag, Ag-Sm $_2$ O $_3$	[74]

Ένας απλός και ενδιαφέρον 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 ηλεκτροκαταλύτες 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 [69-71]. 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 [73]:



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



Εκτός από τις μελέτες χημικής συμπαραγωγής, 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 [80]. 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 [81, 82] και η υδρογόνωση υδρογονανθράκων μπορούν να πραγματοποιηθούν σε κελιά ζιρκονίας. Αργότερα οι Otsuka [83] και Stoukides [84-86] εστίαστηκαν μεταξύ άλλων στη

μελέτη της οξειδωτικής σύζευξης του CH₄ 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 [87].

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

Reaction	Electrocatalyst	Reference(s)
$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$	Ni	[80, 88]
$2NO + 4e^- \rightarrow N_2 + 2O^{2-}$	Pt, Au	[81, 82]
$CO + 2H_2 + 2e^- \rightarrow CH_4 + O^{2-}$	Pt, Ni	[89, 90]
$C_3H_6 + O^{2-} \rightarrow C_3H_6O + 2e^-$	Au	[87]
$CH_4 + yO^{2-} \rightarrow C_2H_6, C_2H_4, CO, CO_2, H_2O + 2ye^-$	Ag, Ag-MgO, Ag-Bi ₂ O ₃ Ag-Sm ₂ O ₃	[83-86]

Με εξαίρεση την περίπτωση της ηλεκτρόλυσης του H₂O [80, 87], 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, O²⁻, στην άνοδο [52, 91, 92]. Τέτοια συμπεριφορά (μη-φαρανταϊκή) έχει επίσης πρόσφατα παρατηρηθεί για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ σε καταλύτη Rh [52].

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 (trb). 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 (trb). 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 [93, 94], 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 trb είναι:



όπου Na(a) είναι το ροφημένο Na στην καταλυτική επιφάνεια. Εντούτοις, παρουσία του H_2O , άλλες παράλληλες αντιδράσεις είναι δυνατό να πραγματοποιηθούν [95] 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 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 μέσω της σχέσης:

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

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

Κυριολεκτικά, το ρεύμα ανταλλαγής I_0 είναι ένα μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου (tpb) 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 tpb. 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 [96-98] 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 [98, 99]. 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-αερίας φάσης (tpb). 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} [64].

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 1.9(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°_{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:

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

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:

$$\eta_W = \phi_W - \phi_W^{\circ} \quad (1.23)$$

$$\eta_C = \phi_C - \phi_C^{\circ} \quad (1.24)$$

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 [98]. 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 ζirkονίας, 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 αγώγιμο 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:

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

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

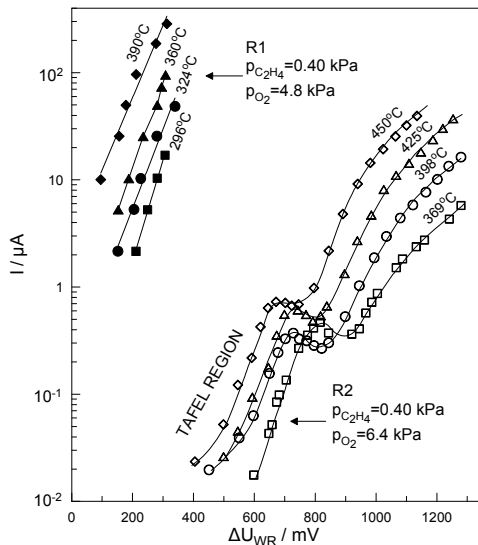
Η χρησιμότητα του ηλεκτροδίου αναφοράς μπορεί τώρα να εκτιμηθεί εάν κάποιος σκοπεύει να μετρήσει το η_W αντί του αθροίσματος $\eta_W + \eta_C$ (εξίσωση 1.22). Ομοίως με την εξίσωση (1.22), θα έχει:

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

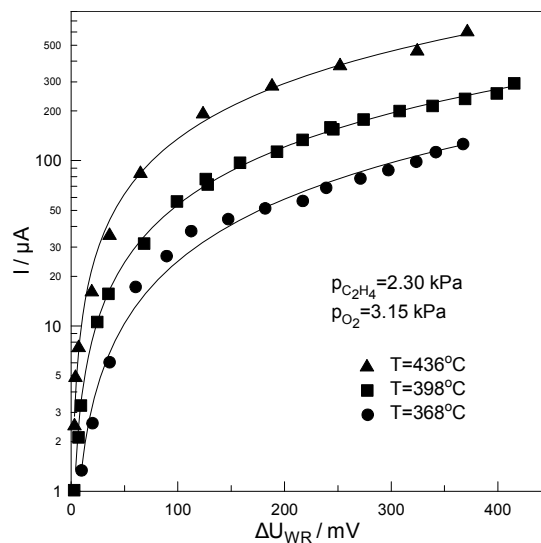
Ιδανικά, το ηλεκτρόδιο αναφοράς δε διαρρέεται από ρεύμα και επομένως θα έπρεπε να ισχύει ότι $\eta_R=0$ καθώς και $\eta_{ohmic,WR}=0$. Στην πράξη, η πρώτη παραδοχή ισχύει συνήθως για μη πολώσιμα ηλεκτρόδια αναφοράς, αφού το παρασιτικό αντισταθμιστικό ρεύμα, το οποίο διαρρέει το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι 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 [100-102]. 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 1.11 και 1.12 για τα καταλυτικά ηλεκτρόδια Pt και Ag. Από το σημείο αυτό και έπειτα θα παραλείψουμε 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 1.11. 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 πυροσυσσωμάτωσης του υμενίου Pt με κωδικό R2 σε σχέση με αυτή του υμενίου Pt με κωδικό R1 [103].



Σχήμα 1.12. 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 [104].

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) [105, 106].

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 εναποθεθειμένα σε σταθεροποιημένη ζirkονία [52, 99, 106-108].

Η εξάρτηση του I_0 από την αέρια σύνθεση είναι συνήθως πολύπλοκη. Έχει αποδειχθεί [108] 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.:

$$\theta_0 = K_O p_{O_2}^{1/2} / (1 + K_O p_{O_2}^{1/2}) \quad (1.34)$$

όπου θ_0 είναι η κάλυψη του οξυγόνου. Έχει δειχθεί [99, 106, 107] ότι:

$$I_0 \sim [\theta_0(1-\theta_0)]^{1/2} \quad (1.35)$$

ή ισοδύναμα:

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

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} [60, 99, 106-108]. Σύμφωνα με αυτό το επιτυχημένο μοντέλο, οι μέγιστες τιμές του I_0 αντιστοιχούν σε $\theta_0=1/2$. Εντούτοις, έχει βρεθεί ότι για χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές τιμές p_{O_2} η κατάσταση γίνεται πολύπλοκότερη εξ' αιτίας του σχηματισμού επιφανειακού οξειδίου της Pt, PtO_2 [108-112]. 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_0 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 υπερχειλίσσης) διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στην ετερογενή κατάλυση και αποτελεί αντικείμενο ενδελεχούς έρευνας κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Πρωτοπαρατηρήθηκε από τον Kurigacose το 1957 [113], ενώ στις εργασίες των Teichner και Conner [114, 115] οι οποίοι ανασκόπησαν τις σημαντικότερες εργασίες στον συγκεκριμένο τομέα, παρουσιάστηκαν αναλυτικές πληροφορίες.

Ο όρος spillover (υπερχειλίση) 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. [116-118], αρκεί μια απλή μηχανική ανάμειξη των φάσεων του δότη και του δέκτη για να εμφανιστεί το φαινόμενο spillover επηρεάζοντας

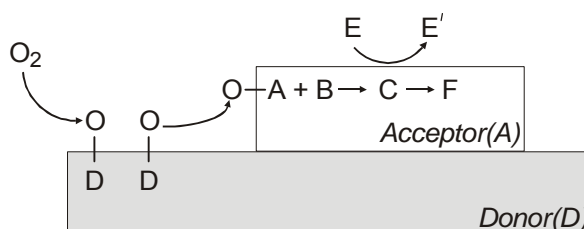
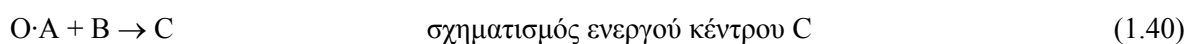
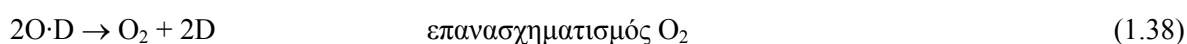
την κινητική και οδηγώντας σε ένα μηχανισμό εξωτερικού ελέγχου (Remote Control mechanism, όπως πρωτονομάστηκε από τον Delmon [116]) των καταλυτικών αντιδράσεων. Το φαινόμενο spillover οδηγεί όχι μόνο στη βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας αλλά και στην αύξηση του χρόνου ζωής και του βαθμού αναγέννησης των καταλυτών.

Το φαινόμενο spillover έχει παρατηρηθεί για διάφορα είδη όπως H [119], O [120], N [121], NO [115] και CO [120]. 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 [120]. 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 [122].

Με τον όρο backspillover (αντίστροφη υπερχειλίση) χαρακτηρίζουμε τα φαινόμενα μετακίνησης συγκεκριμένων ειδών με κατεύθυνση αντίστροφη από αυτή που λαμβάνει χώρα στο φαινόμενο υπερχειλίσης (spillover). Φαινόμενα backspillover διαδραματίζονται π.χ. κατά την αντίδραση αφυδρογόνωσης του ισοπεντανίου και κυκλοεξανίου πάνω σε ενεργό άνθρακα [123].

Για τις περιπτώσεις φαινομένων υπερχειλίσης στην ετερογενή κατάλυση, τα συνήθη κινητικά μοντέλα δε 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 [117].

Στο Σχήμα 1.13 φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση των εξισώσεων (1.37-1.41).



Σχήμα 1.13. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού spillover που περιγράφεται από τις αντιδράσεις (1.37) έως (1.41).

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 [124] και προσέλκυσε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τουλάχιστο μια δεκαετία [125], 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 1.13 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-αέριας 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 αγωγίμο 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 υπερχειλίσης-αντίστροφης υπερχειλίσης) 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”.

Αναφορές Κεφαλαίου 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, Dordrecht, 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. Tsiptrakides, 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. T.I. Politova, V.A. Sobyenin, and V. D. Belyaev, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **41** (1990) 321.
37. H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono and K. Ogaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1981) 529.

38. A. Buekenhoudt, W. Engelen, J. Vangruderbeek, J. Luyten and D. De Schutter, *Ionics*, **1** (1995) 384.
39. N. Kurita, N. Fukatsu, K. Ito and T. Ohashi, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1552.
40. A. Thursfield, S. Brosda, C. Pliangos, T. Schober and C.G. Vayenas, *Electrochimica Acta*, **48** (25-26) (2003) 3779-3788.
41. E.C. Subbarao, *Solid Electrolytes and their applications*, Plenum Press, N.Y. (1980).
42. 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.
43. A.R. West, in *Solid State Electrochemistry*, P.G. Bruce, Editor, p.292, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
44. T.H. Etsell and S.N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70** (3) (1970) 339.
45. F.A. Kroger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland Publ. Co., Amsterdam (1974).
46. G.D. Mahan & W. Roth, *Superionic Conductors*, Plenum press, New York, 1976.
47. W.C. Maskell and B.C.H. Steele, *J. Appl. Electrochem.*, **16** (1986) 475-489.
48. S.C. Singhal and K. Kendall (Eds.), *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Publisher: Elsevier Science (2004).
49. R. Dieckmann, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **59** (1998) 507.
50. J. Xue and R. Dieckmann, *Solid State Ionics*, **73** (1994) 273.
51. 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.
52. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis and H.-G. Lintz, *Catal. Today*, **11** (1992) 303.
53. C. Wagner, *Advances Catalysis*, **21** (1970) 323.
54. C.G. Vayenas and H. M. Saltsburg, *J. Catal.*, **57** (1979) 296.
55. C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 1521.
56. M. Stoukides, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **27** (1988) 1745.
57. P.J. Gellings, H.S.A. Koopmans and A.J. Burgraaf, *Appl. Catalysis*, **39** (1988) 1.
58. H.-G. Lintz and C.G. Vayenas, *Angewandte Chemie*, **101** (1989) 725.
59. C.G. Vayenas, C. Georgakis, J. Michaels and J. Tormo, *J. Catal.*, **67** (1981) 348.
60. 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.
61. C.G. Vayenas, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **486** (2000) 85.
62. C.G. Vayenas and D. Tsiplakides, *Surface Science*, **467** (2000) 23.
63. D. Tsiplakides and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) E189.
64. C.G. Vayenas, A. Ioannides and S. Bebelis, *J. Catal.*, **129** (1991) 67.
65. Y. Jiang, I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **148** (1994) 240.
66. B.C.H. Steele, ed., *Electrode Processes in Solid State Ionics*, Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1976.
67. F.R. Kalhammer, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 315.
68. C.G. Vayenas, S. Bebelis and C. Kyriazis, *CHEMTECH*, **21** (1991) 422.
69. C.G. Vayenas and R.D. Farr, *Science*, **208** (1980) 593.
70. R.D. Farr and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1478.
71. C. Sigal and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics* **5** 567 (1981).
72. I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 996.
73. S. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 839.
74. Y. Jiang, I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *Science*, **264** (1994) 1583.
75. M. Stoukides, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **42** (2000) 1.
76. N. Kiratzis and M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1925.
77. J.N. Michaels and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **85** (1984) 477.
78. J.N. Michaels and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 2544.
79. R. DiCosimo, J.D. Burrington and R.K. Grasselli, *J. Catal.*, **102** (1986) 234.
80. E.J.L. Schouler, M. Kleitz, E. Forest, E. Fernandez and P. Fabry, *Solid State Ionics*, **5** (1981) 551.
81. S. Pancharatnam, R. A. Huggins and D.M. Mason, *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975) 869.
82. T.M. G6r and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 1067.

83. K. Otsuka, K. Suga and I. Yamanaka, *Catal. Lett.*, **1** (1988) 423.
84. D. Eng and M. Stoukides, *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **33** (1991) 375.
85. D. Eng and M. Stoukides, *J. Catal.*, **130** (1991) 306.
86. P.H. Chiang, D. Eng and M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) L11.
87. T. Hayakawa, T. Tsunoda, H. Orita, T. Kameyama, H. Takahashi, K. Takehira and K. Fukuda, *Journal Chemical Soc. Jpn. Chemical Commun.*, (1986) 961.
88. W. Doenitz and E. Erdle, *International Journal Hydrogen Energy*, **10** (1985) 291.
89. T.M. G6r and R.A. Huggins, *Science*, **219** (1983) 967.
90. T.M. G6r and R.A. Huggins, *J. Catal.*, **102** (1986) 443.
91. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, P.Tsiakaras and H. Karasali, *Platinum Metals Rev.*, **34(3)** (1990) 122.
92. D. Eng and M. Stoukides, *Catal. Lett.*, **9** (1991) 47.
93. H. Okamoto, G. Kawamura and T. Kudo, *J. Catal.*, **82** (1983) 322.
94. C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **90** (1984) 371.
95. C.G. Vayenas, S. Bebelis and M. Despotopoulou, *J. Catal.*, **128** (1991) 415.
96. J.A.V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, **19** (1924) 729.
97. T. Erdey-Cruz and M. Volmer, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **150** (1930) 203.
98. J. O' M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry, Vol. 2*, Plenum Press, New York, 1970.
99. D.Y. Wang, A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126 (7)** (1979) 1155.
100. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **118** (1989) 125.
101. S. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **118** (1989) 147.
102. C.G. Vayenas and S. Neophytides, *J. Catal.*, **127** (1991) 645.
103. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **118** (1989) 125-146.
104. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **138** (1992) 588-610.
105. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, J. Wiley, New York, 1980.
106. D.Y. Wang and A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126 (7)** (1979) 1166.
107. D.Y. Wang and A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **128 (1)** (1981) 55-63.
108. M. Manton, *PhD Thesis*, MIT (1986).
109. C.G. Vayenas and J. Michaels, *Surf. Sci.*, **120** (1982) L405-L408.
110. M. Peuckert and H.P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **145** (1984) 239-259.
111. M. Peuckert and H. Ibach, *Surf. Sci.*, **136** (1984) 319-326.
112. J. Yi, A. Kaloyannis and C.G. Vayenas, *Electrochim. Acta*, **38 (17)** (1993) 2533-2539.
113. J. Kuriacose, *Industrial Journal of Chemistry*, **5** (1957) 646.
114. S.J. Teichner, in *Third International Conference on Spillover* (T. I. et. al., ed.), Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 27.
115. W.C. Conner, G.M. Pajonk and S.J. Teichner, *Advances in Catalysis*, **34** (1986) 1.
116. B. Delmon and H. Matralis, (Y. S. Matros, ed.), *USF, Utrecht, The Netherlands*, 1991, p. 25.
117. T. Rebitzki, B. Delmon and J.H. Block, *AIChE Journal*, **41** (1995) 1543.
118. B. Delmon and G.F. Froment, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38** (1996) 69.
119. T. Inui and T. Takeguchi, *Catal. Today*, **10** (1991) 95.
120. G.C. Bond, in *Proc. 6th Int. Congr. Catalysis*, 1977, p. p. 356.
121. Z. Knor and J. Sotola, *Coll. Czech. Chemical Comm.*, **53** (1988) 2399.
122. R.T. Yang and C. Wong, *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 4471.
123. K. Fujimoto and S. Toyoshi, *Proc. 7th Int. Congr. Catalysis*, (1981) p. 235.
124. S.J. Tauster, S.C. Fung and R.L. Garten, *Journal American Chemical Society*, **100** (1978) 170.
125. G.L. Haller and D.E. Resasco, *Advances in Catalysis*, **36** (1989) 173.

Κεφάλαιο 2

Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Κατάλυσης

*Μη-Φαρανταϊκή ηλεκτροχημική τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας
Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity (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], ηλεκτροχρωμικά κελία [5, 6] και ηλεκτροχημικές μονάδες συμπαραγωγής [7-10], συνιστά μια ισχυρή βάση και αποτελεί εφαλτήριο για περαιτέρω χρησιμοποίησή τους σε εμπορική κλίμακα.

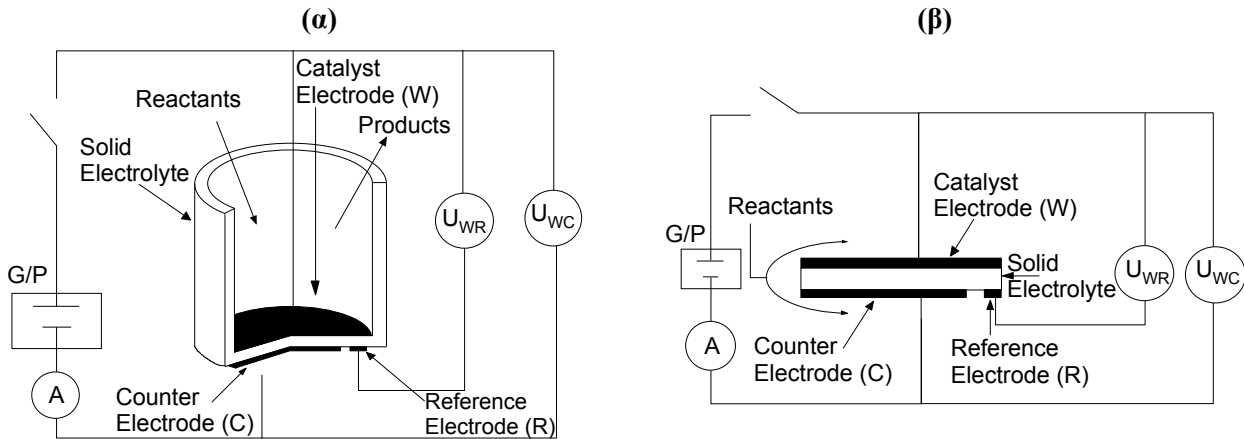
Συγκεκριμένα, η χρήση των στερεών ηλεκτρολυτών σε μελέτες χημικής συμπαραγωγής οδήγησε στην ανακάλυψη και τη μελέτη ενός νέου φαινομένου, γνωστού στη βιβλιογραφία ως Μη-Φαρανταϊκή Ηλεκτροχημική Τροποποίηση της Καταλυτικής Ενεργότητας (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity, NEMCA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

Έχει βρεθεί ότι η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα αγωγίμων μεταλλικών καταλυτικών υμενίων εναποθεθειμένων σε στερεούς ηλεκτρολύτες (π.χ. σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονία (YSZ) ένας αγωγός ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , β'' - Al_2O_3 ένας αγωγός ιόντων νατρίου, Na^+ ή $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\alpha}$ 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 εναποθεθειμένο στον στερεό ηλεκτρολύτη.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) ενός κελιού στερεού ηλεκτρολύτη εκτίθεται σε μίγμα αερίων αντιδρώντων (π.χ. $C_2H_4 + O_2$):

Αέρια αντιδρώντα (π.χ. $C_2H_4 + O_2$)	Ηλεκτρόδιο εργασίας - Καταλύτης (π.χ. Pt, Pd, Rh, Ag, IrO_2)	Στερεός ηλεκτρολύτης (π.χ. YSZ, β'' - Al_2O_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. οξειδωση 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 15,000% 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 σ’ 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 πρωτοαναφέρθηκε η μη-φαρμακική 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, 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 ηλεκτρόλυτη, 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 Sobyenin [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-Bicocca), 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	Κατάλυτης	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 ⁵	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 ³	3	2	[14, 140]
					-500	6	-	
CO	O ₂	CO ₂	Pt	468-558	1000	5	5	[14, 141, 142]
CH ₃ OH	O ₂	H ₂ CO, CO ₂	Pt	300-500	1×10 ⁴	4,15*	3	[14, 143]
C ₃ H ₆	O ₂	CO ₂	Pt	350-480	-3×10 ³	6	-	[14, 18]
CH ₃ OH		H ₂ CO, CO, C	Pt	400-500	-10	3*	-	[14, 84, 143]
		H ₄						
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, CO ₂	Rh	250-450	1×10 ³	150*	150	[88]
CO	NO, O ₂	N ₂ , N ₂ O, CO ₂	Rh	250-450	20	20*	20	[145]
CO	O ₂	CO ₂	Pd	400-550	1×10 ³	2	1	[14, 84]
H ₂	CO	C _x H _y , C _x H _y O _z	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 ³	90	90	[147]
H ₂	CO ₂	CO	Pd	500-590	-50	10	-	[14, 84]
CO	NO	CO ₂ , N ₂ , N ₂ O	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, CO ₂	Ag	320-470	300	30*	30	[14, 20, 85, 92, 149, 150]
C ₃ H ₆	O ₂	C ₃ H ₆ O, CO ₂	Ag	320-420	300	2*	1	[14, 57]
CH ₄	O ₂	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂	Ag	650-850	5	30*	30	[14, 151]
		H ₆						
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 ₆ , C 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 ³	115	115	[64]

2. Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης με χρήση αγωγών ιόντων F⁻

Αντιδρώντα			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)	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			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)	Προϊόντα							
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Pt	TiO ₂ (TiO ⁺ _x , O ²⁻)	450-600	5×10 ³	20	20	[14, 21]
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Pt	CeO ₂ (CeO ⁺ _x , O ²⁻)	500	-10 ⁵	3	-	[22]
C ₂ H ₄	O ₂	CO ₂	Pt	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			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)	Προϊόντα							
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 ⁵	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, CO ₂	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 PO ₁₂	430	-	10	300	[163]

5. Μελέτες Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης με χρήση αγωγών ιόντων K⁺

Αντιδρώντα			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)	Προϊόντα							
NH ₃		N ₂ , H ₂	Fe	K ₂ YZr(PO ₄) ₃	500-700	-	4.5	-	[164]

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	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]

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 2.1. 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-β"-Al₂O₃, έναν αγωγό ιόντων νατρίου Na⁺, CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-a}, έναν αγωγό πρωτονίων H⁺, είτε TiO₂ ή CeO₂ 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 συμπεριλαμβανομένων και μελετών που παρουσιάζονται στα Κεφάλαια 4 και 6 της παρούσας διατριβής [128-133], χρησιμοποιούνται πολύ λεπτά ηλεκτρόδια-καταλυτικά υμένα, πάχους 300-1000 Å, που παρασκευάζονται με την μέθοδο της εναπόθεσης με ιοντοβολή (sputtering).

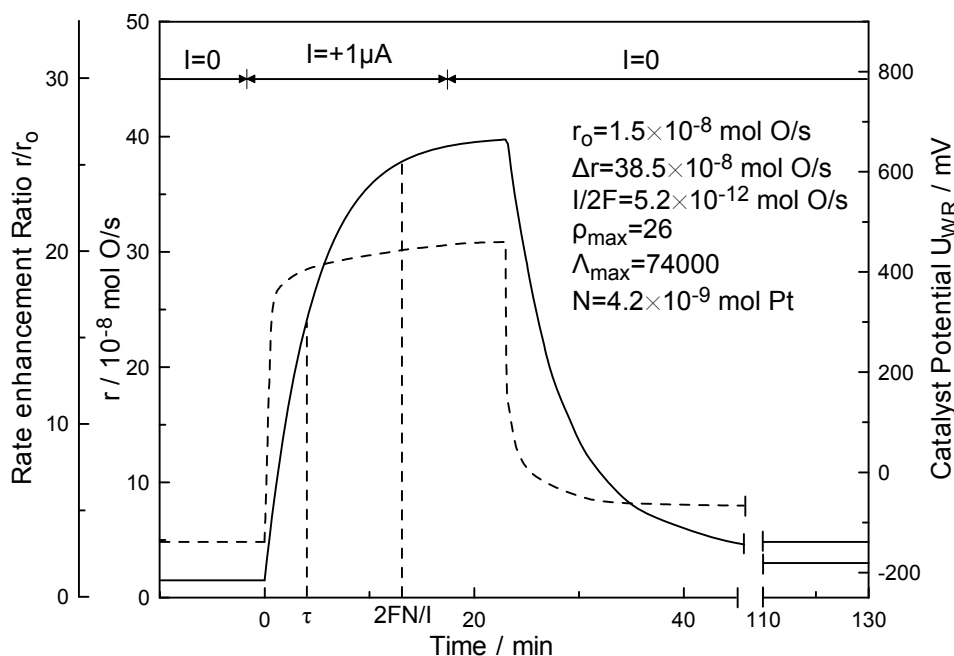
Η φαινόμενη (γεωμετρική) επιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη είναι συνήθως 1-2 cm² ενώ η πραγματική (ενεργός) επιφάνεια του καταλύτη είναι συνήθως μεταξύ 50 και 2000 cm², όπως αυτή μετράται με χρήση ισοθερμοκρασιακής τιτλοδότησης οξυγόνου με CO ή C₂H₄ ή με χρήση ισοθερμοκρασιακής τιτλοδότησης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

Το ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτη 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 2.1α) ή στο ίδιο το αντιδρών μίγμα όταν χρησιμοποιείται η διάταξη μονού θαλάμου ("single pellet design", Σχήμα 2.1β) [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 β"-Al₂O₃ ή H⁺ στην περίπτωση του CaZr_{0.9}In_{0.1}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 σαν 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 2.1α, 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 $N=4.2 \times 10^{-9}$ 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 2.1α. Αρχικά ($t < 0$) το ηλεκτρικό κύκλωμα είναι ανοιχτό ($I_{WC}=0$) και σε μόνιμη κατάσταση ο καταλυτικός ρυθμός του ανοιχτού κυκλώματος, r_0 , 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]. $T=370^\circ\text{C}$, $p_{O_2}=4.6$ 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, trb) 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 2.2, 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 συχνά [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 ρόφιση 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 (tpb) στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου μίγματος. Όπως θα φανεί παρακάτω, βάσει διαφόρων τεχνικών όπως XPS, TPD και κυκλική βολταμετρία, το ηλεκτροχημικά παρεχόμενο από το φορέα οξυγόνο ροφάται ισχυρά στην καταλυτική επιφάνεια, σε μια νέα ενεργειακή θέση ρόφισης. 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 ρόφισης 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].

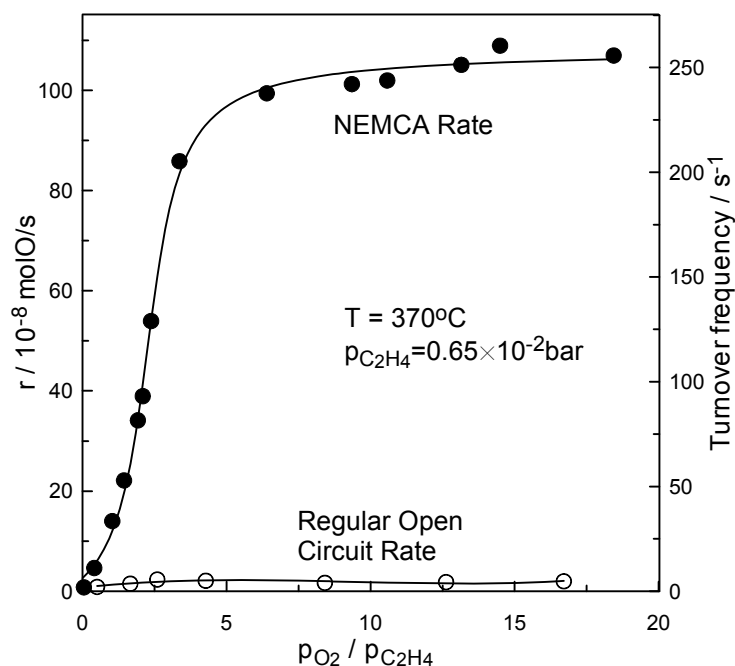
Αυτό έχει ήδη φανεί στο Σχήμα 2.2: Τα προωθητικά ιοντικά είδη $O^{\delta-}$ με τη μορφή διπόλου [$O^{\delta-}-\delta^+$], όπου δ^+ είναι το αντισταθμιστικό τους φορτίο στο μέταλλο, σχηματίζονται ηλεκτροχημικά στο όριο των τριών φάσεων (tpb) σύμφωνα με την αντίδραση:



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 αντίδρασης 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 δραστηριότητας των δύο ειδών, δηλ. του κανονικά ροφημένου και ηλεκτροχημικά παρεχόμενου ατομικού οξυγόνου, στην καταλυτική επιφάνεια. Συνεπώς, εφόσον $\Lambda = \Delta r / (I/2F)$ και $\Delta r \approx r_c$, έπεται ότι $\Lambda = r_c / r_o = TOF / TOF_c$ 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, $\text{TOF}_c = \text{TOF}/\Lambda = 1.3 \times 10^{-3} \text{ s}$. 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).

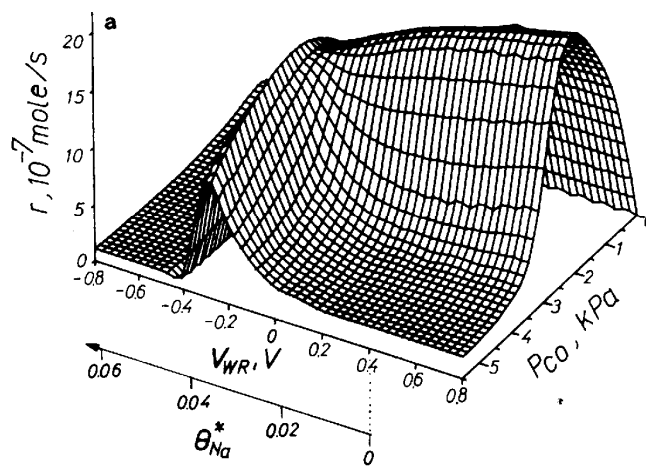
Το Σχήμα 2.3 δείχνει την επίδραση της επιβολής ενός σταθερού θετικού δυναμικού $U_{\text{WR}} (=+1 \text{ V})$ στον καταλυτικό ρυθμό οξείδωσης του C_2H_4 σε Pt/YSZ, σε μόνιμη κατάσταση, σαν συνάρτηση του λόγου $p_{\text{O}_2} / p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ των μερικών πιέσεων οξυγόνου και αιθυλενίου. Το 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 $U_{\text{WR}} = 1 \text{ V}$ [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 $\text{Pt}/\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $p_{\text{O}_2}=6 \text{ kPa}$.

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

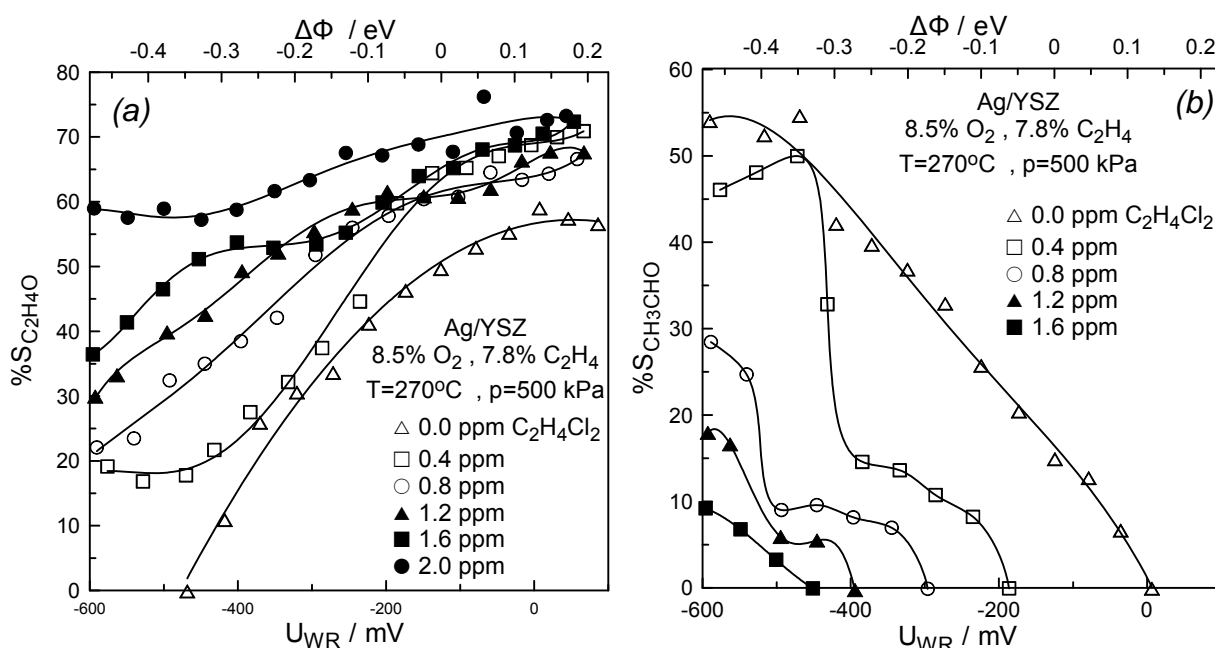
$$PI_i = \frac{\Delta r / r_0}{\Delta \theta_i} \quad (2.6)$$

όπου Δr η επαγόμενη μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό ($r-r_0$) 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 $PI_i<-1$.

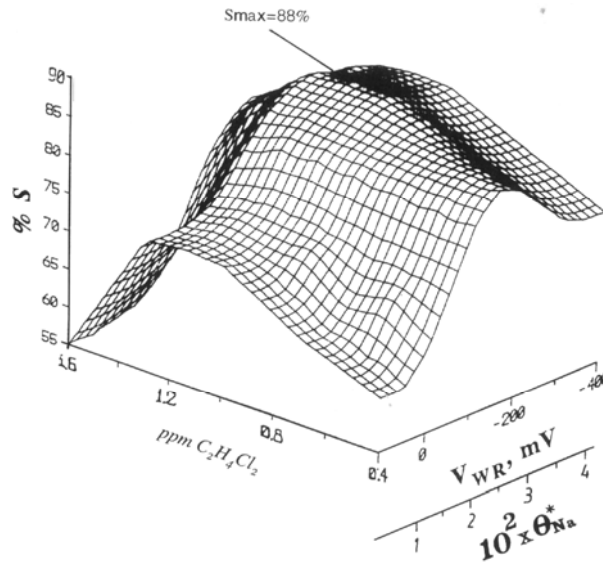
Για το πείραμα του Σχήματος 2.4, ο συντελεστής προώθησης, $PI_{Na}=(\Delta r/r_o)/\Delta\theta_{Na}$, φτάνει υπό τις εξεταζόμενες συνθήκες (υψηλή τιμή p_{CO} και $\theta_{Na}\approx 0.45$), στην τιμή 200. Υψηλότερες καλύψεις της επιφάνειας σε Na οδηγούν σε σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων Na-CO που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

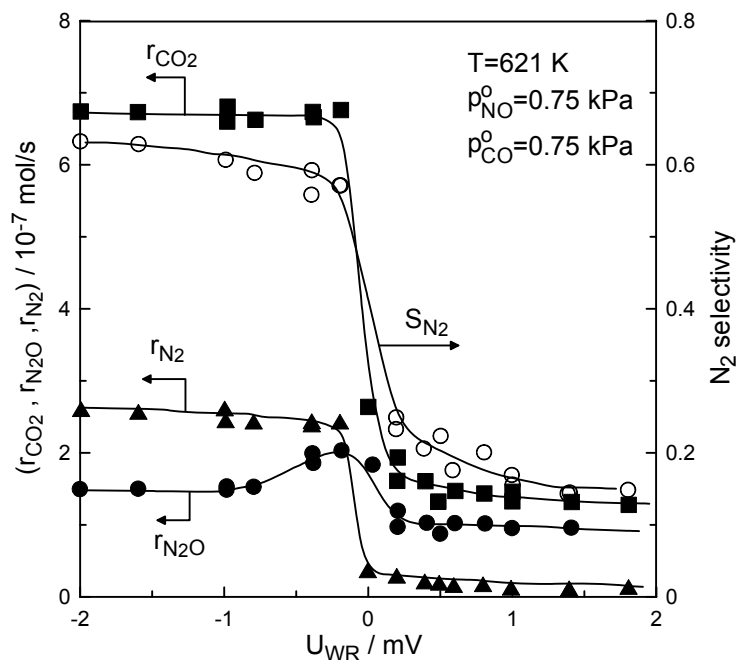


Σχήμα 2.5. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη (ή του έργου εξόδου) και της αέριας σύστασης για διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριωμένου υδρογονάνθρακα, 1,2- $C_2H_4Cl_2$, στην εκλεκτικότητα ως προς (a) αιθυλενοξείδιο, C_2H_4O και ως προς (b) ακεταλδεΐδη, CH_3CHO , κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της οξείδωσης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



Σχήμα 2.6. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη και της μερικής πίεσης του 1,2-C₂H₄Cl₂, στην εκλεκτικότητα ως προς αιθυλενοξειδίο, κατά την εποξειδωση του αιθυλενίου σε Ag/β"-Al₂O₃ [85]. T=260°C; p=500 kPa, 4% O₂, 13% C₂H₄.

Στο Σχήμα 2.6 φαίνεται η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη, U_{WR} , στην εκλεκτικότητα ως προς αιθυλενοξειδίο (C₂H₄O), για διαφορετικές συστάσεις χλωριωμένου υδρογονάνθρακα στην αέρια φάση, όταν χρησιμοποιείται σαν στερεός ηλεκτρολύτης ένας αγωγός ιόντων νατρίου, β"-Al₂O₃ [85]. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε μια αύξηση στην εκλεκτικότητα ως προς αιθυλενοξειδίο έως και 88%.



Σχήμα 2.7. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη (U_{WR}) στους ρυθμούς σχηματισμού CO₂, N₂, N₂O καθώς και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ κατά τη διάρκεια της αναγωγής του NO [93]. T=348°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 CO_2 , N_2 και N_2O και τριπλασιασμός στην εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή N_2 . 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 H_2 [94], C_2H_4 [95] και C_3H_6 [41] σε καταλύτες Pt και Pd [96] εναποθετημένους σε στερεούς ηλεκτρολύτες $\text{Na}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ή YSZ, υπό συνθήκες επιβολής αρνητικού δυναμικού στο καταλυτικό ηλεκτρόδιο ($U_{\text{WR}} < 0$).

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 $|\Lambda|$ 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 $|\Lambda|$ της φαρανταϊκής απόδοσης μπορεί να εκτιμηθεί για κάθε τύπο αντίδρασης, καταλύτη και στερεό ηλεκτρολύτη από την προσεγγιστική έκφραση:

$$|\Lambda| \approx r_0 / (I_0 / 2F) \quad (2.7)$$

όπου r_0 είναι ο καταλυτικός ρυθμός υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και I_0 το ρεύμα ανταλλαγής της διεπιφάνειας καταλύτη/στερεού ηλεκτρολύτη. Όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 1, το I_0 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 ($|\Lambda| > 1$) είναι αναγκαία, και απ' όσο γνωρίζουμε από τις έως τώρα μελέτες NEMCA ικανή συνθήκη, ο εγγενής καταλυτικός ρυθμός της αντίδρασης, r_0 , να είναι υψηλότερος από τον εγγενή ηλεκτροκαταλυτικό ρυθμό $I_0 / 2F$. Πιο συγκεκριμένα για την επίτευξη μη-φαρανταϊκών 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-φαρανταϊκή 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 συχνότατη εντυπωσιακή της επιτυχία, είναι μόνο μια προσέγγιση που μπορεί να χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της τάξης μεγέθους της φαρανταϊκής 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 φαρανταϊκής 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 φαρανταϊκή 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 (Κεφάλαια 3, 4) όπου συγκεκριμένα η φαρανταϊκή απόδοση, Λ , η οποία βρέθηκε να αυξάνει με το πάχος του καταλυτικού υμενίου, περιγράφεται ημιποσοτικά από το λόγο $2F\Gamma_0/I_0$ της εξίσωσης-κλειδί (2.7) της θεωρίας της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

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:

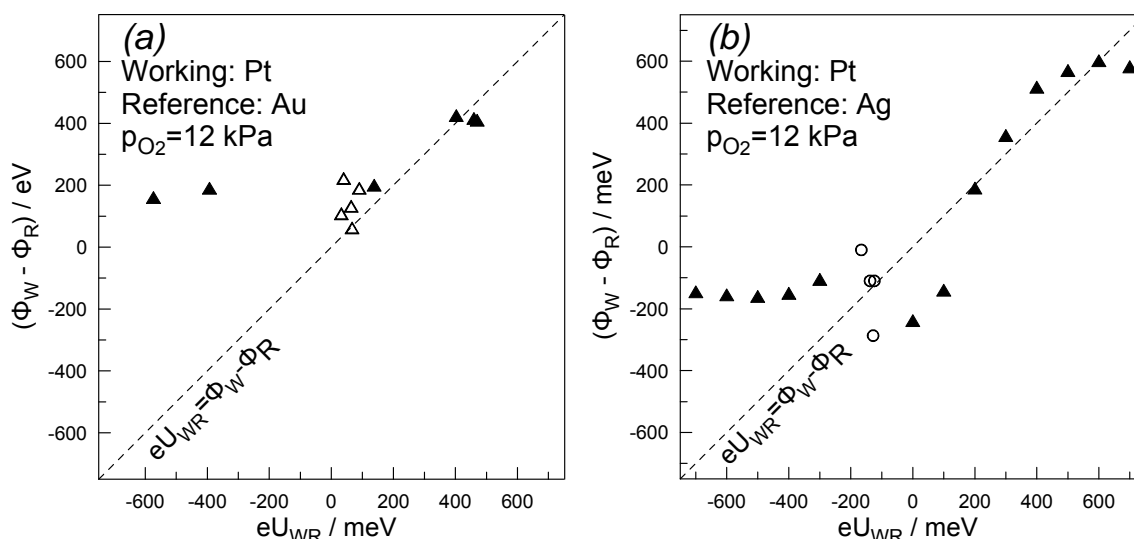
$$eU_{WR}^0 = \Phi_W - \Phi_R \quad (2.8)$$

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.

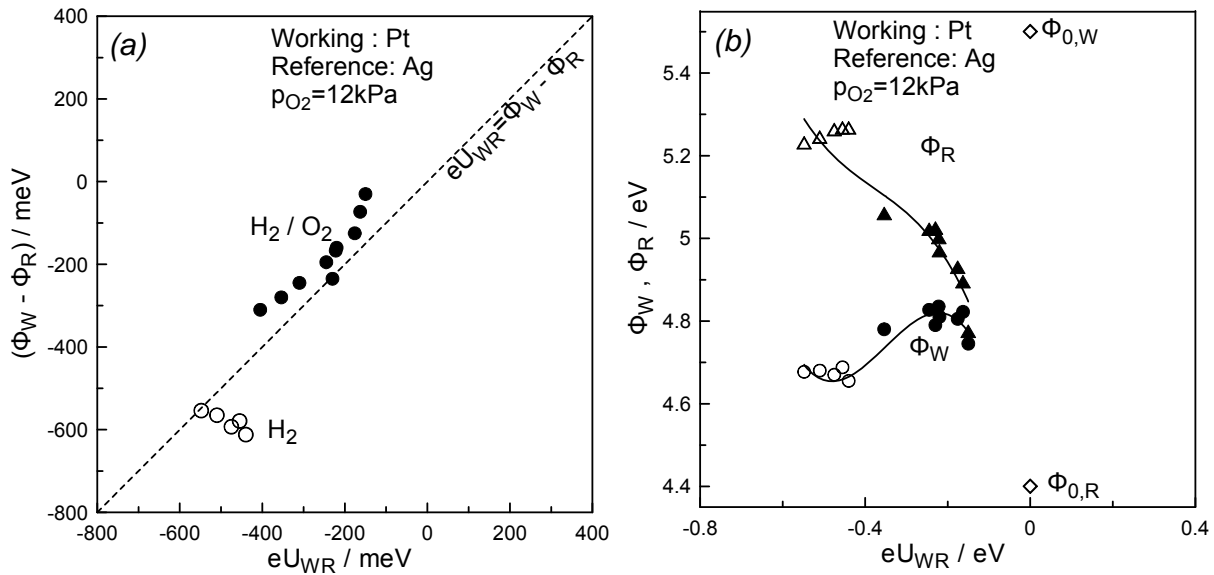
Η εξίσωση (2.8) ισχύει σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών αρκεί τα διαχεόμενα ιόντα από τον στερεό ηλεκτρολύτη να σχηματίζουν στην διεπιφάνεια μετάλλου/αέριας φάσης μια ηλεκτροχημική διπλοστοιβάδα (Σχήμα 2.8).



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].

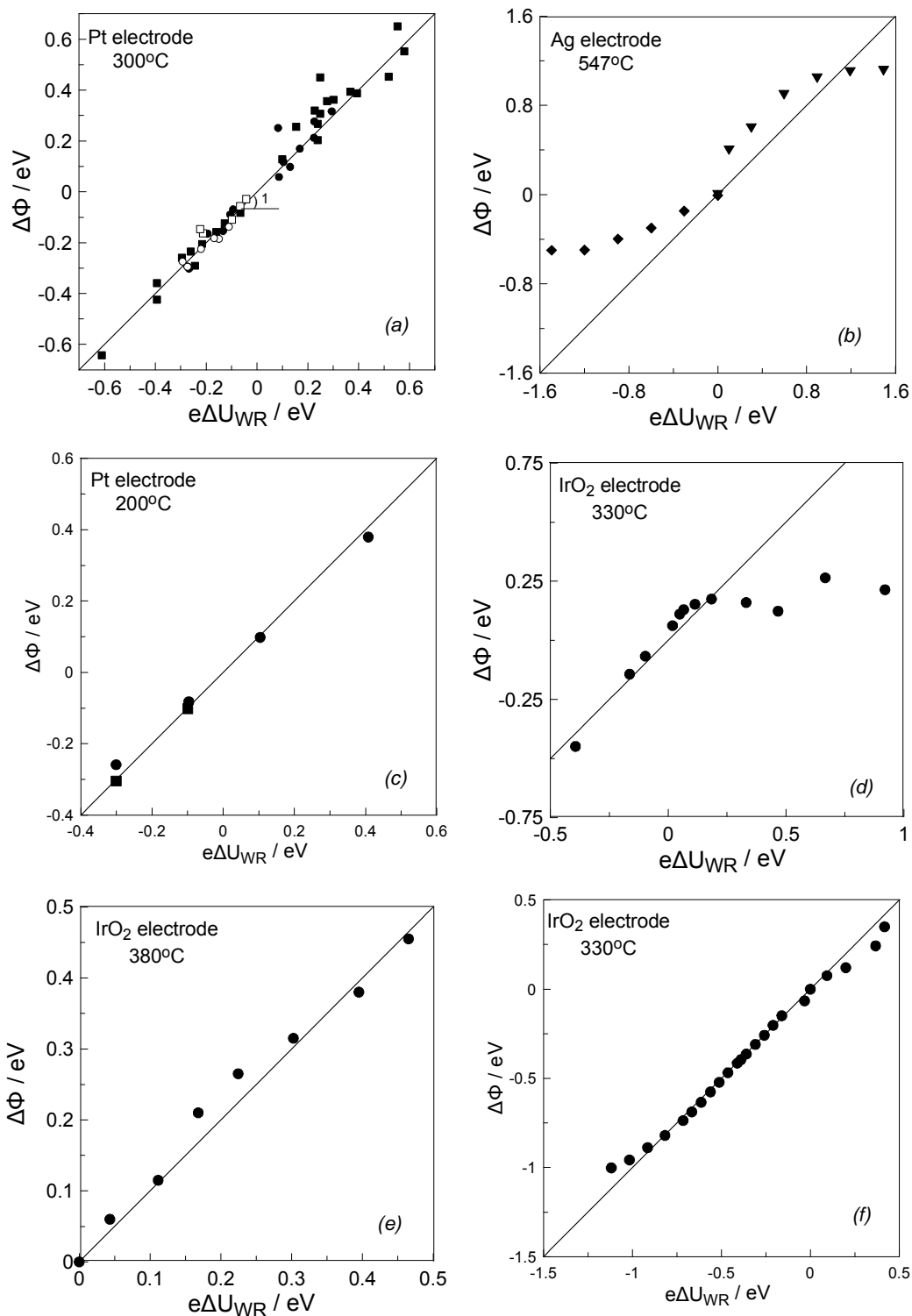
Η εξίσωση (2.8) παρέχει μια νέα και σημαντική φυσική σημασία για την ηλεκτρεγερτική δύναμη, EMF, U_{WR}^0 , των κελιών στερεού ηλεκτρολύτη, πέραν της τυπικής σημασίας που απορρέει από τον νόμο του Nernst [19]. Η εξίσωση (2.9) είναι επίσης σημαντική καθώς δείχνει ότι το έργο εξόδου των εκτεθειμένων στο 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 οξείδωσης του H_2 .



Σχήμα 2.9. (a) Εξάρτηση της διαφοράς $\Phi_{W(Pt)} - \Phi_{R(Ag)}$ 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, $p_{O_2}=12$ kPa, p_{H_2} μεταβαλλόμενη από 0.28 έως 7.8 Pa), λειτουργία υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, $T=673$ K, βοηθητικό ηλεκτρόδιο Au. (b) Έργο εξόδου του ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (R) σαν συνάρτηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, U_{WR} . Τα σύμβολα και οι πειραματικές συνθήκες είναι όμοιες με τα αντίστοιχα του (a). Τιμές για τα $\Phi_{0,W(Pt)}$ and $\Phi_{0,R(Ag)}$ 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 $\Phi_{R(Ag)}$ 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



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, $T=380^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=15$ kPa, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=5\cdot 10^{-2}$ kPa, από αναφ. [99], (f) IrO₂/ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T=330^\circ\text{C}$, αέρας, από αναφ. [99].

εξόδου του καταλυτικού ηλεκτροδίου της Pt είναι χαμηλότερο απ' ό τι 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).

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 υπερϊόδους (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 εναποθεθειμένα 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 $U_{O_2}^o$ (abs) στην στερεή ηλεκτροχημεία από την: $U_{O_2}^o$ (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 $U_{O_2}^o$ (abs) = 5.14(±0.05) V καθορίστηκε ως η πρότυπη τιμή $U_{O_2}^o$ (abs) για p_{O_2} = 1bar και T=673 K.

Στα Σχήματα 2.10a-f φαίνονται πειραματικά αποτελέσματα που επιβεβαιώνουν την ισχύ της εξίσωσης (2.9) για την περίπτωση όπου ως ηλεκτρόδια εργασίας χρησιμοποιήθηκαν Pt, Ag και IrO₂ εναποθεθειμένα σε YSZ ή σε β"-Al₂O₃ (αγωγό ιόντων Na⁺) υπό την παρουσία διαφόρων αερίων μιγμάτων.

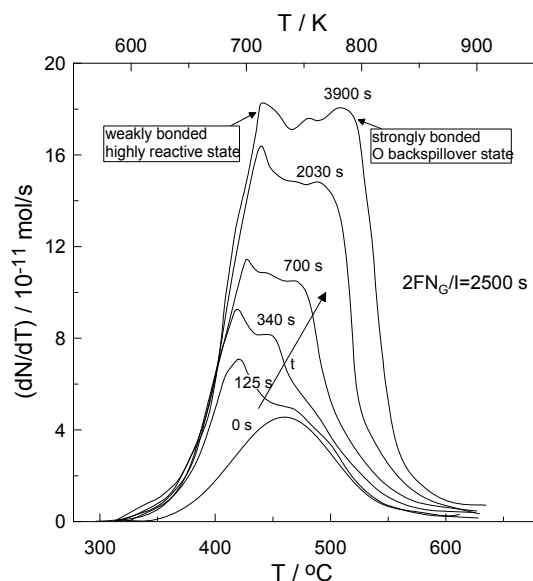
Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τις εξισώσεις (2.8) και (2.9) είναι πολύ σημαντικά γιατί η μέτρηση του απόλυτου δυναμικού καθιστά πραγματοποιήσιμη τη δημιουργία μιας κλίμακας απόλυτου δυναμικού στην στερεή ηλεκτροχημεία [100] η οποία θα μας επιτρέπει να τη συγκρίνουμε άμεσα με την κλίμακα ενεργειών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

2.5.3 Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (Temperature Programmed Desorption, TPD)

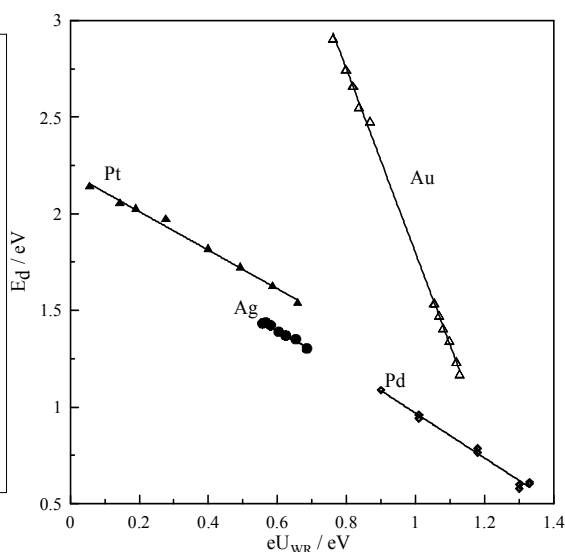
Η δημιουργία, ο σαφής διαχωρισμός και η ανίχνευση των δυο διαφορετικών ειδών χημειοροφημένου οξυγόνου σε επιφάνεια ηλεκτροδίου Pt εναποθεθειμένης σε YSZ υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, έχει αποδειχτεί πειραματικά με την τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) οξυγόνου σε παλιότερες 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-} ($I = +15$ μA) για διάφορες χρονικές περιόδους. Η εκρόφηση γίνεται με σταδιακή θέρμανση με ρυθμό $\beta = 1^\circ\text{C/s}$, $2FN_G/l = 2570$ 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].

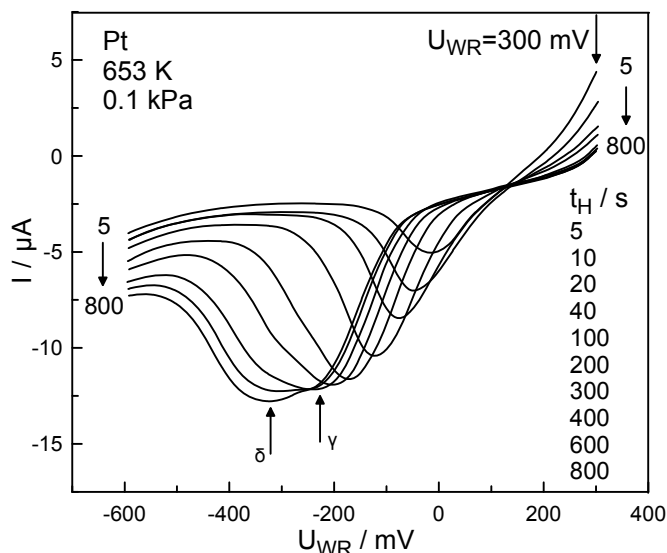
Ο ενισχυμένος ρυθμός των καταλυτικών αντιδράσεων, υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με την επιβολή θετικών δυναμικών (ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά), οφείλεται στην ταχύτατη οξειδωτική

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 οξείδωσης.

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 ισότοπου 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 ισότοπου $^{18}\text{O}_2$ σε πλήρως διεσπαρμένα καταλυτικά συστήματα Pt/YSZ, Pt/(W^{+6} -doped- TiO_2) και Pt/ γ - Al_2O_3 , οδηγούν στην καλύτερη κατανόηση και του μηχανισμού των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα [104].

2.5.4 Κυκλική βολταμετρία (Cyclic Voltammetry, CV)

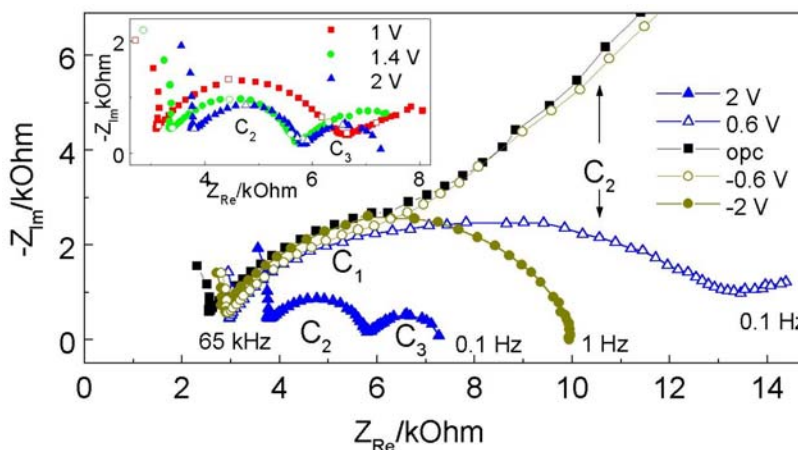
Η ευρέως γνωστή τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας, είναι μια τεχνική με την οποία μπορεί κανείς να αντλήσει χρήσιμες πληροφορίες για την κατάσταση των ειδών που βρίσκονται ροφημένα σε μεταλλικά ηλεκτρόδια εναποτεθειμένα σε στερεούς ηλεκτρολύτες και συμμετέχουν σε αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Κατά το 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 $p_{\text{O}_2}=0.1\text{kPa}$ 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 $p_{\text{O}_2}=0.1$ kPa χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδιο Pt εναποτεθειμένο σε YSZ όπου φαίνεται η επίδραση του χρόνου παραμονής t_H σε σταθερό δυναμικό $U_{\text{WR}}=300$ 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 εμπέδηση 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 $U_{\text{WR}}^0 = -0.13$ 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].

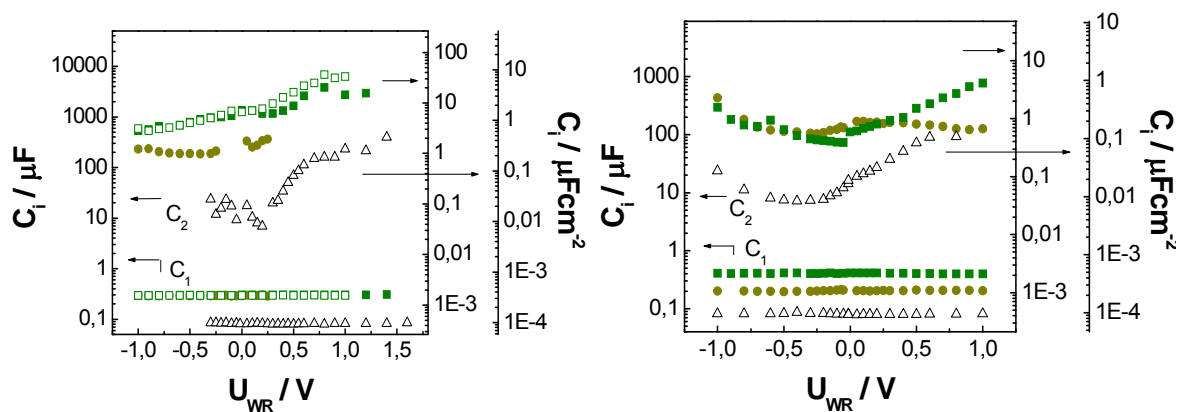
Το *Σχήμα 2.14* δείχνει ένα παράδειγμα συμπεριφοράς καταλυτικού ηλεκτροδίου Pd εναποτεθειμένου σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ και εκτεθειμένου σε αέριο μίγμα CH₄/O₂ [41]. Η αντίσταση Z_{Re} αντιστοιχεί στην ωμική αντίσταση του ηλεκτροδίου ενώ τα ημικύκλια C_1 και C_2 συσχετίζονται με την αντίδραση μεταφοράς 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 χωρητικότητας $C_{d,1}$ 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°C -500°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 αποτελεσματικής 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].



(α)	(β)
-----	-----

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 $C_2=(r_s/r_p)1/2 Y_0K^{1/2}$ (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.

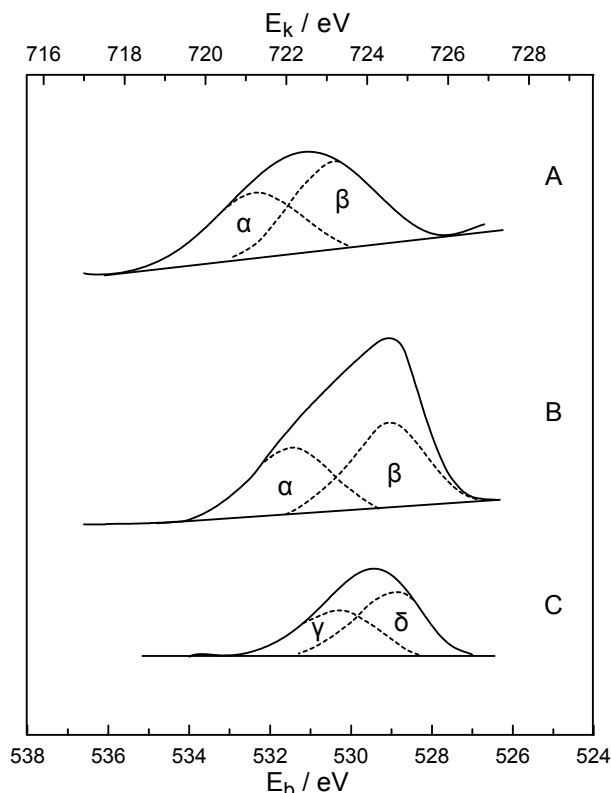
Συμπερασματικά, η τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (AC impedance spectroscopy) σε μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης παρέχει πειστικές αποδείξεις για τον σχηματισμό μιας αποτελεσματικής ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας πάνω από ολόκληρη την επιφάνεια του εκτεθειμένου στην αέρια φάση καταλυτικού ηλεκτροδίου. Η χωρητικότητα αυτής της διπλοστοιβάδας μετάλλου/αερίου είναι της τάξεως των 100-300 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 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, $\text{O}^{\delta-}$, 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 O^{2-}) δημοσιεύθηκε το 1983 [105] και παρείχε μια άμεση απόδειξη για το σχηματισμό backspillover ιόντων οξυγόνου $\text{O}^{\delta-}$ 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°C [37]. (A) $\Delta U_{WR} = 0$, $I = 0$; (B) $\Delta U_{WR} = 1.2$ V, $I = 40$ μ A; (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.

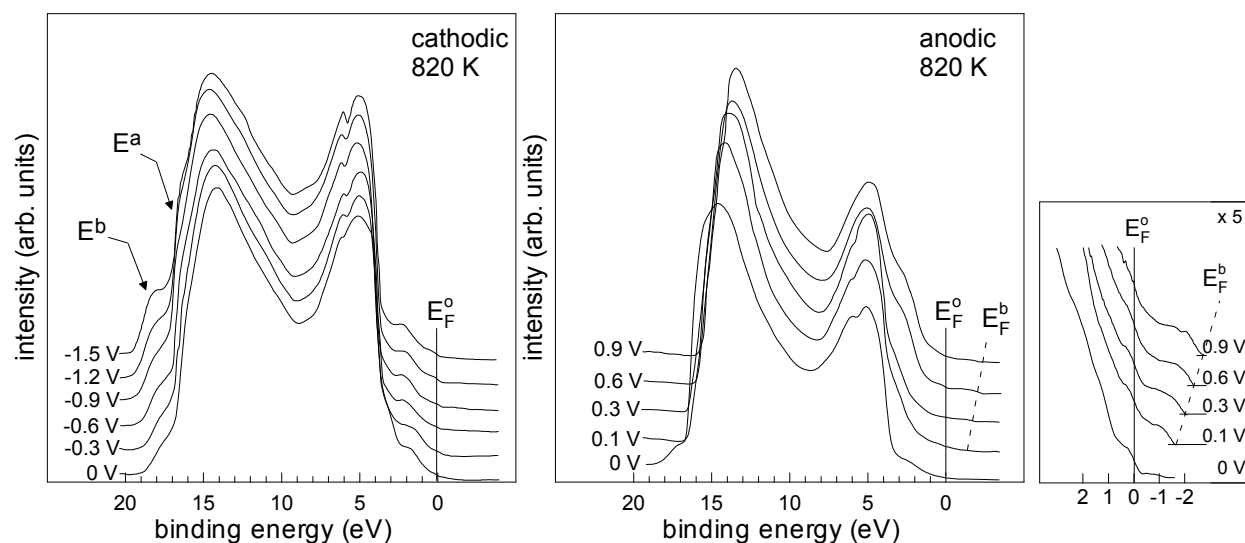
Αυτές οι παρατηρήσεις παρέχουν μια άμεση εξήγηση της του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης όταν γίνεται χρήση στερεών ηλεκτρολυτών, αγωγών ιόντων οξυγόνου, O^{2-} [37]. Η χρήση της τεχνικής του XPS από τους Lambert et al., επιβεβαίωσε πρόσφατα ότι τα ηλεκτροχημικώς ελεγχόμενα

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 ($\Delta E = \text{EK}_{\text{max}}^s - \text{EK}_{\text{min}}^s$, όπου EK_{max}^s αντιστοιχεί στο επίπεδο Fermi και EK_{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).

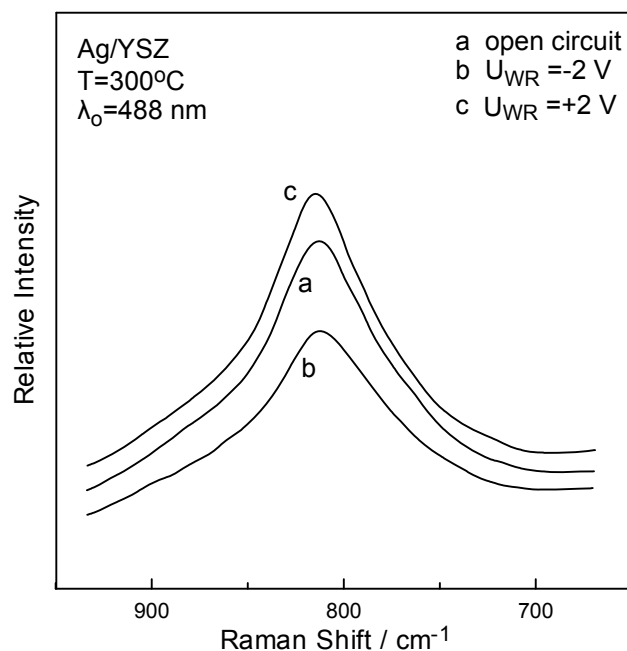
Τόσο το επίπεδο Fermi όσο και το έργο εξόδου απομονωμένων σωματιδίων Ag βρέθηκε επίσης να μεταβάλλεται με την υπέρταση του ηλεκτροδίου του Ag αλλά οι μεταβολές αυτές ήταν μικρότερες απ' αυτές που παρατηρήθηκαν σε συνεχές στρώμα Ag.

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 Savinona 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)

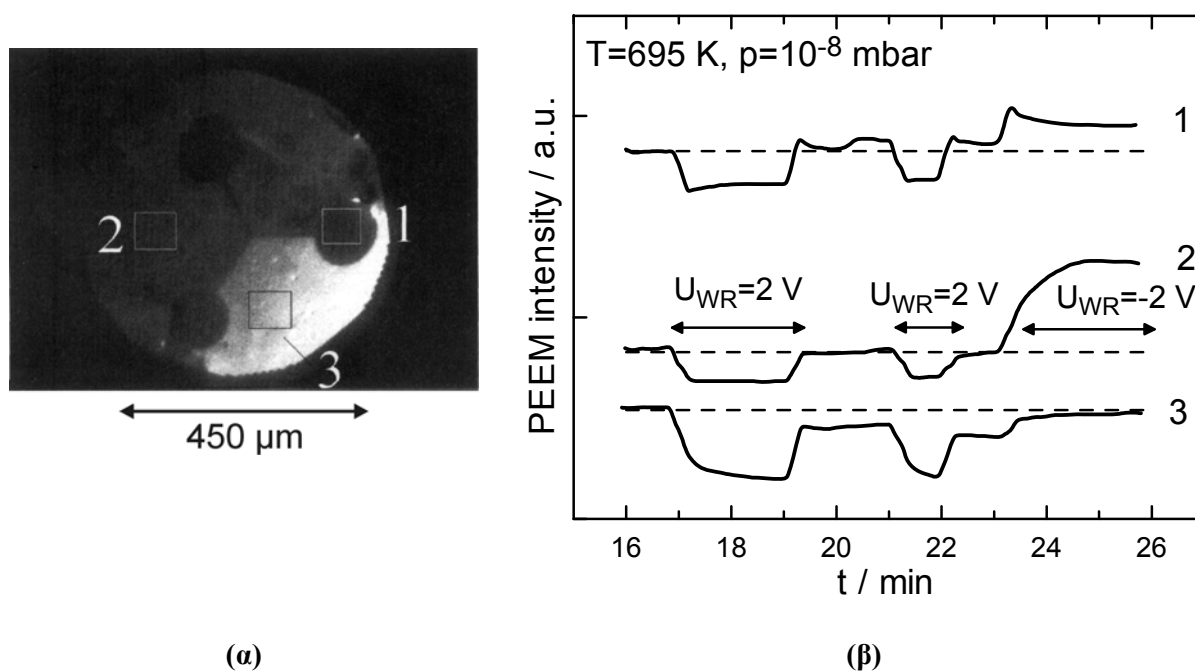
Η τεχνική της μικροσκοπίας εκπομπής φωτοηλεκτρονίων (PhotoElectron Emission Microscopy, PEEM) είναι ιδιαίτερα ελκυστική και σημαντική για μια ολοκληρωμένη ανάλυση που αφορά σε

μετρήσεις έργου εξόδου, καθώς τόσο η τεχνική του παλλόμενου πυκνωτή (τεχνική Kelvin probe) όσο και η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπερϊόδου (UPS) που προαναφέρθηκαν είναι ολοκληρωματικές μέθοδοι με πολύ μικρή ανάλυση χώρου (\sim 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 Å 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 $T = 695$ 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.

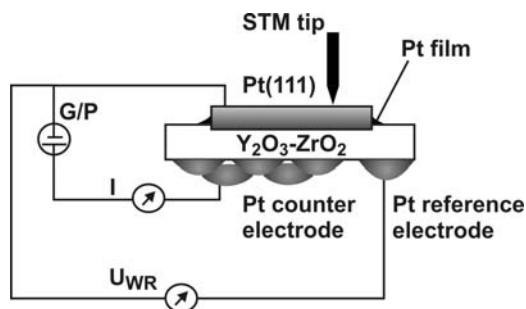
Όμως, η YSZ εμφανίζεται στις εικόνες PEEM πολύ πιο σκοτεινή από ότι το φιλμ Pt, αφού έχει αμελητέα πυκνότητα καταστάσεων στο επίπεδο Fermi σε σύγκριση με ένα μέταλλο όπως ο λευκόχρυσος, Pt.

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 αγωγίμων επιφανειών τόσο υπό συνθήκες υπερυψηλού κενού όσο και υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης αλλά και σε υδατικό περιβάλλον, προσφέροντας έτσι τη δυνατότητα παρατήρησης της χημειορρόφησης 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 β "- Al_2O_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- β "- Al_2O_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*).

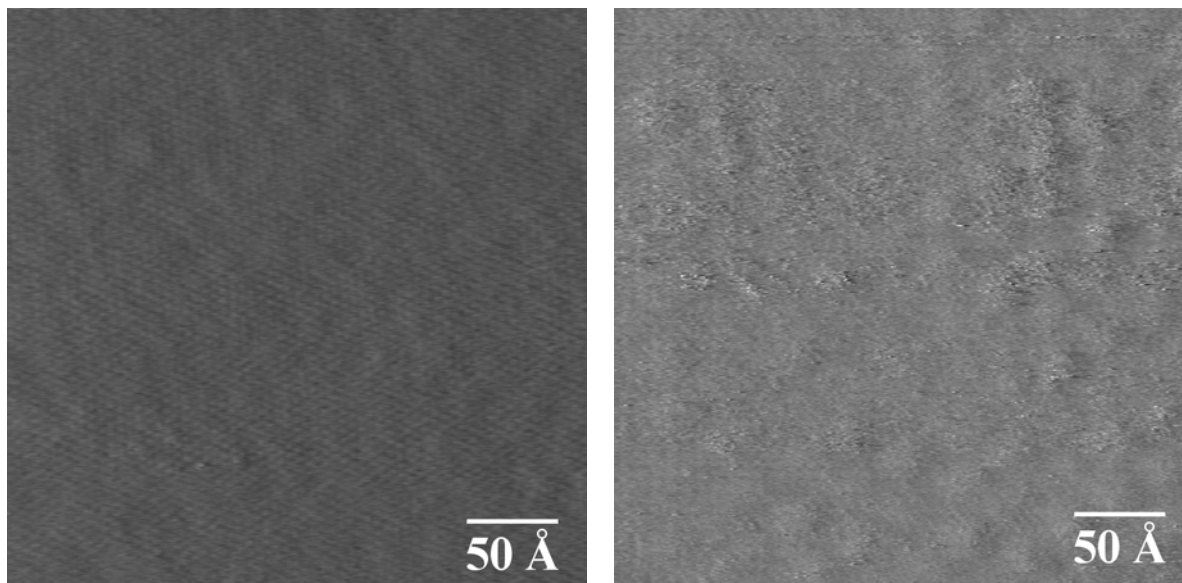


Σχήμα 2.20. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης STM που χρησιμοποιείται κατά τη μελέτη της επιφάνειας Pt(111) του ηλεκτροδίου-κατάλυτη [43, 45, 114].

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).

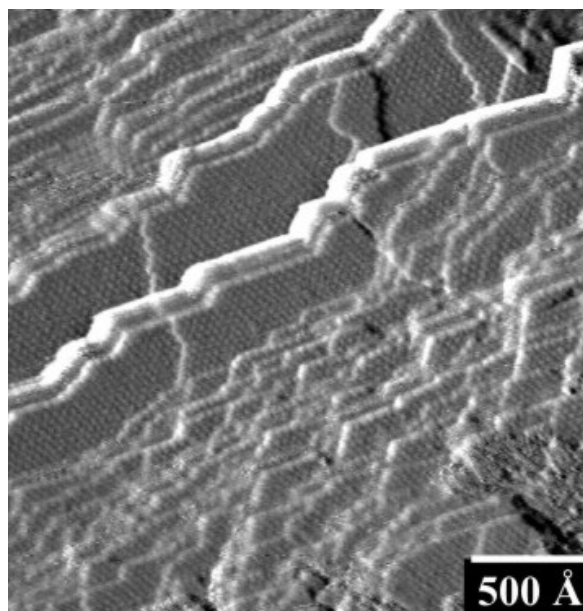
Στο Σχήμα 2.21γ φαίνεται σε μικρότερη μεγένθυση η υπερδομή του νατρίου σε ολόκληρη την εκτεθειμένη στην αέρια φάση επιφάνεια του μονοκρυστάλλου Pt, όπου κάθε σφαίρα είναι ένα άτομο $\text{Na}^{\delta+}$ [45, 115]. Πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε άτομο $\text{Na}^{\delta+}$ διαταράσσει το ηλεκτρονιακό νέφος 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)

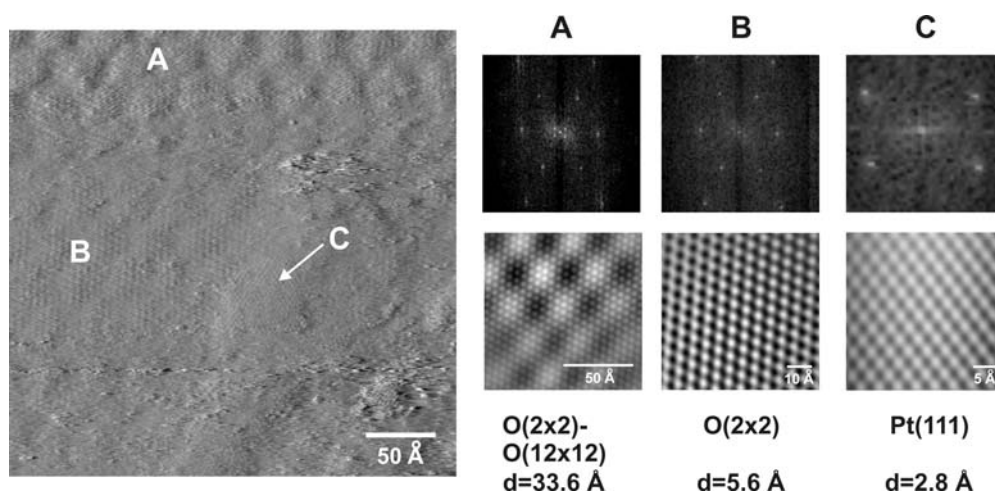


(γ)

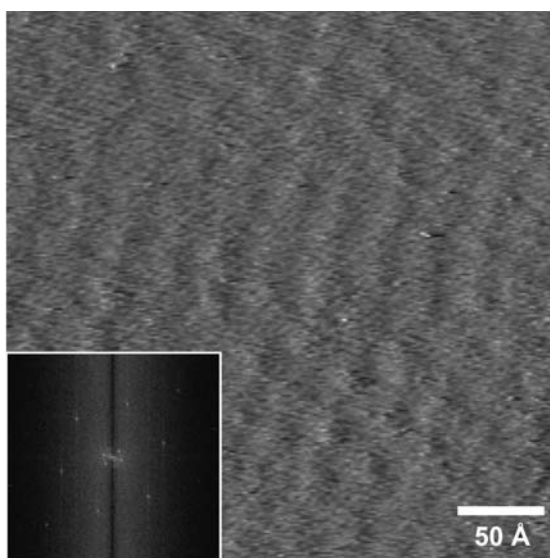
Σχήμα 2.21. Εικόνες STM [43, 114] (αφιλτράριστες) της τοπογραφίας της επιφάνειας Pt(111)/β''-Al₂O₃ υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, όπου φαίνονται (α) η καθαρή από Na επιφάνεια και (β) η καλυμμένη με Na επιφάνεια. Σημείωση: (α) εμφάνιση της δομής Pt(111)-(2x2)-O του ροφημένου οξυγόνου και (β) εμφάνιση της υπερδομής Pt(111)-(12x12)-Na μετά την ηλεκτροχημική άντληση Na ($U_i = +100$ mV, $I_i = 1.8$ 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].

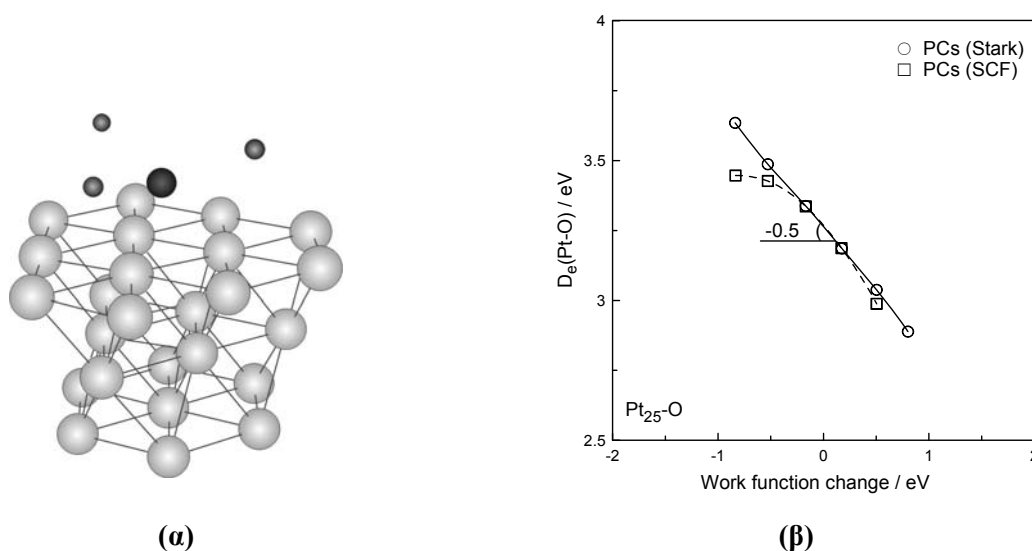


Σχήμα 2.23. Εικόνα STM (αφιλτράριστη) της τοπογραφίας της επιφάνειας Pt(111)/YSZ, έπειτα από επιβολή θετικού δυναμικού ($U_{WR}=1$ V) όπου φαίνονται τα διαχεόμενα ιόντα O^{2-} που σχηματίζουν την υπερδομή Pt(111)-(12x12)-O υπερκαλύπτοντας την δομή Pt(111)-(2x2)-O. Το αντίστοιχο φάσμα Fourier φαίνεται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

Η σύγκριση και η επιβεβαίωση με αναλυτικά πειραματικά αποτελέσματα του μαθηματικού μοντέλου διάχυσης-αντίδρασης προωθητικών ειδών, το οποίο προβλέπει ισχυρή διακύμανση των βασικών παραμέτρων ρ και Λ (οι οποίες περιγράφουν το μέγεθος του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης) με το πάχος του καταλυτικού υμενίου, παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 3.

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]. Όπως θα φανεί συγκεκριμένα και στο Κεφάλαιο 3, αύξηση του πάχους των πορώδων καταλυτικών υμενίων που χρησιμοποιούνται στις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, προκαλεί μείωση στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ εξ' αιτίας της βαθμιαίας αξονικής 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

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

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

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

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

ή ισοδύναμα

ΚΑΝΟΝΑΣ 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 σαν 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 2.2 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 2.2, 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)	Αντιδρώντα (A)	Καταλύτης	Στερεός Ηλεκτρολύτης	p_A/p_D	T (°C)	Κινητική ως προς D $\frac{\partial r}{\partial p_D}_\Phi$	Κινητική ως προς A $\frac{\partial r}{\partial p_A}_\Phi$	Κανόνας	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]

2. Γνησίως ηλεκτρόφιλες αντιδράσεις

Αντιδρώντα (D)	Αντιδρώντα (A)	Καταλύτης	Στερεός Ηλεκτρολύτης	p_A/p_D	T (°C)	Κινητική ως προς D $\frac{\partial r}{\partial p_D}_\Phi$	Κινητική ως προς A $\frac{\partial r}{\partial p_A}_\Phi$	Κανόνας	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]

3. Αντιδράσεις τύπου ηφαιστείου

Αντιδρώντα (D)	Αντιδρώντα (A)	Καταλύτης	Στερεός Ηλεκτρολύτης	p_A/p_D	T (°C)	Κινητική ως προς D $\partial r/\partial p_D)_\Phi$	Κινητική ως προς A $\partial r/\partial p_A)_\Phi$	Κανόνας	Αναφ.
C ₂ H ₄	O ₂	Pt	Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO 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]

4. Αντιδράσεις τύπου ανεστραμμένου ηφαιστείου

Αντιδρώντα (D)	Αντιδρώντα (A)	Καταλύτης	Στερεός Ηλεκτρολύτης	p_A/p_D	T (°C)	Κινητική ως προς D $\partial r/\partial p_D)_\Phi$	Κινητική ως προς A $\partial r/\partial p_A)_\Phi$	Κανόνας	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:

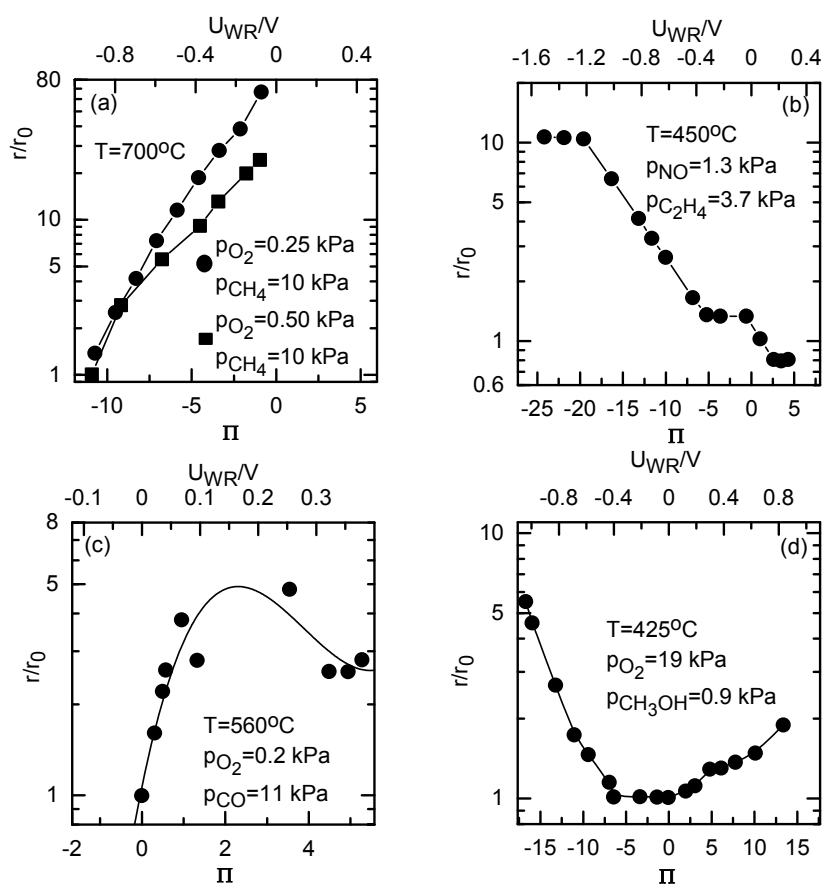
ΚΑΝΟΝΑΣ F1: Αύξηση του έργου εξόδου Φ ισχυροποιεί τον χημειοροφητικό δεσμό του ροφημένου είδους που είναι δότης ηλεκτρονίων (D) και εξασθενεί τον χημειοροφητικό δεσμό του ροφημένου είδους που είναι δέκτης ηλεκτρονίων (A).

ΚΑΝΟΝΑΣ 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).



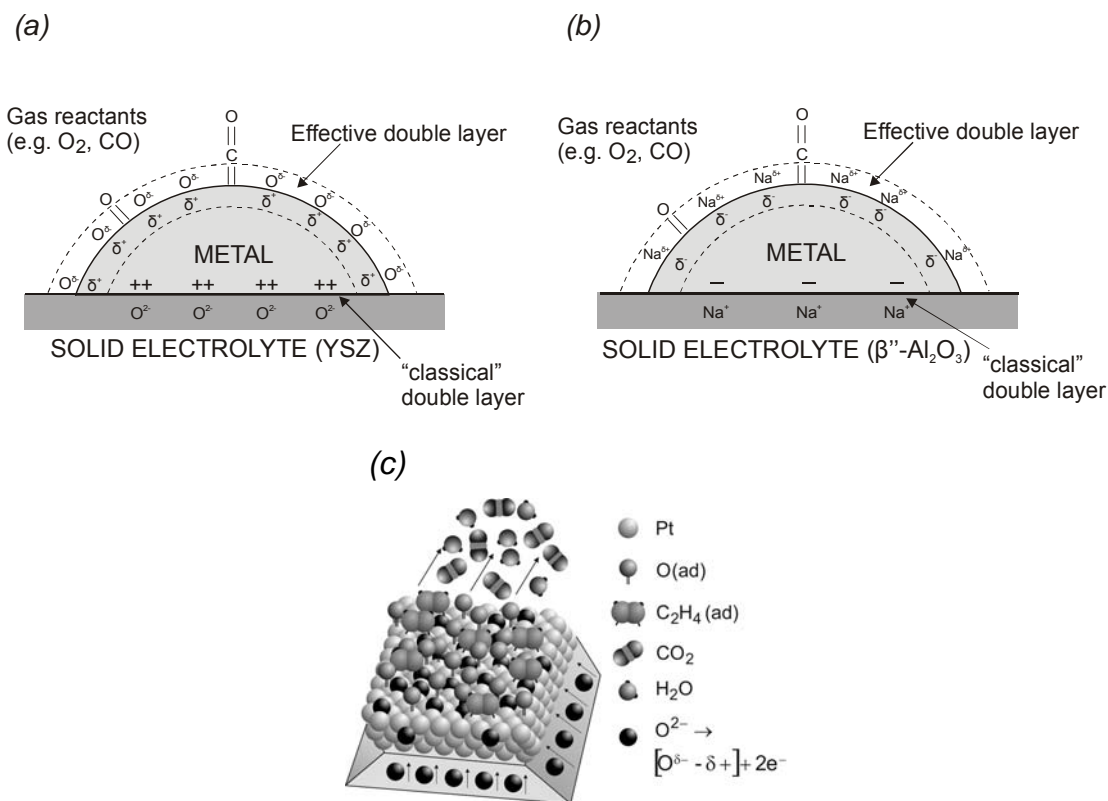
Σχήμα 2.25. Παραδείγματα των τεσσάρων τύπων της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (a) Επίδραση δυναμικού και αδιάστατου έργου εξόδου $\Pi (= \Delta\Phi/k_B T)$ στο ρυθμό οξείδωσης C_2H_4 και CH_4 σε Pt/YSZ (γνήσια ηλεκτρόφοβη), (b) Επίδραση δυναμικού και Π στον λόγο προσαύξησης ρ κατανάλωσης NO κατά την αναγωγή NO από C_2H_4 σε Pt/YSZ (γνήσια ηλεκτρόφιλη), (c) Επίδραση δυναμικού και Π στο λόγο προσαύξησης ρ κατά την οξείδωση CO σε Pt/YSZ (συμπεριφορά μεγίστου), (d) Επίδραση δυναμικού και Π στο λόγο προσαύξησης ρ κατά τη μερική οξείδωση CH_3OH σε 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-φαρμακτικής 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 βολταμετρίας, 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 2.26. Σχηματική αναπαράσταση ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη (a) αγωγό ιόντων O²⁻, YSZ και (b) αγωγό ιόντων Na⁺, β''-Al₂O₃. 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. (c) Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης σε ατομικό επίπεδο. Τα διαχεόμενα είδη (O^{δ-}-δ⁺) 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 $\beta''-Al_2O_3$) 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 άλτα 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 ημιαγωγικές καταλυτικές επιφάνειες.

Οι περισσότερες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχουν πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας, με τη χρήση υψηλού κόστους παχιών (0.1-5 μm) πορωδών μεταλλικών καταλυτικών υμενίων, εναποτεθειμένων με τη μέθοδο επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας ακολουθούμενη από ξήρανση και πυροσυσσωμάτωση, 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), εναποτεθειμένα με τη μέθοδο της ιοντοβολής πορώδη μεταλλικά καταλυτικά υμένια με διασπορά μετάλλου της τάξης του 10-30% [129-131, 138]. Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η επίδραση του πάχους τέτοιων λεπτών καταλυτικών υμενίων (30-90 nm) στο φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [132], ενώ στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται η λειτουργία του νέου ηλεκτροχημικά ενισχυόμενου αντιδραστήρα (MEPR) [129-131, 133] που χρησιμοποιεί τέτοια λεπτά καταλυτικά υμένια, αποδεσμεύει το φαινόμενο NEMCA από την έως σήμερα χρήση του στην καθαρά εργαστηριακή κλίμακα και δείχνει πολλά υποσχόμενο για την πρακτική εφαρμογή του φαινομένου.

Αναφορές Κεφαλαίου 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. Göppel, *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. Sobyenin and V.D. Belyaev, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **41** (1990) 321.
60. O.A. Mar'ina and V.A. Sobyenin, *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. Cavalca, 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. Resengaard, *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. Rotermund 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, **in preparation**.
133. C. Koutsodontis, A. Hammad, M. Lepage, Y. Sakamoto, G. Fóti and C.G. Vayenas, *Topics Catal.*, **accepted for publication**.
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. Sobyanin, 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. Sobyanin, *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.

Κεφάλαιο 3

Η επίδραση του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο μέγεθος του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης

3.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτροχημική ενίσχυση της κατάλυσης (Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC) ή μη-φαρανταϊκή ηλεκτροχημική τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας (φαινόμενο NEMCA), έχει ήδη μελετηθεί για περισσότερα από 70 καταλυτικά συστήματα [1-17] όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2. Στις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, ο αγώγιμος καταλύτης είναι σε επαφή με έναν ιοντικό αγωγό και ο καταλύτης ενισχύεται ηλεκτροχημικά με την εφαρμογή ρεύματος ή δυναμικού (± 2 V) μεταξύ του καταλυτικού υμενίου και ενός βοηθητικού ηλεκτροδίου [1-17]. Όπως έχει δειχθεί από πολυάριθμες τεχνικές της Ηλεκτροχημείας και της Επιστήμης Επιφανειών [16-21], συμπεριλαμβανομένης αυτής του STM [19], η ηλεκτροχημική ενίσχυση οφείλεται στην ηλεκτροχημικά ελεγχόμενη μετανάστευση (reversible backspillover ή spillover) των προωθητικών ιοντικών ειδών (O^{2-} στην περίπτωση των YSZ, TiO_2 και CeO_2 , Na^+ στην περίπτωση της $\beta''-Al_2O_3$, πρωτόνια στην περίπτωση του Nafion) μεταξύ του ιοντικού ή μικτού ιοντικού-ηλεκτρονικού αγωγού και της εκτεθειμένης στο αέριο μίγμα καταλυτικής επιφάνειας. Ο ηλεκτροχημικά ενισχυμένος καταλυτικός ρυθμός μπορεί να είναι 300 φορές μεγαλύτερος από τον μη ενισχυμένο (ανοιχτού κυκλώματος) καταλυτικό ρυθμό [22] (όπως θα φανεί κατά την ανάπτυξη του παρόντος Κεφαλαίου) και 3×10^5 φορές μεγαλύτερος από το ρυθμό ηλεκτροχημικής παροχής των ιόντων από τον ιοντικό αγωγό προς την καταλυτική επιφάνεια [1, 2].

Η επίδραση του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο μέγεθος του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, δηλ. στις τιμές των παραμέτρων ρ και Λ που ποσοτικοποιούν το φαινόμενο, δεν είχε μελετηθεί πειραματικά έως τώρα, αλλά έχει αναπτυχθεί ένα μαθηματικό μοντέλο [23], που περιγράφει την επιφανειακή διάχυση και αντίδραση των προωθητικών ειδών και προβλέπει ισχυρή διακύμανση των τιμών ρ και Λ με το πάχος του καταλυτικού υμενίου. Το μοντέλο αυτό ερμηνεύει την ηλεκτροχημικά ελεγχόμενη μετανάστευση (backspillover) ανιονικών προωθητικών ειδών, $O^{\delta-}$, από τον στερεό ηλεκτρολύτη προς την επιφάνεια των πορωδών μεταλλικών καταλυτικών υμενίων, ενώ η λύση του οδηγεί στον υπολογισμό βασικών αδιάστατων παραμέτρων που καθορίζουν το μέγιστο επιτρεπόμενο πάχος του καταλυτικού υμενίου ή το μέγιστο μέγεθος μεταλλικού κρυσταλλίτη υποστηριγμένου

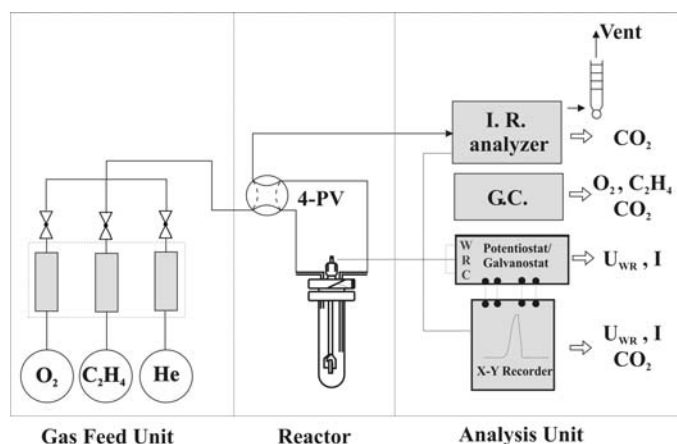
καταλύτη, που επάγει το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης αξιοποιώντας έτσι πλήρως τα προωθητικά ιοντικά είδη.

Στο παρόν Κεφάλαιο, μελετάται για πρώτη φορά πειραματικά η επίδραση του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο μέγεθος της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης, χρησιμοποιώντας την πρότυπη αντίδραση της οξείδωσης του C_2H_4 σε πορώδη καταλυτικά υμένια-ηλεκτρόδια Pt με πάχος μεταξύ 0.1 και 1 μm , εναποθεθειμένα με τη μέθοδο επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας. Οι περισσότερες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχουν πραγματοποιηθεί με χρήση τέτοιων παχέων (0.1-5 μm) πορωδών μεταλλικών καταλυτικών υμενίων, με συντελεστή τραχύτητας της τάξης του 500 και μικρής (<0.1%) διασποράς μετάλλου. Μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχουν επεκταθεί [24-27] σε λεπτά (40 nm) εναποθεθειμένα με τη μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering), πορώδη μεταλλικά καταλυτικά υμένια με διασπορά της τάξης του 10-30%. Η επίδραση του πάχους με τόσο λεπτά (30-90 nm) υμένια θα συζητηθεί στο επόμενο Κεφάλαιο [28].

Συνολικά μελετήθηκαν δύο σειρές (τύποι) καταλυτών, η μία σειρά (καταλύτες A) με Pt εναποθεθειμένη σε YSZ από τη Zircoa και η άλλη (καταλύτες B) με Pt εναποθεθειμένη σε YSZ από τη Ceraflex. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τους καταλύτες A και B δείχνουν τις ίδιες ποιοτικές τάσεις αλλά επίσης και μερικές ενδιαφέρουσες ποσοτικές διαφορές. Το πάχος του καταλυτικού υμενίου μεταβλήθηκε χρησιμοποιώντας διαδοχικές στρώσεις υμενίων πάστας Pt (έως πέντε για τους καταλύτες A, έως πέντε για τους καταλύτες B) με εξέταση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης των καταλυτών Pt έπειτα από την επιτυχή εναπόθεση κάθε υμενίου. Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται μία λεπτομερής κινητική και ηλεκτροκινητική εξέταση και μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας και του πάχους του καταλυτικού υμενίου για τους δύο τύπους των καταλυτών, ενώ κύριος σκοπός είναι να γίνει σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με το μαθηματικό μοντέλο επιφανειακής διάχυσης-αντίδρασης των προωθητικών ειδών που είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [23].

3.2 Πειραματική Διάταξη

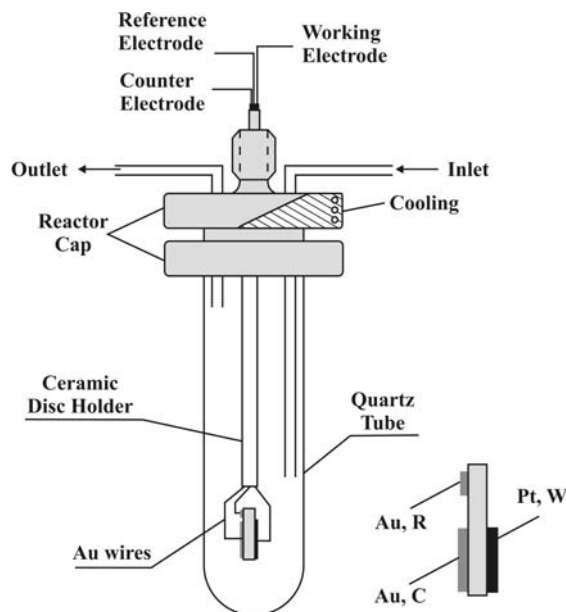
Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των κινητικών μελετών υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο (Perkin-Elmer 300B) εφοδιασμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και εξοπλισμένο με κατάλληλες στήλες (Molecular Sieve 5A (O_2) και Porapak Q (C_2H_4 , CO_2)), σε συνδυασμό με έναν υπέρυθρο αναλυτή διοξειδίου του άνθρακα (Balzers 864 CO_2 analyzer) για τη συνεχή μέτρηση και καταγραφή της συγκέντρωσης του CO_2 [12, 14, 21]. Τα σήματα από τον TCD, καταγράφονται και ολοκληρώνονται σε έναν ολοκληρωτή (Hewlett Packard Integrator 3395). Σταθερά ρεύματα και δυναμικά επιβάλλονται μέσω ενός γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη AMEL 553. Τα σήματα του υπέρυθρου αναλυτή του CO_2 και του ρεύματος/δυναμικού από τον γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη μετρώνται σε καταγραφικό πολλαπλών γραφίδων (YOKOWAMA LR 3056 3-pen recorder). Στο Σχήμα 3.1 διακρίνονται το σύστημα τροφοδοσίας, ο αντιδραστήρας και το σύστημα ανάλυσης των αερίων.



Σχήμα 3.1. Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης.

Στο τμήμα τροφοδοσίας παρέχονται τα επιθυμητά αέρια που, στην παρούσα εργασία και για την υπό εξέταση αντίδραση που είναι η οξείδωση του αιθυλενίου, είναι αυστηρά καθορισμένης σύστασης αέρια πρότυπα μίγματα C_2H_4 και O_2 σε He υψηλής καθαρότητας της Messer-Griesheim και τροφοδοτούνται προς τον αντιδραστήρα μέσω κατάλληλων βαλβίδων και ροόμετρων. Καθαρό (99.999%) He (L' Air Liquide) συντροφοδοτείτο μέσω ενός τρίτου ροόμετρου έτσι ώστε να ρυθμίζεται η συνολική παροχή και η σύσταση αέριας τροφοδοσίας στα επιθυμητά επίπεδα. Μέσω μίας 4πορτης βαλβίδας, τα αέρια είτε παρακάμπτονται τον αντιδραστήρα και οδηγούνται προς ανάλυση (σύσταση αντιδρώντων), είτε οδηγούνται στον αντιδραστήρα και εν συνεχεία αναλύονται μαζί με τα προϊόντα της αντίδρασης.

Ο ατμοσφαιρικής πίεσης τύπου μονού θαλάμου (ή τύπου μονής πελλέτας) αντιδραστήρας μέσα στον οποίο τοποθετείται το δείγμα, είναι συνεχούς ροής, κατασκευασμένος από χαλαζία και έχει όγκο 30 cm^3 [12, 14, 21] (Σχήμα 3.2). Το ανώτερο μέρος του αντιδραστήρα είναι στερεωμένο σε ατσάλινη κεφαλή ενώ η αεροστεγής προσαρμογή του σωλήνα του αντιδραστήρα σε αυτήν, επιτυγχάνεται μέσω λαστιχένιων δακτυλίων (o-ring). Στο εσωτερικό μέρος της μεταλλικής κεφαλής ρέει νερό που χρησιμοποιείται ως ψυκτικό μέσο με σκοπό την προστασία των δακτυλιδιών από τη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2 τα αέρια αντιδρώντα κατευθύνονται προς το ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτη μέσω ενός ακροφυσίου, τύπου jet. Η συνολική παροχή των αερίων που χρησιμοποιήθηκε ήταν $210\text{ STP cm}^3/\text{min}$ με σκοπό την καλή ανάμειξή τους και η συμπεριφορά του αντιδραστήρα να προσομοιώνει αυτή ενός αντιδραστήρα συνεχούς ροής με ανάδευση (CSTR), έτσι ώστε να αποφεύγονται περιορισμοί λόγω φαινομένων εξωτερικής μεταφοράς μάζας. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται μέχρι το ύψος της κεφαλής, σε κυλινδρικό φούρνο εφοδιασμένο με κατάλληλο ρυθμιζόμενο τροφοδοτικό τάσης (variac). Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με χρήση θερμοστοιχείου τύπου K, το οποίο περιβάλλεται από χαλαζία και τοποθετείται μέσα στον αντιδραστήρα σε πολύ μικρή απόσταση από την επιφάνεια του καταλυτικού υμενίου. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με ακρίβεια $\pm 1^\circ\text{C}$, μέσω αναλογικού ρυθμιστή (Claud S. Gordon model49) και η ανάγνωσή της γίνεται μέσω ενός ψηφιακού θερμομέτρου (FLUKE 2160A digital thermometer).



Σχήμα 3.2. Αντιδραστήρας τύπου μονού θαλάμου και το αντίστοιχο ηλεκτροχημικό κελί: Pt/YSZ/Au.

3.3 Παρασκευή-προετοιμασία ηλεκτροδίων

Τα μεταλλικά καταλυτικά υμένια και τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στις μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας, ως πρόδρομα υλικά, εμπορικές οργανομεταλλικές πάστες του εκάστοτε μετάλλου.

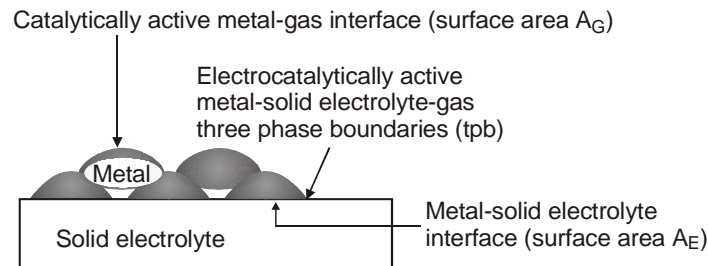
3.3.1 Παρασκευή ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη

Η διαδικασία παρασκευής του καταλύτη με τη μορφή πορώδους μεταλλικού υμενίου και πάχους μερικών μm , είναι ένα πολύ καθοριστικό στάδιο διότι αντανακλά στις μηχανικές, ηλεκτρικές και καταλυτικές ιδιότητες του ηλεκτροδίου ανάλογα με την τεχνική που κάθε φορά ακολουθείται. Το υμένιο πρέπει να είναι αρκετά πορώδες έτσι ώστε η εκτεθειμένη στην αέρια φάση επιφάνειά του, δηλ. η καταλυτικά ενεργή επιφάνειά του, A_G , να μπορεί να δώσει μετρήσιμο καταλυτικό ρυθμό αντίδρασης στο επιθυμητό εύρος θερμοκρασιών. Τυπικά, το A_G πρέπει να είναι 30 με 3000 φορές μεγαλύτερο από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη, A_E , στην οποία το καταλυτικό υμένιο είναι εναποτεθειμένο.

Το πορώδες και η επιφάνεια του καταλυτικού υμενίου ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (sintering) κατά τη διάρκεια της παρασκευής του καταλύτη. Αυτό, εντούτοις, επηρεάζει όχι μόνο την καταλυτικά ενεργή επιφάνεια, A_G , αλλά επίσης και το μήκος του ορίου των τριών φάσεων, ℓ_{tpb} , στερεού ηλεκτρολύτη-καταλύτη-αέριας φάσης (Σχήμα 3.3). Επομένως, το μήκος του ορίου τριών φάσεων, δηλ. εκεί που λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις [29-32] όπως ο σχηματισμός οξυγόνου ροφημένου πάνω στο καταλυτικό υμένιο, O(a) , από το O^{2-} από το πλέγμα της ζirkονίας:



καθορίζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας (μείωση των καταλυτικών ρυθμών), επομένως και του μήκους του ορίου τριών φάσεων, ℓ_{tpb} . Το τελευταίο οδηγεί σε μείωση του ρεύματος ανταλλαγής I_0 ή αλλιώς σε αύξηση της πολωσιμότητας της διεπιφάνειας καταλυτικού ηλεκτροδίου/στερεού ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα την παρατήρηση ισχυρά μη-φαρανταϊκών μεταβολών στον καταλυτικό ρυθμό.



Σχήμα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση των ηλεκτροκαταλυτικών και καταλυτικών ενεργών κέντρων σε μία τομή κάθετη στη διεπιφάνεια καταλυτικού υμενίου/στερεού ηλεκτρολύτη.

Αυτή η εξάρτηση των καταλυτικών ρυθμών αντίδρασης από την ενεργή επιφάνεια του καταλύτη, θα φανεί από τα αποτελέσματα του παρόντος Κεφαλαίου για την περίπτωση που διατηρώντας τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης σταθερή, μεταβάλλουμε το πάχος του καταλυτικού υμενίου. Για να είναι η καταλυτική αντίδραση ανεξάρτητη από εξωτερικούς αλλά και από εσωτερικούς περιορισμούς μεταφοράς μάζας, θα πρέπει το πάχος του καταλυτικού υμενίου να είναι μικρό. Συγκεκριμένα, όπως θα φανεί, ο καταλυτικός ρυθμός υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (μη ενισχυμένος) και η ενεργός επιφάνεια του καταλύτη είναι γραμμικά ανάλογα της φόρτισης και επομένως του πάχους του καταλυτικού υμενίου. Αντιθέτως, ο ηλεκτροχημικά ενισχυμένος ρυθμός αυξάνει αλλά όχι γραμμικά με το πάχος, ισχυρή ένδειξη ότι σε μεγάλα πάχη εμφανίζονται περιορισμοί από φαινόμενα εσωτερικής μεταφοράς μάζας. Το πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη, αν και δεν επηρεάζει την ενεργότητα του καταλύτη, είναι επιθυμητό να είναι μικρό, ώστε να κρατείται σε χαμηλά επίπεδα η ωμική πτώση τάσης κατά την λειτουργία του ηλεκτροχημικού στοιχείου.

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, δύο σειρές (τύποι) καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της επίδρασης του πάχους του υμενίου στο φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης:

1. Μία σειρά καταλυτών με Pt εναποτεθειμένη σε YSZ από τη Zircoa που εφεξής θα ονομάζεται: “καταλύτες A” και
2. η δεύτερη σειρά καταλυτών με Pt εναποτεθειμένη σε YSZ από τη Ceraflex που από εδώ και στο εξής θα καλείται: “καταλύτες B”.

Ο καταλύτης-ηλεκτρόδιο εργασίας (Pt) εναποτέθηκε στη μία πλευρά του δισκίου στερεού ηλεκτρολύτη σταθεροποιημένης με οξείδιο του υτρίου ζirkονίας YSZ ($\text{ZrO}_2\text{-8\% Y}_2\text{O}_3$) (Zircoa Zycron 1373 για τους καταλύτες A, και Ceraflex YSZ για τους καταλύτες B) ακολουθώντας συγκεκριμένη διαδικασία που απαρτίζεται από τα εξής βήματα-στάδια:

- *Εφαρμογή-επάλειψη*, με χρήση πινέλου, μίας πολύ λεπτής στρώσης οργανομεταλλικής πάστας Engelhard Pt A-1121 πάνω στο στερεό ηλεκτρολύτη.
- *Θερμική κατεργασία*, σε θερμοπρογραμματιζόμενο φούρνο υπό ροή αέρα, με σχετικά αργό ρυθμό θέρμανσης ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) και παραμονή στους 450°C για 1 hr. Στο στάδιο αυτό επιτυγχάνεται η ξήρανση της πάστας και η καύση του οργανομεταλλικού υλικού. Στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη παραμένει λεπτόκοκκο μεταλλικό υλικό.
- *Πυροσυσσωμάτωση (sintering)* με αύξηση της θερμοκρασίας με αργό ρυθμό θέρμανσης ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) και παραμονή στους 830°C για 1 hr. Σε αυτό το στάδιο επιτυγχάνεται ομοιογένεια του μεταλλικού υμενίου και η καλή συνάφειά του με το στερεό ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να είναι αγωγίμο σε όλα τα σημεία της επιφάνειάς του, στοιχείο απαραίτητο για τις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

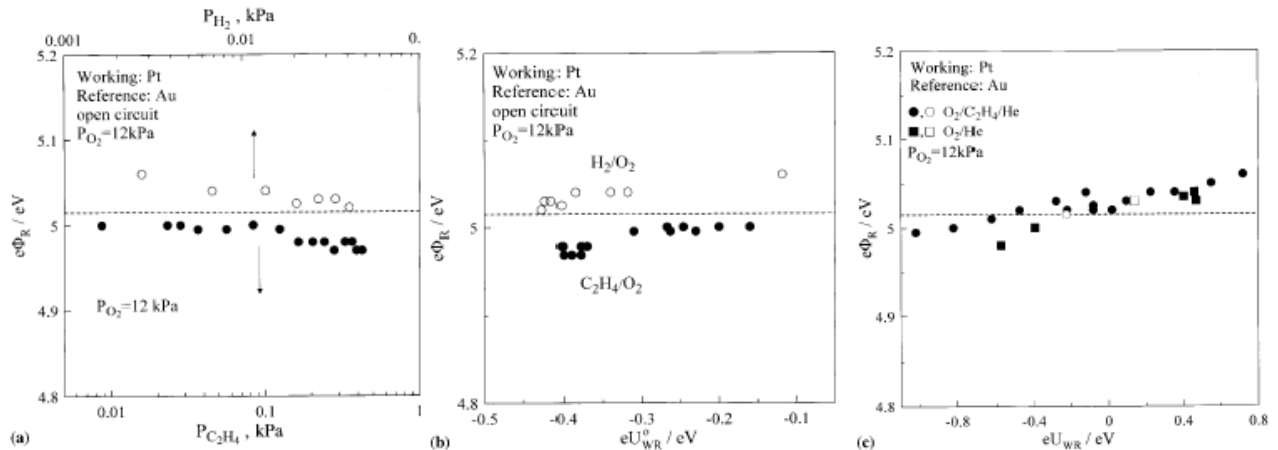
Έπειτα από την εξέταση της υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος καταλυτικής (μη ενισχυμένης) και ηλεκτροχημικά ενισχυμένης συμπεριφοράς του καταλυτικού υμενίου Pt, η διαδικασία εναπόθεσης του καταλύτη επαναλήφθηκε στην άνω επιφάνεια του προϋπάρχοντος υμενίου έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση της φόρτισης (loading) του καταλύτη και του πάχους του καταλυτικού υμενίου. Η φόρτιση του μετάλλου μετασηματίστηκε σε πάχος υμενίου χρησιμοποιώντας την παραδοχή του 20% πορώδους του υμενίου Pt, όπως συνάγεται από τις μικρογραφίες SEM των υπό μελέτη καταλυτών καθώς και από προηγούμενες μελέτες SEM όμοια εναποτεθειμένων υμενίων [16]. Η ενεργός επιφάνεια μετρήθηκε για όλους τους καταλύτες χρησιμοποιώντας τα πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού, τόσο με τη χρήση της μεθόδου εφαρμογής όσο και της μεθόδου διακοπής ρεύματος, όπως θα φανεί στη συνέχεια. Οι δύο τύποι καταλυτών που μελετούνται στο παρόν Κεφάλαιο (καταλύτες A και B) επιδεικνύουν τις ίδιες ποιοτικές τάσεις αλλά και μερικές ενδιαφέρουσες ποσοτικές διαφορές.

3.3.2 Παρασκευή βοηθητικού ηλεκτροδίου και ηλεκτροδίου αναφοράς

Και τα δύο αυτά ηλεκτρόδια είναι σημαντικά για βασικές μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης. Δε χρειάζεται να είναι από το ίδιο υλικό όπως ο καταλύτης, παρόλο που για το ηλεκτρόδιο αναφοράς αυτό είναι βολικό στην ανάλυση δεδομένων, καθώς η μετρούμενη διαφορά δυναμικού μπορεί απευθείας να συσχετιστεί με τη μέση διαφορά έργου εξόδου μεταξύ των εκτεθειμένων στην αέρια φάση επιφανειών του καταλύτη και του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Η διεπιφάνεια βοηθητικού ηλεκτροδίου/στερεού ηλεκτρολύτη δεν χρειάζεται να είναι πολώσιμη. Όταν η διεπιφάνεια δεν είναι πολώσιμη, τότε το μεγαλύτερο μέρος της επιβαλλόμενης διαφοράς δυναμικού καταλήγει σε υπέρταση στον καταλύτη και όχι στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο.

Η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου αναφοράς/στερεού ηλεκτρολύτη πρέπει επίσης να είναι μη-πολώσιμη, ώστε να επέρχεται γρήγορη ισορροπία της ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και το βοηθητικό κατασκευάζονται από χρυσό, ο οποίος έχει αποδειχθεί ότι είναι ανενεργός στην εξεταζόμενη αντίδραση. Ο χρυσός συμπεριφέρεται πολύ καλά ως ηλεκτρόδιο αναφοράς, ενώ πρόσφατες μελέτες [33] έδειξαν ότι παρουσιάζει μικρή διακύμανση στο δυναμικό του (0.1 V) για ένα μεγάλο εύρος αέριων συστάσεων.



Σχήμα 3.4. Επίδραση της αέριας σύστασης και του δυναμικού, U_{WR} , στο έργο εξόδου $e\Phi_R$ του ηλεκτροδίου αναφοράς Au/YSZ. (a) επίδραση των μερικών πιέσεων P_{H_2} και $P_{C_2H_4}$ σε $P_{O_2}=12$ kPa σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (b) Επίδραση των P_{H_2} και $P_{C_2H_4}$ στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (c) Επίδραση της ποτενσιοστατικής μεταβολής U_{WR} παρουσία O_2/C_2H_4 (●,○) και O_2/He (■,□). Τα ανοικτά σύμβολα αντιστοιχούν σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος $T=673$ K [15].

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



η οποία λαμβάνει χώρα στα όρια των τριών φάσεων (tpb). Η ισορροπία της αντίδρασης (1.10) ελάχιστα επηρεάζεται από την παρουσία άλλων αερίων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4, οι μεταβολές του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου Au που είναι εναποτεθειμένο σε YSZ δεν είναι σημαντικές (0.1 V).

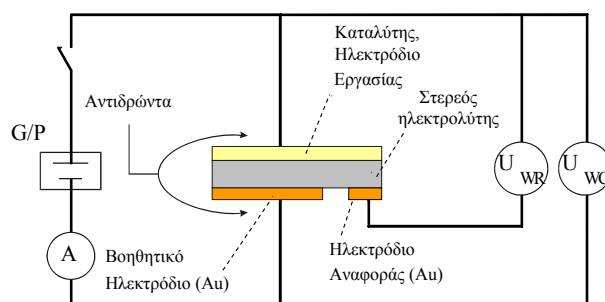
Οι μεταβολές μετρήθηκαν με την τεχνική του παλλόμενου πυκνωτή (kelvin probe) [15], σε διάφορα αέρια μίγματα αντιδρώντων όπως O_2-H_2 , $O_2-C_2H_4$ και O_2-He , κρατώντας πάντα την μερική πίεση του οξυγόνου σταθερή. Από το Σχήμα 3.4 είναι φανερό ότι το ηλεκτρόδιο Au/YSZ είναι ένα πολύ καλό ηλεκτρόδιο αναφοράς, για την ηλεκτροχημεία στερεής κατάστασης.

Στο Σχήμα 3.4a παρουσιάζεται η σταθερότητα του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου Au/YSZ σε σταθερή μερική πίεση οξυγόνου, $P_{O_2}=12$ kPa, ως συνάρτηση των μερικών πιέσεων του H_2 και του αιθυλενίου (P_{H_2} , $P_{C_2H_4}$). Στο Σχήμα 3.4b παρουσιάζονται τα ίδια δεδομένα σε συνάρτηση με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, U_{WR}^o , κατά τις μεταβολές των μερικών πιέσεων P_{H_2} και $P_{C_2H_4}$. Τέλος στο Σχήμα 3.4c φαίνεται ότι το έργο εξόδου παραμένει πρακτικά σταθερό, ακόμη και υπό συνθήκες επιβολής σταθερού δυναμικού 2 V μέσω ενός ποτενσιοστάτη.

Στην παρούσα εργασία, ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (C) και ηλεκτρόδιο αναφοράς (R) χρησιμοποιήθηκε Au που εναποτέθηκε στην αντίθετη πλευρά του δισκίου YSZ (Σχήμα 3.2),

χρησιμοποιώντας μία πολύ λεπτή στρώση οργανομεταλλικής πάστας Engelhard Au A-1118 και ακολουθώντας παρόμοιο πρόγραμμα θερμικής κατεργασίας με αυτό του καταλυτικού ηλεκτροδίου Pt: θέρμανση, υπό ροή αέρα, πρώτα ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) στους 400°C για 1.5 hr και έπειτα ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) στους 950°C για 30 min. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο Au εναποτέθηκε ακριβώς απέναντι από τον καταλύτη έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η μεταξύ τους απόσταση και κατά συνέπεια να μειωθεί κατά το δυνατό η ωμική πτώση τάσης. Η συμμετρική αυτή διάταξη των ηλεκτροδίων οδηγεί σε συμμετρική κατανομή του ρεύματος στο εσωτερικό του εξεταζόμενου ηλεκτροχημικού κελιού.

Τα ηλεκτρόδια εργασίας, βοηθητικό και αναφοράς, συνδέονται μηχανικά με το εξωτερικό ηλεκτρικό σύστημα μέσω προσαρμογής ανενεργών συρμάτων Au επιτυγχάνοντας έτσι την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του Σχήματος 3.5.



Σχήμα 3.5. Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ηλεκτροδίων για μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

3.3.3 Μέτρηση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας

Η τεχνική της χημικής τιτλοδότησης χρησιμοποιείται ως εναλλακτική μέθοδος μέτρησης της ενεργής επιφάνειας τόσο λόγω των μικρών επιφανειών των μεταλλικών υμενίων όσο και για λόγους τεχνικών δυσκολιών που αντιμετωπίζονται κατά την εφαρμογή της εκλεκτικής χημειορόφησης σε συσκευή B.E.T.

Κατά τη μέθοδο αυτή, ροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη O_2 αντιδρά με μόρια όπως CO ή C_2H_4 . Η διαδικασία αυτή είναι δυνατόν να γίνεται αντίστροφα, τιτλοδοτώντας προ-ροφημένο C_2H_4 ή CO με O_2 . Η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα τόσο σε ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη [34, 35] όσο και για τη μελέτη της κινητικής εκρόφησης του οξυγόνου και του σχηματισμού και επαναδιάσπασης PtO_x πάνω σε καταλύτη Pt [36]. Η τεχνική περιλαμβάνει προ-ρόφηση O_2 και κατόπιν αντίδραση με CO . Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία που ακολουθείται είναι:

1) ρόφηση O_2 πάνω στον καταλύτη από μίγμα O_2/He για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα τέτοιο ώστε να επέλθει κορεσμός της επιφάνειας από O_2 .

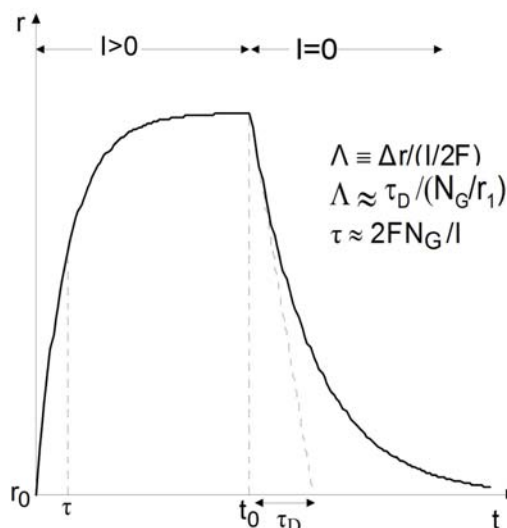
2) έκλυση της αέριας φάσης του αντιδραστήρα με παροχή He τέτοια ώστε ο χρόνος έκλυσης t_{He} να είναι τουλάχιστον 8 φορές μεγαλύτερος από τον χρόνο παραμονής του ηλίου στον αντιδραστήρα. Αυτή η απαίτηση προκύπτει από το γεγονός ότι σ' έναν αντιδραστήρα, που λειτουργεί σε συνθήκες CSTR, η αέρια φάση απομακρύνεται τελείως στον παραπάνω λόγο χρόνων.

3) ακολουθεί η τιτλοδότηση με διοχέτευση CO μέσα στον αντιδραστήρα. Το O_2 που παραμένει ροφημένο αντιδρά με το CO σχηματίζοντας CO_2 , η συγκέντρωση του οποίου καταγράφεται στην έξοδο του αντιδραστήρα μέσω καταγραφικού που είναι συνδεδεμένο με τον αναλυτή υπερύθρου.

Από το εμβαδόν της κορυφής του παραγόμενου CO₂, την ταχύτητα καταγραφής και τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, λαμβάνεται με κατάλληλη επεξεργασία το ποσό του ροφημένου οξυγόνου που αντέδρασε, N_O, σε όρους g-atom O.

Τα παραπάνω βήματα επαναλαμβάνονται για διάφορους χρόνους έκλυσης, t_{He}, και προσδιορίζονται τα αντίστοιχα ποσά N_O. Καθώς ο ρυθμός εκρόφησης σ' αυτά τα διαστήματα είναι συνήθως 1^{ης} τάξης, τα σημεία του διαγράμματος lnN_O vs. t_{He} θα πρέπει να βρίσκονται σε ευθεία γραμμή. Η κλίση αυτής δίνει την αντίστοιχη κινητική σταθερά ρόφησης, ενώ η προεκβολή της σε μηδενικό χρόνο έκλυσης δίνει το μέγιστο ποσό ενεργού οξυγόνου N_O [=] g-atom O, που μπορεί να ροφηθεί στην καταλυτική επιφάνεια και επομένως την καταλυτικά ενεργή επιφάνεια N_G (=N_O).

Ένας δεύτερος τρόπος υπολογισμού της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας στηρίζεται σε πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού με χρήση της μεθόδου εφαρμογής ρεύματος (current application rate transient) (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6. Ανάλυση γαλβανοστατικού πειράματος δυναμικής απόκρισης του ρυθμού. Ορισμός των χρόνων τ , τ_D , και εκτίμηση της φαρανταϊκής απόδοσης Λ που επίσης εκφράζει το λόγο των μέσων χρόνων παραμονής (τ_D) των προωθητικών ειδών (N_G/r_1) και των αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια.

Κατά τη βηματική επιβολή σταθερού ρεύματος ο καταλυτικός ρυθμός αυξάνει εκθετικά και προσεγγίζει τη νέα ενισχυμένη, σε μόνιμη κατάσταση, τιμή του ($i=i_1$), έπειτα από περίοδο μερικών λεπτών. Όπως είδαμε αναλυτικά και στο Κεφάλαιο 2, η μεταβολή του ρυθμού κατά τη διάρκεια δυναμικού πειράματος ακολουθεί συχνά την εξίσωση της μορφής:

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

που προσεγγίζει την απόκριση ενός συστήματος πρώτης τάξης με χαρακτηριστικό χρόνο τ . Ο χρόνος αυτός καλείται σταθερά χρόνου NEMCA (ή σταθερά χρόνου χαλάρωσης του ρυθμού) και προσδιορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να αυξηθεί ο καταλυτικός ρυθμός και να φτάσει στο 63% της τελικής του τιμής, στη νέα μόνιμη κατάσταση [15-17, 37]. Ο χρόνος αυτός είναι παραπλήσιος με την τιμή $2FN_G/I$ και μπορούμε να υποθέσουμε πως:

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

Από την τελευταία σχέση υπολογίζουμε την ενεργό επιφάνεια του καταλυτικού υμενίου, N_G .

Ένας τρίτος τρόπος υπολογισμού της ενεργής καταλυτικής επιφάνειας είναι με χρήση της μεθόδου διακοπής ρεύματος (current interruption rate transient) (Σχήμα 3.6). Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, το ηλεκτροχημικά παρεχόμενο από το φορέα οξυγόνο, καλύπτει την καταλυτική επιφάνεια και 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, προερχόμενο από την αέρια φάση οξυγόνο, ενώ την ίδια στιγμή δρώντας ως θυσιαζόμενος ενισχυτής (sacrificial promoter), αντιδρά με το αναγωγικό αντιδρών ή κάποιο άλλο ροφημένο αντιδρών μόριο, με ρυθμό Λ φορές μικρότερο απ' ότι αντιδρά το ασθενέστερα ροφημένο ατομικό οξυγόνο [31, 38-42].

Σε μόνιμη κατάσταση, ο ρυθμός της κατανάλωσης των προωθητικών ιοντικών ειδών, r_c , μέσω της αντίδρασης 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 είναι $r_0 + \Delta r \approx \Delta r$ ο οποίος είναι Λ φορές μεγαλύτερος από το $I/2F$.

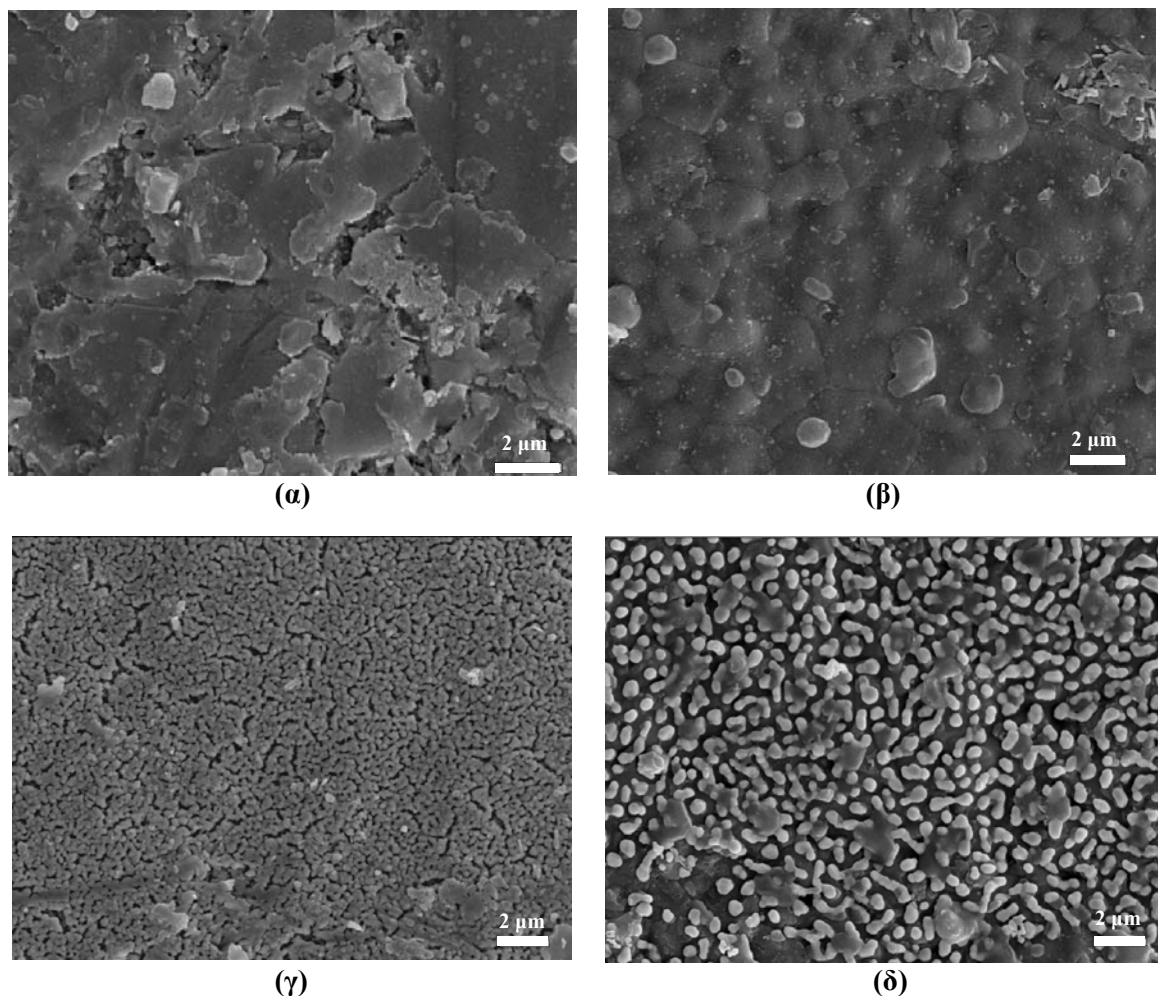
Γίνεται λοιπόν σαφές ότι η φαρανταϊκή απόδοση Λ εκφράζει τον λόγο δραστηκότητας των δύο ειδών, δηλ. του κανονικά ροφημένου και ηλεκτροχημικά παρεχόμενου ατομικού οξυγόνου, στην επιφάνεια του καταλύτη. Σύμφωνα λοιπόν με αυτό το μηχανιστικό μοντέλο του θυσιαζόμενου ενισχυτή και εφόσον $\Lambda = \Delta r / (I/2F)$ και $\Delta r \approx r_1 (=r_1)$, έπεται ότι:

$$\Lambda = r_1/r_c = TOF_1/TOF_c = (r_1/N_G)/\tau_D^{-1} \quad (3.2)$$

όπου TOF_1 είναι ο ρυθμός αναστροφής της καταλυτικής αντίδρασης (μεταξύ κανονικά ροφημένου οξυγόνου και αναγωγικού αντιδρώντος) υπό συνθήκες NEMCA και τ_D ο μέσος χρόνος ζωής των προωθητικών ειδών στην καταλυτική επιφάνεια (TOF_c^{-1}). Από την εξίσωση (3.2) υπολογίζουμε την ενεργό καταλυτική επιφάνεια N_G . Για τον υπολογισμό του N_G όλων των υμενίων και των δύο σειρών-τύπων καταλυτών που μελετήθηκαν, δηλ. των 5 υμενίων των *καταλυτών Α* (Pt/YSZ-Zirconia) και των 5 υμενίων των *καταλυτών Β* (Pt/YSZ-Ceraflex), χρησιμοποιήθηκαν οι δύο τελευταίες μέθοδοι. Τέλος, με εκτίμηση της επιφάνειας, σε όρους g-atom M (M =μέταλλο) και από πληροφορίες για τη μέση πυκνότητα των επιφανειακών ατόμων του μετάλλου (άτομα M/cm^2), είναι δυνατόν να υπολογισθεί και η πραγματική επιφάνεια του καταλυτών, A_G .

3.3.4 Δομικός και φασικός χαρακτηρισμός

Με την τεχνική της Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) μπορεί κανείς να αντλήσει σημαντικές πληροφορίες για τα πολυκρυσταλλικά καταλυτικά υμένια που είναι εναποτεθειμένα στο στερεό ηλεκτρολύτη. Ο έλεγχος της δομής και των σχηματιζόμενων φάσεων των δύο καταλυτικών συστημάτων Α και Β έπεται από την εναπόθεση και των πέντε καταλυτικών υμενίων για κάθε τύπο καταλύτη, έγινε με την τεχνική αυτή. Στις μικρογραφίες SEM των *Σχημάτων 3.7α και β* παρουσιάζεται σε κάτοψη η μορφολογία των δύο διαφορετικών τύπων ζirkονίας: (α) YSZ-Zirconia (β) YSZ-Ceraflex.



Σχήμα 3.7. Χαρακτηρισμός με τεχνική Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) της επιφάνειας των δύο τύπων στερεού ηλεκτρολύτη: YSZ-Zirconia (α) και YSZ-Ceraflex (β) και της επιφάνειας των καταλυτών έπειτα από την εναπόθεση και των 5 υμενίων στους δύο τύπους YSZ: καταλύτες A (γ) και καταλύτες B (δ).

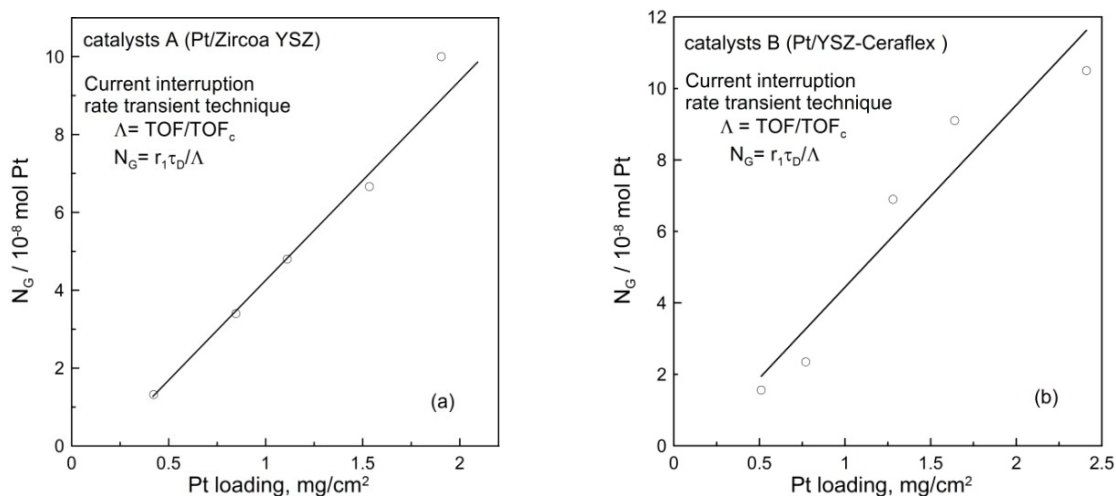
Στα Σχήματα 3.7γ και δ παρουσιάζεται η κάτοψη της ανάπτυξης καταλυτικών υμενίων Pt εναποτεθειμένων (άνω επιφάνεια των καταλυτών έπειτα και από την εναπόθεση του 5 υμενίου) στους στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ-Zirconia (καταλύτες A) και YSZ-Ceraflex (καταλύτες B). Το πάχος των μεταλλικών υμενίων έπειτα από την εναπόθεση και των 5 επάλληλων στρωμάτων για τους καταλύτες A και B ήταν 1.2 και 1.4 μm αντίστοιχα. Όπως μπορούμε να δούμε, τα καταλυτικά ηλεκτρόδια έχουν καλή συνάφεια με το υπόστρωμα των στερεών ηλεκτρολυτών, με μέσο πορώδες $\sim 20\%$ ενώ η αντίστασή τους μετρήθηκε και βρέθηκε μικρότερη από 1.5 Ω .

3.4 Πειραματικά αποτελέσματα

3.4.1 Εξάρτηση της ενεργής επιφάνειας των καταλυτών από τη φόρτιση του μετάλλου

Στο Σχήμα 3.8 παρατηρούμε την επίδραση της φόρτισης του καταλύτη (μάζα καταλύτη ανά μονάδα φαινόμενης (γεωμετρικής) καταλυτικής επιφάνειας, loading) στην ενεργή επιφάνεια N_G όπως

αυτή υπολογίστηκε από πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο διακοπής ρεύματος για κάθε υμένιο των καταλυτών *A* και *B*.



Σχήμα 3.8. Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη Pt (loading) στην ενεργή επιφάνεια N_G για τους καταλύτες A (a) και τους καταλύτες B (b).

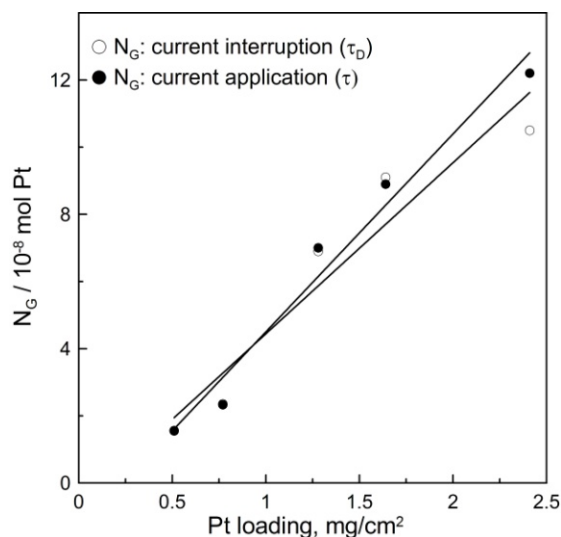
Αυτό που παρατηρεί κανείς είναι ότι η συνολική επιφάνεια του καταλύτη Pt (εκφρασμένη σε mol O [16] ή ισοδύναμα σε mol Pt) είναι σχεδόν γραμμικά ανάλογη της φόρτισης Pt και επομένως του πάχους του υμενίου. Έτσι για τους καταλύτες A (Σχήμα 3.8a), το N_G αυξάνει από 1.32×10^{-8} mol O σε 10^{-7} mol O, καθώς η φόρτιση αυξάνει από 0.42 σε 1.9 mg/cm^2 . Για τους καταλύτες B (Σχήμα 3.8b), το N_G αυξάνει από 1.56×10^{-8} mol O σε 10^{-7} mol O, καθώς η φόρτιση αυξάνει από 0.51 σε 2.41 mg/cm^2 . Αυτό υποδηλώνει πως η επιφάνεια αντίδρασης ανά μονάδα όγκου καταλύτη είναι σχεδόν σταθερή με αύξηση του πάχους του υμενίου, δηλ. το πορώδες του υμενίου Pt παραμένει πρακτικά σταθερό.

3.4.2 Συσχέτιση φόρτισης και πάχους του υμενίου

Σε μία πρώτη προσέγγιση εκτίμησης του πάχους του εναποθεθειμένου καταλυτικού υμενίου δεχόμαστε ομοιόμορφη κατανομή του στο στερεό ηλεκτρολύτη και πορώδες $\varepsilon=20\%$. Δεδομένου ότι η καταλυτικά ενεργή επιφάνεια N_G αυξάνει σχεδόν γραμμικά με τη φόρτιση (Σχήμα 3.8), το πάχος μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση:

$$L = (1 + \varepsilon) \frac{\text{loading}}{d} \quad [\mu\text{m}] \quad (3.3)$$

όπου d ($=21.45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) είναι η πυκνότητα της Pt. Στον Πίνακα 3.1 δίνονται τα χαρακτηριστικά των καταλυτών A και B, δηλ. μάζα, φόρτιση, πάχος και καταλυτικά ενεργή επιφάνεια, N_G , του υμενίου έπειτα από κάθε εναπόθεση. Η πολύ καλή συμφωνία των τιμών N_G που εξήχθησαν από τη μέθοδο εφαρμογής ρεύματος με αυτές που εξήχθησαν από τη μέθοδο διακοπής ρεύματος, για τα υμένια των καταλυτών B παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.9. Σύγκριση των δύο μεθόδων υπολογισμού της ενεργής επιφάνειας των υμενίων των καταλυτών B: (○) μέθοδος διακοπής, (●) μέθοδος εφαρμογής ρεύματος

Πίνακας 3.1. Χαρακτηριστικά των υμενίων των δύο τύπων καταλυτών.

Καταλύτες A	μάζα Pt, mg	φόρτιση Pt, mg/cm ²	πάχος υμενίου, L, μm	N _G / 10 ⁻⁸ mol Pt (μέθοδος διακοπής ρεύματος)
1 ^ο υμένιο	0.8	0.42	0.24	1.32
+2 ^ο υμένιο	1.6	0.84	0.48	3.4
+3 ^ο υμένιο	2.1	1.11	0.63	4.8
+4 ^ο υμένιο	2.9	1.53	0.87	6.66
+5 ^ο υμένιο	3.6	1.9	1.08	10

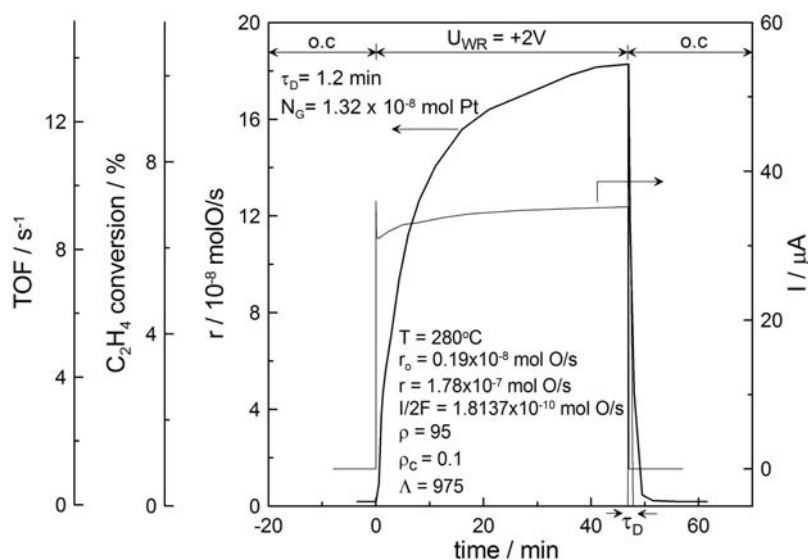
Καταλύτες B	μάζα Pt, mg	φόρτιση Pt, mg/cm ²	πάχος υμενίου, L, μm	N _G / 10 ⁻⁸ mol Pt (μέθοδος διακοπής ρεύματος)	N _G / 10 ⁻⁸ mol Pt (μέθοδος εφαρμογής ρεύματος)
1 ^ο υμένιο	1	0.51	0.29	1.55	1.56
+2 ^ο υμένιο	1.5	0.77	0.44	2.33	2.35
+3 ^ο υμένιο	2.5	1.28	0.73	7	6.9
+4 ^ο υμένιο	3.2	1.64	0.94	8.9	9.1
+5 ^ο υμένιο	4.7	2.41	1.38	12.2	10

3.4.3 Δυναμική απόκριση του καταλυτικού ρυθμού σε βηματική επιβολή σταθερών δυναμικών– Επιβεβαίωση του μηχανιστικού μοντέλου του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης

Για τη μελέτη της επίδρασης του πάχους του καταλυτικού υμενίου και της θερμοκρασίας στο φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, διεξήχθησαν πειράματα σε σταθερές συνθήκες αντιδρώντος μίγματος: $p_{O_2}=8.2$ kPa, $p_{C_2H_4}=0.19$ kPa και ογκομετρική παροχή $F_V=210$ cc/min.

Τα δυναμικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τους καταλύτες A διεξήχθησαν ποτενσιοστατικά, δηλ. επιβάλλοντας ένα σταθερό δυναμικό $U_{WR}=+2$ V μεταξύ του καταλύτη-ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (R). Ένα τυπικό πείραμα δυναμικής

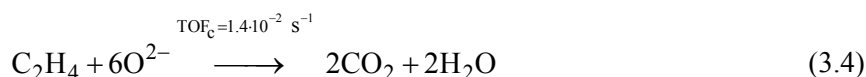
απόκρισης (transient), σε βηματική επιβολή ενός σταθερού δυναμικού +2 V, του ρυθμού της αντίδρασης της οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου, της συχνότητας αναστροφής της αντίδρασης (TOF) και του ρεύματος, για τον καταλύτη A έπειτα από την πρώτη εναπόθεση υμενίου (καταλύτης A1) στους 280°C, δίνεται στο Σχήμα 3.10.



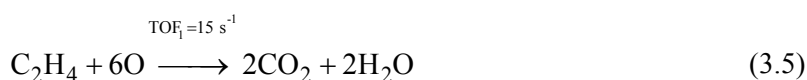
Σχήμα 3.10. Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου, της συχνότητας αναστροφής (TOF) και του ρεύματος, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού δυναμικού +2 V, για τον καταλύτη A1. T=280°C, p_{O2}=8.2 kPa, p_{C2H4}=8.2 kPa και F_V=210 cc/min.

Αρχικά ο καταλύτης είναι υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (o.c). Ο καταλυτικός ρυθμός είναι $0.19(\pm 0.3) \times 10^{-8}$ mol O/s και η αντίστοιχη τιμή συχνότητας αναστροφής TOF₀ είναι ίση με 0.15 s^{-1} . Εφαρμογή ενός σταθερού δυναμικού $U_{WR} = +2 \text{ V}$ προκαλεί μία αύξηση κατά 95 φορές στον καταλυτικό ρυθμό ($\rho=95$). Η επαγόμενη, από την επιβολή δυναμικού, μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό, Δr , είναι 975 φορές μεγαλύτερη από τον ηλεκτροχημικό ρυθμό, $I/2F$, παροχής των προωθητικών (backspillover) ειδών O^{2-} από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική επιφάνεια ($\Lambda=975$). Η νέα ηλεκτροχημικά ενισχυμένη, σε μόνιμη κατάσταση, συχνότητα αναστροφής TOF του ρυθμού της αντίδρασης είναι 15 s^{-1} .

Με διακοπή του δυναμικού και επομένως και του ρεύματος (Σχήμα 3.10), ο ρυθμός επιστρέφει στην αρχική του τιμή εντός χρόνου $\tau_D = 70 \text{ s}$. Συνεπώς το φαινόμενο είναι πλήρως αντιστρεπτό. Σύμφωνα με το μηχανισμό του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, τ_D είναι ο χρόνος που απαιτείται για την απομάκρυνση των προωθητικών ειδών O^{2-} από την καταλυτική επιφάνεια μέσω αντίδρασής τους με το C_2H_4 και συνεπώς $1/\tau_D = 1.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ είναι η μέση συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης TOF_c, των backspillover ειδών με το C_2H_4 :



Από την άλλη πλευρά, η συχνότητα αναστροφής του ηλεκτροχημικά ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης, TOF₁, μεταξύ των κανονικά ροφημένων ατομικών οξυγόνων και του C_2H_4 :



είναι 15 s^{-1} . Ο λόγος των δύο αυτών TOF ($\text{TOF}_1/\text{TOF}_c$) είναι 965, τιμή πολύ κοντά στην πειραματικά μετρούμενη τιμή της φαρανταϊκής απόδοσης ($\Lambda=975$). Αυτό επιβεβαιώνει ποσοτικά το μηχανισμό του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, δηλ. ότι ο μέσος χρόνος ζωής των λιγότερα ενεργών (προς αντίδραση) προωθητικών ειδών O^{2-} στην καταλυτική επιφάνεια είναι περίπου 10^3 φορές μεγαλύτερος από το μέσο χρόνο ζωής των προερχόμενων από την αέρια φάση, ατομικά ροφημένων οξυγόνων, O. Συνεπώς, κάθε ένα ηλεκτροχημικά παρεχόμενο backspillover ιόν, O^{2-} , που φτάνει στην καταλυτική επιφάνεια, μπορεί να επηρεάσει μέσω απωστικών πλευρικών αλληλεπιδράσεων [16] έως και 10^3 άτομα O, τα οποία ροφώνται και αντιδρούν συνεχώς δίπλα του.

Μία επιπρόσθετη σημαντική παράμετρος που για πρώτη φορά χρησιμοποιείται εδώ [22], είναι ο αποτελεσματικός λόγος προσαύξησης του ρυθμού (effective enhancement ratio), ρ_c , που ορίζεται από τη σχέση:

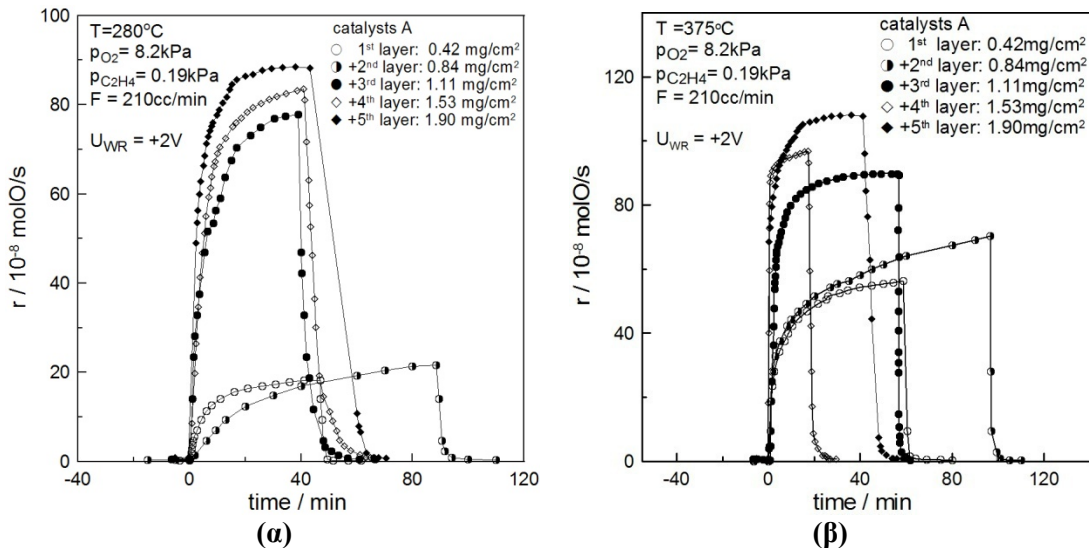
$$\rho_c = \rho/\rho_{\max} \quad (3.6)$$

όπου ρ_{\max} είναι ο μέγιστος δυνατός λόγος προσαύξησης του ρυθμού που αντιστοιχεί σε 100%, ή μέγιστη θερμοδυναμικά επιτρεπτή μετατροπή αντιδρώντος. Η παράμετρος ρ_c κρατείται συνήθως σε χαμηλά επίπεδα σε εργαστηριακά πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έτσι ώστε να διατηρούνται διαφορικές συνθήκες στον αντιδραστήρα [15, 16] (στο δυναμικό πείραμα του Σχήματος 3.10 το ρ_c έχει τιμή 0.1) αλλά σε ολοκληρωτικούς αντιδραστήρες το ρ_c αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο για την εκτίμηση της δυνατότητας χρήσης ενός ηλεκτροχημικά ενισχυμένου συστήματος ή μίας μονάδας για πρακτική εφαρμογή. Όπως θα δούμε στο Κεφάλαιο 6 όπου παρουσιάζεται η λειτουργία του νέου ηλεκτροχημικά ενισχυμένου αντιδραστήρα [48], η παράμετρος ρ_c παίρνει τιμές από 0.5 έως 0.9. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιεί τέτοια λεπτά καταλυτικά υμένια, αποδεδειγμένα το φαινόμενο NEMCA από την έως σήμερα χρήση του στην καθαρά εργαστηριακή κλίμακα και δείχνει πολλά υποσχόμενος για την πρακτική εφαρμογή του φαινομένου.

3.4.4 Επίδραση του πάχους του υμενίου στη δυναμική απόκριση του ρυθμού

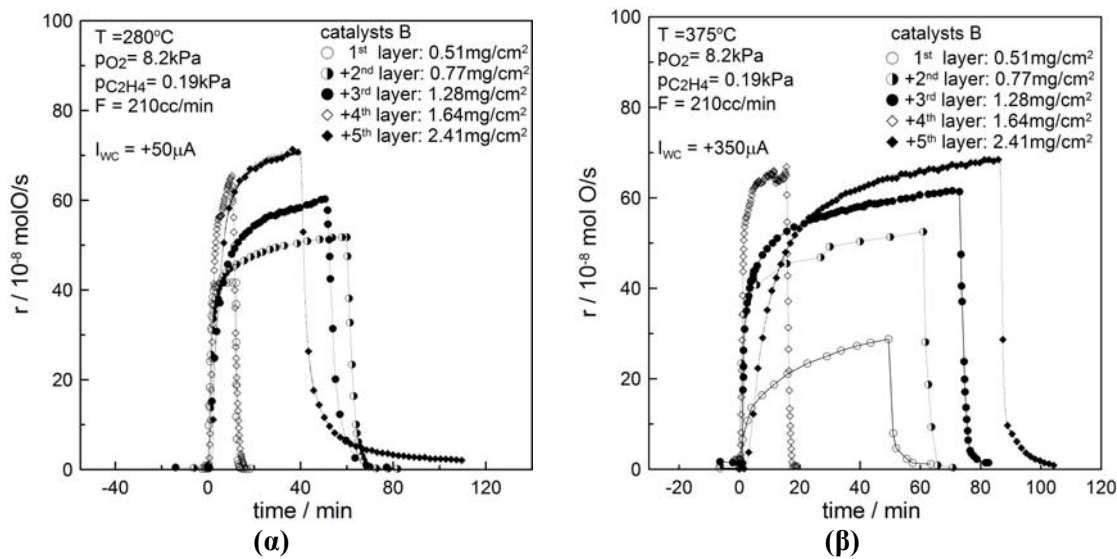
Το Σχήμα 3.11 δείχνει πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με όλα τα υμένια (συνολικά 5) της σειράς καταλυτών A στους 280°C (α) και 375°C (β) κατά την επιβολή ενός σταθερού δυναμικού $U_{\text{WR}} = +2 \text{ V}$.

Στους 280°C , ο καταλυτικός ρυθμός ανοιχτού κυκλώματος, r_o , αυξάνει γραμμικά με αύξηση της φόρτισης της Pt (από 0.187×10^{-8} σε $0.844 \times 10^{-8} \text{ mol O/s}$). Ο μέγιστος ηλεκτροχημικά ενισχυμένος καταλυτικός ρυθμός είναι $1.78 \times 10^{-7} \text{ mol O/s}$ για το λεπτότερο υμένιο (καταλύτης A1(○)) και αυξάνει σταδιακά σε $8.86 \times 10^{-7} \text{ mol O/s}$ για το παχύτερο (καταλύτης A5 (◆)). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($T=375^\circ\text{C}$), τόσο οι καταλυτικοί ρυθμοί ανοιχτού κυκλώματος, r_o , όσο και οι ηλεκτροχημικά ενισχυμένοι ρυθμοί, r , αυξάνουν ξανά με αύξηση της φόρτισης της Pt. Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει στο Σχήμα 3.11, ο ηλεκτροχημικά ενισχυμένος ρυθμός, r , αυξάνει από 5.63×10^{-7} σε $1.08 \times 10^{-6} \text{ mol O/s}$.



Σχήμα 3.11. Πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού σε βηματική επιβολή σταθερού δυναμικού $U_{\text{WR}} = +2 \text{ V}$ για τους 5 καταλύτες της σειράς A στους $T=280^\circ\text{C}$ (α) και 375°C (β).

Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζονται τα πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με όλα τα υμένια (συνολικά 5) της σειράς καταλυτών B στους 280°C (α) και 375°C (β) κατά την επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $+50$ και $+350 \mu\text{A}$ αντίστοιχα.



Σχήμα 3.12. Πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού σε βηματική επιβολή σταθερού ρεύματος για τους 5 καταλύτες της σειράς B: (α) $T=280^\circ\text{C}$, $I_{\text{WC}} = +50 \mu\text{A}$ και (β) $T=375^\circ\text{C}$, $I_{\text{WC}} = +350 \mu\text{A}$.

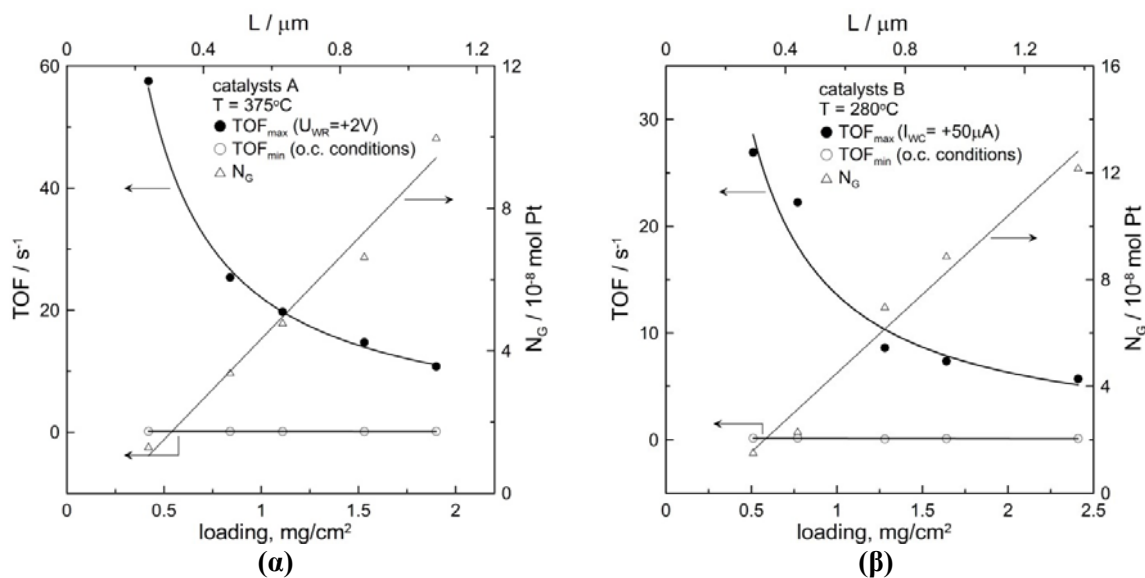
Ομοίως με την περίπτωση των καταλυτών A, στους καταλύτες B τόσο ο καταλυτικός ρυθμός ανοιχτού κυκλώματος όσο και ο ηλεκτροχημικά ενισχυμένος ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει με τη φόρτιση και επομένως με το πάχος του υμενίου της Pt και στις δύο θερμοκρασίες (280°C και 375°C) που πραγματοποιήθηκαν τα δυναμικά πειράματα.

Ο ρυθμός ανοιχτού κυκλώματος του λεπτότερου εναποτεθειμένου υμενίου (καταλύτης B1) είναι $0.234 \times 10^{-8} \text{ mol O/s}$ στους 280°C . Με αύξηση της φόρτισης, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης που για το πιο παχύτερο υμένιο (καταλύτης B5) παίρνει την τιμή $1.41 \times 10^{-8} \text{ mol O/s}$ και $3.75 \times 10^{-8} \text{ mol O/s}$ στους 280 και 375°C αντίστοιχα. Οι μέγιστοι ηλεκτροχημικά ενισχυμένοι ρυθμοί του λεπτότερου υμενίου (καταλύτης B1) είναι $4.14 \times 10^{-7} \text{ mol O/s}$ και $2.88 \times 10^{-7} \text{ mol O/s}$ στους 280 και 375°C

αντίστοιχα. Αύξηση της φόρτισης άρα και του πάχους, οδηγεί σε αύξηση των ενισχυμένων ρυθμών που για το πιο παχύ υμένιο (καταλύτης B5) και στους 375°C είναι 6.96×10^{-7} mol O/s. Το γεγονός ότι ο ηλεκτροχημικά ενισχυμένος ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει μη γραμμικά (σε αντίθεση με το μη ενισχυμένο ρυθμό που αυξάνει γραμμικά) με το πάχος του υμενίου και το γεγονός ότι στο παχύτερο καταλυτικό υμένιο παίρνει την ίδια τιμή και για τις δύο θερμοκρασίες, μπορεί να αποδοθεί στην εμφάνιση περιορισμών στην εξωτερική μεταφορά μάζας των αντιδρώντων. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται έντονα μόνο στην περίπτωση μεγάλων ανοδικών ρευμάτων ή υπερτάσεων, όπως θα εξετάσουμε σε επόμενη παράγραφο όπου μελετάται αναλυτικότερα η επίδραση του πάχους και του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης.

Όπως αναμενόταν λοιπόν, τόσο οι μη ενισχυμένοι (ανοιχτού κυκλώματος) όσο και οι ηλεκτροχημικά ενισχυμένοι ρυθμοί αυξάνουν με αύξηση της φόρτισης, του πάχους του υμενίου και επομένως της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας N_G . Ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού, ρ , είναι 300 για το λεπτότερο υμένιο της σειράς καταλυτών A (καταλύτης A1) και σταδιακά μειώνεται σε 128 για το παχύτερο (καταλύτης A5). Η τιμή του ρ για το λεπτότερο υμένιο των καταλυτών B (καταλύτης B1) είναι 177 και 123 στους 280 και 375°C και σταδιακά μειώνεται σε 50 και 19 αντίστοιχα.

Πράγματι, όπως είδαμε αναλυτικά προηγουμένως και φαίνεται χαρακτηριστικά και στα Σχήματα 3.13α και β, η καταλυτικά ενεργή επιφάνεια N_G (mol Pt) αυξάνει γραμμικά με τη φόρτιση και επομένως με το πάχος του καταλυτικού υμενίου, L. Αντιθέτως, η μέγιστη ηλεκτροχημικά ενισχυμένη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης TOF_{max} , μειώνεται από 58 σε 11 s^{-1} (Σχήμα 3.13α) για τους καταλύτες A και από 27 σε 5.7 s^{-1} (Σχήμα 3.13β) για τους καταλύτες B στους 280°C. Αυτό δείχνει ότι η εντονότερη ηλεκτροχημική ενίσχυση επιτυγχάνεται με χρήση λεπτότερων και συνεπώς μεγαλύτερης διασποράς μεταλλικών καταλυτικών υμενίων. Από την άλλη πλευρά, η μη ενισχυμένη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF_{min} , είναι σταθερή με τη φόρτιση του καταλύτη όπως αναμενόταν.



Σχήμα 3.13. Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου Pt στην ενεργή καταλυτική επιφάνεια N_G , στη μη ενισχυμένη συχνότητα αναστροφής TOF (TOF_{min}) και την ηλεκτροχημικά ενισχυμένη συχνότητα αναστροφής TOF (TOF_{max}): (α) για τους 5 καταλύτες της σειράς A στους 375°C, $U_{WR} = +2 V$ και (β) για τους 5 καταλύτες της σειράς B στους 280°C, $I_{WC} = +50 \mu A$.

3.4.5 Επίδραση της θερμοκρασίας και του πάχους του καταλυτικού υμενίου

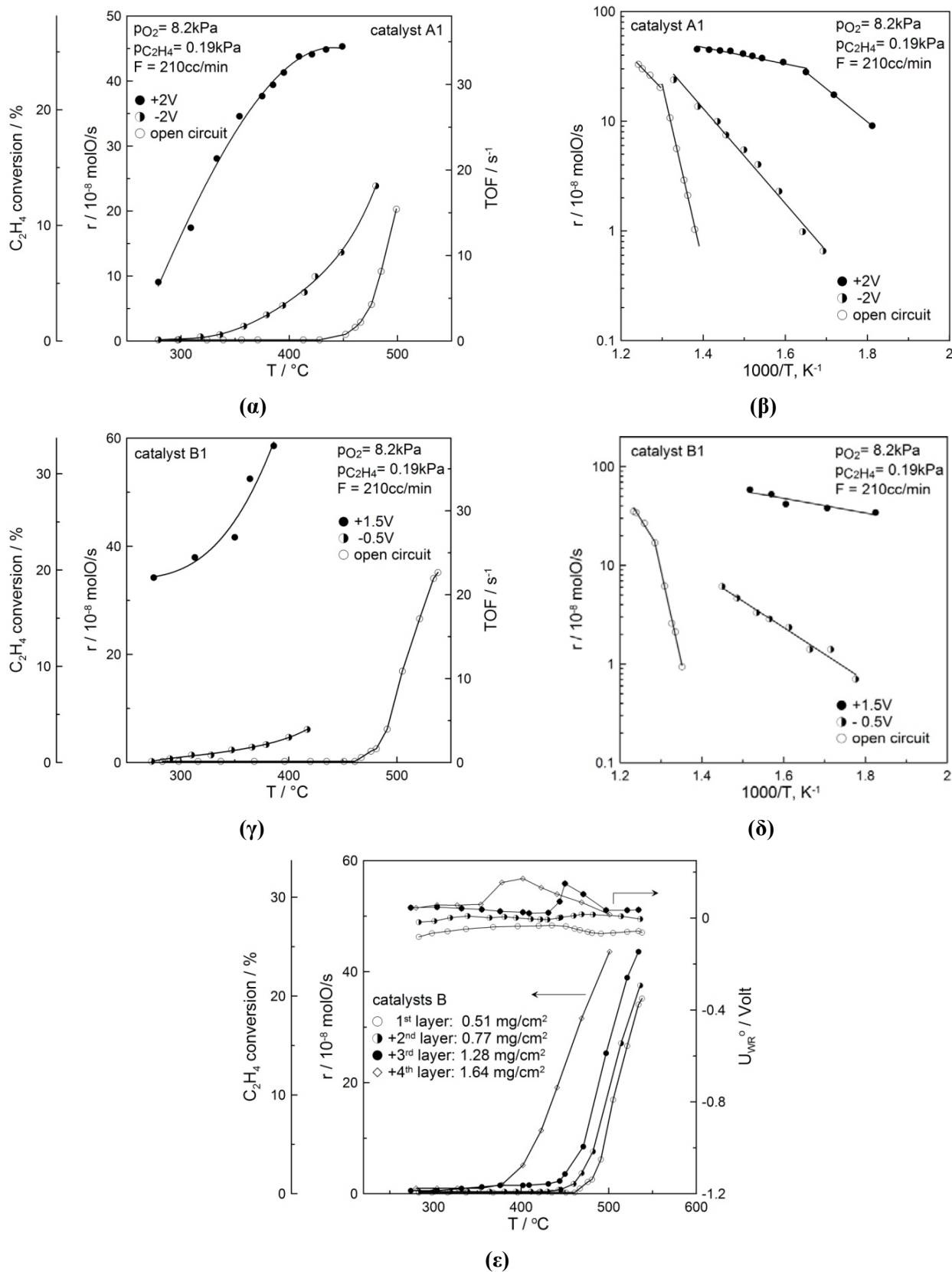
Το μέγεθος του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης απεικονίζεται στα Σχήματα 3.14α και γ που δείχνουν την θερμοκρασιακή εξάρτηση, για τα λεπτότερα υμένια των καταλυτών Α και Β, του μη ενισχυμένου (ανοιχτού κυκλώματος) καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης, της αντίστοιχης μετατροπής του C₂H₄ και της συχνότητας αναστροφής της αντίδρασης και τη συγκρίνουν με τους καταλυτικούς ρυθμούς υπό συνθήκες επιβολής σταθερών δυναμικών U_{WR}= +2 V και U_{WR}= -2 V (καταλύτης Α1) και U_{WR}= +1.5 V και U_{WR}= -0.5 V (καταλύτης Β1).

Εύκολα παρατηρεί κανείς ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η αντίδραση επιδεικνύει αμιγώς ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά, δηλ. ενισχύεται μόνο με θετικά δυναμικά (παροχή O²⁻ στην καταλυτική επιφάνεια) ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες επιδεικνύει συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου, δηλ. ενισχύεται τόσο με θετικό (ανοδικό) όσο και με αρνητικό (καθοδικό) δυναμικό.

Στην περίπτωση του καταλύτη Α1, (σχήματα 3.14α και β), εφαρμογή θετικού δυναμικού +2 V προκαλεί, σε σταθερή θερμοκρασία, αύξηση κατά 300 φορές στον καταλυτικό ρυθμό (ρ=300) και οδηγεί σε μετατόπιση (μείωση) της θερμοκρασίας έναυσης της αντίδρασης κατά περίπου 200°C. Στην περίπτωση του καταλύτη Β1 (σχήματα 3.14γ και δ), εφαρμογή θετικού δυναμικού +1.5 V, σε σταθερή θερμοκρασία, οδηγεί αύξηση κατά 180 φορές στον καταλυτικό ρυθμό (ρ=180) και μετατοπίζει τη θερμοκρασία έναυσης της αντίδρασης κατά περίπου 200°C.

Από την άλλη πλευρά, η επίδραση της καθοδικής πόλωσης (άντληση ιόντων O²⁻ από την καταλυτική επιφάνεια προς το στερεό ηλεκτρολύτη) μέσω επιβολής δυναμικού -2 V στον καταλύτη Α1 και -0.5 V στον καταλύτη Β1 οδηγεί σε ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>340°C). Η αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης υπό συνθήκες καθοδικής πόλωσης αποδίδεται στο γεγονός ότι ισχυροποιείται ο δεσμός ρόφησης του οξυγόνου στην καταλυτική επιφάνεια και εξασθενεί ο χημειοροφητικός δεσμός του αιθυλενίου. Έτσι, η ολική συμπεριφορά που επιδεικνύει το σύστημα είναι τύπου ανεστραμμένου ηφαιστείου, σε συμφωνία με τους κανόνες ενίσχυσης της κατάλυσης [16, 43, 44] που προβλέπουν τέτοια συμπεριφορά για μικρές τιμές κάλυψης της επιφάνειας από τα ροφημένα αντιδρώντα, γεγονός που αναμένεται να λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Αναλυτικότερα αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης του δυναμικού του καταλύτη και της θερμοκρασίας, για όλα τα πάχη των καταλυτών (Α1 έως Α5 και Β1 έως Β5) θα παρουσιαστούν σε επόμενη παράγραφο.

Η επίδραση του πάχους του υμενίου στη θερμοκρασία έναυσης της αντίδρασης φαίνεται στο Σχήμα 3.14ε. Αύξηση του πάχους οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας έναυσης της αντίδρασης περίπου κατά 100°C, δηλ. από τους 470°C που είναι για το λεπτότερο υμένιο των καταλυτών Β (καταλύτης Β1) στους 370°C για τον καταλύτη Β4.

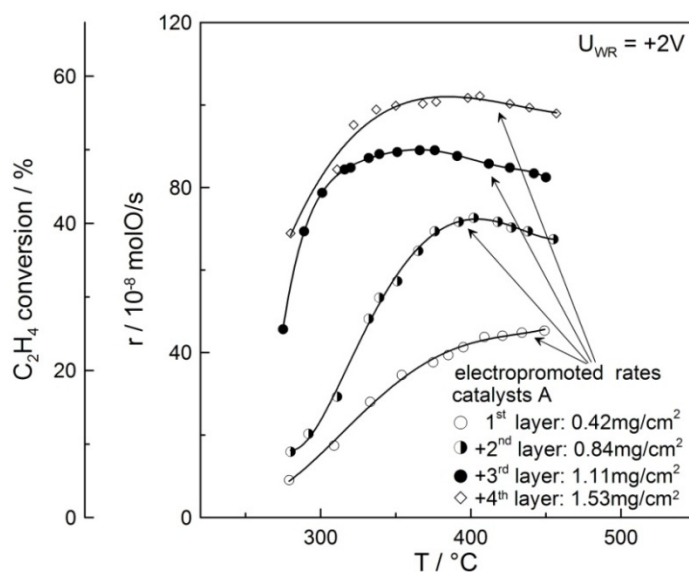


Σχήμα 3.14. Επίδραση της θερμοκρασίας και της ανοδικής και καθοδικής πόλωσης στο ρυθμό και τη συχνότητα αναστροφής TOF της αντίδρασης στους καταλύτες A1 (α) και (β) και B1 (γ) και (δ). Επίδραση της θερμοκρασίας στον καταλυτικό ρυθμό και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, U_{WR}^0 , της αντίδρασης οξειδωσης του C_2H_4 για τους 4 καταλύτες της σειράς B (ε).

Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 3.14β και δ, η έντονη αύξηση στον καταλυτικό ρυθμό με εφαρμογή θετικού ή αρνητικού δυναμικού, συνοδεύεται από μία έντονη μείωση στην ενέργεια ενεργοποίηση της αντίδρασης.

Τα Σχήματα 3.15 και 3.16 δείχνουν την επίδραση της θερμοκρασίας και του πάχους του υμενίου στο ρυθμό της αντίδρασης και την αντίστοιχη μετατροπή του C_2H_4 , υπό συνθήκες ανοδικής ($U_{WR} = +2$ V) και καθοδικής ($U_{WR} = -2$ V) πόλωσης για τους καταλύτες A.

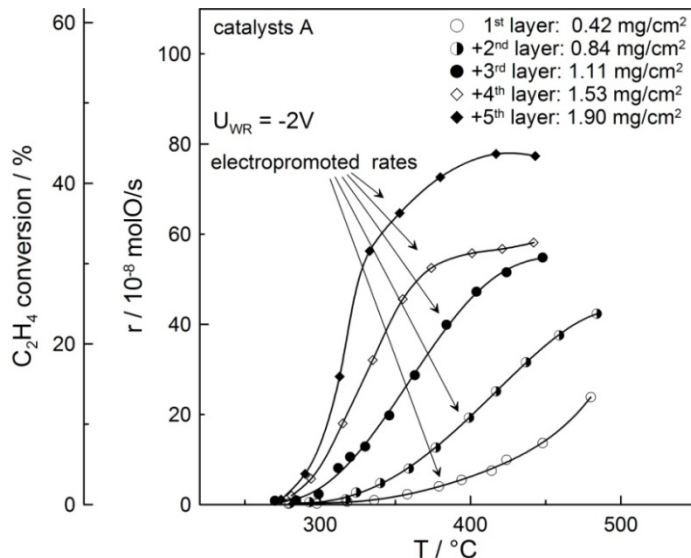
Όπως μπορούμε εύκολα να παρατηρήσουμε (Σχήμα 3.15), αύξηση του πάχους του καταλυτικού υμενίου οδηγεί σε έντονη αύξηση του ηλεκτροχημικά ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, ο ανοδικά ηλεκτροχημικά ενισχυμένος ρυθμός για τον καταλύτη A έπειτα από την πρώτη εναπόθεση υμενίου Pt (καταλύτης A1), αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας από 9.09×10^{-8} mol O/s ($280^\circ C$) σε 4.53×10^{-7} mol O/s ($450^\circ C$). Αύξηση της φόρτισης της Pt έχει την ίδια επίδραση με τη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα, αφού π.χ. η μετατροπή του αιθυλενίου που παρατηρείται στους $450^\circ C$ στον καταλύτη A1, μπορεί να επιτευχθεί σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες ($280^\circ C$) με αύξηση της φόρτισης του καταλύτη (καταλύτης A3). Με την εναπόθεση και του 4^{ου} υμενίου στην άνω επιφάνεια των ήδη υπάρχοντων στρωμάτων Pt, ο ηλεκτροχημικά ενισχυμένος ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει περαιτέρω και η μέγιστη μετατροπή του αιθυλενίου επιτυγχάνεται στους $375^\circ C$ και έχει τιμή 57%.



Σχήμα 3.15. Επίδραση της θερμοκρασίας στον ανοδικά ηλεκτροχημικά ενισχυμένο ($U_{WR}^0 = +2$ V) ρυθμό αντίδρασης της οξειδωσίας του C_2H_4 για τους 4 πρώτους καταλύτες της σειράς A.

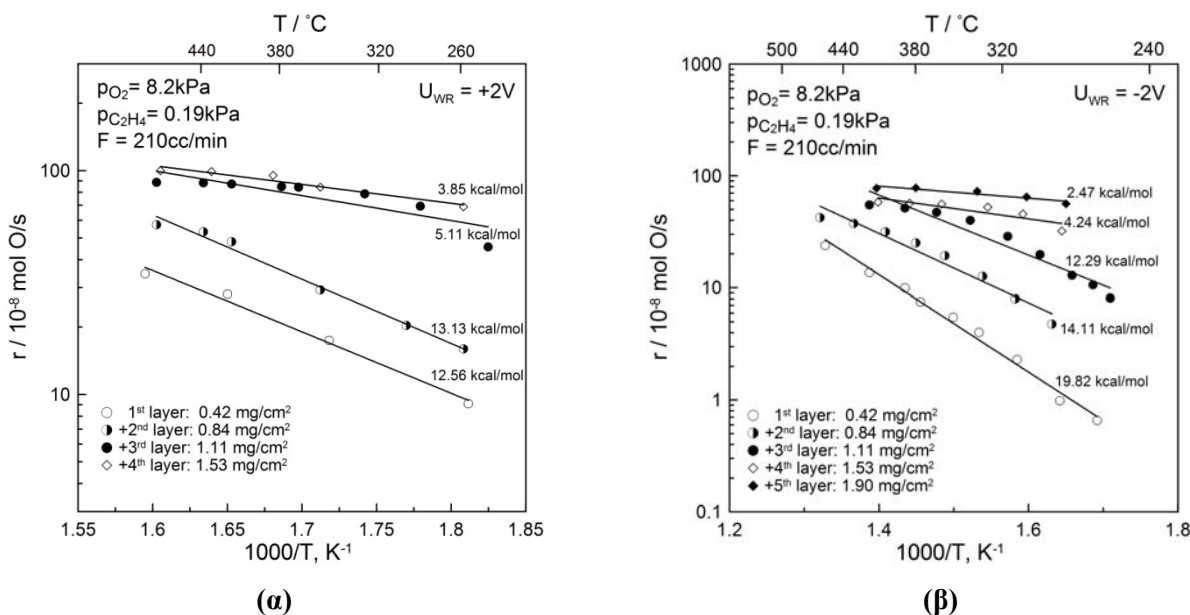
Όμοια με την περίπτωση της ανοδικής πόλωσης (παροχή ιόντων O^{2-} στην καταλυτική επιφάνεια), αύξηση του πάχους του υμενίου του καταλύτη οδηγεί σε αύξηση του καθοδικά ηλεκτροχημικά ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος (Σχήμα 3.16). Ο καθοδικά ηλεκτροχημικά ενισχυμένος ρυθμός για το λεπτότερο υμένιο Pt του καταλύτη A αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας από 0.187×10^{-8} mol O/s ($280^\circ C$) σε 2.39×10^{-7} mol O/s ($480^\circ C$). Για το δε παχύτερο υμένιο Pt, ο ενισχυμένος ρυθμός αυξάνει από 1.08×10^{-8} mol O/s ($280^\circ C$) σε 7.73×10^{-7} mol O/s. Είναι εύκολο να παρατηρήσει κανείς ότι, σε αντίθεση με την περίπτωση της ανοδικής πόλωσης (Σχήμα 3.15) όπου η

μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό είναι έντονη σε όλο το εύρος θερμοκρασιών για όλα τα πάχη, στην περίπτωση της καθοδικής πόλωσης, σε χαμηλές θερμοκρασίες (<340°C) και για τα λεπτότερα εξεταζόμενα υμένια δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στο ρυθμό της αντίδρασης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο ρυθμός αυξάνει σημαντικά για όλα τα πάχη ενώ η μέγιστη μετατροπή του αιθυλενίου για τον καταλύτη A5 είναι 44%.



Σχήμα 3.16. Επίδραση της θερμοκρασίας στον καθοδικά ηλεκτροχημικά ενισχυμένο ($U_{WR} = -2$ V) ρυθμό της αντίδρασης της οξείδωσης του C_2H_4 για τους 5 καταλύτες της σειράς A.

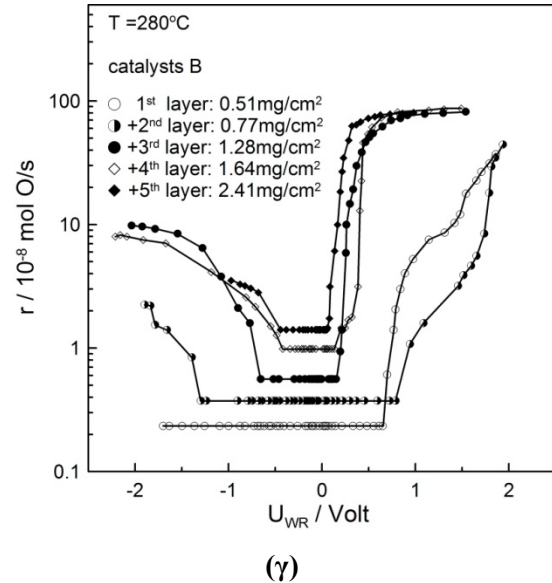
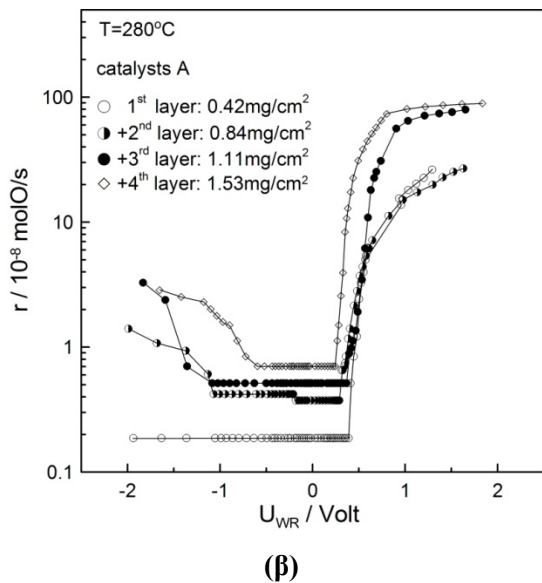
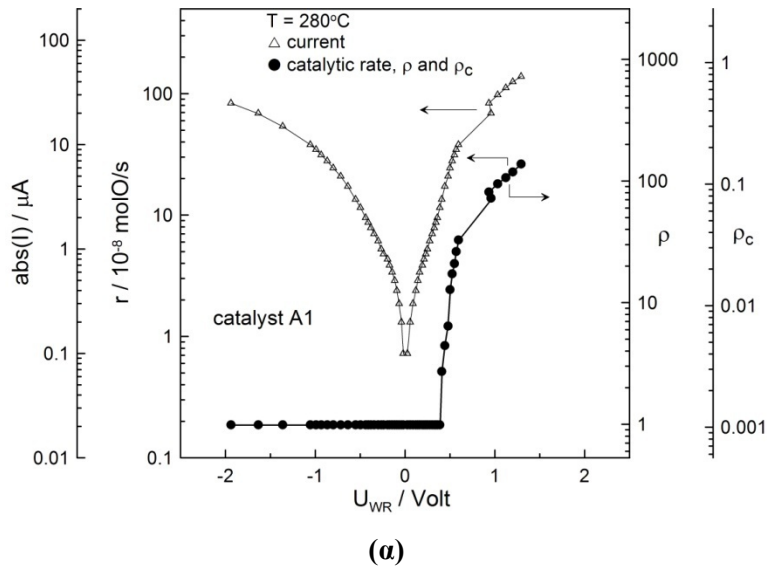
Τόσο υπό συνθήκες ανοδικής όσο και καθοδικής πόλωσης, αύξηση του πάχους του καταλύτη οδηγεί σε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης μεταξύ του ατομικά ροφημένου οξυγόνου και του αιθυλενίου υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, γεγονός που αποδίδεται στην εμφάνιση περιορισμών στη μεταφορά μάζας (διάχυση) των αντιδρώντων από την αέρια φάση στην επιφάνεια του πορώδους μεταλλικού υμενίου (Σχήμα 3.17).



Σχήμα 3.17. Επίδραση της φόρτισης και επομένως του πάχους του καταλυτικού υμενίου της σειράς καταλυτών A στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης υπό συνθήκες (α) ανοδικής ($U_{WR} = +2$ V) και (β) καθοδικής ($U_{WR} = -2$ V) πόλωσης.

3.4.6 Επίδραση του δυναμικού και του πάχους του καταλυτικού υμενίου

Η επίδραση, σε μόνιμη κατάσταση, του δυναμικού του καταλύτη (απαλλαγμένου από την εναπομένουσα ωμική πτώση τάσης IR) στο ρυθμό της αντίδρασης, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , τον αποτελεσματικό λόγο προσαύξησης, ρ_c , και το ρεύμα, για τον καταλύτη A1, σε χαμηλή θερμοκρασία (280°C) παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.18α. Στη θερμοκρασία αυτή, η αντίδραση επιδεικνύει αμιγώς ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά αφού ο ρυθμός αυξάνει μονοτονικά με το δυναμικό. Ο υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος καταλυτικός ρυθμός έχει τιμή 0.187×10^{-8} mol O/s και η αντίστοιχη τιμή του αποτελεσματικού λόγου προσαύξησης, ρ_c , είναι 10^{-3} . Η μέγιστη παρατηρούμενη τιμή του ηλεκτροχημικά ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης είναι 2.64×10^{-7} mol O/s και παρατηρείται για τιμή υπέρτασης ίση με 1.35 V ενώ η αντίστοιχη τιμή του ρ_c είναι 0.15. Ο μέγιστος παρατηρούμενος λόγος προσαύξησης του ρυθμού είναι ίσος με 140.



Σχήμα 3.18. (α) Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , τον αποτελεσματικό λόγο προσαύξησης, ρ_c , και το ρεύμα. Καταλύτης A1, $T=280^\circ\text{C}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19$ kPa, $p_{\text{O}_2}=8.2$ kPa. Επίδραση του δυναμικού και του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο ρυθμό οξείδωσης του C_2H_4 στους $T=280^\circ\text{C}$ (β) καταλύτες A (γ) καταλύτες B.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η έντονη αύξηση στον καταλυτικό ρυθμό λαμβάνει χώρα στην ανοδική περιοχή Tafel, όπου το ρεύμα αυξάνει με το δυναμικό σύμφωνα με την “προσέγγιση υψηλού πεδίου” της εξίσωσης Butler-Volmer (high field approximation):

$$\ln(I/I_0) = \alpha_a F(U_{WR} - U_{WR}^0)/RT \quad (1.29)$$

όπου α_a είναι ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου ($\alpha_a = 0.25$), I_0 είναι το ρεύμα ανταλλαγής, F η σταθερά του Faraday και U_{WR}^0 το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Σ’ αυτήν την περιοχή ο καταλυτικός ρυθμός αυξάνει επίσης με το δυναμικό σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\ln\left(\frac{r}{r_0}\right) = \frac{\alpha \cdot e (U_{WR} - U_{WR}^0)}{k_b \cdot T} \quad (2.10)$$

$$\text{ή ισοδύναμα} \quad \ln\left(\frac{r}{r_0}\right) = \frac{\alpha \cdot F (U_{WR} - U_{WR}^0)}{R \cdot T} \quad (3.7)$$

όπου $\alpha \approx 0.25$, δηλ.:

$$\alpha_a = \alpha \quad (3.8)$$

Αυτό είναι πολύ σημαντικό αποτέλεσμα και έχει παρατηρηθεί πως ισχύει προσεγγιστικά σε προηγούμενες μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης καταλυτικών οξειδώσεων σε μέταλλα εναποθετημένα σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ [16] καθώς και σε όλα τα υμένια των *καταλυτών A* και *B* που μελετήθηκαν. Από τις εξισώσεις (2.1), (1.29) και (3.7) είδαμε πως προκύπτει η αδιάστατη εξίσωση:

$$\frac{2Fr}{I} = \frac{2Fr_0}{I_0} \exp\left(\frac{(\alpha - \alpha_a)\Delta\Phi}{k_b T}\right)$$

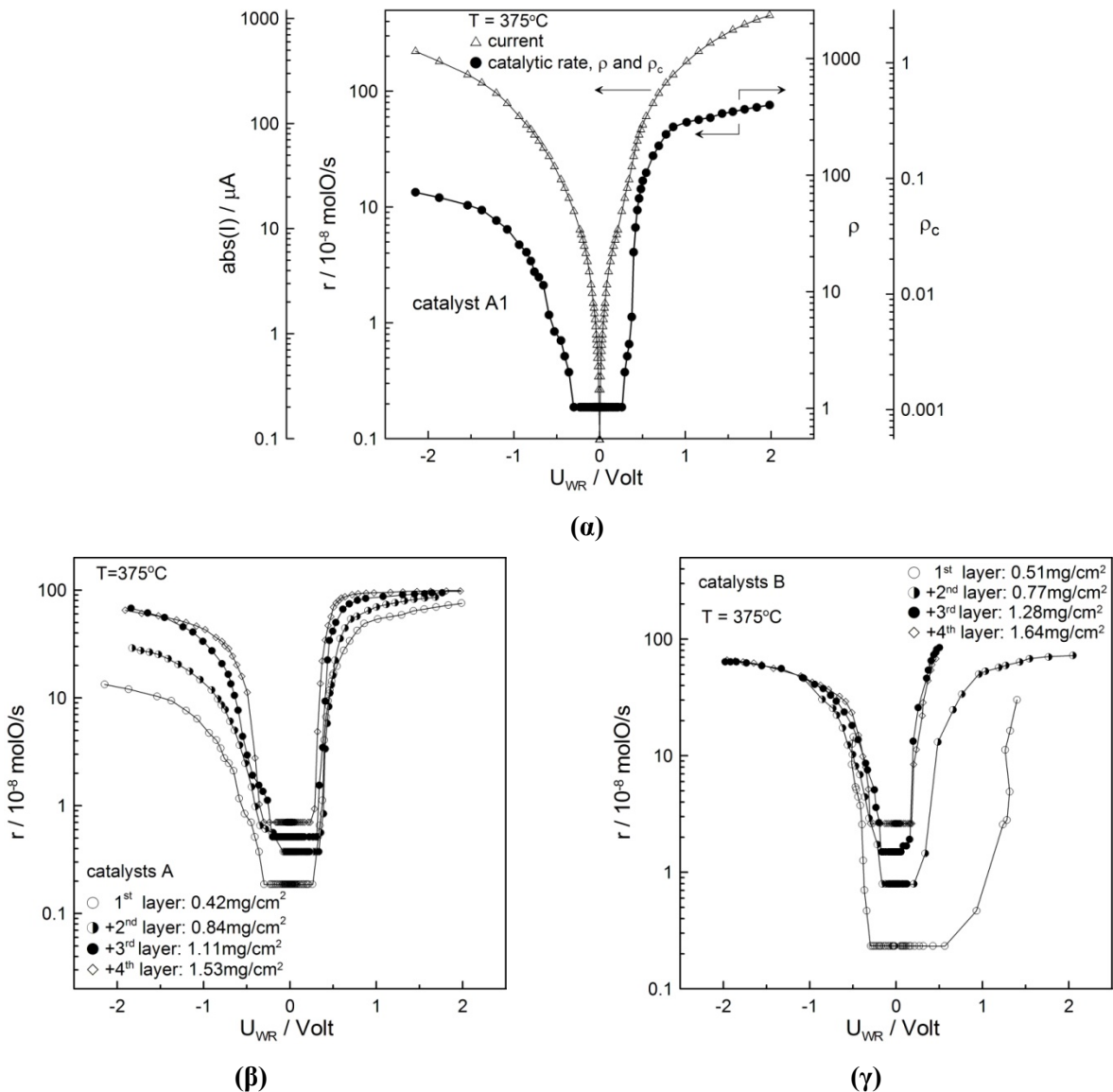
και στην περίπτωση που ισχύει η εξίσωση (3.8) παίρνουμε την εξίσωση:

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{I/2F} \approx \frac{r}{I/2F} = \frac{2Fr_0}{I_0} \quad (3.9)$$

που επιτρέπει την πρόβλεψη της φαρανταϊκής απόδοσης Λ σε όρους r_0 και I_0 .

Για μεγαλύτερες τιμές δυναμικού ($U_{WR} > 0.6$ V, *Σχήμα 3.18α*), η αύξηση στο ρυθμό r και το I είναι λιγότερο έντονη, γεγονός που δείχνει ότι βρισκόμαστε στην αρχή εμφάνισης περιορισμών μεταφοράς μάζας. Τα *Σχήματα 3.18β* και *γ* δείχνουν την επίδραση του δυναμικού και του πάχους του υμενίου στον καταλυτικό ρυθμό. Ενώ για τα λεπτότερα υμένια των δύο τύπων καταλυτών (*καταλύτες AI* και *BI*) η αντίδραση επιδεικνύει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά, με αύξηση του πάχους του καταλυτικού υμενίου η αντίδραση ενισχύεται ηλεκτροχημικά και με αρνητικά δυναμικά επιδεικνύοντας έτσι συμπεριφορά ελαχίστου (inverted volcano behaviour). Συγκεκριμένα, μέχρι μία ορισμένη τιμή

υπέρτασης, η_{WR}^* , ο ρυθμός παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστος, αλλά όταν η υπέρταση υπερβεί την τιμή αυτή, ο ρυθμός αυξάνει εκθετικά με το δυναμικό. Αύξηση της φόρτισης και επομένως του πάχους του καταλυτικού υμενίου οδηγεί σε μετατόπιση του η_{WR}^* σε λιγότερο αρνητικές τιμές στην καθοδική περιοχή και σε λιγότερο θετικές τιμές στην ανοδική. Η μετάβαση λοιπόν, από ηλεκτρόφοβη σε συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου με αύξηση του πάχους, πιθανώς να αποδίδεται στην λιγότερο αποτελεσματική ηλεκτροχημική απομάκρυνση (spillover) και επομένως δυσκολότερη μείωση της κάλυψης της επιφάνειας σε ιόντα O^{2-} . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του έργου εξόδου της καταλυτικής επιφάνειας και την παρατηρούμενη αύξηση στον καταλυτικό ρυθμό. Σε κάθε περίπτωση, η μεταβολή του ρυθμού υπό συνθήκες καθοδικής πόλωσης αντιστοιχεί μόλις στο 4-8% της αλλαγής του ρυθμού που επιτυγχάνεται με τα θετικά δυναμικά. Σε υψηλές θερμοκρασίες ($T = 375^\circ C$, Σχήμα 3.19), ο καταλυτικός ρυθμός ενισχύεται τόσο με θετικά όσο και με αρνητικά δυναμικά για όλα τα εξεταζόμενα πάχη, δηλ. η αντίδραση επιδεικνύει συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου (συμπεριφορά ελαχίστου).



Σχήμα 3.19. (α) Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , τον αποτελεσματικό λόγο προσαύξησης, ρ_c , και το ρεύμα. Καταλύτης A1, $T=375^\circ C$, $p_{C_2H_4}=0.19$ kPa, $p_{O_2}=8.2$ kPa. Επίδραση του δυναμικού και του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο ρυθμό οξείδωσης του C_2H_4 στους $T=375^\circ C$ (β) καταλύτες A (γ) καταλύτες B.

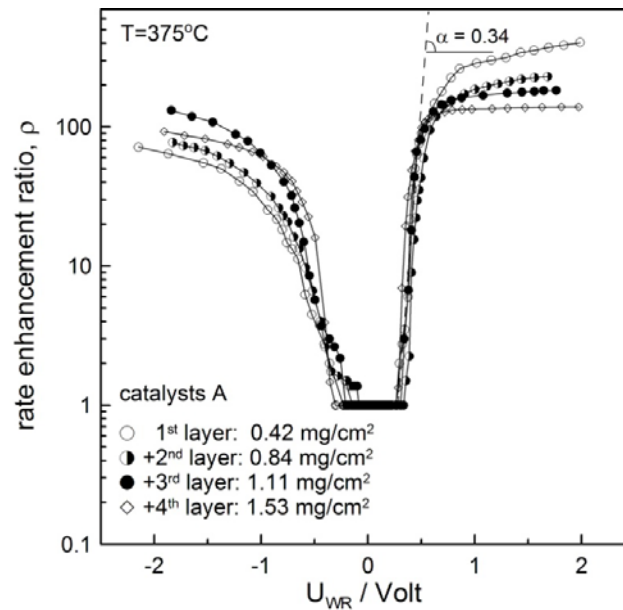
Ο μη ενισχυμένος καταλυτικός ρυθμός έχει τιμή 0.187×10^{-8} mol O/s και η αντίστοιχη τιμή του αποτελεσματικού λόγου προσαύξησης, ρ_c , είναι 10^{-3} . Η μέγιστη τιμή του καθοδικά ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης είναι 1.34×10^{-7} mol O/s και παρατηρείται για τιμή υπέρτασης ίση με -2 V. Ο μέγιστος παρατηρούμενος λόγος προσαύξησης του ρυθμού, στην καθοδική περιοχή είναι 72. Ο μέγιστος ηλεκτροχημικά ενισχυμένος ρυθμός της αντίδρασης για την περίπτωση των θετικών δυναμικών, έχει τιμή 7.59×10^{-7} mol O/s και παρατηρείται για τιμή υπέρτασης ίση με 2 V ενώ η αντίστοιχη τιμή του ρ_c είναι 0.43. Ο μέγιστος παρατηρούμενος λόγος προσαύξησης του ρυθμού, στην ανοδική περιοχή είναι 405.

Το γεγονός ότι η αντίδραση επιδεικνύει συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου, βρίσκεται σε συμφωνία με τους κανόνες ενίσχυσης της κατάλυσης [16, 43, 44] που προβλέπουν συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου όταν οι κινητικές είναι πρώτης τάξης ως προς και τα δύο αντιδρώντα είδη, δηλ. όταν οι καλύψεις των ροφημένων αντιδρώντων είναι χαμηλές. Συνεπώς, η μετάβαση από την ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά σε συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου (Σχήμα 3.19) με αύξηση της θερμοκρασίας πρέπει να οφείλεται στη μείωση των καλύψεων των ροφημένων αντιδρώντων με αύξηση της θερμοκρασίας.

Ας σημειωθεί ότι στα Σχήματα 3.18 και 3.19 η συμπεριφορά του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του δυναμικού του καταλύτη είναι στα αρνητικά δυναμικά διαφορετική από αυτή στα θετικά δυναμικά, δηλ. απαιτούνται μεγαλύτερες τιμές δυναμικού (υπέρτασης) για την επίτευξη των μέγιστων ρυθμών, ειδικά για μικρότερες τιμές φόρτισης του καταλύτη. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην ευκολότερη και επομένως ενισχυμένη θερμική διάχυση (thermal backspillover) των προωθητικών ιοντικών ειδών, O^{2-} , από την YSZ προς την επιφάνεια της Pt, καθώς το πάχος του υμενίου μειώνεται και επομένως την ανάγκη για μεγαλύτερες τιμές υπέρτασης για την ηλεκτροχημική απομάκρυνση (spillover από την Pt προς την YSZ) των ιόντων O^{2-} .

Επίσης, από τα Σχήματα 3.18 και 3.19 μπορεί κανείς να διαπιστώσει ότι οι μη ενισχυμένοι καταλυτικοί ρυθμοί σχετίζονται γραμμικώς με τη φόρτιση της Pt. Αυτό δείχνει ότι οι ανοιχτού κυκλώματος καταλυτικοί ρυθμοί δεν υπόκεινται σε περιορισμούς μεταφοράς μάζας (εσωτερικούς ή εξωτερικούς). Αντιθέτως, οι ηλεκτροχημικά ενισχυμένοι (NEMCA) ρυθμοί, ειδικά σε μεγάλες τιμές υπέρτασης, προσεγγίζουν ασυμπτωτικές τιμές, που αυξάνουν αλλά όχι γραμμικά με τη φόρτιση του καταλύτη, γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη της εμφάνισης περιορισμών εσωτερικής μεταφοράς μάζας. Αυτή η συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου παρατηρήθηκε για όλα τα πάχη των καταλυτών A και B.

Στο Σχήμα 3.20 φαίνεται η επίδραση σε μόνιμη κατάσταση του δυναμικού του καταλύτη στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , για όλα τα πάχη των καταλυτών A.

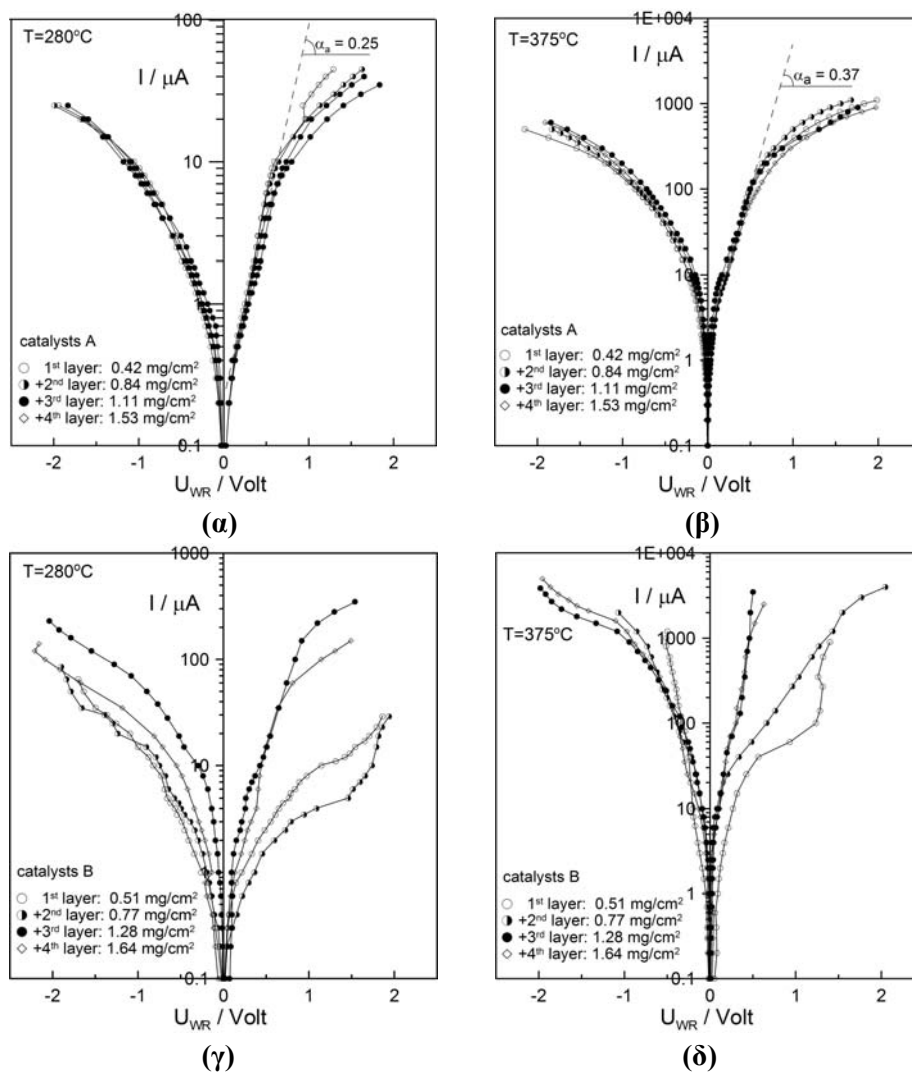


Σχήμα 3.20. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη και του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο λόγο προσαύξησης του ρ στους $T=375^{\circ}\text{C}$ για τους καταλύτες A.

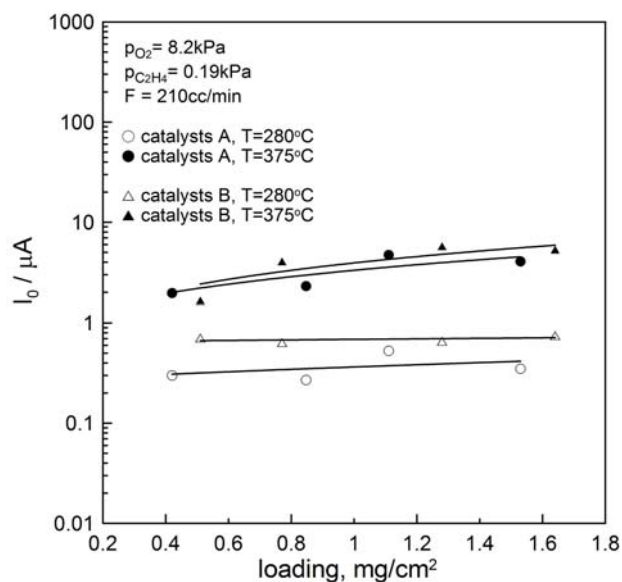
Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι για θετικά δυναμικά (παροχή O^{2-} από την YSZ προς την καταλυτική επιφάνεια), η μέγιστη τιμή του λόγου προσαύξησης του ρ ($\rho=300$) παρατηρείται για το λεπτότερο υμένιο (καταλύτης A1) ενώ για αρνητικά δυναμικά (άντληση O^{2-} από την καταλυτική επιφάνεια) η σειρά του ρ αντιστρέφεται και οι υψηλότερες τιμές του λόγου προσαύξησης του ρ (100-150) παρατηρούνται για τα παχύτερα υμένια. Η αντιστροφή της μεταβολής του ρ με το πάχος του υμενίου υπό συνθήκες καθοδικής πόλωσης (αύξηση του ρ με αύξηση του πάχους), οφείλεται στο γεγονός ότι όσο πιο παχύ είναι το καταλυτικό ηλεκτρόδιο, τόσο πιο αναποτελεσματική είναι η απομάκρυνση των προωθητικών ειδών, O^{2-} , από την καταλυτική επιφάνεια προς τον στερεό ηλεκτρολύτη. Εν γένει, η σημαντική αύξηση του καταλυτικού ρυθμού υπό συνθήκες επιβολής αρνητικών δυναμικών μπορεί να αποδοθεί στην ηλεκτροχημική αναγωγή και αποσταθεροποίηση επιφανειακού οξειδίου της Pt, την αλλαγή των καλύψεων των ροφημένων ειδών καθώς και σε μεταβολές στη διπολική τους ροπή.

3.4.7 Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός – Διαγράμματα Tafel

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.21, τα χαρακτηριστικά των καμπύλων I-U των καταλυτών A μεταβαλλόμενου πάχους επηρεάζονται ελάχιστα από το πάχος του υμενίου, αλλά το φαινόμενο είναι πιο σημαντικό για τους καταλύτες B. Σε μεγάλες τιμές υπέρτασης, φαίνεται να εμφανίζεται ένα βέλτιστο ενδιάμεσο πάχος (2^ο υμένιο των καταλυτών A (καταλύτης A2) και 3^ο υμένιο των καταλυτών B (καταλύτης B3)) για μεγιστοποίηση του ρεύματος. Αυτό ίσως να οφείλεται στη μέτρια αύξηση του ρεύματος ανταλλαγής I_0 και τη γραμμική αύξηση του μήκους διάχυσης των ιόντων O^{2-} με το πάχος του υμενίου. Στο Σχήμα 3.22 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρεύματος ανταλλαγής I_0 από την φόρτιση Pt και για τους δύο τύπους καταλυτών στους 280 και 375°C.



Σχήμα 3.21. Διαγράμματα Tafel των καταλυτών A στους 280°C (α) και 375°C (β) και των καταλυτών B στους 280°C (γ) και 375°C (δ).



Σχήμα 3.22. Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη στο ρεύμα ανταλλαγής I_0 για τους καταλύτες A και B στους 280°C και 375°C.

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι τιμές του ρεύματος ανταλλαγής, I_0 , καθώς και του ανοδικού και καθοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου, α_a και α_c αντίστοιχα, όπως αυτές υπολογίστηκαν για όλα τα υμένια των καταλυτών *A* και *B* από την εξίσωση Butler-Volmer [45-47]:

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

που χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με τα πειραματικά δεδομένα I vs. $\eta_{ac,j}$ για την εξαγωγή των ανωτέρω τιμών.

Συγκεκριμένα, η εξαγωγή του ρεύματος ανταλλαγής, I_0 , έγινε προεκβάλλοντας το γραμμικό τμήμα του διαγράμματος $\ln|I|$ vs. η της “προσέγγισης υψηλού πεδίου” (ή αλλιώς περιοχής Tafel) που δίνεται από τις αντίστοιχες εξισώσεις Tafel:

$$\ln(I/I_0) = \alpha_a F \eta / RT \quad (\text{ανοδική λειτουργία: } I > 0, \eta > 0) \quad (1.29)$$

και
$$\ln(-I/I_0) = -\alpha_c F \eta / RT \quad (\text{καθοδική λειτουργία: } I < 0, \eta < 0) \quad (1.30)$$

στο σημείο που αντιστοιχεί στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (μηδενική υπέρταση, $\eta=0$). 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):

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

έγινε έλεγχος της ακρίβειας των εξαγόμενων τιμών των I_0 καθώς και α_a και α_c . Στον ίδιο Πίνακα παρουσιάζεται και η τιμή του συντελεστή NEMCA για όλα τα πάχη των καταλυτών *A* και *B*.

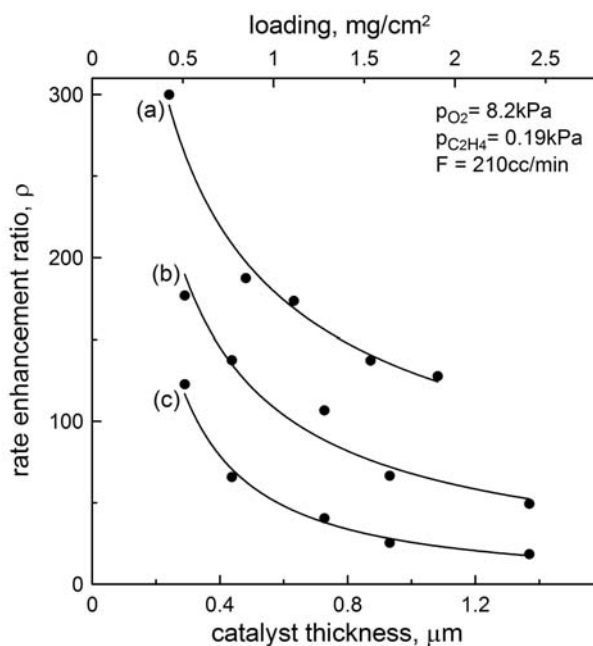
Πίνακας 3.2. Πειραματικά υπολογιζόμενες τιμές του ρεύματος ανταλλαγής I_0 , των συντελεστών μεταφοράς, α_a και α_c , καθώς και του συντελεστή NEMCA, α , των 4 πρώτων υμενίων των δύο τύπων καταλυτών στους 280 και 375°C.

Καταλύτες <i>A</i>	I_0		α_a		α_c		α	
	280	375	280	375	280	375	280	375
$T, ^\circ C$	280	375	280	375	280	375	280	375
1° υμένιο	0.30	1.97	0.25	0.42	0.25	0.42	0.23	0.31
+2° υμένιο	0.27	2.31	0.28	0.40	0.28	0.40	0.20	0.34
+3° υμένιο	0.53	4.72	0.22	0.35	0.22	0.35	0.15	0.33
+4° υμένιο	0.35	4.06	0.25	0.30	0.25	0.30	0.25	0.34

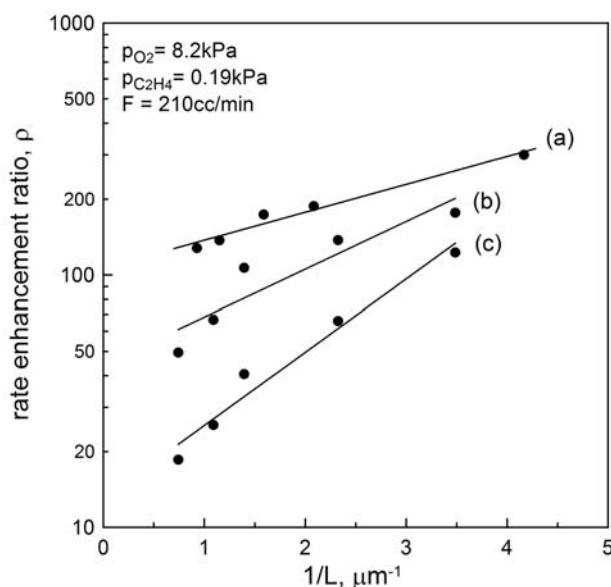
Καταλύτες <i>B</i>	I_0		α_a		α_c		α	
	280	375	280	375	280	375	280	375
$T, ^\circ C$	280	375	280	375	280	375	280	375
1° υμένιο	0.71	1.61	0.12	0.42	0.18	0.42	0.17	0.45
+2° υμένιο	0.64	3.94	0.10	0.40	0.22	0.40	0.10	0.48
+3° υμένιο	0.66	5.60	0.30	0.35	0.65	0.35	0.70	0.75
+4° υμένιο	0.75	5.19	0.30	0.30	0.22	0.30	0.67	0.70

3.4.8 Επίδραση του πάχους του υμενίου στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού και τη φαρανταϊκή απόδοση

Το Σχήμα 3.23 δείχνει την επίδραση του πάχους του υμενίου στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , και για τους δύο τύπους των καταλυτών που μελετήθηκαν. Όπως αναμενόταν από το μαθηματικό μοντέλο της επιφανειακής διάχυσης-αντίδρασης της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [23], ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού μειώνεται με το πάχος του καταλυτικού υμενίου, αφού η επιφανειακή συγκέντρωση των προωθητικών ειδών O_2^- κοντά στην εκτεθειμένη στη αέρια φάση επιφάνεια του πορώδους υμενίου μειώνεται σημαντικά λόγω της αντίδρασης με το C_2H_4 .



Σχήμα 3.23. Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη Pt και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ : (a) καταλύτες A, $T=375^\circ C$, $U_{WR} = +2 V$ (b) καταλύτες B, $T=280^\circ C$, $I = +50 \mu A$, (c) καταλύτες B, $T=375^\circ C$, $I = +350 \mu A$.



Σχήμα 3.24. Επίδραση του $1/L$ στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , για τους καταλύτες A στους $375^\circ C$ και $U_{WR} = +2 V$ (a) και για τους καταλύτες B στους $280^\circ C$ και $I = +50 \mu A$ (b) και στους $375^\circ C$ και $I = +350 \mu A$ (c).

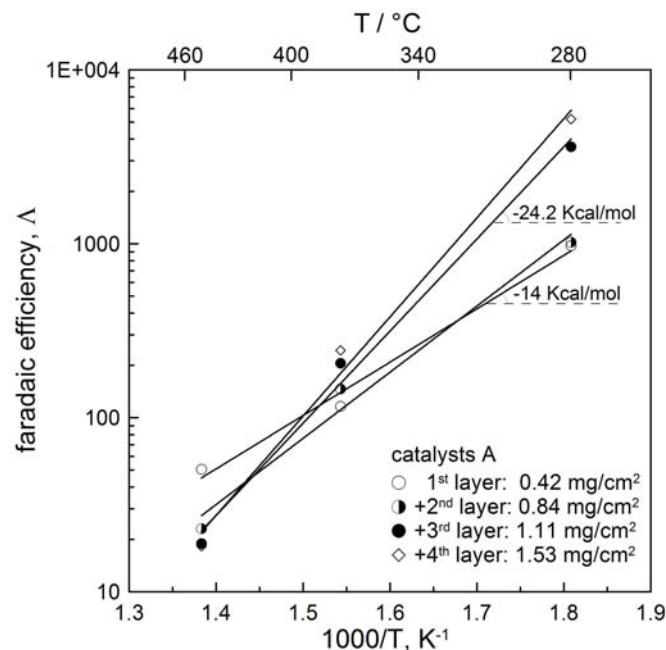
Συγκεκριμένα, για τον καταλύτη A1 ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού έχει τιμή 300 και προοδευτικά μειώνεται σε 128 για τον καταλύτη A5 (Σχήμα 3.23, καμπύλη α). Η τιμή του ρ για τον καταλύτη B1 είναι 177 και 123 στους 280°C (Σχήμα 3.23, καμπύλη b) και 375°C (Σχήμα 3.23, καμπύλη c) και σταδιακά μειώνεται σε 50 και 19 αντίστοιχα.

Πράγματι, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.24, παρατηρείται γραμμική μεταβολή του $\ln \rho$ με το αντίστροφο πάχος, $1/L$, που είναι σε συμφωνία με τις προβλέψεις του ανωτέρω μαθηματικού μοντέλου, όπως θα συζητηθεί αναλυτικά και στην επόμενη παράγραφο. Η συμφωνία αυτή παρέχει επιπρόσθετη ισχυρή υποστήριξη για το μοντέλο διάχυσης-αντίδρασης των προωθητικών ειδών και απόδειξη του μηχανισμού του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.25 και έχει πρόσφατα παρατηρηθεί [15, 16], η φαρανταϊκή απόδοση, Λ , μειώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας, με μία φαινόμενη μεταβολή ενθαλπίας $\Delta H=16$ kcal/mol. Εν όψει της εξίσωσης (3.9), η μεταβολή αυτή είναι η διαφορά $E_{el}-E_{cat}$ των ενεργειών ενεργοποίησης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, E_{el} :



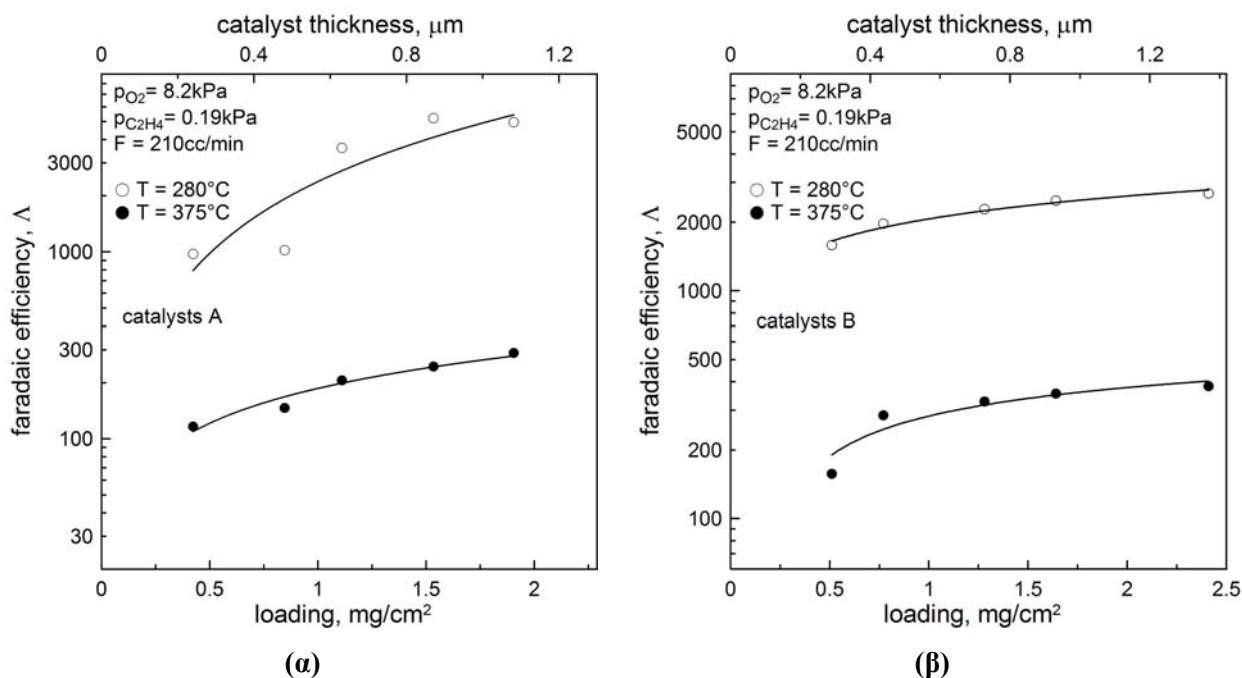
όπου το $O^{2-}(bs)$ υποδηλώνει το προωθητικό (backspillover) ιοντικό είδος, O^{2-} , και της ενέργειας ενεργοποίησης της καταλυτικής αντίδρασης στην ηλεκτροχημικά ενισχυμένη κατάσταση, E_{cat} . Η τελευταία (E_{cat}), όπως έχει ήδη φανεί από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι πολύ μικρή, ενώ η E_{el} είναι τυπικά της τάξεως των 23 kcal/mol [15, 16], παρόμοια με αυτή των O^{2-} σε επαφή με το στερεό ηλεκτρολύτη YSZ [15, 16].



Σχήμα 3.25. Επίδραση της θερμοκρασίας στη φαρανταϊκή απόδοση Λ , για $U_{WR} = +2$ V: καταλύτες A.

Σε αντίθεση με λόγο προσαύξησης ρ , όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.26, η φαρανταϊκή απόδοση Λ αυξάνει με το πάχος του υμενίου. Στους 280°C και για το λεπτότερο (0.24 μm) υμένιο των καταλυτών A (καταλύτης A1), επιβολή σταθερού δυναμικού $U_{WR} = +2$ V οδηγεί σε τιμή φαρανταϊκής απόδοσης Λ ίση

με 975 (Σχήμα 3.10) που σταδιακά αυξάνει σε 4955 για το παχύτερο (1.08 μm) υμένιο (καταλύτης A5). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (375°C) η φαρανταϊκή απόδοση έχει τιμή ίση με 116 για τον καταλύτη A1 και αυξάνει σταδιακά και παίρνει τιμή ίση με 289 για τον καταλύτη A5 (Σχήμα 3.26α).



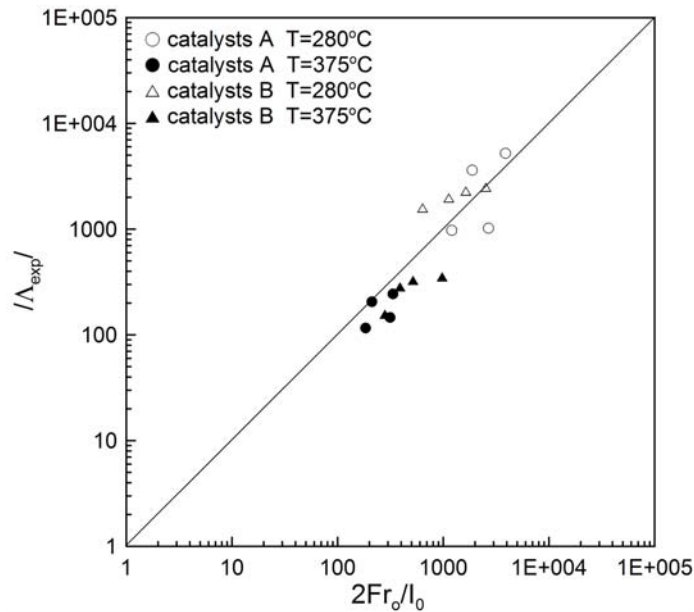
Σχήμα 3.26. Επίδραση της φόρτισης και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στη φαρανταϊκή απόδοση Δ των καταλυτών A (α) και των καταλυτών B (β) στους 280 και 375°C.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και με τους καταλύτες B (Σχήμα 3.26β), όπου στους 280°C το Δ αυξάνει από 1590 σε 2683 και στους 375°C από 157 σε 383 με αύξηση της φόρτισης και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου Pt.

Η αύξηση της φαρανταϊκής απόδοσης οφείλεται στην εξίσωση (3.9) αφού, όπως έχει φανεί ήδη, ο μη ενισχυμένος (ανοιχτού κυκλώματος) καταλυτικός ρυθμός, r_0 , αυξάνει γραμμικά με το πάχος του υμενίου, ενώ το ρεύμα ανταλλαγής, I_0 , μεταβάλλεται μετρίως με αυτό. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων ρ και Δ για όλα τα μεταβαλλόμενου πάχους υμένια των καταλυτών A και B.

Πίνακας 3.3. Υπολογιζόμενες τιμές του λόγου προσαύξησης, ρ , και της φαρανταϊκής απόδοσης, Δ , όλων των υμενίων των δύο τύπων καταλυτών.

Καταλύτες	Λόγος προσαύξησης, ρ			Φαρανταϊκή απόδοση, Δ			
	A		B	A		B	
$T, ^\circ\text{C}$	375	375	280	280	375	280	375
1 ^ο υμένιο	300	123	177	975	116	1590	157
+2 ^ο υμένιο	188	66	138	1021	147	1976	285
+3 ^ο υμένιο	173	41	107	3611	206	2290	328
+4 ^ο υμένιο	137	26	67	5213	244	2495	355
+5 ^ο υμένιο	128	19	50	4955	289	2683	383



Σχήμα 3.27. Σύγκριση της παραμέτρου $2Fr_0/I_0$ και των πειραματικά μετρούμενων τιμών Λ για τους καταλύτες A και B στους 280 και 375°C.

Η πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των πειραματικά μετρούμενων τιμών της φαρανταϊκής απόδοσης, Λ_{exp} , και του λόγου $2Fr_0/I_0$, (εξίσωση 3.9) για όλα τα πάχη των δύο σειρών καταλυτών A και B φαίνεται στο Σχήμα 3.27. Η σύγκριση των παραμέτρων δίνεται αναλυτικά στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4. Σύγκριση των μετρούμενων τιμών της φαρανταϊκής απόδοσης Λ και της παραμέτρου $2Fr_0/I_0$ για όλα τα υμένια των δύο τύπων καταλυτών A και B στους 280 και 375°C.

$T, ^\circ C$	Καταλύτες A				Καταλύτες B			
	280		375		280		375	
	Λ_{exp}	$2Fr_0/I_0$	Λ_{exp}	$2Fr_0/I_0$	Λ_{exp}	$2Fr_0/I_0$	Λ_{exp}	$2Fr_0/I_0$
1° υμένιο	975	1203	116	184	1590	637	157	281
+2° υμένιο	1021	2680	147	313	1976	1131	285	390
+3° υμένιο	3611	1877	206	211	2290	1637	328	517
+4° υμένιο	5213	3876	244	334	2495	2532	355	976

3.5 Ανάλυση των αποτελεσμάτων – Σύγκριση με το μοντέλο διάχυσης-αντίδρασης της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν, απεικονίζουν την επίδραση του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης καταλυτικών οξειδωτικών αντιδράσεων και επίσης, εν όψει της πολύ καλής συμφωνίας με τις θεωρητικές προβλέψεις του μοντέλου διάχυσης-αντίδρασης των προωθητικών ειδών O^{2-} που θα συζητηθεί κατωτέρω, παρέχουν μία ισχυρή επιβεβαίωση του μηχανιστικού μοντέλου του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [15, 16, 23].

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, για πρώτης τάξης καταλυτικές αντιδράσεις (που είναι η εξεταζόμενη περίπτωση της οξειδωσης του αιθυλενίου σε συνθήκες πτωχού καυσίμου), ο ενισχυτικός παράγοντας αποτελεσματικότητας, η_p , που ορίζεται ως:

$$\eta_p = C_i / C_{i,\max} \quad (3.11)$$

όπου C_i είναι η επιφανειακή συγκέντρωση του ενισχυτή (O^{2-} στην παρούσα περίπτωση) και $C_{i,\max}$ η μέγιστη δυνατή τιμή της επιφανειακής συγκέντρωσής του, δίνεται από τη σχέση:

$$1/\eta_p = 1/J + \Phi_p / \tanh \Phi_p \quad (3.12)$$

όπου Φ_p είναι ο προωθητικός αριθμός Thiele που ορίζεται ως:

$$\Phi_p = L \sqrt{k/D_s} \quad (3.13)$$

όπου L , είναι το πάχος του καταλυτικού υμενίου, k είναι η πρώτης τάξης κινητική σταθερά κατανάλωσης (λόγω εκρόφησης ή αντίδρασης με C_2H_4) των προωθητικών ειδών και D_s είναι η επιφανειακή διαχυτότητα των προωθητικών ιόντων O^{2-} , και J η αδιάστατη πυκνότητα ρεύματος που ορίζεται ως:

$$J = I / (2Fk C_{i,\max} L \ell_{tpb}) = I / (2Fk C_{i,\max} A_c) = (r/A_c) / (\Lambda k C_{i,\max}) \quad (3.14)$$

όπου F είναι η σταθερά του Faraday ($F=96487$ C/mol), ℓ_{tpb} είναι η έκταση της τριεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αέριας φάσης και $A_c (=L \cdot \ell_{tpb})$ είναι η συνολική επιφάνεια του καταλυτικού ηλεκτροδίου που είναι εκτεθειμένη στην αέρια φάση [16, 23].

Ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού $\rho (=r/r_0)$ εκφράζεται ως εξής:

$$\rho = \exp(\Pi \eta_p) \quad (3.15)$$

όπου [16, 23]:

$$\Pi = \frac{\alpha e N_M P_i}{\epsilon_0 k_b T} \quad (3.16)$$

είναι η αδιάστατη μεταβολή στο έργο εξόδου για χαμηλές καλύψεις του προωθητή, α είναι ο συντελεστής NEMCA, $e (=1.6 \cdot 10^{-19}$ C) είναι το μοναδιαίο ηλεκτρικό φορτίο, N_M είναι η πυκνότητα ατόμων της καταλυτικής επιφάνειας (atom/m²), $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ C²/J·m, k_b η σταθερά του Boltzmann ($k_b = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K) και P_i είναι η διπολική ροπή των backspillover ειδών, $O^{\delta-}$.

Για μεγάλες τιμές Φ_p και J , προκύπτει από την εξίσωση (3.12) ότι:

$$\eta_p = 1/\Phi_p \quad (3.17)$$

Συνεπώς, η εξίσωση (3.15) γίνεται:

$$\rho = \exp(\Pi / \Phi_p) = \exp\left(\Pi \frac{\sqrt{D_s/k}}{L}\right) \quad (3.18)$$

ή ισοδύναμα

$$\ln \rho = \Pi \frac{\sqrt{D_s/k}}{L} \quad (3.19)$$

Η εξίσωση (3.19) είναι σε πολύ καλή συμφωνία με το πείραμα, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.24* το οποίο βασίζεται στα δεδομένα του *Σχήματος 3.23*. Οι κλίσεις των ημιλογαριθμικών διαγραμμάτων ποικίλλουν μεταξύ 1 και 0.25 μm (*Σχήμα 3.24*).

Για τυπικές τιμές των παραμέτρων στα πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης που πραγματοποιήθηκαν ($\alpha \approx 0.5$, $N_M = 10^{19} \text{ atom/m}^2$, $P_i = 1D = 3.3 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$, $T = 673\text{K}$) η αδιάστατη παράμετρος Π , για μέγιστες τιμές του ρ , είναι της τάξης του 10. Από την εξίσωση (3.18), προκύπτει λοιπόν ότι:

$$\sqrt{\frac{D_s}{k}} \approx 0.066 \text{ έως } 0.025 \mu\text{m}$$

και συνεπώς

$$\sqrt{\frac{k}{D_s}} \approx 15 \text{ έως } 40 \mu\text{m}^{-1}$$

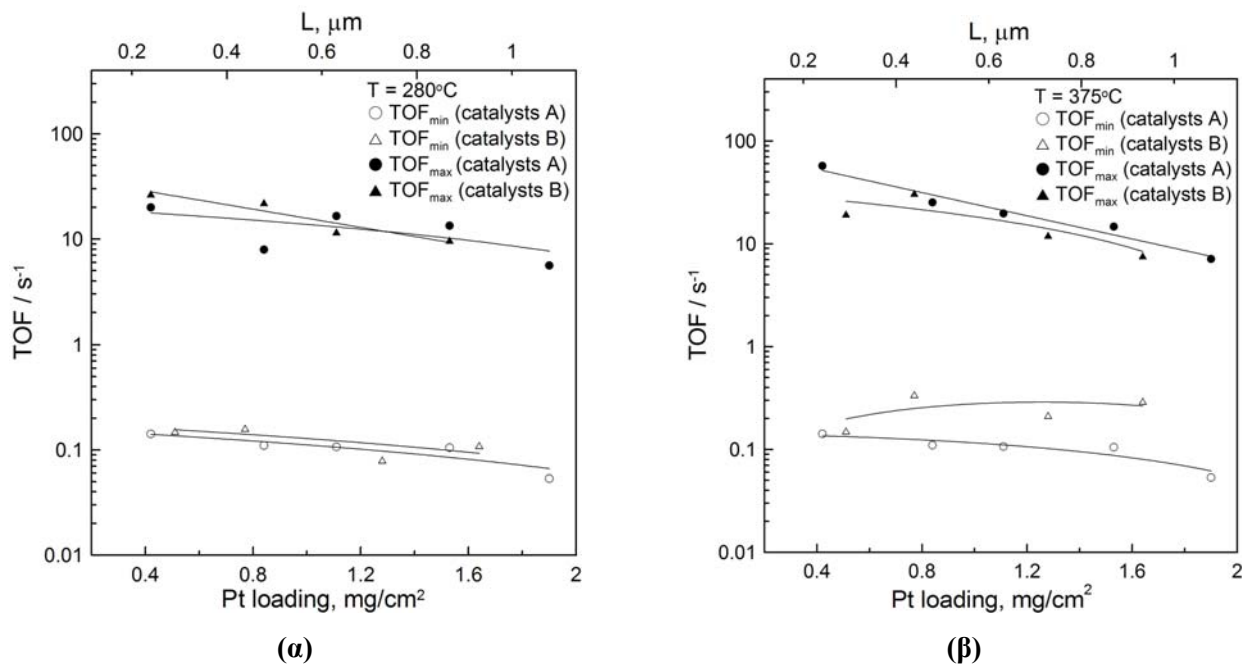
Αφού το πάχος του υμενίου, L , κυμαίνεται μεταξύ 0.29 και 1.1 μm (*Σχήμα 3.23*), προκύπτει ότι το Φ_p (εξίσωση 3.13) είναι μεταξύ 4.5 και 43, δηλ. πάντα μεγαλύτερο του 3, που δικαιολογεί την προσέγγιση που έγινε στην εξίσωση (3.17). Η πειραματικά παρατηρούμενη γραμμική μεταβολή του $\ln \rho$ με το L^{-1} σύμφωνα με την εξίσωση (3.19), παρέχει επιπλέον υποστήριξη για το μοντέλο του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

Όπως ήδη σημειώθηκε, οι περιορισμοί στη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων πρέπει να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο όταν οι ηλεκτροχημικά ενισχυμένοι ρυθμοί προσεγγίζουν τις σταθεροποιημένες υψηλές τους τιμές (plateaus) σε μεγάλες υπερτάσεις (*Σχήματα 3.19* και *3.20*). Αυτό μπορεί να περιορίσει τις παρατηρούμενες μέγιστες τιμές του λόγου προσαύξησης ρ και επομένως να δημιουργήσει σημαντικές αποκλίσεις από το παραπάνω μοντέλο. Εντούτοις, τέτοιες αποκλίσεις πρέπει να αποκλειστούν, αφού όπως φαίνεται στο *Σχήμα 3.26*, η φαρανταϊκή απόδοση Λ δε μειώνεται αλλά αυξάνει με αύξηση του πάχους του υμενίου. Αν ο καταλυτικός ρυθμός ήταν πλήρως ελεγχόμενος από τη μεταφορά μάζας-διάχυση των αντιδρώντων αερίων, τότε το Λ θα μειωνόταν απότομα, καθώς στο όριο που ο ρυθμός ελέγχεται από τη διάχυση των αντιδρώντων, ο φαρανταϊκή απόδοση μηδενίζεται ($\Lambda = 0$).

3.6 Σύγκριση των TOFs των υμενίων

Τα αποτελέσματα της έως τώρα μελετώμενης καταλυτικής και ηλεκτροχημικά ενισχυμένης συμπεριφοράς όλων των υμενίων των *καταλυτών A* και *B* μπορούν να συνοψισθούν στο *Σχήμα 3.28* που δείχνει την εξάρτηση της συχνότητας αναστροφής της αντίδρασης της οξειδωσης του αιθυλενίου, TOF, από τη φόρτιση καταλύτη και επομένως και από το αντίστοιχο πάχος του υμενίου υπό συνθήκες

ανοιχτού κυκλώματος και υπό συνθήκες NEMCA και για τους δύο τύπους καταλυτών, στους 280 και 375°C. Οι μη ενισχυμένες τιμές συχνότητας αναστροφής απεικονίζονται με ανοιχτά σύμβολα ενώ οι μέγιστες ηλεκτροχημικά ενισχυμένες με κλειστά.



Σχήμα 3.28. Επίδραση της φόρτισης και του πάχους του καταλυτικού υμενίου στη μη ενισχυμένη (ανοιχτά σύμβολα) και ηλεκτροχημικά ενισχυμένη (κλειστά σύμβολα) συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης στους 280 (α) και 375°C (β) για τους δύο τύπους καταλυτών (κύκλοι: καταλύτες A, τρίγωνα: καταλύτες B).

Σε όλο το εύρος τιμών πάχους (από 0.24 έως 1.08 μm για τους καταλύτες A και από 0.29 έως 1.38 μm για τους καταλύτες B) επιτεύχθηκε σημαντική ηλεκτροχημική ενίσχυση. Τα αποτελέσματα που εξήγησαν από τους καταλύτες A και B δείχνουν πολλές ποιοτικές ομοιότητες αλλά επίσης και μερικές ποσοτικές διαφορές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 3.28α), παρατηρούμε ότι οι τιμές των συχνοτήτων αναστροφής της αντίδρασης είναι σχεδόν ανεξάρτητες τόσο του πάχους του καταλυτικού υμενίου όσο και του τύπου στερεού ηλεκτρολύτη YSZ που χρησιμοποιήθηκε, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες φαίνεται πως η χρήση ηλεκτρολυτών διαφορετικής μορφολογίας (Σχήματα 3.7α,β) είναι πιθανώς ο λόγος για τις διαφορετικές τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και συνεπώς η αιτία για τη διαφορετική ευκολία για δημιουργία και θερμική διάχυση των προωθητικών (backspillover) ειδών προς την καταλυτική επιφάνεια. Από την άλλη πλευρά, η μέγιστη ηλεκτροχημικά ενισχυμένη συχνότητα αναστροφής (TOF_{max}) και για τους δύο τύπους καταλυτών μειώνεται με αύξηση του πάχους λόγω της βαθμιαίας αξονικής μείωσης από την τριεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη-καταλύτη-αέριας φάσης προς την κορυφή του καταλυτικού ηλεκτροδίου, της συγκέντρωσης των προωθητικών ιόντων O²⁻ σε συνδυασμό με την γραμμική αύξηση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας N_G με το πάχος.

Όπως προαναφέρθηκε, οι πιο πολλές μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχουν διεξαχθεί με χρήση τέτοιων παχιών (0.1-5 μm) καταλυτικών υμενίων, με συντελεστή τραχύτητας της τάξης του 500 και πολύ μικρής (<0.1%) διασποράς μετάλλου. Οι επιτυχείς μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης που έχουν επεκταθεί [24-27] σε λεπτά (40 nm) εναποθεθειμένα με τη μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering), πορώδη μεταλλικά καταλυτικά υμένια, οδήγησαν στην επέκταση της παρούσας διατριβής (Κεφάλαιο 4)

σε εξέταση της επίδρασης ακόμα λεπτότερων (30 έως 90 nm) πορωδών μεταλλικών καταλυτικών υμενίων [28] εναποθεθειμένων με τις μεθόδους της ιοντοβολής (sputtering), της παλμικής εναπόθεσης με λέιζερ (pulsed laser deposition) και της εναπόθεσης με ατμό (vapor deposition).

3.7 Συμπεράσματα

Έως τώρα δεν είχε μελετηθεί πειραματικά η επίδραση του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο μέγεθος του φαινομένου NEMCA, δηλ. στις τιμές των παραμέτρων του λόγου προσαύξησης του ρυθμού, ρ , και της φαρανταϊκής απόδοσης, Λ , αλλά ένα μαθηματικό μοντέλο έχει αναπτυχθεί [23] το οποίο περιγράφει την επιφανειακή διάχυση-αντίδραση των προωθητικών (backspillover) ειδών και προβλέπει ισχυρή μεταβολή των τιμών ρ και Λ με το πάχος του καταλυτικού υμενίου. Στο Κεφάλαιο αυτό είδαμε για πρώτη φορά πειραματικά την επίδραση του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο μέγεθος του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης, χρησιμοποιώντας την πρότυπη αντίδραση της οξειδωσίας του C_2H_4 σε πορώδη καταλυτικά υμενία-ηλεκτρόδια Pt με πάχος από 0.24 έως 1.08 μm για τους καταλύτες A και από 0.29 έως 1.38 μm για τους καταλύτες B.

Συγκεκριμένα, οι δύο σειρές δειγμάτων καταλυτών που μελετήθηκαν ήταν: α) *καταλύτες A* με Pt εναποθεθειμένη σε YSZ από τη Zircoa και β) *καταλύτες B* με Pt εναποθεθειμένη σε YSZ από τη Ceraflex. Το πάχος του υμενίου για κάθε σειρά καταλυτών μεταβλήθηκε χρησιμοποιώντας επιτυχείς στρώσεις υμενίων οργανομεταλλικής πάστας Pt (έως πέντε τόσο για τους *καταλύτες A* όσο και για τους *καταλύτες B*) ακολουθούμενη από ξήρανση και πυροσυσσωμάτωση, με εξέταση της καταλυτικής (μη ενισχυμένης) και ηλεκτροχημικά ενισχυμένης συμπεριφοράς των καταλυτών Pt έπειτα από την επιτυχή εναπόθεση κάθε υμενίου.

Τα αποτελέσματα έδειξαν πως αύξηση του πάχους των πορωδών καταλυτικών υμενίων που χρησιμοποιούνται στις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, προκαλεί μείωση στο λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , εξ' αιτίας της βαθμιαίας αξονικής 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. Η φαρανταϊκή απόδοση, Λ , βρέθηκε πως αυξάνει μετρίως με αύξηση του πάχους του υμενίου και περιγράφεται ημιποσοτικά από το λόγο $2F\tau_0/I_0$, όπου τ_0 είναι ο μη ενισχυμένος ρυθμός και I_0 το ρεύμα ανταλλαγής της διεπιφάνειας καταλύτη/ηλεκτρολύτη. Η συμπεριφορά του ρ είναι σε καλή συμφωνία με τις αναλυτικές προβλέψεις του μοντέλου αντίδρασης-διάχυσης [23] και παρέχει επιπλέον υποστήριξη για το μοντέλο του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

Αναφορές Κεφαλαίου 3

1. C.G. Vayenas, S. Bebelis and S Ladas, *Nature*, **343** (1990) 625.
2. J. Pritchard, *Nature*, **343** (1990) 592.
3. R.M. Lambert, F. Williams, A. Palermo and M.S Tikhov, *Topics Catal.*, **13** (2000) 91.
4. G. Foti, S. Wodiunig and C Comninellis, *Curr. Topics Electrochem.*, **7** (2001) 1.
5. C.A. Cavalca and G.L. Haller, *J. Catal.*, **177** (1998) 389.
6. L. Ploense, M. Salazar, B. Gurau and E.S. Smotkin, *JACS*, **119** (1997) 11550.
7. P. Vernoux, F. Gaillard, L. Bultel, E. Siebert and M. Primet, *J. Catal.*, **208** (2002) 412.
8. I. Metcalfe, *J. Catal.*, **199** (2001) 247; *J. Catal.*, **199** (2001) 259.
9. S.L. Douvartzides and P.E. Tsiakaras, *J. Catal.*, **211** (2002) 521.
10. I.M. Petrushina, V.A. Bandur, F. CappelN and N.J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **147(8)** (2000) 3010.
11. C. Sanchez, E. Leiva, in: *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 2, eds. W. Vielstich, H. Gasteiger and A. Lamm (John Wiley & Sons Ltd., England, 2003).
12. G.Q. Lu and A. Wieckowski, *Curr. Opin. Col. Interf. Sci.*, **5** (2000) 95.
13. B. Grzybowska-Swierkosz and J. Haber, *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994).
14. J.O.M. Bockris and Z.S. Minevski, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1471.
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, C. Pliangos, S. Brosda and D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001); references therein.
17. A. Wieckowski, E. Savinova and C.G. Vayenas, in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles*, Marcel Dekker, Inc, New York (2003).
18. J. Nicole, D. Tsiplakides, C. Pliangos, X.E. Verykios, C. Comninellis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **204** (2001) 23.
19. C. Vayenas, D. Archonta and D. Tsiplakides, *J. Electroanal. Chem.*, **554–555** (2003) 301.
20. C. Pliangos, I.V. Yentekakis, V.G. Papadakis, C.G. Vayenas and X.E. Verykios, *Applied Catal. B*, **14** (1997) 161.
21. N. Kotsionopoulos and S. Bebelis, *J. Appl. Electrochem.*, **35** (2005) 1253.
22. C. Koutsodontis, A. Katsaounis, J. C. Figueroa, C. Cavalca, Carmo. J. Pereira and C.G. Vayenas, *Topics Catal.*, **38** (2006) 157-167.
23. C.G. Vayenas and G. Pitselis, *I&EC Res.*, **40(20)** (2001) 4209.
24. S. Balomenou, D. Tsiplakides, A. Katsaounis, S. Thiemann- Handler, B. Cramer, G.Foti, Comninellis Ch. and C.G. Vayenas, *Applied Catal. B*, **52** (2004) 181.
25. E.A. Baranova, A. Thursfield, S. Brosda, G. Fóti, Comninellis Ch. and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **152(2)** (2005) E40.
26. D. Tsiplakides, S. Balomenou, A. Katsaounis, D. Archonta, C. Koutsodontis and C.G. Vayenas, *Catal. Today*, **100** (2005) 133-144.
27. 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.
28. C. Koutsodontis, A. Katsaounis, J. C. Figueroa, C. Cavalca, Carmo. J. Pereira and C.G. Vayenas, **in preparation**.
29. D.Y. Wang and A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 1155.
30. D.Y. Wang and A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 1166.
31. D.Y. Wang and A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 55.
32. C.G.Vayenas, A. Ioannides and S. Bebelis, *J. Catal.*, **129** (1991) 67.
33. C. Karavasilis, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **160** (1996) 205.
34. M.Stoukides and C.G.Vayenas, *J. Catal.*, **70** (1981) 137.
35. M.Stoukides and C.G.Vayenas, *J. Catal.*, **64** (1980) 18.
36. I.V.Yentekakis, S.Neophytides and C.G.Vayenas, *J. Catal.*, **111** (1988) 152.
37. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis and H.-G. Lintz, *Catal. Today*, **11** (1992) 303.

38. A. Katsaounis, *PhD Thesis*, in *Department of Chemical Engineering, University of Patras*. 2004.
39. S.G. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 17063-17067.
40. S. Neophytides, D. Tsiplakides and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **178**, 414-428 (1998).
41. D. Tsiplakides, *PhD Thesis*, in *Department of Chemical Engineering, University of Patras*. 2001.
42. S. Ladas, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *Surf. Sci.*, **251/252**, 1062-1068 (1991).
43. C.G. Vayenas, S. Brosda and C. Pliangos, *J. Catal.*, **203** (2001) 329.
44. S. Brosda and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **208** (2002) 38.
45. J.A.V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, **19** (1924) 729.
46. T. Erdey-Cruz and M. Volmer, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **150** (1930) 203.
47. J. O' M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry, Vol. 2*, Plenum Press, New York, 1970.
48. C. Koutsodontis, A. Hammad, M. Lepage, Y. Sakamoto, G. Fóti and C.G. Vayenas, *Topics Catal.*, **accepted for publication**.

Κεφάλαιο 4

Ηλεκτροχημική ενίσχυση λεπτών καταλυτικών υμενίων – Η επίδραση της μεθόδου εναπόθεσης

4.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης (Electrochemical Promotion of Catalysis, EPOC) ή φαινόμενο NEMCA, έχει ήδη μελετηθεί για περισσότερα από 70 καταλυτικά συστήματα [1-17]. Στις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, ο αγώγιμος καταλύτης είναι σε επαφή με έναν ιοντικό αγωγό και ο καταλύτης ενισχύεται ηλεκτροχημικά με την επιβολή ρεύματος ή δυναμικού (± 2 V) μεταξύ του καταλυτικού υμενίου και ενός βοηθητικού ηλεκτροδίου εναποτεθειμένου στην αντίθετη πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη [1-17]. Ο ηλεκτροχημικά ενισχυμένος καταλυτικός ρυθμός σε λεπτά μεταλλικά καταλυτικά υμένια μπορεί να είναι όπως είδαμε έως και 300 φορές μεγαλύτερος από τον ανοιχτού κυκλώματος (μη ενισχυμένο) καταλυτικό ρυθμό ($\rho=300$) [18] και 3×10^5 φορές μεγαλύτερος από το ρυθμό ηλεκτροχημικής παροχής των ιόντων από τον ιοντικό αγωγό προς στην καταλυτική επιφάνεια [1, 2].

Η υψηλότερη τιμή ρ για την οξείδωση του C_2H_4 σε Pt υποστηριγμένη σε YSZ ($\rho \approx 60$) είχε παρατηρηθεί σε προηγούμενη εργασία [19] για υμένιο Pt με καταλυτικά ενεργή επιφάνεια ίση με 4.2×10^{-9} mol Pt [20] ($L < 0.1$ μm), ενώ σημαντικά μικρότερες τιμές του ρ ($\sim 10-20$) έχουν αναφερθεί [21] για την ίδια αντίδραση σε υμένια Pt με επιφάνειες που αντιστοιχούν σε 10^{-7} mol Pt ($L \approx 3$ μm) [21]. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τα αναλυτικά αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης του πάχους του εναποτεθειμένου με τη μέθοδο της επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας καταλυτικού υμενίου, χρησιμοποιώντας στρώσεις Pt μεταβαλλόμενου πάχους (από 0.24 έως 1.38 μm), επιβεβαίωσαν την υπόθεση ότι πολλά από τα πειραματικά δεδομένα των μελετών ηλεκτροχημικής ενίσχυσης που είχαν δημοσιευτεί έως σήμερα είχαν ληφθεί κάτω από συνθήκες στις οποίες το φαινόμενο ελεγχόταν από τη διάχυση του ενισχυτή. Έτσι, οι μετρούμενες (αρκετά υψηλές) τιμές του λόγου προσαύξησης, ρ , δεν αντιστοιχούν στην πλήρη αξιοποίηση των προωθητικών ειδών ($\eta_p=1$), και θα μπορούσε κανείς να επιτύχει ακόμα μεγαλύτερες τιμές του ρ ($= \exp(\Pi \eta_p)$, εξίσωση (3.15)) αν είχε χρησιμοποιήσει ακόμα λεπτότερα υμένια. Προς τον σκοπό αυτό και βασιζόμενοι στις επιτυχείς μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [22-25] σε λεπτά (40 nm) εναποτεθειμένα

με τη μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering), πορώδη μεταλλικά καταλυτικά υμένια με διασπορά της τάξης του 10-30%, επεκτείναμε τη μελέτη της επίδρασης του πάχους σε τέτοια λεπτά (30-90 nm) υμένια [26].

Ως διασπορά του καταλύτη, D_C , ορίζουμε το κλάσμα (ποσοστό) των ατόμων του καταλυτικού υμενίου που βρίσκονται στην εκτεθειμένη στο αέριο μίγμα επιφάνεια των κρυσταλλιτών ενός καταλύτη:

$$D_C = (\text{αριθμός επιφανειακών ατόμων καταλύτη} / \text{συνολικός αριθμός ατόμων καταλύτη}) \times 100\% \quad (4.1)$$

ή ισοδύναμα

$$D_C = \frac{N_G}{N_{\text{tot}}} \times 100\% \quad (4.2)$$

όπου N_G η ενεργή καταλυτική επιφάνεια εκφραζόμενη σε mol μετάλλου (ή ισοδύναμα σε mol O, reactive oxygen up take) και N_{tot} η συνολική επιφάνεια του καταλύτη (σε mol μετάλλου).

Το καταλυτικό ηλεκτρόδιο στις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι μία σημαντική παράμετρος οικονομικού κόστους κυρίως εξ' αιτίας της χρήσης ευγενών μετάλλων και είναι επομένως επιθυμητή η παρασκευή καταλυτικών υμενίων μικρού πάχους και υψηλής διασποράς, D_C . Τρεις διαφορετικές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν αυτή τη φορά για την εναπόθεση καταλυτικών υμενίων: η μέθοδος εναπόθεσης με ιοντοβολή (sputtering), η μέθοδος εναπόθεσης με ατμό (vapor deposition) [27, 28] και η μέθοδος PLD (Pulsed Laser Deposition) [29].

Συνολικά πέντε καταλυτικά υμένια Pt, τριών διαφορετικών τιμών φόρτισης μετάλλου (και επομένως διαφορετικού πάχους και διασποράς), εναποτεθειμένα με τη μέθοδο του sputtering και ένα υμένιο Pt εναποτεθειμένο με τη μέθοδο εναπόθεσης με ατμό σε δισκία YSZ και παρασκευασμένα από την εταιρία DuPont, και έξι υμένια Pt και Pt-Fe εναποτεθειμένα σε δισκία YSZ με τη μέθοδο PLD (Pulsed Laser Deposition) στο Πανεπιστήμιο του Giessen (Justus-Liebig-Universität Gießen, JLU), εξετάστηκαν χρησιμοποιώντας την πρότυπη αντίδραση της οξειδωσης του αιθυλενίου. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η καταλυτική (μη ενισχυμένη) και ηλεκτροχημικά ενισχυμένη συμπεριφορά κάθε καταλυτικού υμενίου και πραγματοποιήθηκε σύγκριση μεταξύ τους καθώς και με τα εναποτεθειμένα με τη μέθοδο της επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας καταλυτικά υμένια του προηγούμενου Κεφαλαίου (καταλύτες A και B).

4.2 Πειραματική Διάταξη

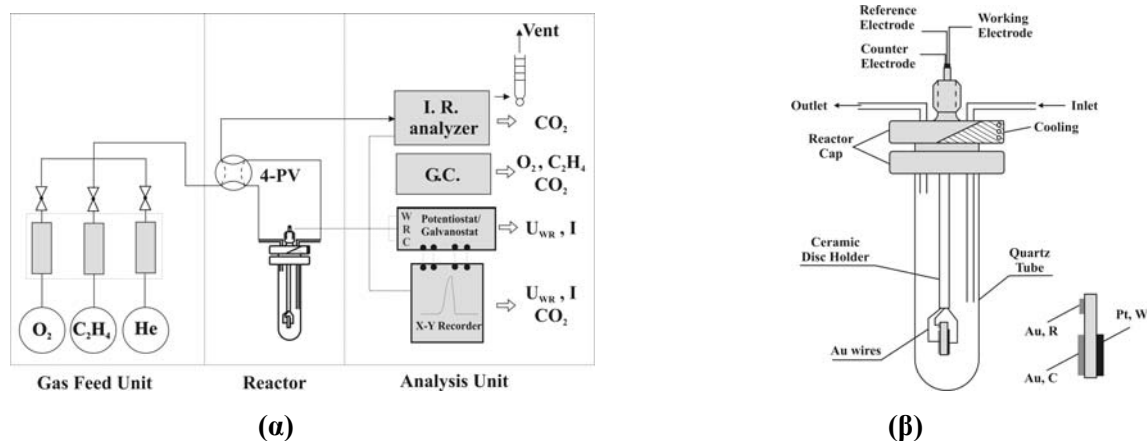
Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ηλεκτροχημικής ενίσχυσης απεικονίζεται στο *Σχήμα 4.1* και είναι παρόμοια με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε και για τη μελέτη της επίδρασης του πάχους των εναποτεθειμένων με τη μέθοδο εφαρμογής οργανομεταλλικής πάστας καταλυτών στο Κεφάλαιο 3. Αποτελείται από τη μονάδα τροφοδοσίας, τον ατμοσφαιρικής πίεσης, τύπου μονού θαλάμου, αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης των αερίων.

Στο τμήμα τροφοδοσίας παρέχονται τα επιθυμητά αέρια που, για την υπό μελέτη αντίδραση της οξειδωσης του αιθυλενίου, είναι αυστηρά καθορισμένης σύστασης αέρια πρότυπα μίγματα C_2H_4 και O_2 σε He υψηλής καθαρότητας της Messer-Griesheim. Τα αέρια τροφοδοτούνται προς τον αντιδραστήρα

μέσω κατάλληλων βαλβίδων και ροόμετρων ενώ μέσω ενός τρίτου ροόμετρου, καθαρό (99.999%) He (L' Air Liquide) συντροφοδοτούνταν έτσι ώστε να ρυθμίζεται η συνολική παροχή και η σύσταση αέριας τροφοδοσίας στα επιθυμητά επίπεδα. Μέσω μίας 4πορτης βαλβίδας, τα αέρια είτε παρακάμπτον τον αντιδραστήρα και οδηγούνται προς ανάλυση (σύσταση αντιδρώντων), είτε οδηγούνται στον αντιδραστήρα και εν συνεχεία αναλύονται μαζί με τα προϊόντα της αντίδρασης.

Ο ατμοσφαιρικής πίεσης τύπου μονού θαλάμου αντιδραστήρας μέσα στον οποίο τοποθετούνται τα δείγματα, είναι ο ίδιος που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία του Κεφαλαίου 3 [12, 14, 30] (Σχήμα 4.1). Η συνολική παροχή των αερίων που χρησιμοποιήθηκε ήταν σταθερή και ίση με 210 STP cm³/min. Η θερμοκρασία μετράται με χρήση θερμοστοιχείου τύπου K που τοποθετείται μέσα στον αντιδραστήρα πολύ κοντά στην επιφάνεια του καταλύτη. Η ρύθμιση (με ακρίβεια ±1°C) και ανάγνωση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται μέσω αναλογικού ρυθμιστή Claud S. Gordon model49 και ενός ψηφιακού θερμομέτρου FLUKE 2160A αντίστοιχα.

Το σύστημα ανάλυσης για την πραγματοποίηση των κινητικών μελετών υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης αποτελείται από έναν αέριο χρωματογράφο (Shimadzu Gas Chromatograph GC-14A) εφοδιασμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και εξοπλισμένο με κατάλληλες στήλες (Molecular Sieve 5A (O₂) και Porapak Q (C₂H₄, CO₂)), σε συνδυασμό με έναν υπέρυθρο αναλυτή διοξειδίου του άνθρακα (Balzers 864 CO₂ analyzer) για τη συνεχή μέτρηση και καταγραφή της συγκέντρωσης του προϊόντος CO₂ [12, 14, 30]. Τα σήματα από τον TCD, καταγράφονται και ολοκληρώνονται σε έναν ολοκληρωτή (Hewlett Packard Integrator 3395). Ένας γαλβανοστάτης/ποτενσιοστάτης (AMEL 553) χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή σταθερών ρευμάτων και δυναμικών. Τέλος, τα σήματα του υπέρυθρου αναλυτή του CO₂ και του ρεύματος/δυναμικού από τον γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη μετρώνται σε καταγραφικό πολλαπλών γραφίδων (YOKOWAMA LR 3056 3-pen recorder).



Σχήμα 4.1. Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης (α) και ο αντιδραστήρας τύπου μονού θαλάμου με το αντίστοιχο ηλεκτροχημικό κελί: Pt/YSZ/Au (β).

4.3 Παρασκευή-προετοιμασία ηλεκτροδίων

Τρεις διαφορετικές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των μεταλλικών καταλυτικών ηλεκτροδίων (ηλεκτρόδια εργασίας, W) των υπό μελέτη δειγμάτων:

1. Μέθοδος της ιοντοβολής (sputtering) [22-25].
2. Μέθοδος εναπόθεσης με ατμό (vapor deposition) [27, 28].
3. Μέθοδος PLD (Pulsed Laser Deposition) [29].

Για την παρασκευή των βοηθητικών ηλεκτροδίων (C) και ηλεκτροδίων αναφοράς (R) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της επάλειψης εμπορικής οργανομεταλλικής πάστας.

4.3.1 Παρασκευή ηλεκτροδίων εργασίας-καταλυτών

Όπως έχει αναφερθεί, η διαδικασία της παρασκευής του καταλύτη με τη μορφή πορώδους μεταλλικού υμενίου με πάχος από μερικά nm μέχρι μερικά μm, είναι ένα πολύ καθοριστικό στάδιο διότι αντανakλά στις μηχανικές, ηλεκτρικές και καταλυτικές ιδιότητες του ηλεκτροδίου αναλόγως την τεχνική που κάθε φορά ακολουθείται. Τα υμένια τα οποία εναποτέθηκαν με τη μέθοδο του sputtering είναι πορώδη και η εκτεθειμένη στην αέρια φάση (καταλυτικά ενεργή) επιφάνειά τους δίνει μετρήσιμο καταλυτικό ρυθμό αντίδρασης σε όλο το επιθυμητό εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας.

Το πορώδες και η επιφάνεια του καταλυτικού υμενίου μπορούν να ελεγχθούν σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης (sintering) κατά τη διάρκεια της παρασκευής του καταλύτη η οποία με τη σειρά της επηρεάζει όχι μόνο την καταλυτικά ενεργή επιφάνεια, αλλά επίσης και το μήκος των ορίων των τριών φάσεων, ℓ_{tpb} , στερεού ηλεκτρολύτη-καταλύτη-αέριου φάσης, όπως αυτό εκφράζεται από το ρεύμα ανταλλαγής I_0 της διεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη/καταλύτη.

Επειδή το πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη, αν και δεν επηρεάζει την ενεργότητα του καταλύτη, είναι επιθυμητό να είναι μικρό έτσι ώστε να κρατείται σε χαμηλά επίπεδα η ωμική πτώση τάσης κατά την λειτουργία του ηλεκτροχημικού στοιχείου, κατά τη μελέτη των sputtered καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν λεπτά (0.15 mm) τετραγωνικά δισκία στερεού ηλεκτρολύτη από σταθεροποιημένη με ύττρια ζιρκονία (YSZ, 8 mol% Y_2O_3 , 13.79 wt.%) με μοριακή σύσταση $Zr_{0.913}Y_{0.087}O_{1.957}$ από τη Ceraflex.

Τα καταλυτικά ηλεκτρόδια Pt εναποτέθηκαν στη μία πλευρά των δισκίων YSZ από την εταιρία DuPont, με τη μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering), τεχνική που βασίζεται στην εναπόθεση ατόμων (πχ. Pt) που αποκολλώνται από ένα στόχο ο οποίος βομβαρδίζεται από ενεργητικά ιόντα αδρανούς αερίου, σε θάλαμο υψηλού κενού. Ο φορέας YSZ τοποθετήθηκε στον θάλαμο sputtering, ο οποίος ήταν πλήρης με αργό, και στη συνέχεια εναποτέθηκε το μέταλλο (Pt) σε θερμοκρασία 50°C.

Η φόρτιση του μετάλλου των εναποτεθειμένων υμενίων μετασηματίστηκε σε πάχος χρησιμοποιώντας την παραδοχή του 10% του πορώδους του υμενίου Pt και την εξίσωση (3.3) ενώ η ενεργός επιφάνεια όλων των καταλυτών υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τα πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού, με τη χρήση της μεθόδου διακοπής ρεύματος [16].

Πέντε καταλυτικά υμένια Pt, τριών διαφορετικών τιμών φορτίσεως μετάλλου και επομένως τριών διαφορετικών παχών, εναποθετημένα με τη μέθοδο του sputtering σε δισκία YSZ-Ceraflex μελετήθηκαν συνολικά (Πίνακας 4.1):

1. Ένας καταλύτης με τιμή φόρτισης Pt ίση με 0.059 mg/cm^2 και αντίστοιχο πάχος υμενίου 30 nm που εφεξής θα ονομάζεται: “καταλύτης SP1”.
2. Δύο καταλύτες με ίδια τιμή φόρτισης Pt (0.110 mg/cm^2) και αντίστοιχο πάχος υμενίου 60 nm που εφεξής θα ονομάζονται: “καταλύτης SP2a και καταλύτης SP2b”.
3. Δύο καταλύτες με ίδια τιμή φόρτισης Pt (0.165 mg/cm^2) και αντίστοιχο πάχος υμενίου 90 nm που από εδώ και στο εξής θα καλούνται: “καταλύτης SP3a και καταλύτης SP3b”.

Η τεχνική της εναπόθεσης με ατμό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ενός επιπλέον καταλυτικού υμενίου Pt σκελετικής δομής (Pt skeletal catalyst) και κατά την οποία ακολουθείται μια διαδικασία τριών βημάτων [27]:

Βήμα 1: Το καταλυτικό στοιχείο της επιλογής μας (στην προκειμένη περίπτωση Pt) εναποτίθεται σε υπόστρωμα YSZ μαζί με Al (leachable material) χρησιμοποιώντας την τεχνική της εναπόθεσης με ατμό (vapour deposition technique) σε αντιδραστήρα plasma χαμηλής πίεσης. Οι συνθήκες της εναπόθεσης ήταν οι ακόλουθες: Δημιουργία plasma σε στόχο Pt σε λειτουργία RF (1.5 kW), δημιουργία plasma σε στόχο Al σε λειτουργία DC (1.5 kW) και πίεση Ar 10 mTorr. Από την ισχύ που αποδίδεται στον παρεχόμενο στόχο (Pt ή Al) και το χρόνο παραμονής του υποστρώματος κάτω από αυτόν, μπορεί να εκτιμηθεί το πάχος του υμενίου, να ελεγχθεί η μικροδομή του και να γίνει στοιχειακός έλεγχος. Το εναποθετημένο διμεταλλικό υμένιο έχει στοιχειομετρικό λόγο Pt/Al= 32:68.

Βήμα 2: Το σχηματιζόμενο υμένιο ομογενοποιείται και σταθεροποιείται με θερμική κατεργασία (600°C για 2h) σε αναγωγικό περιβάλλον (3.7% H_2 σε Ar).

Βήμα 3: Έπειτα από την εναπόθεση και θερμική επεξεργασία του σύνθετου υμενίου που αποτελείται από τα μέταλλα Pt και Al, πραγματοποιείται εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα NaOH και επακόλουθη εκλεκτική απομάκρυνση του Al.

Πίνακας 4.1. Χαρακτηριστικά των sputtered και skeletal καταλυτικών υμενίων.

Καταλύτες	Μάζα Pt, mg	Γεωμετρική επιφάνεια Pt (A_E), cm^2	Φόρτιση Pt, mg/cm^2	Πάχος υμενίου, nm	Θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, $^\circ\text{C}$	Αντίσταση 2-pt (Ohm/cm)	Περιγραφή
SP1	0.1783	3	0.059	30	700	3.10	sputtered
SP2a	0.6875	6.25	0.110	60	800	1.60	sputtered
SP2b	0.6875	6.25	0.110	60	800	1.54	sputtered
SP3a	0.6341	3.84	0.165	90	850	1.20	Sputtered
SP3b	0.6341	3.84	0.165	90	850	1.16	Sputtered
SK	0.8925	4.25	0.210		750	13.10	sputtered interlayer & skeletal overlayer

Αυτή η διαδικασία παρέχει επιστρώσεις πολύ καλά προσκολλημένων πορωδών υλικών σκελετικής δομής (skeletal columnar coatings). Η τιμή φόρτισης του skeletal καταλύτη Pt της παρούσας μελέτης και που για την περιγραφή του θα χρησιμοποιούμε το όνομα “καταλύτης SK” είναι ίση με 0.210 mg/cm^2 .

Τα εναποτεθειμένα με τη μέθοδο Pulsed Laser Deposition (PLD) [29] καταλυτικά ηλεκτρόδια που μελετήθηκαν και που τα χαρακτηριστικά τους δίνονται στον Πίνακα 4.2, ήταν τα εξής:

1. Δύο μονοκρυσταλλικά (μη πορώδη) υμένια Pt/YSZ (“καταλύτες PLD1 και 2”).
2. Τρία μονοκρυσταλλικά (μη πορώδη) υμένια Pt-Fe/YSZ (“καταλύτες PLD3, 4 και 5”).
3. Ένα “πορώδες” υμένιο Pt/YSZ (“καταλύτης PLD6”).

Ως υπόστρωμα για την εναπόθεση με τη μέθοδο PLD [29] χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά μονοκρυσταλλικά δισκία στερεού ηλεκτρολύτη YSZ(111) από την εταιρία Crys Tec GmbH (Γερμανία) διαστάσεων $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Το πάχος τους ήταν 1.5 mm, ενώ η τραχύτητα ήταν τυπικά μικρότερη από 0.35 nm. Για την εναπόθεση των υμενίων Pt (καταλύτες PLD1, PLD2 και PLD6), εφαρμόστηκε δέσμη laser KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) με συχνότητα 6 Hz και ενέργεια παλμών 400 mJ. Ένας κυλινδρικός στόχος Pt καθαρότητας 99.95% και διαμέτρου 1 cm τοποθετήθηκε σε απόσταση 4.5 cm από το υπόστρωμα. Η θερμοκρασία του υποστρώματος ήταν 973 K. Η εναπόθεση των υμενίων Pt (πάχους 250 nm) πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον αέριο Ar ($p=1 \text{ Pa}$, καθαρότητας 99.95%) με εφαρμογή 36,000 παλμών laser. Για την εναπόθεση των υμενίων Pt-Fe (καταλύτες PLD3, PLD4 και PLD5), εφαρμόστηκε ξανά δέσμη laser KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) με συχνότητα 6 Hz και ενέργεια παλμών 400 mJ. Αυτή τη φορά, στόχοι Pt και Fe καθαρότητας 99.95% τοποθετήθηκαν σε απόσταση 4.5 cm από το υπόστρωμα. Η θερμοκρασία του υποστρώματος ήταν 973 K. Η εναπόθεση των υμενίων Pt-Fe πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον αέριο Ar ($p=1 \text{ Pa}$, καθαρότητας 99.95%) με εφαρμογή 18,000 παλμών laser Pt και 1,000 παλμών laser Fe.

Πίνακας 4.2. Χαρακτηριστικά των εναποτεθειμένων με τη μέθοδο του PLD καταλυτικών υμενίων.

Καταλύτες	Γεωμετρική επιφάνεια (A_E), cm^2	Συνθήκες θερμικής κατεργασίας	Περιγραφή
PLD1	0.51	750°C (2 h)	Dense Pr-PLD film, linear tpb
PLD2	0.56	-/-	-/-
PLD3	0.54	-/-	Dense Pr/Fe-PLD film, linear tpb
PLD4	0.56	-/-	-/-
PLD5	0.98	1000°C (19 h)	Dense Pt/Fe-PLD film
PLD6	0.81	1000°C (19 h), 1200°C (14 h)	Porous Pt-PLD film

Τα εναποτεθειμένα στον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ(111) λεπτά μεταλλικά υμένια Pt είναι νανοκρυσταλλικά με μέγεθος κρυσταλλίτη της τάξεως των 30 nm. Κατά τη θερμική κατεργασία που ακολουθεί (Πίνακας 4.2) η μικροδομή των υμενίων αλλάζει λόγω της κρυσταλλικής ανάπτυξης

οδηγώντας σε πολύ καλά προσκολλημένους μονοκρυστάλλους Pt με προσανατολισμό (111), αμελητέα συγκέντρωση των ορίων κόκκων και καλά καθορισμένο μήκος τριών φάσεων στερεού ηλεκτρολύτη-καταλύτη-αέριας φάσης, ℓ_{tpb} [29]. Ο δομικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός των εν λόγω υμενίων πριν και μετά τα πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης Υψηλής Ανάλυσης (HRSEM, Leo Gemini 982) στο Πανεπιστήμιο του Giessen (Justus-Liebig-Universität Gießen, JLU).

4.3.2 Παρασκευή βοηθητικών ηλεκτροδίων και ηλεκτροδίων αναφοράς

Στην παρούσα εργασία, και για όλα τα καταλυτικά δείγματα (sputtered, skeletal και PLD), ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (C) και ηλεκτρόδιο αναφοράς (R) χρησιμοποιήθηκε Au που εναποτέθηκε στην αντίθετη πλευρά του δισκίου YSZ (Σχήμα 4.1β), χρησιμοποιώντας μία πολύ λεπτή στρώση οργανομεταλλικής πάστας Engelhard Au A-1118 και ακολουθώντας παρόμοιο πρόγραμμα θερμικής κατεργασίας με αυτό που ακολουθήθηκε και στο Κεφάλαιο 3: θέρμανση, υπό ροή αέρα, πρώτα (3°C/min) στους 400°C για 1.5 hr και έπειτα (3°C/min) στους 650°C για 30 min.

4.3.3 Μέτρηση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας

Ο υπολογισμός της ενεργής επιφάνειας των καταλυτικών υμενίων Pt, μπορεί να υπολογισθεί με χρήση της τεχνικής της χημικής τιτλοδότησης [31-33], είτε από πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού με χρήση της μεθόδου εφαρμογής ρεύματος (current application rate transient) από την χαρακτηριστική σταθερά τ (σταθερά χρόνου NEMCA) η οποία εκφράζει το χρόνο που απαιτείται για να αυξηθεί ο καταλυτικός ρυθμός και να φτάσει στο 63% της τελικής του τιμής, στη νέα μόνιμη κατάσταση [15-17, 33]:

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

Για τα εναποτεθειμένα σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ καταλυτικά ηλεκτρόδια πάστας, η μείωση του καταλυτικού ρυθμού μετά τη διακοπή ρεύματος λαμβάνει χώρα εντός χρόνου τ_D συχνά συγκρίσιμου με τον χρόνο $2FN_G/I$. Εντούτοις, αυτό δεν ισχύει πχ. για ηλεκτρόδια πάστας υποστηριγμένα σε άλλους φορείς (όπως TiO_2 ή CeO_2) και για τα λεπτά sputtered και PLD καταλυτικά ηλεκτρόδια υποστηριγμένα σε YSZ. Όπως θα δούμε, τα πολύ λεπτά αυτά καταλυτικά ηλεκτρόδια είναι, στις συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, σε μερικώς ενισχυμένη κατάσταση εξ' αιτίας της εντονότερης παρουσίας της διπλοστοιβάδας O^{2-} σε σχέση με την περίπτωση των ηλεκτροδίων πάστας, οδηγώντας έτσι σε σημαντικά μεγαλύτερους καταλυτικούς (μη ενισχυμένους) ρυθμούς.

Επομένως, η καταλυτικά ενεργή επιφάνεια, N_G , τέτοιων υμενίων πρέπει να εκτιμηθεί από τη σχέση:

$$\Lambda = r_1/r_c = TOF_1/TOF_c = (r_1/N_G)/\tau_D^{-1} \quad (3.2)$$

όπου σύμφωνα με το μηχανιστικό μοντέλο του θυσιαζόμενου ενισχυτή, η φαρανταϊκή απόδοση Λ εκφράζει τον λόγο δραστηρότητας των δύο ειδών, δηλ. του κανονικά ροφημένου και ηλεκτροχημικά παρεχόμενου οξυγόνου, στην επιφάνεια του καταλύτη [16].

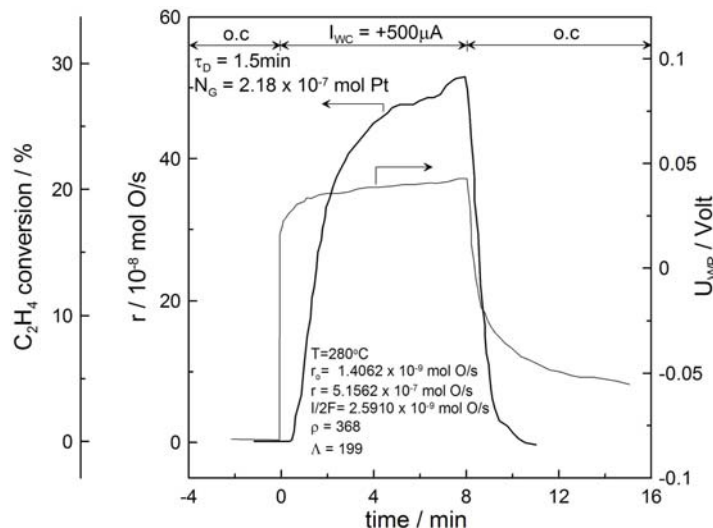
4.4 Πειραματικά αποτελέσματα

Τα πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης των λεπτών καταλυτικών υμενίων Pt που εναποτέθηκαν με τη μέθοδο του sputtering (καταλύτες *SP3a* και *SP3b* (90 nm), *SP2a* και *SP2b* (60 nm), *SP1* (30 nm)), τη μέθοδο εναπόθεσης με ατμό (καταλύτης *SK*) και τη μέθοδο PLD (καταλύτες *PLD1-6*) πραγματοποιήθηκαν σε σταθερές συνθήκες αντιδρώντος μίγματος: $p_{O_2}=8.2$ kPa, $p_{C_2H_4}=0.19$ kPa, ογκομετρική παροχή $F_V=210$ cc/min και σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 280-550°C, συνθήκες ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της επίδρασης του πάχους των εναποτεθειμένων με τη μέθοδο της επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας υμενίων. Η πλειονότητα των δυναμικών πειραμάτων διεξήχθη γαλβανοστατικά, δηλ. επιβάλλοντας ένα σταθερό ρεύμα μεταξύ του καταλύτη-ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (C).

4.4.1 Sputtered καταλύτες

4.4.1.1 Καταλυτικά υμένια Pt πάχους 90 nm

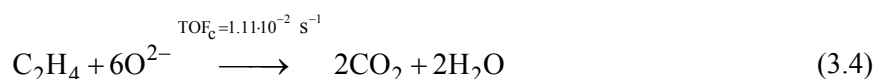
Ένα τυπικό πείραμα δυναμικής απόκρισης (transient), σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +500 μ A, του ρυθμού της αντίδρασης της οξείδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, για τον καταλύτη *SP3a*, στους 280°C δίνεται στο Σχήμα 4.2.



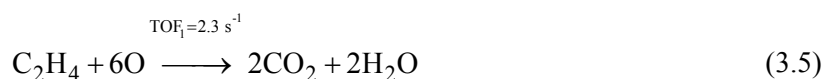
Σχήμα 4.2. Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξείδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +500 μ A, για τον καταλύτη *SP3a* (90 nm). $T=280^\circ\text{C}$, $p_{O_2}=8.2$ kPa, $p_{C_2H_4}=0.19$ kPa και $F_V=210$ cc/min.

Αρχικά ο καταλύτης είναι υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (o.c) και ο καταλυτικός ρυθμός ισούται με $0.14(\pm 0.3) \times 10^{-8}$ mol O/s. Εφαρμογή ενός σταθερού ρεύματος $I_{wc} = +500$ μ A προκαλεί μία αύξηση κατά 368 φορές στον καταλυτικό ρυθμό ($\rho=368$). Η επαγόμενη, από την επιβολή ρεύματος, μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό, Δr , είναι 199 φορές μεγαλύτερη από τον ηλεκτροχημικό ρυθμό, $I/2F$, παροχής των προωθητικών (backspillover) ειδών O^{2-} από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική επιφάνεια ($\Lambda=199$). Ο νέος ηλεκτροχημικά ενισχυμένος, σε μόνιμη κατάσταση, ρυθμός της αντίδρασης είναι 5.16×10^{-7} mol O/s.

Με διακοπή του ρεύματος, ο ρυθμός επιστρέφει στην αρχική του τιμή εντός χρόνου $\tau_D = 90$ s. Άρα το φαινόμενο παρουσιάζει πλήρη αντιστρεπτότητα. Ο χρόνος τ_D είναι σύμφωνα με το μηχανιστικό μοντέλο του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, ο απαιτούμενος χρόνος για την απομάκρυνση των backspillover ειδών O^{2-} από την επιφάνεια του καταλύτη μέσω αντίδρασής τους με το αναγωγικό μέσο (C_2H_4). Συνεπώς η μέση συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF_c , των backspillover ειδών με το C_2H_4 είναι $TOF_c = 1/\tau_D = 1.11 \times 10^{-2} s^{-1}$:



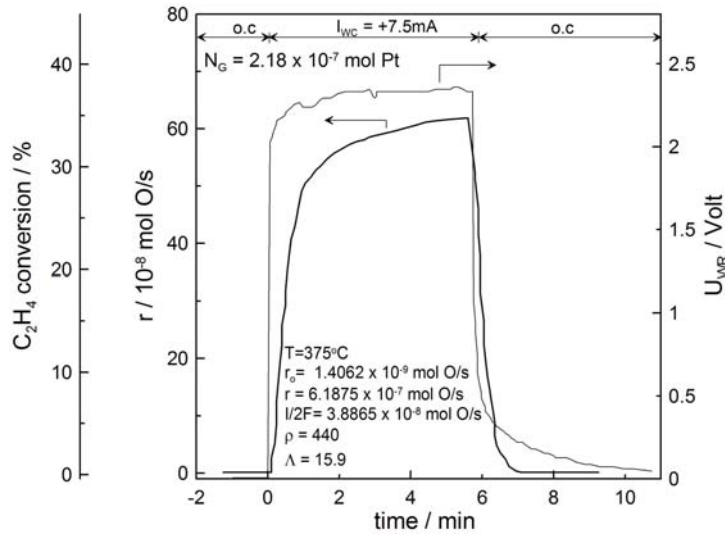
Από την άλλη πλευρά, η συχνότητα αναστροφής του ηλεκτροχημικά ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης, TOF_1 , μεταξύ των κανονικά ροφημένων ατομικών (προερχόμενων από την αέρια φάση) οξυγόνων και του C_2H_4 :



είναι $2.3 s^{-1}$. Ο λόγος των δύο αυτών TOF (TOF_1/TOF_c) είναι 207, τιμή πολύ κοντά στην πειραματικά μετρούμενη τιμή της φαρανταϊκής απόδοσης ($\Lambda=199$). Αυτό επιβεβαιώνει ακόμα μία φορά και στην περίπτωση του λεπτού (90 nm) sputtered υμενίου Pt το μηχανισμό του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, δηλ. ότι ο μέσος χρόνος ζωής των λιγότερα ενεργών (προς αντίδραση) προωθητικών ειδών O^{2-} στην καταλυτική επιφάνεια είναι περίπου 200 φορές μεγαλύτερος από το μέσο χρόνο ζωής των προερχόμενων από την αέρια φάση οξυγόνων, O [16].

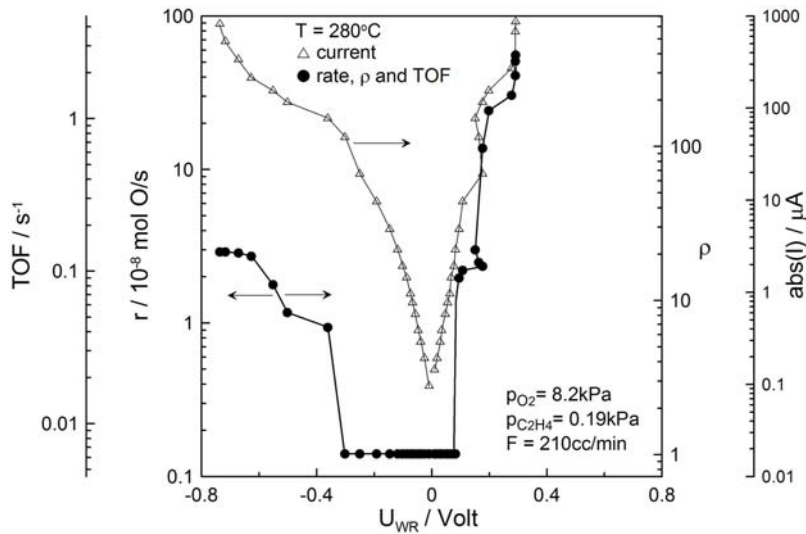
Η δυναμική απόκριση του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $+7.5$ mA στους $375^\circ C$ για τον ίδιο καταλύτη, παρουσιάζεται στο *Σχήμα 4.3*.

Ο καταλύτης βρίσκεται αρχικά ($t < 0$) υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και ο καταλυτικός ρυθμός είναι ίσος με 0.14×10^{-8} mol O/s. Εφαρμογή ενός σταθερού ρεύματος $I_{wc} = +7.5$ mA προκαλεί μία αύξηση κατά 440 φορές στον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης ($\rho=440$). Η τιμή αυτή είναι η μεγαλύτερη που έχει παρατηρηθεί έως σήμερα για την αντίδραση της οξείδωσης του αιθυλενίου. Η επαγόμενη, από την επιβολή ρεύματος, μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό, Δr , είναι 16 φορές μεγαλύτερη από τον ηλεκτροχημικό ρυθμό, $I/2F$, παροχής των προωθητικών (backspillover) ειδών O^{2-} από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική επιφάνεια ($\Lambda=16$).



Σχήμα 4.3. Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξείδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +7.5 mA, για τον καταλύτη SP3a (90 nm). T=375°C, p_{O₂}=8.2 kPa, p_{C₂H₄}=0.19 kPa και F_v=210 cc/min.

Η επίδραση, σε μόνιμη κατάσταση, του δυναμικού του καταλύτη (απαλλαγμένου από την εναπομένουσα ωμική πτώση τάση IR) στο ρυθμό της αντίδρασης, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ, τη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, και το ρεύμα, για τον καταλύτη SP3a, στους 280°C παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4.



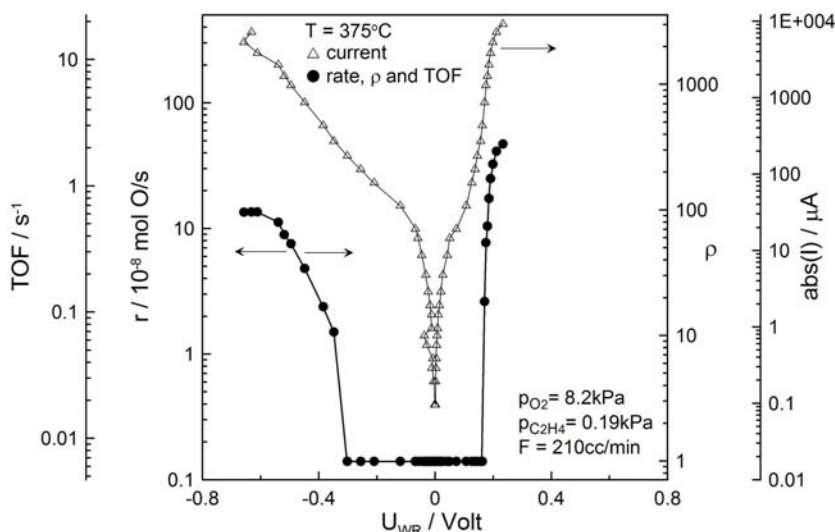
Σχήμα 4.4. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό και την αντίστοιχη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης SP3a, T=280°C, p_{O₂}=8.2 kPa, p_{C₂H₄}=0.19 kPa.

Στη θερμοκρασία αυτή, ο καταλυτικός ρυθμός ενισχύεται τόσο με θετικά όσο και με αρνητικά δυναμικά δηλ. η αντίδραση επιδεικνύει συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου (συμπεριφορά ελαχίστου). Ο υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος καταλυτικός ρυθμός δηλ. ο καταλυτικός ρυθμός για μηδενική τιμή υπέρτασης, έχει τιμή 0.14×10^{-8} mol O/s και η αντίστοιχη τιμή της συχνότητας αναστροφής της αντίδρασης είναι 6.45×10^{-3} s⁻¹. Η μέγιστη παρατηρούμενη τιμή του ηλεκτροχημικά ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης είναι 5.58×10^{-7} mol O/s και παρατηρείται για θετική τιμή υπέρτασης ίση με +290 mV ενώ οι αντίστοιχες τιμές των TOF και ρ είναι 2.56 s⁻¹ και 400. Η φαρανταϊκή απόδοση, Λ, όπως θα

φανεί, παίρνει στην περιοχή των μικρών ρευμάτων τιμές έως και 300. Για αρνητικές τιμές δυναμικού (καθοδική πόλωση), παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά του ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του δυναμικού του καταλύτη δηλ. υπάρχει απαίτηση μεγαλύτερης τιμής δυναμικού (υπέρτασης) για την επίτευξη των μέγιστων ρυθμών. Ως συνέπεια, η αύξηση στο ρυθμό στο καθοδικό τμήμα είναι τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερη και η μέγιστη τιμή του λόγου προσαύξησης του ρυθμού που επιτυγχάνεται για αρκετά μεγαλύτερες κατ' απόλυτη τιμή υπερτάσεις (-730 mV) είναι $\rho=21$.

Το γραμμικό ανοδικό τμήμα του διαγράμματος Tafel υποδηλώνει ότι η κάλυψη της καταλυτικής επιφάνειας από το ηλεκτροκινητικά σημαντικό ροφημένο είδος, δηλ. η κάλυψη του ατομικού οξυγόνου παραμένει σταθερή, αφού το ρεύμα ανταλλαγής εξαρτάται ισχυρά από αυτήν. Σε υψηλότερες υπερτάσεις, παρουσία C_2H_4 εμφανίζονται ισχυρές αποκλίσεις από τη γραμμικότητα και φαινόμενη πολλαπλότητα μόνιμων καταστάσεων, γεγονός που οφείλεται στο ότι η επιφανειακή κάλυψη στη μόνιμη κατάσταση αρχίζει να μειώνεται σημαντικά λόγω της ταχείας αντίδρασης του χημειοροφημένου οξυγόνου με το C_2H_4 [19].

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($T=375^\circ C$, Σχήμα 4.5), ο καταλυτικός ρυθμός ενισχύεται σημαντικά τόσο με θετικά όσο και με αρνητικά δυναμικά και η αντίδραση επιδεικνύει συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου (inverted volcano behaviour). Ο μη ενισχυμένος καταλυτικός ρυθμός έχει τιμή 0.14×10^{-8} mol O/s και η αντίστοιχη τιμή της συχνότητας αναστροφής της αντίδρασης είναι $6.45 \times 10^{-3} s^{-1}$. Εφαρμογή θετικών δυναμικών οδηγεί σε δραματική μη-φαρανταϊκή αύξηση στον καταλυτικό ρυθμό. Η μέγιστη τιμή του ηλεκτροχημικά ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης παρατηρείται για θετική τιμή υπέρτασης ίση με +230 mV και είναι 4.72×10^{-7} mol O/s ενώ οι τιμές των TOF και ρ είναι $2.17 s^{-1}$ και 336 αντίστοιχα.



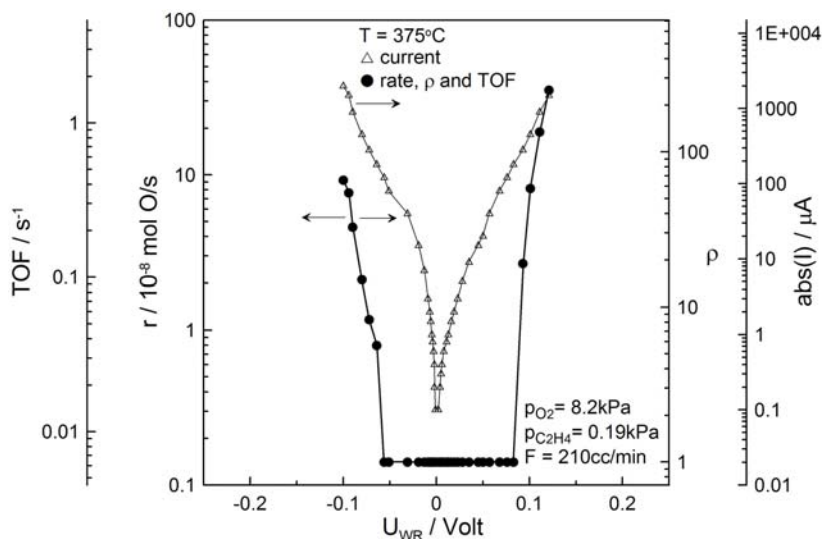
Σχήμα 4.5. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό και την αντίστοιχη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης SP3a, $T=375^\circ C$, $p_{O_2}=8.2$ kPa, $p_{C_2H_4}=0.19$ kPa.

Ομοίως, εφαρμογή καθοδικών δυναμικών οδηγεί σε ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης. Η μέγιστη τιμή του καθοδικά ενισχυμένου ρυθμού επιτυγχάνεται για τιμή υπέρτασης -630 mV και είναι 1.36×10^{-7} mol O/s ενώ η αντίστοιχη τιμή του λόγου προσαύξησης του ρυθμού είναι $\rho=97$.

Και στις δύο θερμοκρασίες, η μεγάλη αύξηση του καταλυτικού ρυθμού με το δυναμικό στην ανοδική περιοχή Tafel (εξίσωση 3.7), ακολουθεί την αύξηση του ρεύματος με το δυναμικό (“προσέγγιση υψηλού πεδίου” της εξίσωσης Butler-Volmer, εξίσωση 1.29). Αυτή η πειραματική παρατήρηση μας επιτρέπει, όπως και στην περίπτωση των καταλυτών πάστας που μελετήθηκαν στο προηγούμενο Κεφάλαιο (καταλύτες *A* και *B*), την πρόβλεψη της τάξης μεγέθους της φαρανταϊκής απόδοσης Λ , που δύναται να δώσει ένα καταλυτικό σύστημα, με μοναδική γνώση τις τιμές του μη ενισχυμένου ρυθμού, r_0 , και του ρεύματος ανταλλαγής I_0 (εξίσωση 3.9).

Για την πραγματοποίηση πειραμάτων επαναληψιμότητας της συμπεριφοράς (μη ενισχυμένης και ηλεκτροχημικά ενισχυμένης) του καταλύτη, χρησιμοποιήθηκε και δεύτερο δείγμα ίδιας τιμής φόρτισης Pt και επομένως ίδιου πάχους καταλυτικού υμενίου (90 nm) (καταλύτης *SP3b*).

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η επίδραση, σε μόνιμη κατάσταση, του δυναμικού του καταλύτη *SP3b* (απαλλαγμένου από την εναπομένουσα ωμική πτώση τάση IR) στο ρυθμό της αντίδρασης και την αντίστοιχη μετατροπή του αιθυλενίου, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , τη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, και το ρεύμα, στους 375°C.



Σχήμα 4.6. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό και την αντίστοιχη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης *SP3b*, $T=375^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.

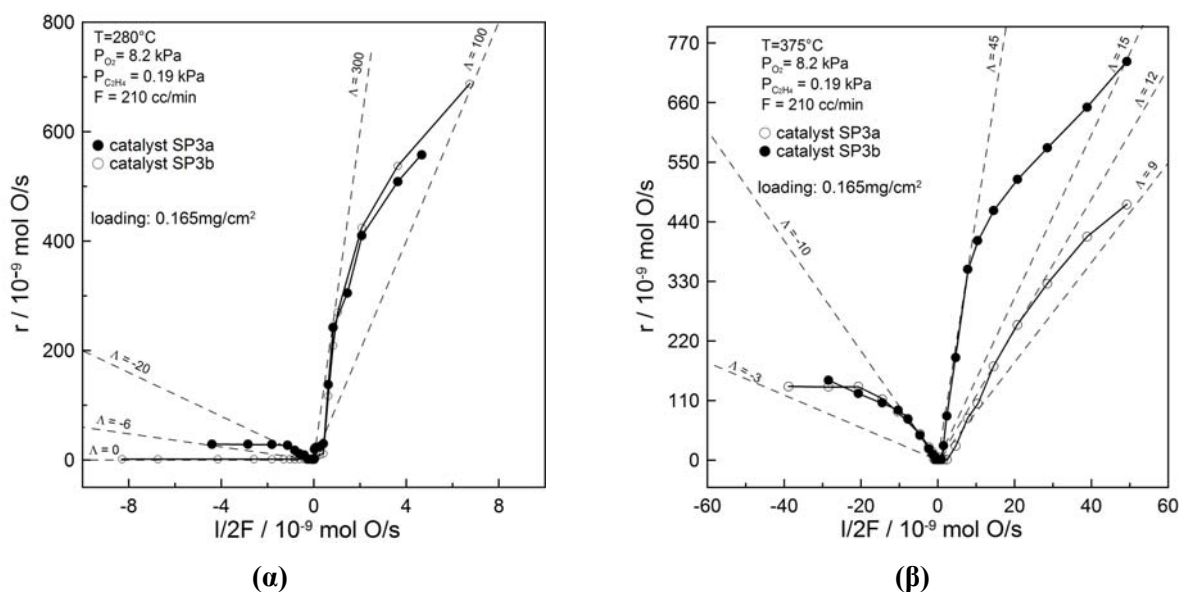
Όπως μπορούμε να δούμε, ο καταλυτικός ρυθμός ενισχύεται σημαντικά τόσο υπό συνθήκες ανοδικής όσο και καθοδικής πόλωσης δηλ. η αντίδραση επιδεικνύει συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου, σε συμφωνία με τους κανόνες ενίσχυσης της κατάλυσης [16, 34, 35] που προβλέπουν τέτοια συμπεριφορά για μικρές τιμές κάλυψης της επιφάνειας από τα ροφημένα αντιδρώντα, γεγονός που αναμένεται να λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η τιμή του μη ενισχυμένου καταλυτικού ρυθμού για τον καταλύτη *SP2b* είναι ίδια με αυτή του καταλύτη *SP2a* ($0.14 \times 10^{-8}\text{ mol O/s}$) και η αντίστοιχη τιμή της συχνότητας αναστροφής της αντίδρασης είναι $6.45 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$. Η μέγιστη παρατηρούμενη τιμή του ηλεκτροχημικά ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης είναι $3.53 \times 10^{-7}\text{ mol O/s}$ και παρατηρείται για θετική τιμή υπέρτασης ίση με +120 mV. Η μέγιστη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης TOF είναι 1.62 s^{-1} ενώ ο υπολογιζόμενος λόγος προσαύξησης, ρ , είναι 251.

Ομοίως, εφαρμογή καθοδικών δυναμικών οδηγεί σε σημαντική ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης. Η μέγιστη τιμή του καθοδικά ενισχυμένου ρυθμού που επιτυγχάνεται είναι 0.92×10^{-7} mol O/s ενώ η αντίστοιχη τιμή του λόγου προσαύξησης του ρυθμού είναι $\rho=66$.

Στο Σχήμα 4.7 απεικονίζεται η επίδραση του ρεύματος ή ισοδύναμα του ρυθμού ηλεκτροχημικής παροχής των προωθητικών ιόντων O^{2-} ($I/2F$) στο ρυθμό της αντίδρασης για τους καταλύτες ίδιου πάχους (SP3a και SP3b), στους 280 και 375°C αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τον ορισμό της φαρανταϊκής απόδοσης Λ (εξίσωση 1.1), ευθείες γραμμές που διέρχονται από το σημείο (0,0) είναι γραμμές σταθερής τιμής φαρανταϊκής απόδοσης. Όπως εύκολα παρατηρεί κανείς στο Σχήμα 4.7α, μικρές θετικές τιμές $I/2F$ οδηγούν σε υψηλές τιμές Λ (έως και 300). Από την άλλη πλευρά, καθοδικά ρεύματα οδηγούν σε τιμές του Λ έως και -20. Σε υψηλότερη θερμοκρασία (375°C, Σχήμα 4.7β), η αντίδραση επιδεικνύει συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου αφού ο ρυθμός ενισχύεται τόσο με θετικά όσο και με αρνητικά ρεύματα και η φαρανταϊκή απόδοση παίρνει τιμές από 9 έως 45 για τα θετικά ρεύματα και από -3 έως -10 για τα αρνητικά ρεύματα αντίστοιχα.

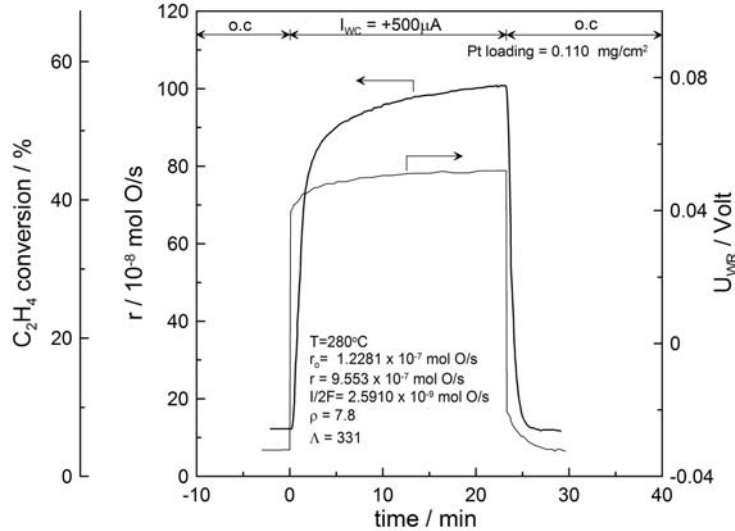
Η ολική συμπεριφορά των ίδιου πάχους (90 nm) καταλυτικών υμενίων παρουσιάζει πολύ καλή επαναληψιμότητα, καθώς αυτά υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, επιδεικνύουν ίδιας τάξης μεγέθους τιμές φαρανταϊκής απόδοσης Λ σε όλο το εύρος των επιβαλλόμενων ρευμάτων.



Σχήμα 4.7. Εξάρτηση του ρυθμού παραγωγής του CO_2 από το ρυθμό παροχής ιόντων οξυγόνου ($I/2F$) στην επιφάνεια των καταλυτών SP3a (●) και SP3b (○) στους 280°C (α) και 375°C (β). Οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν περιοχές σταθερής φαρανταϊκής απόδοσης Λ . $p_{O_2}=8.2$ kPa, $p_{C_2H_4}=0.19$ kPa και $F_V=210$ cc/min.

4.4.1.2 Καταλυτικά υμένια Pt πάχους 60 nm

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται η δυναμική απόκριση του ρυθμού της αντίδρασης της οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +500 μA , για τον καταλύτη SP2a (πάχους 60 nm), στους 280°C.



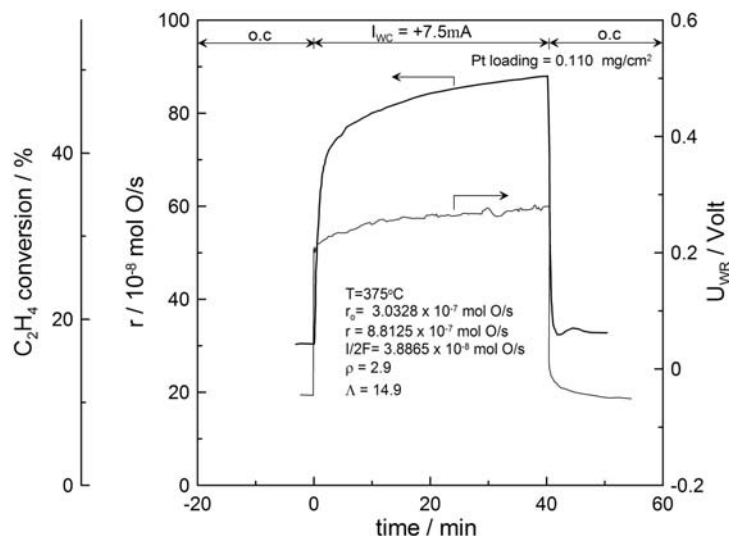
Σχήμα 4.8. Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +500 μA , για τον καταλύτη SP2a (60 nm). $T=280^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.

Αρχικά, για $t < 0$ το κύκλωμα είναι ανοιχτό. Ο καταλυτικός ρυθμός είναι $1.23 \times 10^{-7}\text{ mol O/s}$, το δυναμικό του καταλύτη είναι -0.032 V και η μετατροπή του αιθυλενίου 7%. Τη χρονική στιγμή $t=0$ εφαρμόζεται με τη βοήθεια του γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη ένα σταθερό ρεύμα δυναμικό $I_{\text{WC}} = +500\text{ }\mu\text{A}$ μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Υπό τις συνθήκες αυτές, παρέχονται ηλεκτροχημικά στην καταλυτική επιφάνεια ιόντα οξυγόνου με ρυθμό $I/2F = 2.591 \times 10^{-9}\text{ mol O/s}$. Μετά την πάροδο μερικών λεπτών το σύστημα έχει φτάσει σε μία νέα μόνιμη κατάσταση. Ο ηλεκτροχημικά ενισχυμένος ρυθμός της αντίδρασης ($9.55 \times 10^{-7}\text{ mol O/s}$) είναι 7.8 φορές μεγαλύτερος από τον αρχικό ρυθμό ($\rho=7.8$) και η μετατροπή του αιθυλενίου που επιτυγχάνεται είναι 55%. Η επαγόμενη, από την επιβολή ρεύματος, μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό, Δr , είναι 331 φορές μεγαλύτερη από τον ηλεκτροχημικό ρυθμό, $I/2F$, παροχής των προωθητικών (backspillover) ειδών O^{2-} από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική επιφάνεια ($\Lambda=331$).

Η δυναμική απόκριση του ρυθμού της αντίδρασης και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού του καταλύτη SP2a, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +7.5 mA, στους 375°C δίνεται στο Σχήμα 4.9. Αρχικά ο καταλύτης βρίσκεται υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και ο καταλυτικός ρυθμός είναι $3.03 \times 10^{-7}\text{ mol O/s}$. Επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $I_{\text{WC}} = +7.5\text{ mA}$ προκαλεί μία αύξηση κατά 2.9 φορές στον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης ($\rho=2.9$). Η φαρανταϊκή απόδοση Λ είναι 14.9.

Συγκρίνοντας τα Σχήματα 4.3 και 4.9, μπορεί να δει κανείς ότι η τιμή του μη ενισχυμένου ρυθμού, r_0 , για τον καταλύτη πάχους 60 nm (καταλύτης SP2a), είναι στη δεδομένη θερμοκρασία, πολύ

μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή του για τον καταλύτη πάχους 90 nm (καταλύτης SP3a). Αντιθέτως, η τιμές των ηλεκτροχημικά ενισχυμένων ρυθμών και για τους δύο καταλύτες είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Το γεγονός αυτό εξηγεί και την μικρή τιμή του λόγου προσαύξησης του ρυθμού ($\rho=2.9$) για τον καταλύτη SP2a.



Σχήμα 4.9. Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +7.5 mA, για τον καταλύτη SP2a (60 nm). $T=375^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2$ kPa, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19$ kPa και $F_V=210$ cc/min.

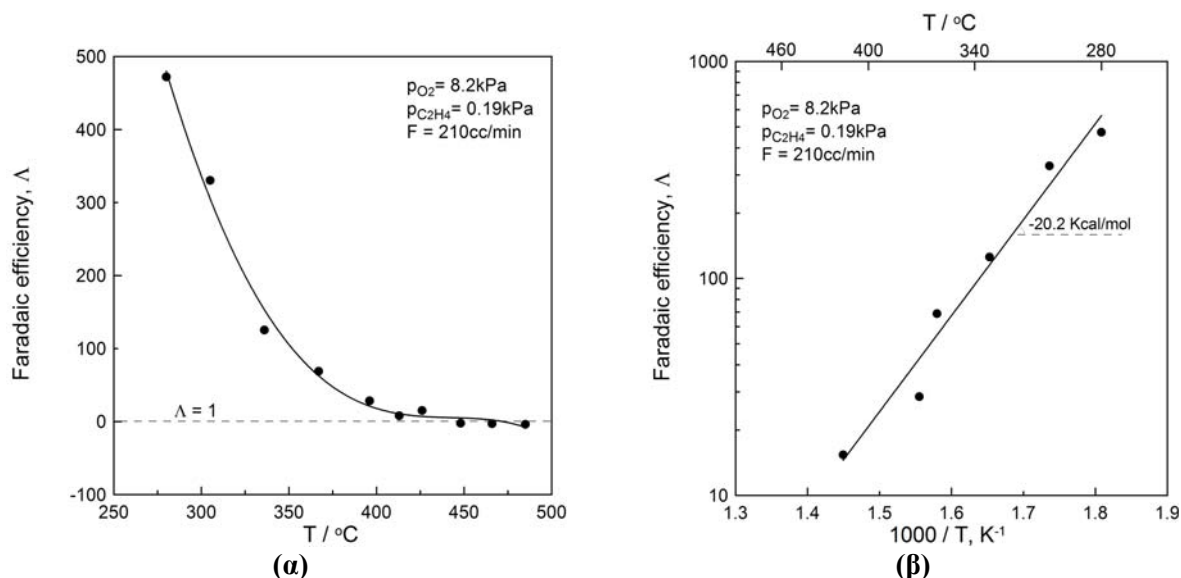
Στο δυναμικό πείραμα του Σχήματος 4.9 (375°C), η τιμή της φαρανταϊκής απόδοσης ($\Lambda=14.9$) είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή που παρατηρείται στο πείραμα του Σχήματος 4.8 (280°C , $\Lambda=331$). Πράγματι, όπως διακρίνεται στο Σχήμα 4.10, η φαρανταϊκή απόδοση Λ μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και πλησιάζει τη μονάδα σε θερμοκρασίες όπου τα αντιδρώντα δε ροφούνται άλλο στην επιφάνεια του καταλυτικού ηλεκτροδίου. Σε αυτό το όριο (όχι ρόφηση αερίου O_2 , χημειοροφημένου ή backspillover) μόνο το ηλεκτροχημικά αντλούμενο οξυγόνο θα αντιδράσει με αποτέλεσμα τη διάλυση της αποτελεσματικής διπλοστοιβάδας, συνεπώς $\Lambda=1$ όπως παρατηρείται και στο πείραμα [16].

Η μείωση της φαρανταϊκής απόδοσης με τη θερμοκρασία, μπορεί να δικαιολογηθεί επίσης με βάση την εξίσωση πρόβλεψης της τάξεως μεγέθους της φαρανταϊκής απόδοσης:

$$|\Lambda| \approx r_o / (I_0 / 2F) \quad (2.7)$$

Το γεγονός ότι το I_0 αυξάνει εκθετικά με τη θερμοκρασία [16] σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το Λ είναι αντιστρόφως ανάλογο του I_0 εξηγεί γιατί το φαινόμενο NEMCA περιορίζεται συνήθως σε θερμοκρασίες μικρότερες των 600°C .

Η μείωση του Λ με τη θερμοκρασία [15, 16], λαμβάνει χώρα με μία φαινόμενη μεταβολή ενθαλπίας $\Delta H = \sim 20$ kcal/mol (Σχήμα 4.10), που δεν είναι παρά η διαφορά $E_{\text{el}} - E_{\text{cat}}$ των ενεργειών ενεργοποίησης της ηλεκτροχημικής αντίδρασης της δημιουργίας backspillover ιοντικού είδους O^{2-} στην καταλυτική επιφάνεια, E_{el} , ($E_{\text{el}} = \sim 23$ kcal/mol, τιμή παρόμοια με αυτή των O^{2-} σε επαφή με το στερεό ηλεκτρολύτη YSZ [15, 16]) και της ενέργειας ενεργοποίησης της καταλυτικής αντίδρασης στην ηλεκτροχημικά ενισχυμένη κατάσταση, E_{cat} .

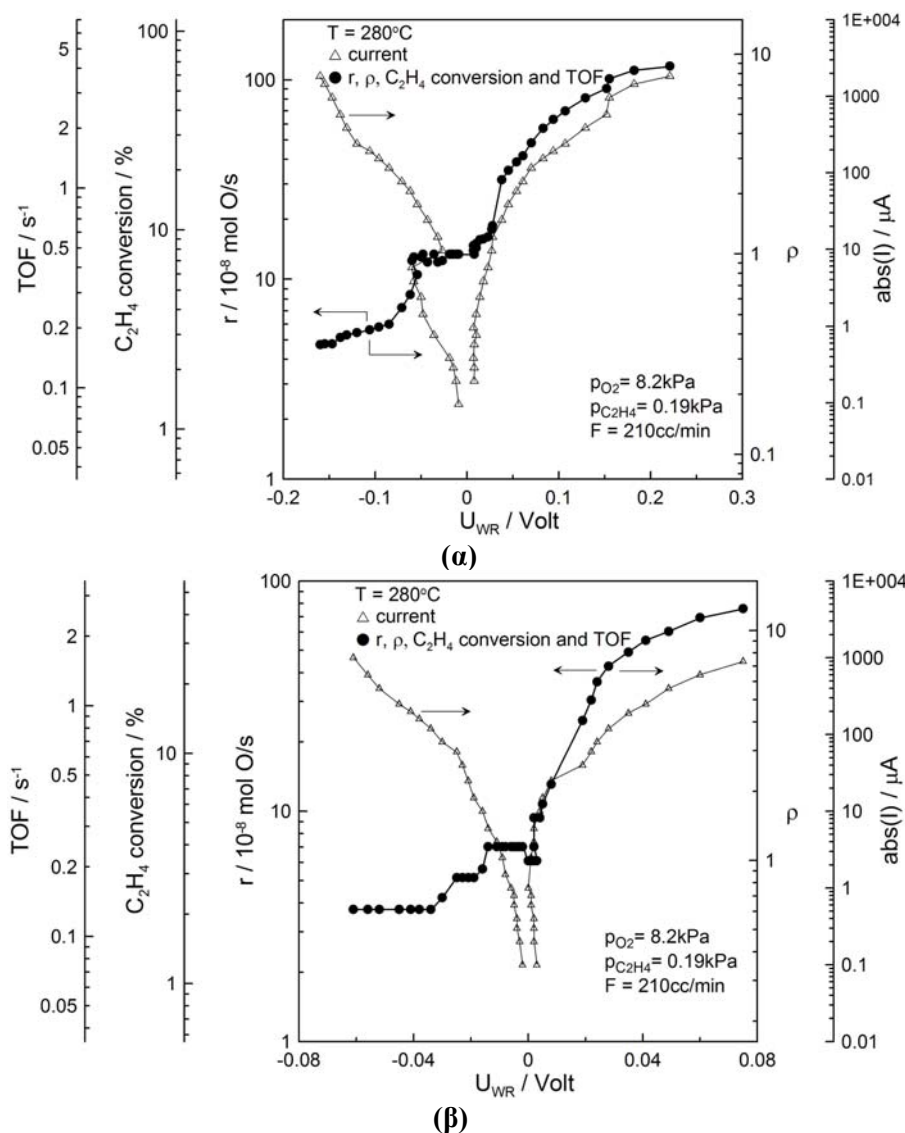


Σχήμα 4.10. (α) Εξάρτηση της φαρανταϊκής απόδοσης Λ από τη θερμοκρασία και (β) υπολογισμός της μεταβολής ενθαλπίας του Λ . Καταλύτης SP2a (60 nm), $U_{WR} = +50 \text{ mV}$, $p_{O_2} = 8.2 \text{ kPa}$, $p_{C_2H_4} = 0.19 \text{ kPa}$ και $F = 210 \text{ cc/min}$.

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης και της αντίστοιχης μετατροπής του C_2H_4 , του λόγου προσαύξησης του ρυθμού, ρ , του TOF, και του ρεύματος από το απαλλαγμένο από την εναπομένουσα ωμική πτώση τάση δυναμικό (υπέρταση, η) των καταλυτών SP2a (60 nm) και SP2b (60 nm) αντίστοιχα, σε μόνιμη κατάσταση, στους 280°C.

Ο υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος αρχικός ρυθμός του καταλύτη SP2a (Σχήμα 4.11α), έχει τιμή $1.34 \times 10^{-7} \text{ mol O/s}$ και η αντίστοιχη τιμή της συχνότητας αναστροφής της αντίδρασης είναι 0.46 s^{-1} . Επιβολή δυναμικών μπορεί να τροποποιήσει μη-φαρανταϊκά τον καταλυτικό ρυθμό και επομένως τη μετατροπή του αιθυλενίου η οποία μεταβάλλεται από 2.6 έως 66%. Ο μέγιστος ηλεκτροχημικά ενισχυμένος ρυθμός της αντίδρασης έχει τιμή $1.17 \times 10^{-6} \text{ mol O/s}$ και παρατηρείται για θετική τιμή υπέρτασης ίση με +220 mV ($I_{WC} = +1.9 \text{ mA}$). Οι αντίστοιχες μέγιστες τιμές των TOF και ρ_{max} είναι 4.07 s^{-1} και 8.8. Σε αντίθεση με το ρ που παίρνει μικρές τιμές, η φαρανταϊκή απόδοση, Λ , στην περιοχή των μικρών ρευμάτων παίρνει τιμές έως και 600. Τέλος, επιβολή αρνητικών δυναμικών (ηλεκτροχημική απομάκρυνση των ιόντων O^{2-} από την καταλυτική επιφάνεια), οδηγεί σε περαιτέρω μείωση ($\rho = 0.35$) του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης (ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά).

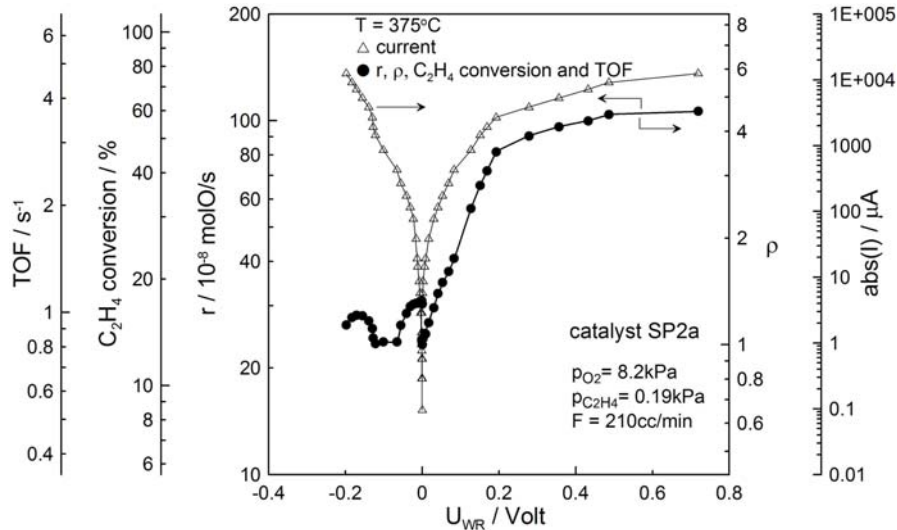
Η τιμή της συχνότητας αναστροφής του μη ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης (Σχήμα 4.11β) είναι 0.21 s^{-1} και η αντίστοιχη μετατροπή του αιθυλενίου είναι 3.4%. Επιβολή δυναμικών τροποποιεί, ομοίως με την περίπτωση του καταλύτη SP2a, τον καταλυτικό ρυθμό και επομένως την μετατροπή του αιθυλενίου η οποία μεταβάλλεται από 2.1 έως 43%. Η μέγιστη τιμή της συχνότητας αναστροφής της αντίδρασης υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι 2.64 s^{-1} . Η φαρανταϊκή απόδοση, στην περιοχή των μικρών ρευμάτων παίρνει τιμές έως και 10^3 ενώ ο μέγιστος παρατηρούμενος λόγος προσαύξησης είναι 12.5, τιμή της ίδιας τάξης μεγέθους και πολύ κοντά με αυτήν που μετρήθηκε για τον καταλύτη ίδιου πάχους SP2a στις ίδιες πειραματικές συνθήκες ($\rho = 8.8$, Σχήμα 4.11α). Τέλος, και όπως αναμενόταν, εφαρμογή καθοδικών δυναμικών οδηγεί σε μείωση ($\rho = 0.61$) του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης.



Σχήμα 4.11. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, τη μετατροπή του αιθυλενίου, τη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα για τον καταλύτη SP2a (α) και τον καταλύτη SP2b (β). $T=280^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.

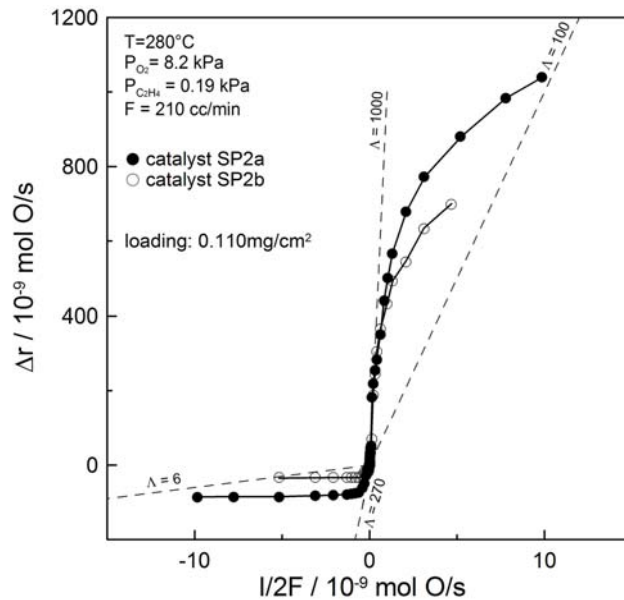
Το ίδιο διάγραμμα για τον καταλύτη SP2a σε υψηλότερη θερμοκρασία (375°C) φαίνεται στο Σχήμα 4.12, όπου επιβολή σταθερών δυναμικών επιφέρει μεταβολή στην μετατροπή του αιθυλενίου από 15 έως 60%. Η δε συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, μεταβάλλεται από 0.81 έως 3.69 s^{-1} . Η μέγιστη παρατηρούμενη τιμή του λόγου προσαύξησης είναι 4.6 ενώ η φαρανταϊκή απόδοση στην περιοχή μικροπόλωσης παίρνει τιμές έως και 70.

Και στις δύο θερμοκρασίες λοιπόν, ο καταλυτικός ρυθμός αυξάνει με θετικά και μειώνεται (ή παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστος) με αρνητικά δυναμικά δηλ. η αντίδραση επιδεικνύει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά. Σημαντικό αποτέλεσμα συνιστά η πειραματική παρατήρηση ότι, όπως και στην περίπτωση των καταλυτών πάχους 90 nm (καταλύτες SP3), έτσι και για τους καταλύτες πάχους 60 nm (καταλύτες SP2a και SP2b) και στις δύο θερμοκρασίες, η έντονη αύξηση του καταλυτικού ρυθμού με το δυναμικό στην ανοδική περιοχή Tafel ακολουθεί την “προσέγγιση υψηλού πεδίου” της εξίσωσης Butler-Volmer (εξίσωση 1.29) που δίνει την αύξηση του ρεύματος με το δυναμικό.



Σχήμα 4.12. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, τη μετατροπή του αιθυλενίου, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης SP2a, $T=375^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.

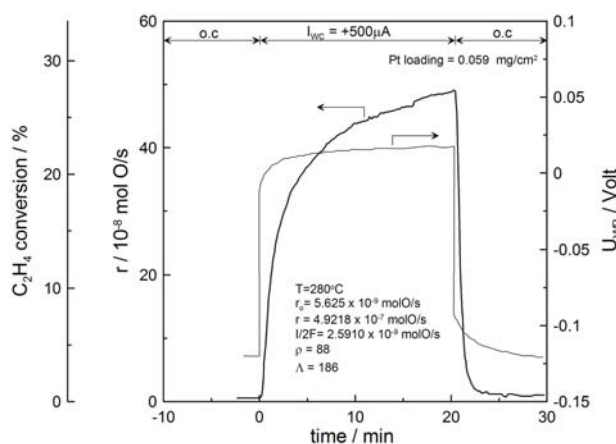
Στο Σχήμα 4.13 απεικονίζεται η επίδραση του ρυθμού ηλεκτροχημικής παροχής των προωθητικών ιοντικών ειδών, O^{2-} , στο ρυθμό της αντίδρασης για τους καταλύτες ίδιου πάχους (SP2a και SP2b), στους 280°C . Όπως μπορούμε να δούμε, παρατηρείται πολύ καλή συμφωνία των αποτελεσμάτων των δύο λεπτότερων (60 nm) sputtered καταλυτικών υμενίων Pt. Τιμές φαρανταϊκής απόδοσης έως και 10^3 μπορούν να επιτευχθούν και για τους δύο καταλύτες επιβάλλοντας μικρά ανοδικά ρεύματα, ενώ αύξηση του επιβαλλόμενου ανοδικού ρεύματος και επομένως και του αντίστοιχου ρυθμού παροχής ($I/2F$) των προωθητικών ειδών O^{2-} στην επιφάνεια των καταλυτών, οδηγεί σε μείωση της φαρανταϊκής απόδοσης. Υπό συνθήκες επιβολής καθοδικών ρευμάτων, παρατηρούνται τιμές Λ από 6 έως 270.



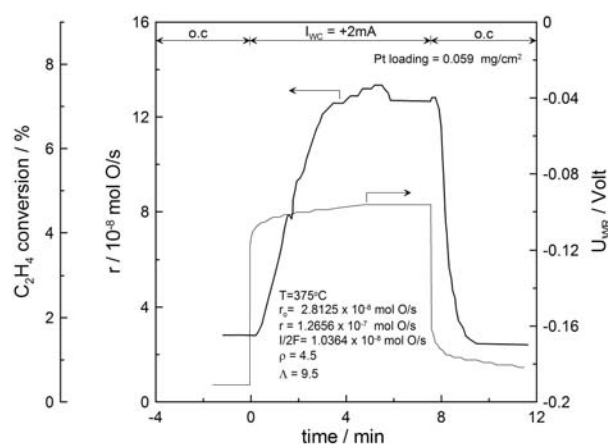
Σχήμα 4.13. Εξάρτηση της μεταβολής του ρυθμού της αντίδρασης από το ρυθμό παροχής ιόντων οξυγόνου ($I/2F$) στην επιφάνεια των καταλυτών SP2a (●) και SP2b (○). Οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν περιοχές σταθερής φαρανταϊκής απόδοσης Λ . $T=280^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$.

4.4.1.3 Καταλυτικό υμένιο Pt πάχους 30 nm

Η δυναμική απόκριση του ρυθμού της αντίδρασης και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού του καταλύτη, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +500 μA στους 280°C για τον λεπτότερο (30 nm) εξεταζόμενο καταλύτη παρουσιάζεται στο *Σχήμα 4.14*. Αρχικά ($t < 0$) το κύκλωμα είναι ανοιχτό και ο καταλυτικός ρυθμός είναι 0.56×10^{-8} mol O/s, η μετατροπή του αιθυλενίου 0.31% και το δυναμικό του καταλύτη είναι -0.120 V. Εφαρμογή ενός σταθερού ρεύματος $I_{\text{WC}} = +500 \mu\text{A}$ προκαλεί μία αύξηση κατά περίπου 88 φορές στον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης. Μετά την πάροδο μερικών λεπτών το σύστημα έχει φτάσει σε μία νέα μόνιμη κατάσταση. Η μετατροπή του αιθυλενίου που επιτυγχάνεται είναι 27.5%. Η φαρανταϊκή απόδοση Λ είναι 186.



Σχήμα 4.14. Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξείδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +500 μA , για τον καταλύτη SP1 (30 nm). $T = 280^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 8.2$ kPa, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.19$ kPa και $F_V = 210$ cc/min.



Σχήμα 4.15. Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξείδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +2 mA, για τον καταλύτη SP1 (30 nm). $T = 375^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 8.2$ kPa, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.19$ kPa και $F_V = 210$ cc/min.

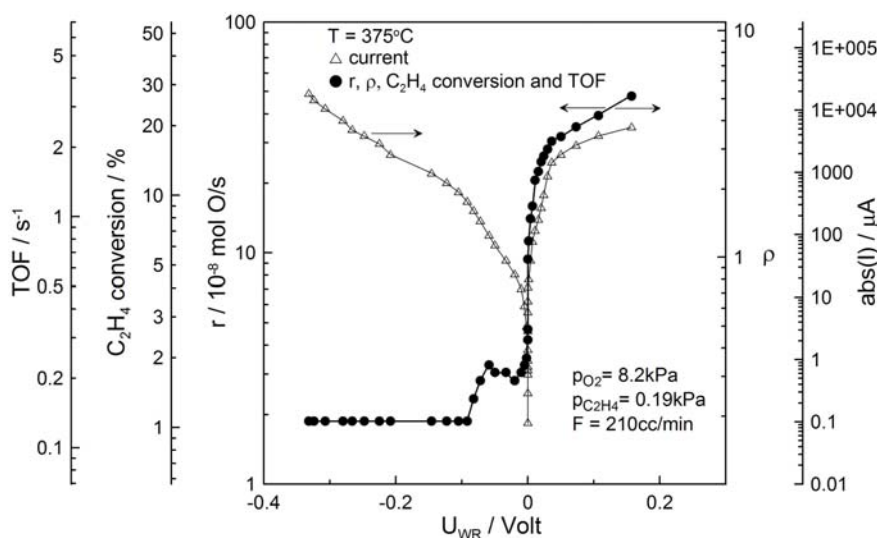
Το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε στους 375°C και στις ίδιες συνθήκες οξειδωτικού μίγματος (*Σχήμα 4.15*), όπου επιβολή ενός ρεύματος +2 mA προκαλεί μία αύξηση κατά 4.5 φορές στον αρχικό καταλυτικό ρυθμό ($\rho = 4.5$). Η φαρανταϊκή απόδοση Λ είναι 9.5.

Πειράματα σε μόνιμη κατάσταση πραγματοποιήθηκαν και στον καταλύτη SP1. Η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη, U_{WR} , στο ρυθμό της αντίδρασης, το ρ , τη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, και το ρεύμα, στους 375°C παρουσιάζεται στο *Σχήμα 4.16*.

Επιβολή σταθερών δυναμικών επιφέρει μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό και επομένως και στην αντίστοιχη μετατροπή του αιθυλενίου η οποία κυμαίνεται από 1 έως 29%. Παράλληλα, η συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, μεταβάλλεται από 0.13 έως 3.34 s^{-1} . Η μέγιστη παρατηρούμενη τιμή του λόγου προσαύξησης είναι 5.1 ενώ η φαρανταϊκή απόδοση στην περιοχή μικροπόλωσης παίρνει τιμές έως και 60.

Η μικρή τιμή του λόγου προσαύξησης του ρυθμού που παρατηρείται για τον καταλύτη SP1 (30 nm) καθώς και για τους καταλύτες SP2 (60 nm) στους 375°C, οφείλεται στο γεγονός ότι αυτά τα λεπτά

καταλυτικά ηλεκτρόδια είναι, στις συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, ήδη σε μερικώς ενισχυμένη κατάσταση.



Σχήμα 4.16. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, τη μετατροπή του αιθυλενίου, τη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης, TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης SP1, $T=375^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.

Αυτή η παρατήρηση μπορεί να κατανοηθεί συγκρίνοντας το μήκος τριών φάσεων, N_{tpb} , αυτών των ηλεκτροδίων. Η παράμετρος N_{tpb} εκφράζει τα mol του μεταλλικού ηλεκτροδίου που βρίσκονται σε επαφή με τον στερεό ηλεκτρολύτη και την αέρια φάση. Εξ' αιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλιτών των εναποτεθειμένων με τη μέθοδο επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας καταλυτών, το μήκος της τριεπιφάνειας, ℓ_{tpb} , είναι σημαντικά μικρότερο από το αντίστοιχο ℓ_{tpb} των sputtered, δηλ. η τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής που αποκτάται για τα καταλυτικά ηλεκτρόδια πάστας είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή των sputtered ηλεκτροδίων κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες αντίδρασης, γεγονός που θα φανεί στη συνέχεια. Τέλος, στη περίπτωση των sputtered ηλεκτροδίων η δημιουργούμενη υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος διπλοστοιβάδα των προωθητικών ειδών O^{2-} στην διεπιφάνεια καταλυτικού ηλεκτροδίου/αέριας φάσης είναι παρούσα σε πιο έκδηλο βαθμό, εν συγκρίσει με τα ηλεκτρόδια πάστας, οδηγώντας έτσι σε παρατήρηση υψηλότερων ρυθμών ανοιχτού κυκλώματος.

4.4.2 Καταλύτης Pt σκελετικής δομής (Tailor-structured skeletal Pt catalyst)

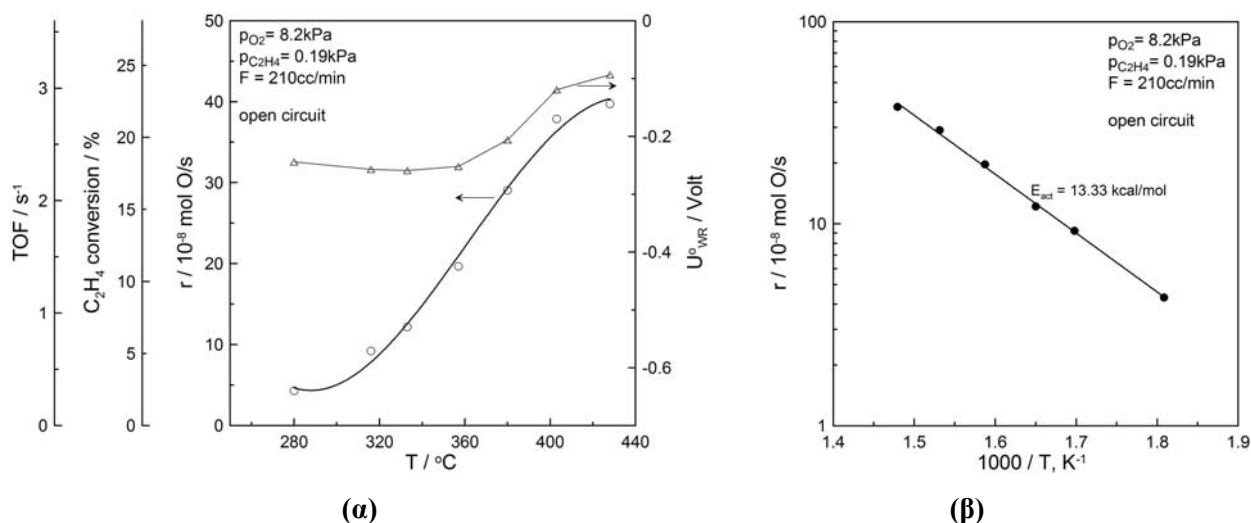
Η ίδια σειρά πειραμάτων ηλεκτροχημικής ενίσχυσης που ακολουθήθηκε χρησιμοποιώντας τους καταλύτες SP3a και SP3b (90 nm), SP2a και SP2b (60 nm) και SP1 (30 nm), πραγματοποιήθηκε και για τον παρασκευασμένο με τη μέθοδο της εναπόθεσης με ατμό [27] καταλύτη σκελετικής δομής (καταλύτης SK).

Η επίδραση της θερμοκρασίας στον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης r_0 και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, U_{WR}^0 , του καταλύτη SK με φόρτιση μετάλλου 0.210 mg Pt/cm^2 στις ίδιες συνθήκες οξειδωτικού μίγματος ($p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=8.2\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$), παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.17. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του καταλυτικού ρυθμού και επομένως και της

μετατροπής του C_2H_4 από 2.4% στους $280^\circ C$ σε 22.3% στους $430^\circ C$, μετατροπή που όπως θα δούμε σε επόμενο διάγραμμα μπορεί να επιτευχθεί σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία μέσω επιβολής ρευμάτων ή δυναμικών. Η υπολογιζόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης του C_2H_4 με το χημειοροφημένο O είναι 13.3 Kcal/mol, πολύ κοντά στην τιμή που μετρήθηκε για τους sputtered καταλύτες SP και πάντα σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [19]. Η διαφορά δυναμικού, U_{WR}^o , ή αλλιώς δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (ο εκθέτης “o” δηλώνει συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος δηλ. την απουσία διέλευσης ρεύματος ($I=0$) μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων) που αναπτύσσεται αυθόρμητα ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (εργασίας, W και αναφοράς, R) και σχετίζεται όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 1 με την ενεργότητα του οξυγόνου, a_o , στην καταλυτική επιφάνεια μέσω της εξίσωσης (1.8) [36-41], μπορεί να γραφτεί ως:

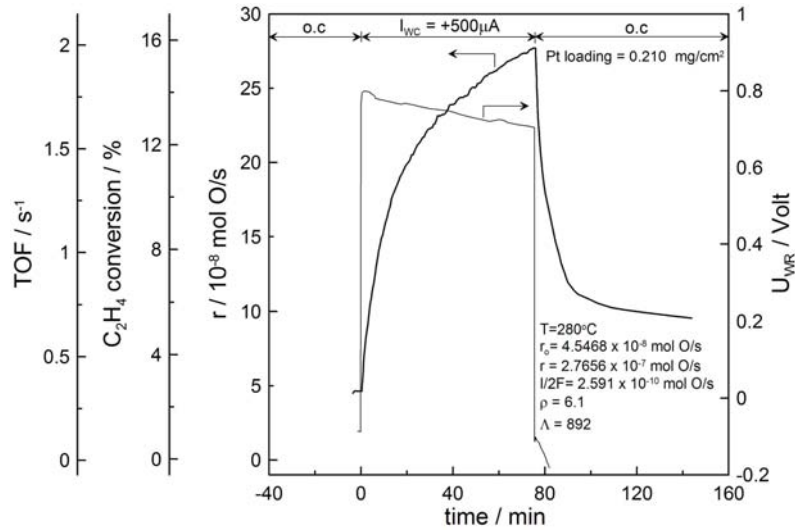
$$U_{WR}^o = \frac{1}{4F} [\mu_{O_2,W} - \mu_{O_2,R}] \quad (4.3)$$

όπου $\mu_{O_2,W}$ και $\mu_{O_2,R}$ είναι το χημικό δυναμικό του οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλυτικού ηλεκτροδίου (W) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (R) αντίστοιχα. Όπως μπορούμε να δούμε στο Σχήμα 4.17, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος εξ' αιτίας της αύξησης της κάλυψης της επιφάνειας από ατομικά ροφημένο οξυγόνο.



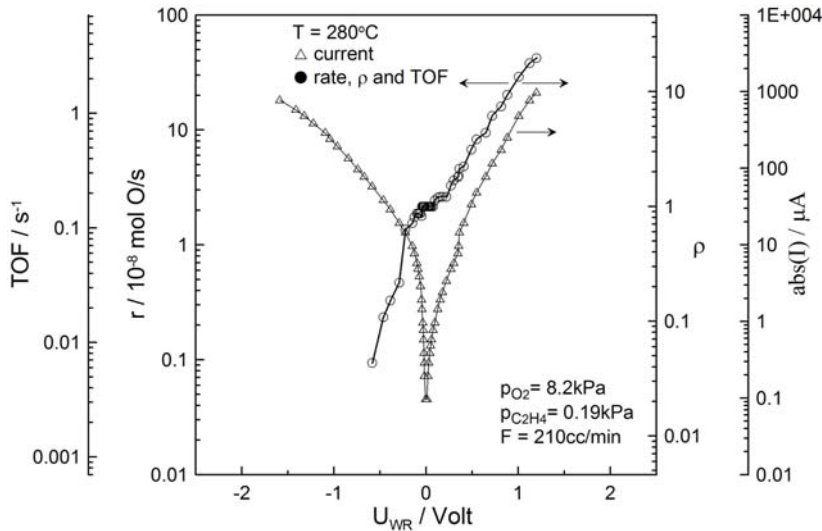
Σχήμα 4.17. (α) Επίδραση της θερμοκρασίας στον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης οξειδωσης του C_2H_4 , τη μετατροπή του αιθυλενίου, τη συχνότητα αναστροφής TOF της αντίδρασης και το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος U_{WR}^o . (β) Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. $p_{O_2}=8.2$ kPa, $p_{C_2H_4}=0.19$ kPa.

Στο Σχήμα 4.18 παρουσιάζεται η δυναμική απόκριση του ρυθμού της αντίδρασης, της μετατροπής του αιθυλενίου, του TOF και του δυναμικού του καταλύτη SK, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +500 μA στους $280^\circ C$. Όπως μπορούμε να δούμε, εφαρμογή σταθερού ρεύματος προκαλεί 610% προσαύξηση στον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης ($\rho=6.1$), ενώ η φαρανταϊκή απόδοση Λ είναι ίση με 892.



Σχήμα 4.18. Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού ρεύματος +500 μΑ, για τον καταλύτη SK. T= 280°C, p_{O₂}=8.2 kPa, p_{C₂H₄}=0.19 kPa και F_v=210 cc/min.

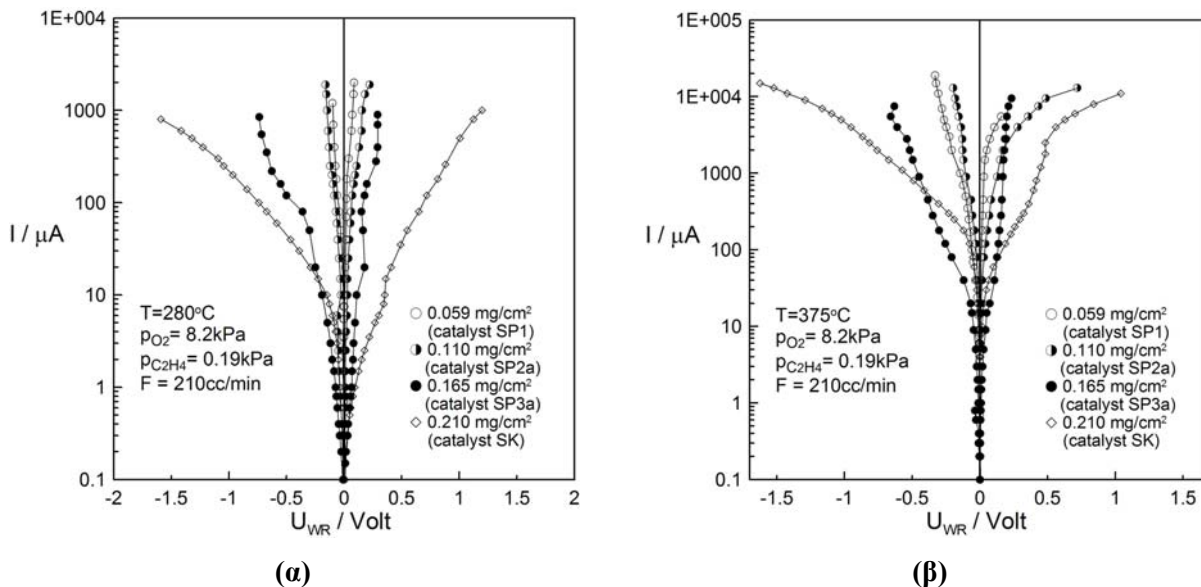
Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης, του ρ, του TOF, και του ρεύματος από το δυναμικό του καταλύτη SK, σε μόνιμη κατάσταση, στους 280°C παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.19. Ο υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ρυθμός της αντίδρασης έχει τιμή 2.16x10⁻⁸ mol O/s και η αντίστοιχη τιμή της συχνότητας αναστροφής της αντίδρασης είναι 0.16 s⁻¹. Η αντίδραση επιδεικνύει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά αφού ο ρυθμός αυξάνει με θετικά και μειώνεται με αρνητικά δυναμικά. Η μετατροπή του αιθυλενίου μεταβάλλεται από 1.2% (αρνητικά δυναμικά) έως 23.7% (θετικά δυναμικά) ενώ η συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης TOF μεταβάλλεται από 6.7x10⁻³ σε 3.04 s⁻¹. Η μέγιστη παρατηρούμενη τιμή του λόγου προσαύξησης του ρυθμού είναι 20.



Σχήμα 4.19. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, τη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης TOF, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού ρ και το ρεύμα. Καταλύτης SK, T=280°C, p_{O₂}=8.2 kPa, p_{C₂H₄}=0.19 kPa.

4.4.3 Επίδραση του πάχους και του δυναμικού στο ρεύμα και τον καταλυτικό ρυθμό

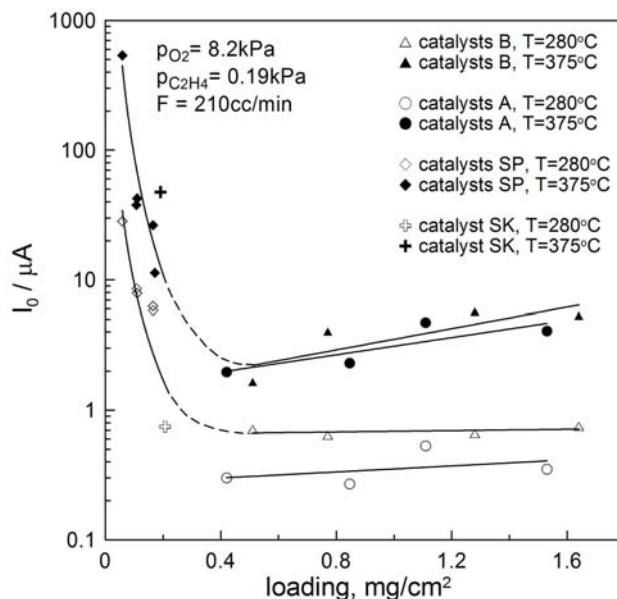
Για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων εξήχθησαν καμπύλες έντασης-υπέρτασης. Στο Σχήμα 4.20, παρουσιάζονται τέτοιες καμπύλες $\log I$ vs. U (διαγράμματα Tafel) για όλους τους καταλύτες *SP1a*, *SP2a*, *SP3a* και *SK*, μεταβαλλόμενης φόρτισης μετάλλου, στους 280 (α) και 375°C (β).



Σχήμα 4.20. Διαγράμματα Tafel των sputtered καταλυτών στους 280°C (α) και 375°C (β).

Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι και στις δύο θερμοκρασίες τα χαρακτηριστικά των καμπυλών των καταλυτών μεταβαλλόμενης φόρτισης μετάλλου επηρεάζονται σημαντικά από αυτή. Αύξηση της φόρτισης του καταλύτη οδηγεί σε μικρότερες τιμές ρευμάτων για την ίδια τιμή υπέρτασης, γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στη σημαντική αύξηση του ρεύματος ανταλλαγής I_0 των λεπτότερων υμενίων που παρουσιάζουν μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών και επομένως μικρότερο μήκος διάχυσης των προωθητικών ιόντων O^{2-} .

Στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρεύματος ανταλλαγής I_0 από την φόρτιση Pt για όλους τους εναποτεθειμένους με τη μέθοδο της ιοντοβολής καταλύτες (καταλύτες *SP*), για τον καταλύτη που εναποτέθηκε με την τεχνική της εναπόθεσης με ατμό (καταλύτης *SK*) καθώς και για τους δύο τύπους καταλυτών πάστας (καταλύτες *A* και *B*) που μελετήθηκαν στο Κεφάλαιο 3. Το ρεύμα ανταλλαγής, I_0 , είναι διαφορετικό για κάθε ένα από τα διαφορετικού πάχους καταλυτικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν και συγκεκριμένα αυξάνει σημαντικά στα πολύ λεπτά. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις διαφορές του μεγέθους και της μορφολογίας των κρυσταλλιτών και εν γένει στη διαφορετική έκταση της τριεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη-καταλύτη-αερίου (interline length, ℓ_{tpb}) που κύρια λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεταφοράς φορτίου, εξ' αιτίας της διαφορετικής θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στην οποία αυτά είχαν υποβληθεί κατά τη θερμική τους κατεργασία μετά την εναπόθεσή τους με ιοντοβολή (Πίνακας 4.1). Στον Πίνακα 4.3 παρατίθενται οι τιμές του ρεύματος ανταλλαγής, I_0 , όπως αυτές υπολογίστηκαν για όλους τους sputtered και skeletal καταλύτες από την εξίσωση Butler-Volmer (εξίσωση 1.20) [42-44] που χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με τα πειραματικά δεδομένα I vs. η για την εξαγωγή των ανωτέρω τιμών.

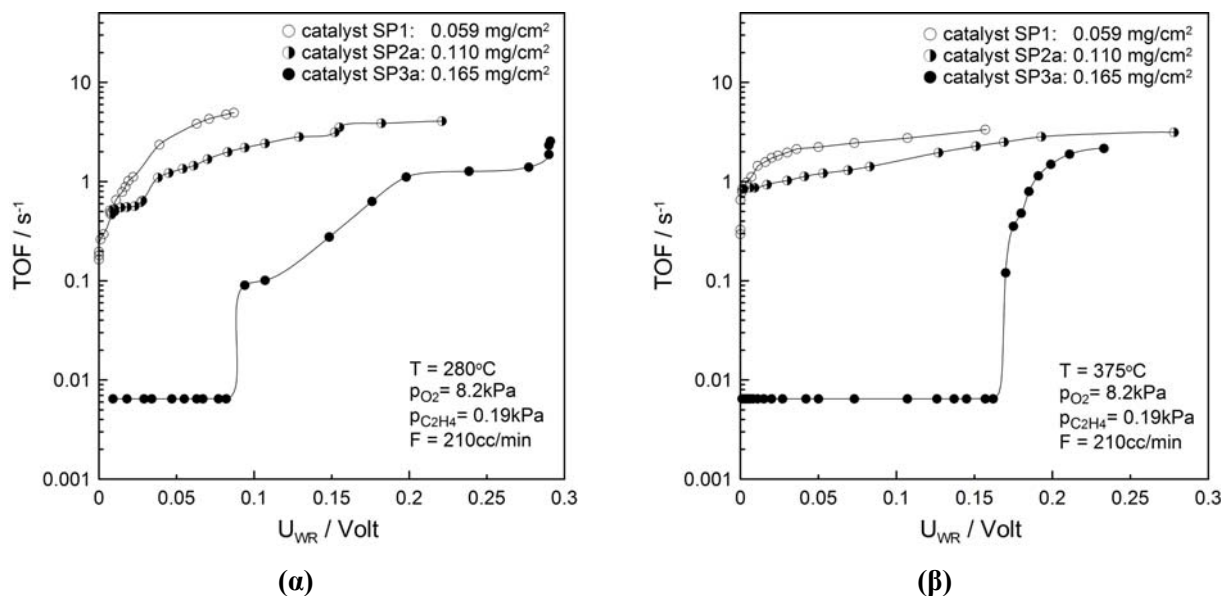


Σχήμα 4.21. Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη στο ρεύμα ανταλλαγής I_0 για τους sputtered καταλύτες (καταλύτες SP), τον skeletal καταλύτη (καταλύτης SK) και τους καταλύτες πάστας (καταλύτες A και B) στους 280 και 375°C.

Πίνακας 4.3. Πειραματικά υπολογιζόμενες τιμές του ρεύματος ανταλλαγής I_0 , των καταλυτών στους 280 και 375°C.

Καταλύτες	$I_0 / \mu\text{A}$	
	280	375
$T / ^\circ\text{C}$	280	375
SP1 (30nm)	28.3	534.0
SP2a (60nm)	7.9	42.4
SP2b -//-	8.2	40.0
SP3a (90nm)	6.3	26.3
SP3b -//-	6.2	11.9
SK	0.75	49.4

Η παρατηρούμενη μεταβολή στο I_0 με τη φόρτιση Pt σχετίζεται πιθανώς και με το γεγονός ότι οι τιμές του κατωφλίου η_{WR}^* , δηλ. οι ελάχιστες τιμές υπέρτασης πάνω από την οποία ο ρυθμός αυξάνει εκθετικά με το δυναμικό, για τους sputtered καταλύτες διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, διαφορά η οποία έχει εμφανιστεί στη βιβλιογραφία [19]. Στο Σχήμα 4.22 φαίνεται η επίδραση του δυναμικού στη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης (TOF) για τους καταλύτες SP1a, SP2a, SP3a στους 280°C (α) και 375°C (β). Όπως μπορούμε να δούμε, η ελάχιστη απαιτούμενη τιμή εφαρμοζόμενης υπέρτασης η_{WR}^* στο καταλυτικό ηλεκτρόδιο για την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης είναι διαφορετική για κάθε καταλύτη και συγκεκριμένα μειώνεται με μείωση του πάχους του υμενίου. Η μετατόπιση των τιμών η_{WR}^* σε μικρότερες (από 80 mV σε 2 mV στους 280°C και από 160 mV σε 2 mV στους 375°C) υποδηλώνει την ανάγκη πολύ μικρών τιμών υπερτάσεων για την αύξηση του ρυθμού σε αυτά τα λεπτά (30 nm) καταλυτικά υμένια που έχουν διασπορά μετάλλου της τάξεως του 20%, συγκρίσιμη δηλαδή με αυτή των εμπορικών καταλυτών. Παρά τις διαφορές ανάμεσα στις τιμές των η_{WR}^* , όλοι οι καταλύτες εμφανίζουν σημαντική ηλεκτροχημικά ενισχυμένη συμπεριφορά, με τις μεγαλύτερες τιμές συχνότητας αναστροφής να παρουσιάζει το λεπτότερο sputtered υμένιο.



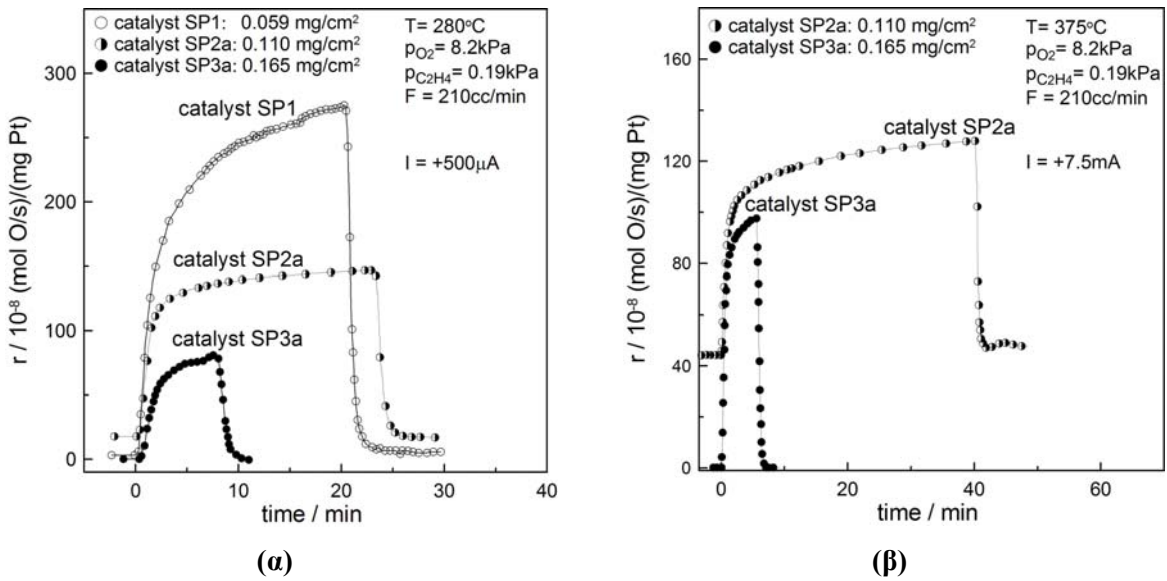
Σχήμα 4.22. Επίδραση του δυναμικού στη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης (TOF) για τους καταλύτες SP1a, SP2a, SP3a στους 280°C (α) και 375°C (β).

Όπως διακρίνουμε στο Σχήμα 4.22, στην περίπτωση των λεπτότερων (30 nm και 60 nm) sputtered υμενίων Pt, παρατηρήθηκαν έως και δύο τάξεις μεγέθους υψηλότεροι ρυθμοί ανοιχτού κυκλώματος από αυτούς που παρατηρήθηκαν με τους καταλύτες πάστας. Η “ενισχυμένη” καταλυτική τους συμπεριφορά υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος μπορεί να αποδοθεί στην έντονη παρουσία της αποτελεσματικής διπλοστοιβάδας των προωθητικών ειδών O²⁻ στη διεπιφάνεια καταλύτη/αέριας φάσης εξ’ αιτίας της ευκολότερης τους διάχυσης από το στερεό ηλεκτρολύτη στα καταλυτικά σωματίδια που βρίσκονται πολύ κοντά στην τριεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη-καταλύτη-αέριας φάσης. Από την άλλη πλευρά, οι συχνότητες αναστροφής των ηλεκτροχημικά ενισχυμένων (NEMCA) ρυθμών, ειδικά σε μεγαλύτερες τιμές υπέρτασης (U_{WR} > 0.2 V), προσεγγίζουν ασυμπτωτικές τιμές, που αυξάνουν με μείωση της φόρτισης του καταλύτη.

4.4.4 Επίδραση του πάχους στη δυναμική απόκριση του ρυθμού

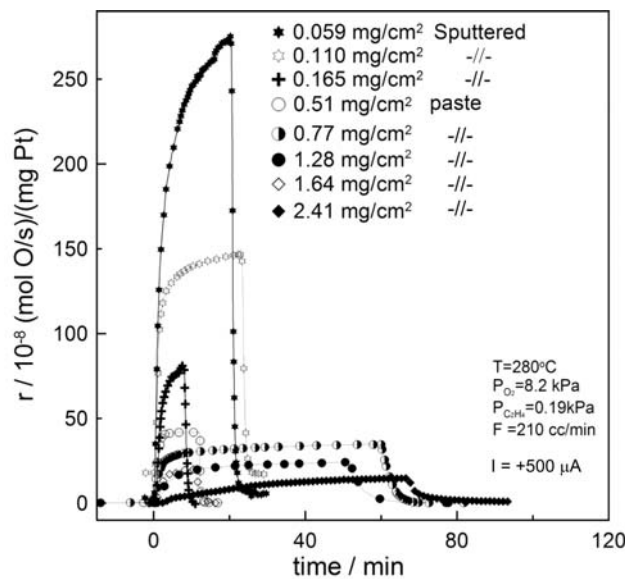
Η δυναμική απόκριση του ανηγμένου ανά μονάδα μάζας ρυθμού της αντίδρασης σε βηματική επιβολή σταθερών ρευμάτων +500 μA και +7.5 mA για τους sputtered καταλύτες στους 280 και 375°C αντίστοιχα, στις ίδιες οξειδωτικές συνθήκες μίγματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.23. Αρχικά οι καταλύτες είναι υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Τη χρονική στιγμή t=0, επιβολή σταθερού ρεύματος οδηγεί σε έντονη σταδιακή αύξηση στον καταλυτικό ρυθμό για όλα τα υμένια. Στη νέα μόνιμη κατάσταση, ο ηλεκτροχημικά ενισχυμένος καταλυτικός ρυθμός ανά μονάδας μάζας αυξάνει με μείωση της φόρτισης του μετάλλου Pt και επομένως και με μείωση του αντίστοιχου πάχους του υμενίου (Σχήμα 4.23α) από 7.93x10⁻⁷ mol O/(s·mg Pt) που είναι για τον sputtered καταλύτη πάχους 90 nm (καταλύτης SP3a, 0.165 mg/cm²) σε 2.75x10⁻⁶ mol O/(s·mg Pt), τιμή που αντιστοιχεί στον λεπτότερο (30 nm) sputtered καταλύτη (καταλύτης SP1, 0.059 mg/cm²). Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 4.23β) όπου ο ενισχυμένος ρυθμός ανά μονάδας μάζας αυξάνει από

9.75×10^{-7} mol O/(s · mg Pt) που είναι για τον sputtered καταλύτη SP3a σε 12.78×10^{-7} mol O/(s · mg Pt) για τον sputtered καταλύτη SP2a.



Σχήμα 4.23. Πειράματα δυναμικής απόκρισης του ανηγμένου ανά μονάδα μάζας καταλύτη, ρυθμού σε βηματική επιβολή σταθερού ρεύματος: (α) $I_{WC} = +500 \mu A$ για τους τρεις καταλύτες SP1 (30 nm), SP2a (60 nm) και SP3a (90 nm) στους $T=280^\circ C$ και (β) $I_{WC} = +7.5 mA$ για τους δύο καταλύτες SP2a (60 nm) και SP3a (90 nm). $p_{O_2} = 8.2 kPa$, $p_{C_2H_4} = 0.19 kPa$ και $F_V = 210 cc/min$.

Τα πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης για όλους τους sputtered καταλύτες καθώς και για τους καταλύτες πάστας εναποτεθειμένους στον ίδιο τύπο στερεού ηλεκτρολύτη YSZ (Pt/YSZ-Ceraflex, καταλύτες B), στους $280^\circ C$ και στις ίδιες οξειδωτικές συνθήκες μίγματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.24. Παρατηρούμε ότι ο ηλεκτροχημικά ενισχυμένος, στη μόνιμη κατάσταση, ρυθμός ανά μονάδας μάζας καταλύτη των λεπτών sputtered υμενίων είναι σημαντικά μεγαλύτερος (έως και 18 φορές) από αυτόν που παρατηρείται για τα εναποτεθειμένα με τη μέθοδο επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας παχύτερα καταλυτικά ηλεκτρόδια.

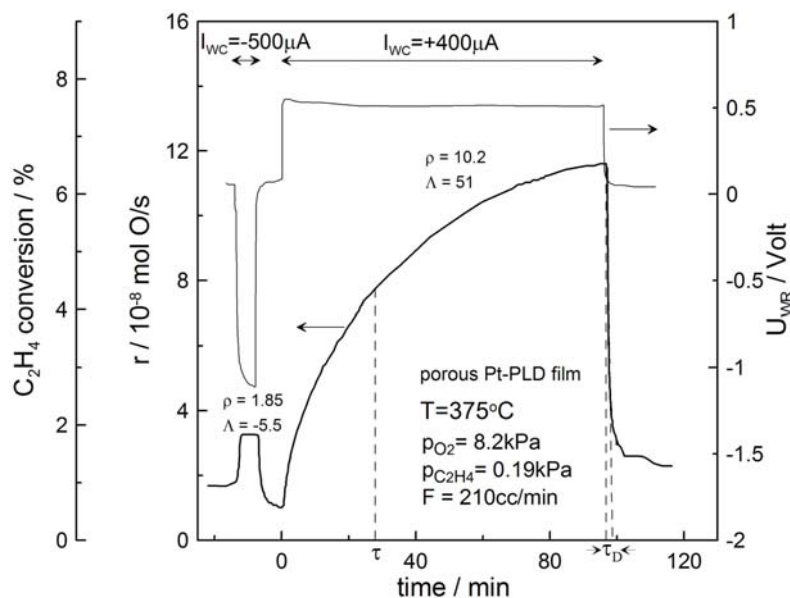


Σχήμα 4.24. Πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού σε βηματική επιβολή σταθερού ρεύματος $I_{WC} = +500 \mu A$ για τους 3 καταλύτες SP1 (30 nm), SP2a (60 nm) και SP3a (90 nm) και για τους 5 καταλύτες της σειράς B (πάχους από 0.29 έως 1.38 nm) στους $T=280^\circ C$.

4.4.5 Καταλύτες PLD

4.4.5.1 Καταλύτης Pt/YSZ

Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζεται η δυναμική απόκριση του ρυθμού της αντίδρασης της οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή ενός σταθερού καθοδικού (-500 μA) και ανοδικού (+400 μA) ρεύματος, για τον “πορώδη” καταλύτη PLD6, στους 375°C.

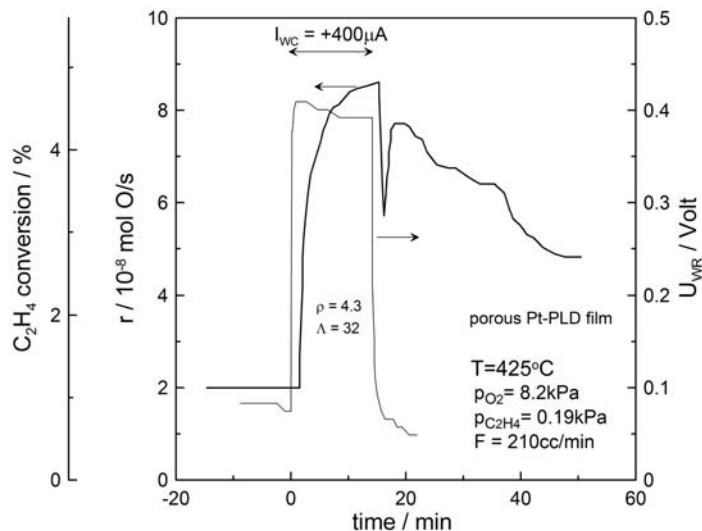


Σχήμα 4.25. Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξειδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή αρνητικού και θετικού ρεύματος, -500 μA και +400 μA αντίστοιχα, για τον καταλύτη Pt-PLD (PLD6). $T = 375^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 8.2 \text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.19 \text{ kPa}$ και $F_V = 210 \text{ cc/min}$.

Αρχικά, το κύκλωμα είναι ανοιχτό και ο καταλυτικός ρυθμός είναι $1.67 \times 10^{-8} \text{ mol O/s}$, ενώ η αντίστοιχη μετατροπή του αιθυλενίου είναι 1%. Εφαρμογή ενός σταθερού αρνητικού ρεύματος $I_{WC} = -500 \mu\text{A}$ (ηλεκτροχημική απομάκρυνση των ιόντων O^{2-} από την καταλυτική επιφάνεια), προκαλεί μία αύξηση κατά περίπου 85% ($\rho = 1.85$) στον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης. Μετά την πάροδο μερικών λεπτών το σύστημα έχει φτάσει σε μία νέα μόνιμη κατάσταση στην οποία η μετατροπή του αιθυλενίου είναι 1.85%. Η φαρανταϊκή απόδοση, Λ , είναι -5.5. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό αφού με διακοπή του ρεύματος ο ρυθμός και το δυναμικό επιστρέφουν στις αρχικές τους τιμές. Εφαρμογή ενός ανοδικού ρεύματος $I_{WC} = +400 \mu\text{A}$ προκαλεί μία αύξηση κατά 10 φορές περίπου στον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης ($\rho = 10.2$). Η επαγόμενη, από την επιβολή ρεύματος, μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό, Δr , είναι 51 φορές μεγαλύτερη από τον ηλεκτροχημικό ρυθμό, $I/2F$, παροχής των προωθητικών ιοντικών ειδών O^{2-} από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την επιφάνεια του καταλύτη ($\Lambda = 51$).

Μη-φαρανταϊκή συμπεριφορά παρατηρείται και σε υψηλότερες θερμοκρασίες (425°C , Σχήμα 4.26). Κατά την εφαρμογή ενός ανοδικού ρεύματος +400 μA το σύστημα επιδεικνύει τυπική συμπεριφορά ενός ηλεκτροχημικά ενισχυμένου καταλύτη: ο ρυθμός αυξάνει βαθμιαία, φτάνοντας έπειτα

από 15 min σε μία νέα τιμή η οποία είναι 4.3 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ανοιχτού κυκλώματος ($\rho = 4.3$) και 32 φορές μεγαλύτερη από τον ηλεκτροχημικό ρυθμό παροχής ιόντων οξυγόνου από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική επιφάνεια.



Σχήμα 4.26. Δυναμική απόκριση του ρυθμού της αντίδρασης, της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή θετικού ρεύματος +400 μA , για τον καταλύτη Pt-PLD (PLD6). $T=425^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_v=210\text{ cc/min}$.

Με διακοπή του ρεύματος το σύστημα επιδεικνύει την εξής αξιοπερίεργη συμπεριφορά: ο καταλυτικός ρυθμός αρχικά μειώνεται απότομα και αφού διέρχεται από ένα μέγιστο μειώνεται ξανά, αλλά αυτή τη φορά σχετικά αργά προς μια τιμή που σε μόνιμη κατάσταση είναι 2.4 φορές μεγαλύτερη από την αρχική του (πριν την εφαρμογή ρεύματος) τιμή. Παρόμοια συμπεριφορά, δηλ. φαινόμενο ενεργοποίησης μετά τη διακοπή ρεύματος, σε υψηλές θερμοκρασίες έχει παρατηρηθεί και από τους Jaccoud et al. [45, 46] σε παχιά (1 μm) υμένια Pt/YSZ έπειτα από παρατεταμένη πόλωση του δείγματος όπου το φαινόμενο αποδόθηκε στην αποθήκευση οξυγόνου (oxygen storage) που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια Pt/YSZ (“hidden promoter” model). Η ερμηνεία του παρατηρούμενου μεγίστου του πειράματος του Σχήματος 4.26 είναι παρόμοια με αυτή των Jaccoud et al. [45, 46] και μπορεί να αποδοθεί στη δομή του καταλυτικού ηλεκτροδίου. Το πολύ μικρό μήκος τριών φάσεων, ℓ_{pb} , του μονοκρυσταλλικού PLD υμενίου Pt(111) (ύπαρξη οπών στην καταλυτική επιφάνεια από τα όρια των οποίων τα ιόντα O^{2-} διαχέονται αργά στην καταλυτική επιφάνεια, Σχήμα 4.28), είναι πιθανώς ο λόγος που η διεπιφάνεια Pt/YSZ λειτουργεί ως μοναδική τοποθεσία αυξημένης χωρητικότητας για αποθήκευση οξυγόνου.

Το φαινόμενο κατά το οποίο ο ρυθμός δεν επιστρέφει στην αρχική του τιμή και ο καταλύτης διατηρεί την υψηλή του ενεργότητα και μετά το πέρας της επιβολής ρευμάτων/δυναμικών, καλείται Μόνιμη Ενεργοποίηση (“Permanent Electrochemical Promotion Of Catalysis”, P-EPOC) και έχει παρατηρηθεί για πολλά συστήματα. Πρώτοι παρατήρησαν το φαινόμενο οι Comninellis et al. στην πολυτεχνική σχολή του πανεπιστημίου της Λωζάννης (EPFL) κατά τη διάρκεια πειραμάτων πλήρους οξειδωσης του αιθυλενίου σε καταλύτες IrO_2 [47-49]. Το φαινόμενο της μόνιμης ενεργοποίησης της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχει επίσης αναφερθεί και για την οξείδωση του αιθυλενίου σε λεπτά υμένια

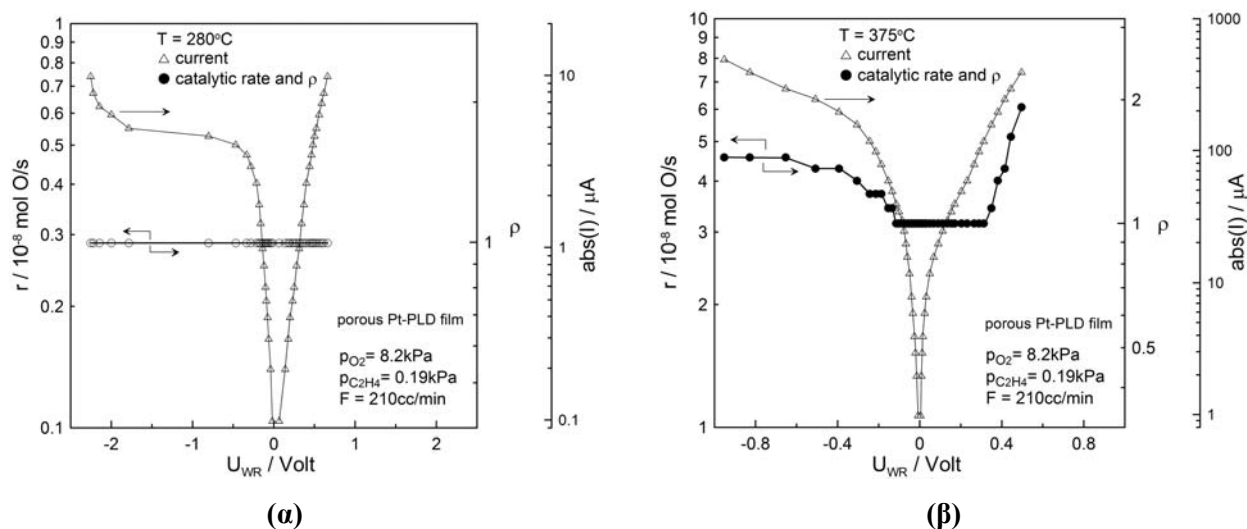
RuO₂ [41, 51-54] καθώς και για την αναγωγή του NO από C₃H₆ χρησιμοποιώντας καταλύτες Rh σε οξειδωτικές συνθήκες [50] όπου το φαινόμενο αποδίδεται στο σχηματισμό/διάσπαση επιφανειακού οξειδίου Rh₂O₃.

Η παράμετρος που χρησιμοποιείται για την ποσοτική περιγραφή της προκαλούμενης από την πόλωση, μόνιμης προσαύξησης της καταλυτικής ενεργοποίησης [16, 47, 48] δηλ. της αναντιστρεπτότητας του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, είναι ο συντελεστής προσαύξησης ανοιχτού κυκλώματος (open circuit enhancement factor) ή συντελεστής μόνιμης ενεργοποίησης, γ , που ορίζεται ως ο λόγος του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης r' υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος μετά την πόλωση προς το μη ενισχυμένο (ανοιχτού κυκλώματος) ρυθμό της αντίδρασης r_0 πριν την πόλωση:

$$\gamma = r'/r_0 \quad (4.4)$$

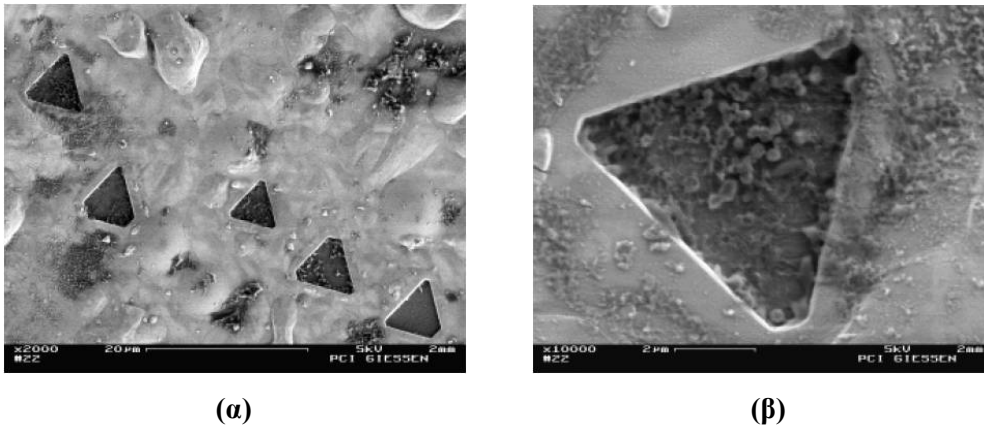
Όταν $\gamma=1$, τότε το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι πλήρως αντιστρεπτό. Στο πείραμα του Σχήματος 4.26 η καταλυτική επιφάνεια βρίσκεται σε μία νέα μόνιμη κατάσταση όπου η ενεργότητά της έχει ενισχυθεί 2.4 φορές ($\gamma=2.4$).

Η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης, του λόγου προσαύξησης, ρ , και του ρεύματος από την υπέρταση του καταλύτη PLD6, σε μόνιμη κατάσταση, στους 280°C και 375°C παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.27. Σε αντίθεση με την περίπτωση των χαμηλότερων θερμοκρασιών (280°C, Σχήμα 4.27a), όπου επιβολή σταθερών δυναμικών δεν επιφέρει καμία μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό, στους 375°C (Σχήμα 4.27β), εφαρμογή σταθερών αρνητικών και θετικών δυναμικών οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, δηλ. η αντίδραση επιδεικνύει συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου (ελαχίστου), σε συμφωνία με την έως τώρα παρατηρούμενη συμπεριφορά της αντίδρασης της οξειδωσης του αιθυλενίου στη θερμοκρασία αυτή χρησιμοποιώντας καταλύτες Pt, εναποτεθειμένους τόσο με τη μέθοδο επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας ακολουθούμενη από ξήρανση και πυροσυσσωμάτωση (καταλύτες πάστας, Κεφάλαιο 3) όσο και με τη μέθοδο της ιοντοβολής (παρόν κεφάλαιο).



Σχήμα 4.27. Επίδραση του δυναμικού του καταλύτη στο ρυθμό της αντίδρασης, το λόγο προσαύξησης του ρυθμού, ρ , και το ρεύμα για τον καταλύτη Pt-PLD (PLD6) στους 280°C (α) και στους 375°C (β). $p_{\text{O}_2} = 8.2 \text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.19 \text{ kPa}$.

Η δομή και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του “πορώδους” καταλυτικού υμενίου Pt-PLD φαίνονται στις εικόνες που αποκτήθηκαν με την τεχνική της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης Υψηλής Ανάλυσης (High-Resolution Scanning Electron Microscopy, HRSEM) από τις οποίες μπορεί κανείς να αντλήσει σημαντικές πληροφορίες για τα εναποτεθειμένα στο στερεό ηλεκτρολύτη καταλυτικά υμένια. Ο έλεγχος της δομής και των σχηματιζόμενων φάσεων του καταλυτικού συστήματος έπειτα από την εναπόθεση έγινε με την τεχνική αυτή. Στις μικρογραφίες HRSEM του Σχήματος 4.28 παρουσιάζεται σε κάτωψη η μορφολογία του καταλύτη PLD6 έπειτα από τη διεξαγωγή των πειραμάτων ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

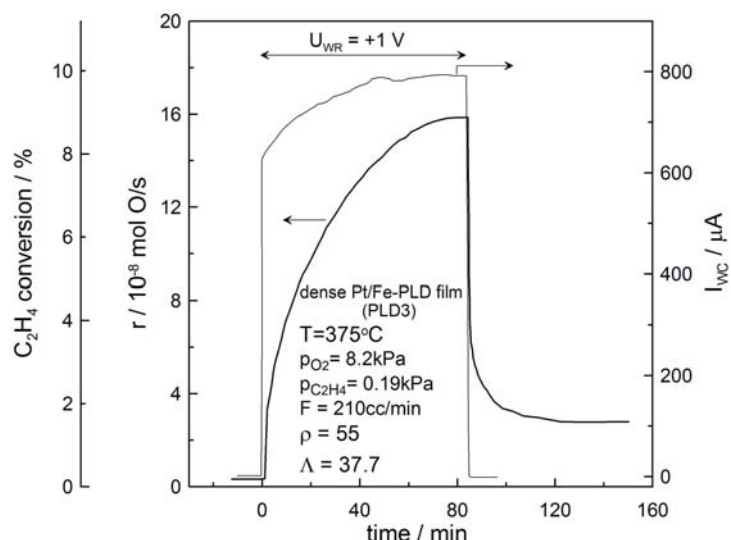


Σχήμα 4.28. (α), (β) Χαρακτηρισμός με τεχνική HRSEM της επιφάνειας του καταλύτη PLD6 (Pt/YSZ-Crys Tec).

Όπως μπορεί κανείς να διακρίνει, μετά το πέρας των πειραμάτων τα καταλυτικά ηλεκτρόδια Pt(111) έχουν καλή συνάφεια με το υπόστρωμα YSZ(111) με τα εμφανιζόμενα τρίγωνα να συνιστούν την κυρίαρχη γεωμετρική δομή (Σχήμα 4.28). Έτσι, ο όρος “πορώδης” έχει χρησιμοποιηθεί στην συγκεκριμένη περίπτωση για την απόδοση της ύπαρξης αυτών των τριγωνικών οπών (συνολικής επιφάνειας $A_H = 396 \mu\text{m}^2$) στην καταλυτική επιφάνεια ($A_E = 3808 \mu\text{m}^2$) μέσω των οποίων ο στερεός ηλεκτρολύτης εκτίθεται στην αέρια φάση (Σχήμα 4.28) προσδίδοντας έτσι μακροσκοπικά στο υλικό ένα πορώδες της τάξεως του 10%, συγκρίσιμο δηλ. με αυτό των sputtered και οργανομεταλλικής πάστας καταλυτών που εξετάστηκαν και ένα καλά καθορισμένο μήκος τριεπιφάνειας.

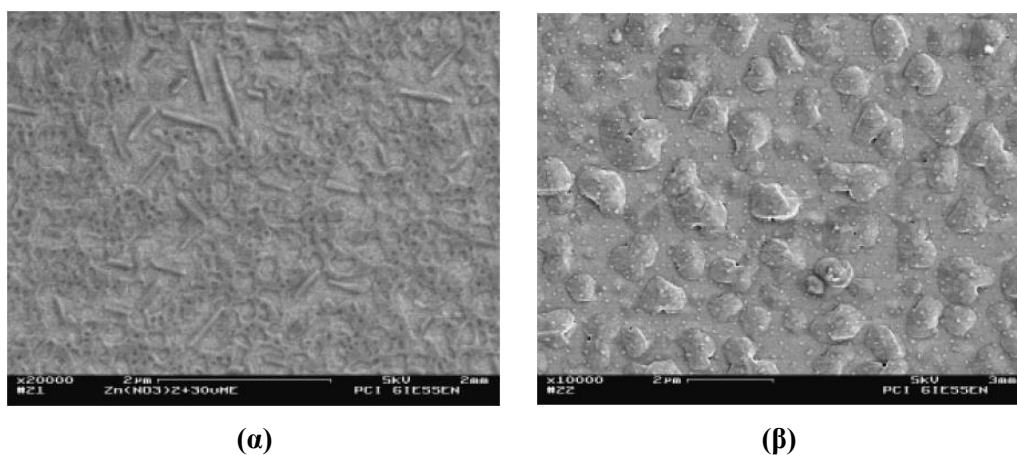
4.4.5.2 Καταλύτες Pt-Fe/YSZ

Η δυναμική απόκριση του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του ρεύματος, σε βηματική επιβολή θετικού δυναμικού +1 V, για τον καταλύτη Pt-Fe (καταλύτης PLD3), στους 375°C παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.29. Εφαρμογή ενός δυναμικού $U_{WR} = +1$ V προκαλεί μία αύξηση στον καταλυτικό ρυθμό κατά 55 φορές ($\rho = 55$) ενώ η φαρανταϊκή απόδοση Λ είναι ίση με 37.7. Με διακοπή του δυναμικού και επομένως του ρεύματος ο ρυθμός επιστρέφει σε μία νέα τιμή η οποία είναι σε μόνιμη κατάσταση $\gamma = 8.2$ φορές μεγαλύτερη από την τιμή πριν την επιβολή του δυναμικού.



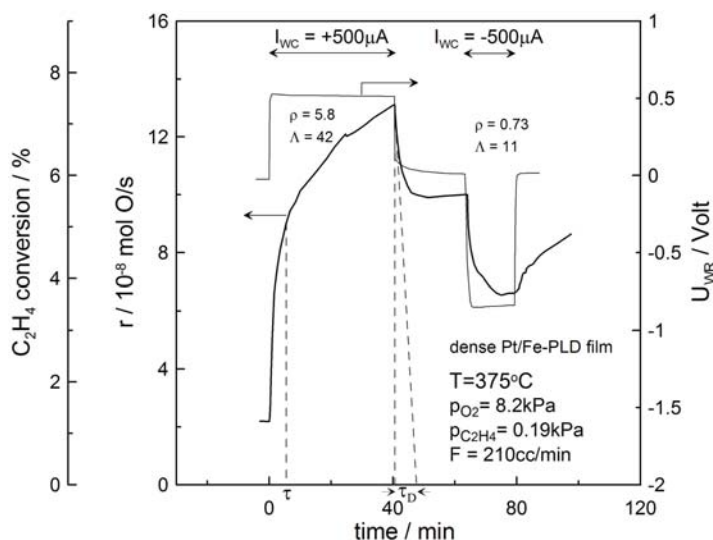
Σχήμα 4.29. Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξείδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή θετικού δυναμικού +1 V για τον καταλύτη Pt/Fe(3.5%)-PLD (PLD3). $T=375^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.

Η μορφολογία του μη πορώδους καταλύτη PLD3 παρουσιάζεται σε κάτοψη στο Σχήμα 4.30 που φαίνονται οι μικρογραφίες που αποκτήθηκαν με την τεχνική HRSEM μετά τη θερμική του κατεργασία και πριν τα πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (Σχήμα 4.30α) και μετά τα πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (Σχήμα 4.30β). Όπως μπορούμε να δούμε, αρχικά το υμένιο (Σχήμα 4.30α) έχει αμελητέα όρια κόκκων και ουσιαστικά είναι ένα μη πορώδες ηλεκτρόδιο (dense ion blocking electrode). Εφαρμογή ανοδικού (θετικού) ρεύματος οδήγησε σε μία μη-φαρανταϊκή και αναντίστρεπτη (φαινόμενο μόνιμης ενεργοποίησης) μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης οξείδωσης του αιθυλενίου που συνοδεύτηκε από αλλαγή της μικροδομής του καταλυτικού ηλεκτροδίου όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.30β.



Σχήμα 4.30. Χαρακτηρισμός με τεχνική HRSEM της επιφάνειας του καταλύτη PLD3 (Pt-Fe/YSZ): (α) πριν και (β) μετά τα πειράματα NEMCA.

Η δυναμική απόκριση του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή θετικού (+500 μA) και αρνητικού (-500 μA) ρεύματος, για τον καταλύτη Pt-Fe (καταλύτης PLD5), στους 375°C παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.31.



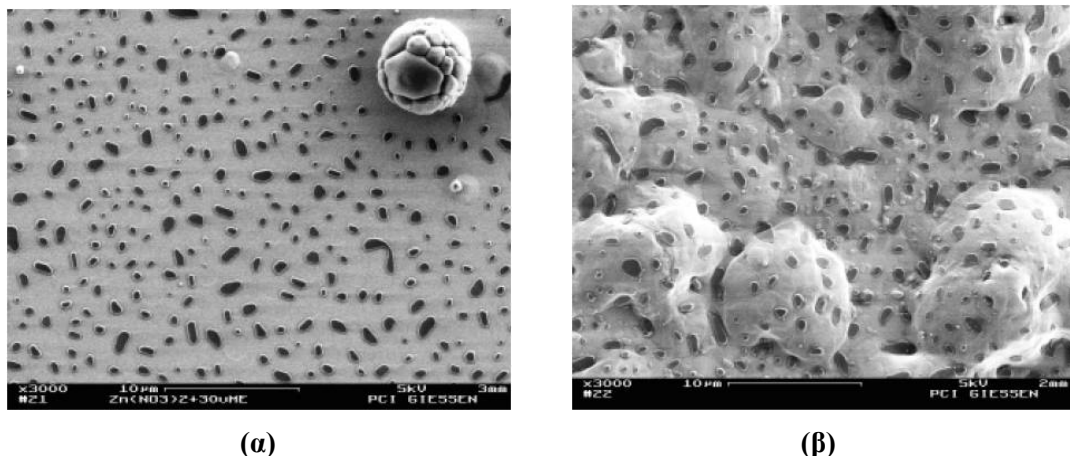
Σχήμα 4.31. Δυναμική απόκριση του ρυθμού οξείδωσης του αιθυλενίου και της αντίστοιχης μετατροπής του αιθυλενίου και του δυναμικού, σε βηματική επιβολή θετικού και αρνητικού ρεύματος, +500 μA και -500 μA αντίστοιχα, για τον καταλύτη Pt/Fe(4.3%)-PLD (PLD5). $T=375^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2}=8.2\text{ kPa}$, $p_{\text{C}_2\text{H}_4}=0.19\text{ kPa}$ και $F_V=210\text{ cc/min}$.

Αρχικά ο καταλύτης είναι υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και ο καταλυτικός ρυθμός ισούται με $2.18 \times 10^{-8}\text{ mol O/s}$. Επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $I_{\text{WC}} = +500\ \mu\text{A}$ προκαλεί μία αύξηση κατά 5.8 φορές στον καταλυτικό ρυθμό ($\rho=5.8$). Η επαγόμενη, από την εφαρμογή ρεύματος, μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό είναι 42 φορές μεγαλύτερη από τον ηλεκτροχημικό ρυθμό, $I/2F$, παροχής των backspillover ειδών O^{2-} από το στερεό ηλεκτρολύτη προς την καταλυτική επιφάνεια ($\Lambda=42$). Ο νέος ηλεκτροχημικά ενισχυμένος, σε μόνιμη κατάσταση, ρυθμός της αντίδρασης είναι $1.31 \times 10^{-7}\text{ mol O/s}$. Διακόπτοντας το ρεύμα, ο ρυθμός επιστρέφει σε μία νέα τιμή εντός χρόνου $\tau_D = 6\text{ min}$ που είναι σύμφωνα με το μηχανισμό του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (sacrificial promoter mechanism) [16], ο απαιτούμενος χρόνος για την απομάκρυνση των backspillover ειδών O^{2-} από την επιφάνεια του καταλύτη μέσω αντίδρασής τους με το C_2H_4 .

Ο λόγος των συχνοτήτων αναστροφής του ηλεκτροχημικά ενισχυμένου ρυθμού της αντίδρασης μεταξύ των κανονικά ροφημένων ατομικών οξυγόνων και του C_2H_4 (TOF_1) και του ρυθμού αντίδρασης των backspillover ειδών με το C_2H_4 (TOF_c) είναι: $\Lambda = \text{TOF}_1/\text{TOF}_c = (r_1/N_G)/\tau_D^{-1} = 50$, τιμή αρκετά κοντά στην πειραματικά μετρούμενη τιμή της φαρανταϊκής απόδοσης ($\Lambda=42$). Αυτό επιβεβαιώνει για ακόμα μία φορά και στην περίπτωση του PLD υμενίου Pt-Fe το μηχανισμό του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [16]. Με διακοπή του ρεύματος ο ρυθμός της αντίδρασης δεν επιστρέφει στην αρχική του τιμή, αλλά σε μία νέα που είναι κατά 4.5 μεγαλύτερη ($\gamma=4.5$). Επιβολή ενός αρνητικού ρεύματος $I_{\text{WC}} = -500\ \mu\text{A}$ προκαλεί μείωση στον καταλυτικό ρυθμό ($\rho=0.73$) και η φαρανταϊκή απόδοση είναι ίση με $\Lambda=11$.

Οι μικρογραφίες που αποκτήθηκαν με την τεχνική HRSEM πριν, και μετά τα πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.32. Μπορούμε να παρατηρήσουμε, όπως και στην περίπτωση του καταλύτη PLD3, την αλλαγή των μορφολογικών χαρακτηριστικών του σύνθετου υμενίου μετά τα πειράματα NEMCA. Αυτό αποτελεί ένα ενδιαφέρον φαινόμενο καθώς μπορεί να

προσφέρει βασικές πληροφορίες για τη μηχανική σταθερότητα και πρόσφυση τέτοιων λεπτών υμενίων Pt σε YSZ [29].



Σχήμα 4.32. Χαρακτηρισμός με τεχνική HRSEM της επιφάνειας του καταλύτη PLD5 (Pt-Fe/YSZ): (α) πριν και (β) μετά τα πειράματα NEMCA.

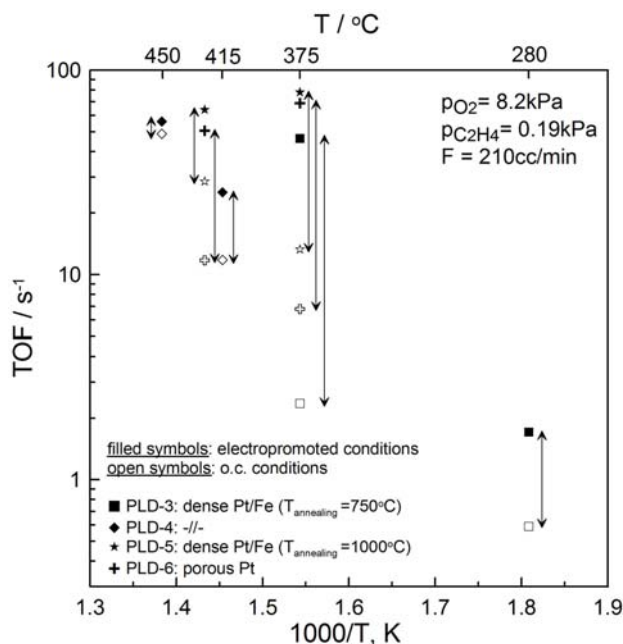
4.4.5.3 Σύγκριση των TOFs των PLD καταλυτών

Ο υπολογισμός της ενεργής επιφάνειας των καταλυτικών υμενίων πάστας Pt στο Κεφάλαιο 3, υπολογίσθηκε χρησιμοποιώντας τα πειράματα δυναμικής απόκρισης του ρυθμού με χρήση τόσο της μεθόδου διακοπής ρεύματος (εξίσωση 3.2), όσο και της μεθόδου εφαρμογής ρεύματος (εξίσωσης 2.4) από την χαρακτηριστική σταθερά, τ , η οποία εκφράζει τον απαιτούμενο χρόνο για να αυξηθεί ο καταλυτικός ρυθμός και να φτάσει στο 63% της τελικής του τιμής, στη νέα μόνιμη κατάσταση [15-17, 33]. Η φυσική σημασία της παραμέτρου $2FN_G/I$ του δεξιού μέλους της εξίσωσης (2.4) είναι προφανής: εκφράζει τον χρόνο που απαιτείται για τον σχηματισμό ενός μονοστρώματος ιοντικών ειδών σε μία επιφάνεια με N_G ενεργά κέντρα όταν τα ιοντικά είδη παρέχονται με ένα ρυθμό ίσο με $I/2F$. Αυτό αποδεικνύει ότι το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι ένα φαινόμενο που λαμβάνει χώρα σε όλη την επιφάνεια του καταλυτικού ηλεκτροδίου που είναι εκτεθειμένη στην αέρια φάση.

Η ισχύς της εξίσωσης (2.4) προϋποθέτει όμως το εξής: το ρυθμορυθμιστικό βήμα για την ηλεκτροχημικά ελεγχόμενη μετακίνηση-διάχυση (backspillover) των προωθητικών ειδών από το στερεό ηλεκτρολύτη σε ολόκληρη την επιφάνεια του καταλύτη πρέπει να είναι ο σχηματισμός τους στην τριεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη-καταλύτη-αέριας φάσης (trb) και όχι η επιφανειακή τους διάχυση. Αυτό όμως δεν συμβαίνει στην περίπτωση των PLD ηλεκτροδίων και επομένως στην εξίσωση (2.4) θα πρέπει να εμφανισθεί η επιφανειακή διαχυτότητα D_s . Πράγματι, ο χρόνος διάχυσης των προωθητικών ειδών O^{2-} , $\tau_{diff} (=L^2/D_s)$, βρέθηκε πως είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τη χαρακτηριστική σταθερά NEMCA, τ . Στην περίπτωση των εν λόγω μη πορωδών ηλεκτροδίων, το μήκος επιφανειακής διάχυσης των προωθητικών ιόντων, L , είναι της τάξης των 0.5 cm.

Η εξάρτηση της συχνότητας αναστροφής (TOF) της αντίδρασης της οξειδωσης του αιθυλενίου από τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 4.33 όπου παριστάνονται τα αποτελέσματα της καταλυτικής (μη ενισχυμένης) και ηλεκτροχημικά ενισχυμένης συμπεριφοράς όλων των εναποτεθειμένων με τη μέθοδο PLD καταλυτών Pt και Pt-Fe. Με ανοιχτά σύμβολα απεικονίζονται οι μη ενισχυμένες τιμές της

συχνότητας αναστροφής της αντίδρασης ενώ με κλειστά σύμβολα οι συχνότητες αναστροφής υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.



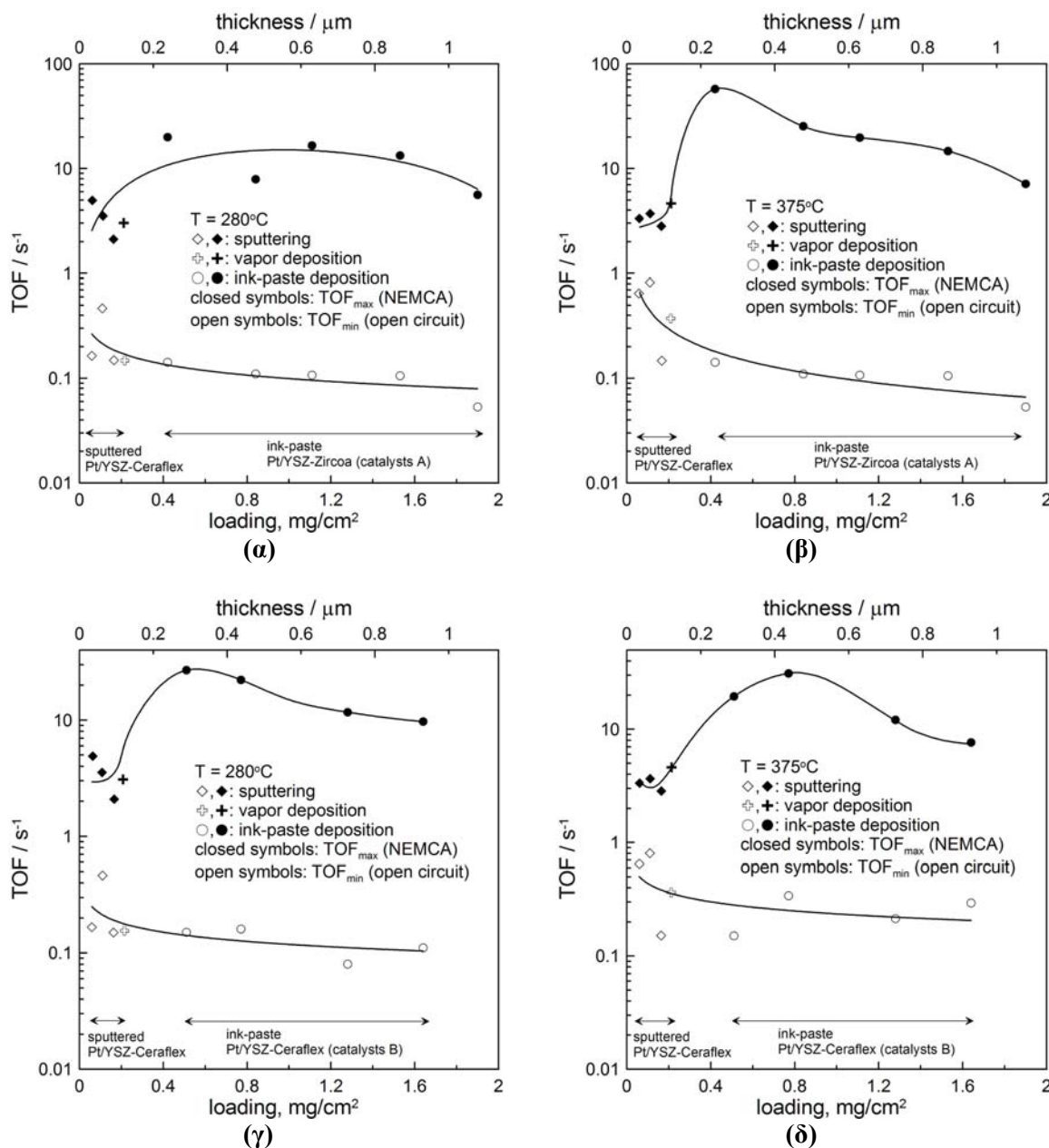
Σχήμα 4.33. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μη ενισχυμένη (ανοιχτά σύμβολα) και ηλεκτροχημικά ενισχυμένη (κλειστά σύμβολα) συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης. $p_{O_2}=8.2$ kPa, $p_{C_2H_4}=0.19$ kPa και $F_V=210$ cc/min.

Τα αμφίδρομα βέλη δείχνουν το μέγεθος του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης για κάθε PLD καταλύτη και θερμοκρασία. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, εκτός από τη θερμοκρασία των 280°C όπου μόνο ο καταλύτης PLD3 επέδειξε μη φαρανταϊκή συμπεριφορά, σε όλο το υπόλοιπο θερμοκρασιακό εύρος, επιβολή ρευμάτων ή δυναμικών οδήγησε σε αυξήσεις στους καταλυτικούς ρυθμούς για τους καταλύτες PLD3-6 με τις μέγιστες τιμές φαρανταϊκής απόδοσης ($\Lambda=50$) να παρατηρούνται για τον “πορώδη” καταλύτη Pt (PLD6) στους 375°C. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (450°C) παρατηρήθηκε μείωση της φαρανταϊκής απόδοσης Λ , γεγονός που συνάδει με την παρατήρηση ότι η φαρανταϊκή απόδοση μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και πλησιάζει τη μονάδα σε θερμοκρασίες όπου δε λαμβάνει χώρα πλέον ρόφηση των αντιδρώντων ειδών στην καταλυτική επιφάνεια [16], και όπου μόνο το ηλεκτροχημικά αντλούμενο οξυγόνο αντιδρά με το αναγωγικό είδος (C_2H_4), συνεπώς $\Lambda=1$ όπως παρατηρείται και πειραματικά.

4.4.6 Επίδραση του πάχους στα TOFs

Η συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης της οξειδωσης του αιθυλενίου ως συνάρτηση της φόρτισης του καταλύτη και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και υπό συνθήκες NEMCA, στους 280°C και 375°C φαίνεται στο Σχήμα 4.34 όπου συνοψίζονται τα αποτελέσματα της καταλυτικής (μη ενισχυμένης) και ηλεκτροχημικά ενισχυμένης συμπεριφοράς όλων των εναποτεθειμένων με τη μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering), την τεχνική εναπόθεσης με ατμό (vapor deposition) και τη μέθοδο εφαρμογής οργανομεταλλικής πάστας (A και B) καταλυτών.

Οι μη ενισχυμένες (ανοιχτού κυκλώματος) συχνότητες αναστροφής (TOF_{\min}) απεικονίζονται με ανοιχτά σύμβολα ενώ οι μέγιστες ηλεκτροχημικά ενισχυμένες (TOF_{\max}) με κλειστά. Και στις δύο θερμοκρασίες (280°C και 375°C), και για τα καταλυτικά ηλεκτρόδια πάστας (240-1380 nm), παρατηρούμε ότι η μη ενισχυμένη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης είναι σχεδόν ανεξάρτητη του πάχους του καταλυτικού υμενίου, αφού όπως έχουμε δει, ο μη ενισχυμένος καταλυτικός ρυθμός και η ενεργή καταλυτική επιφάνεια, N_G , αυξάνουν γραμμικά με τη μάζα του καταλύτη.



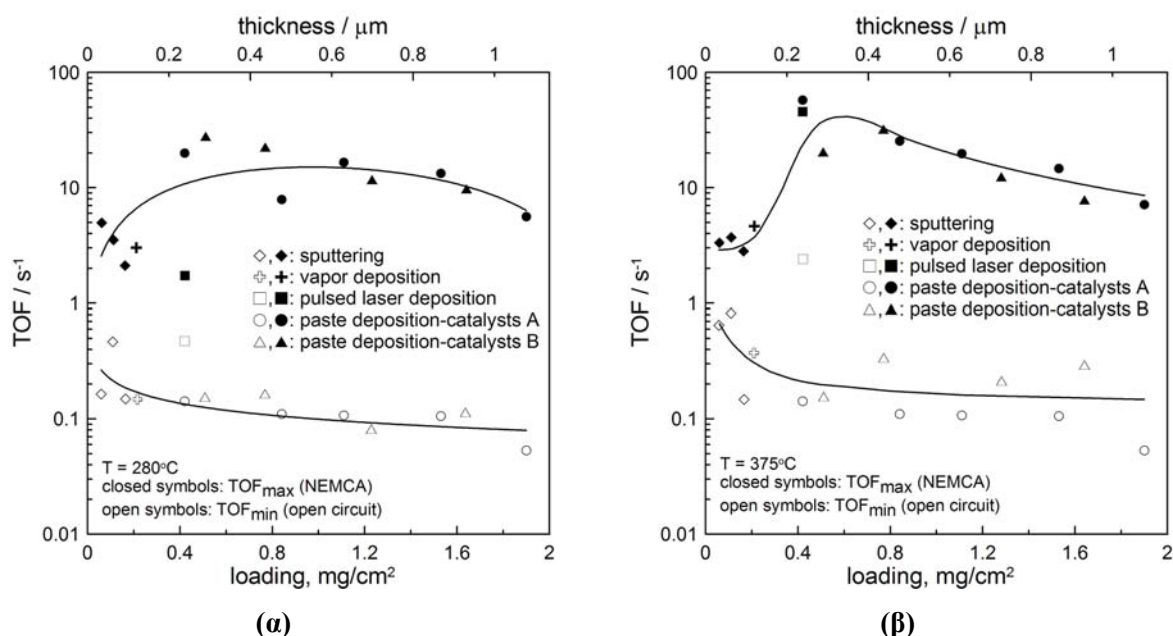
Σχήμα 4.34. Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης της οξειδωσης του αιθυλενίου υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (ανοιχτά σύμβολα) και υπό συνθήκες NEMCA (κλειστά σύμβολα), στους 280°C (α, γ) και 375°C (β, δ).

Από την άλλη πλευρά, η μέγιστη ηλεκτροχημικά ενισχυμένη συχνότητα αναστροφής (TOF_{\max}) και επομένως και ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού, ρ , μειώνεται γενικά με αύξηση του πάχους, όπως αναμενόταν από το μαθηματικό μοντέλο διάχυσης-αντίδρασης των προωθητικών ειδών [55], λόγω της βαθμιαίας αξονικής μείωσης από την τριεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη-καταλύτη-αέριας φάσης προς

την κορυφή του καταλυτικού ηλεκτροδίου, της συγκέντρωσης των προωθητικών backspillover ιοντικών ειδών O^2 . Περνώντας τώρα στην περιοχή των πολύ λεπτών (30-90 nm) καταλυτών που εναποτέθηκαν με χρήση της μεθόδου της ιοντοβολής και της εναπόθεσης με ατμό, παρατηρείται αύξηση κατά μία τάξη μεγέθους των μη ενισχυμένων συχνοτήτων αναστροφής TOF (TOF_{min}) και μείωση κατά μία τάξη μεγέθους της αναστροφής των ηλεκτροχημικά ενισχυμένων ρυθμών TOF (TOF_{max}), οδηγώντας έτσι στην παρατηρούμενη μείωση των τιμών του λόγου προσαύξησης του ρυθμού ρ . Αυτό πιθανώς οφείλεται στην ευνοούμενη θερμική διάχυση των backspillover ειδών προς την καταλυτική επιφάνεια και την επακόλουθη ομοιότητα σε ατομικό επίπεδο των φαινομένων της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της Κατάλυσης και των Αλληλεπιδράσεων Μετάλλου Φορέα (Metal-Support Interaction, MSI) [16].

Αυτό το σημαντικό εύρημα επιβεβαιώνεται και από πρόσφατη εργασία [56] που δείχνει ότι τα TOFs των ηλεκτροχημικά ενισχυμένων υμενίων Pt ή Rh για την οξείδωση του C_2H_4 ή την αναγωγή του NO είναι κατά 5 φορές υψηλότερα σε σχέση με τα TOFs των εμπορικών υποστηριγμένων καταλυτών υπό ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και αέριας σύστασης [56]. Συνεπώς, η ηλεκτροχημική ενίσχυση τέτοιων λεπτών υμενίων οδηγεί σε καλύτερη αξιοποίηση των ευγενών μετάλλων σε σχέση με αυτήν των συμβατικών εμπορικών καταλυτών [56].

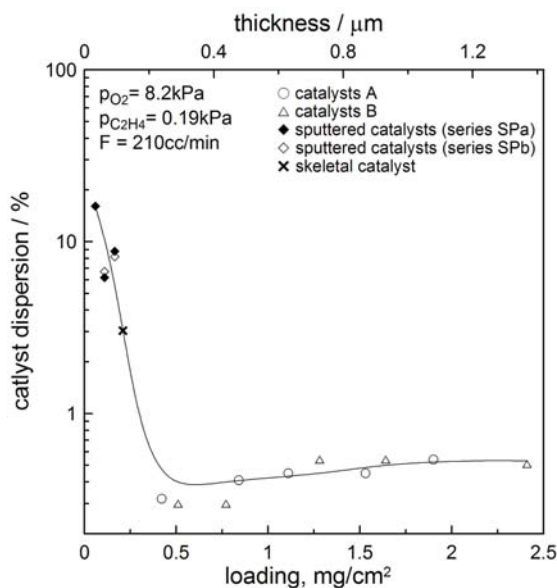
Εισάγοντας τις ελάχιστες (μη ενισχυμένες) και μέγιστες (ηλεκτροχημικά ενισχυμένες) τιμές των συχνοτήτων αναστροφής των PLD ηλεκτροδίων, TOF_{min} και TOF_{max} αντίστοιχα, στα διαγράμματα του Σχήματος 4.34 για τους 280 και 375°C λαμβάνουμε το Σχήμα 4.35 στο οποίο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όλων των μελετημένων υμενίων διαφορετικού πάχους, που εναποτέθηκαν και με τις τέσσερις μεθόδους.



Σχήμα 4.35. Επίδραση της φόρτισης του καταλύτη και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στη συχνότητα αναστροφής της αντίδρασης της οξείδωσης του αιθυλενίου υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (ανοιχτά σύμβολα) και υπό συνθήκες NEMCA (κλειστά σύμβολα), στους 280°C (α) και 375°C (β) για όλους τους εξεταζόμενους καταλύτες.

Τα λεπτότερα καταλυτικά υμένα που μελετήθηκαν (~30 nm), βρέθηκε πως έχουν μεγάλη διασπορά, D_c , (Σχήμα 4.36) γεγονός που καθιστά οικονομικά βιώσιμη τη χρήση τους σε ηλεκτροχημικά ενισχυόμενους αντιδραστήρες, σε αντίθεση με την περίπτωση των παχιών (0.24-1.38 μm) καταλυτών

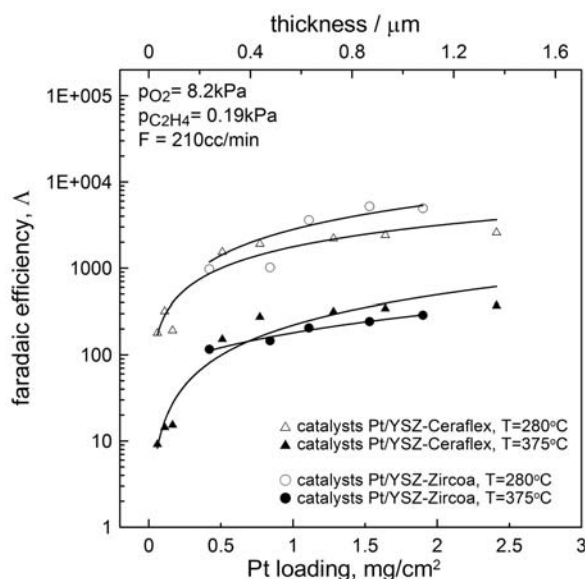
πάστας (καταλυτών Α και Β) όπου η διασπορά τους είναι πολύ μικρή (~0.4%). Στο Σχήμα 4.36, παρουσιάζεται η διασπορά όλων των μελετημένων πορωδών καταλυτικών υμενίων (οργανομεταλλικής πάστας, sputtered και skeletal) ως συνάρτηση της φόρτισης μετάλλου Pt και του αντίστοιχου πάχους του καταλυτικού υμενίου.



Σχήμα 4.36. Επίδραση της φόρτισης και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στη διασπορά του καταλύτη.

4.4.7 Εξάρτηση της φαρανταϊκής απόδοσης από το πάχος του υμενίου – Σύγκριση του λόγου $2Fr_0/I_0$ με τις πειραματικά μετρούμενες τιμές Λ

Η εξάρτηση της φαρανταϊκής απόδοσης Λ όλων των εναποτεθειμένων με τη μέθοδο εφαρμογής πάστας καταλυτών Pt/YSZ-Zirconia και Pt/YSZ-Ceraflex και των εναποτεθειμένων με τη μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering) καταλυτών Pt/YSZ-Ceraflex από τη φόρτιση μετάλλου Pt και από το αντίστοιχο πάχος υμενίου στους 280°C και 375°C και στις ίδιες οξειδωτικές συνθήκες, φαίνεται στο Σχήμα 4.37.

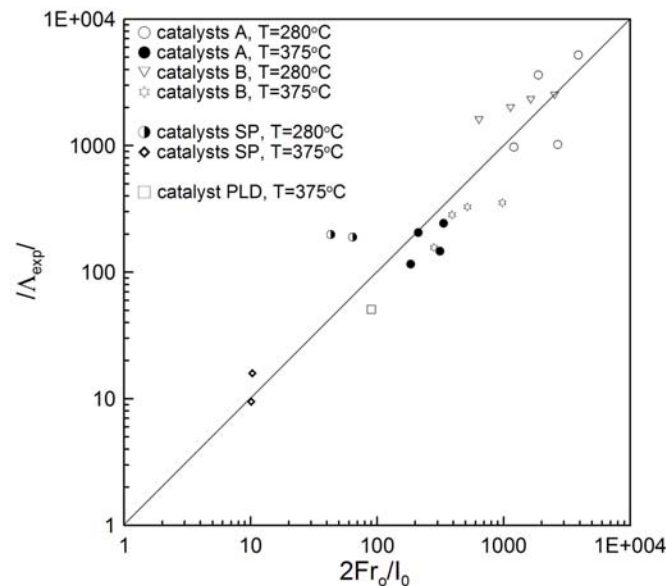


Σχήμα 4.37. Επίδραση της φόρτισης και του αντίστοιχου πάχους του υμενίου στη φαρανταϊκή απόδοση Λ στους 280°C (ανοιχτά σύμβολα) και 375°C (κλειστά σύμβολα).

Είναι εύκολο να παρατηρήσει κανείς ότι και στις δύο θερμοκρασίες, η φαρανταϊκή απόδοση των sputtered καταλυτών παίρνει τιμές που είναι κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερες, από τις αντίστοιχες των καταλυτών πάστας. Συγκεκριμένα η φαρανταϊκή απόδοση Λ μειώνεται με μείωση του πάχους του υμενίου και αυτό οφείλεται ξανά στην έκφραση:

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{I/2F} \approx \frac{r}{I/2F} = \frac{2Fr_0}{I_0} \quad (3.9)$$

η πειραματική επιβεβαίωση της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 4.38 για όλα τα εξεταζόμενα πορώδη καταλυτικά υμένα Pt.



Σχήμα 4.38. Σύγκριση της παραμέτρου $2Fr_0/I_0$ και των πειραματικά μετρούμενων τιμών Λ για τους sputtered (SP), οργανομεταλλικής πάστας (A και B) και PLD καταλύτες στους 280 και 375°C. $p_{O_2}=8.2$ kPa, $p_{C_2H_4}=0.19$ kPa και $F_V=210$ cc/min.

4.5 Συμπεράσματα

Το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης είχε μελετηθεί έως σήμερα χρησιμοποιώντας παχιά (τυπικά από 0.1 έως 5 μm) καταλυτικά υμένα εναποτεθειμένα με μια ποικιλία τεχνικών συμπεριλαμβανομένων αυτών του υγρού εμποτισμού [57], της μεθόδου επάλειψης οργανομεταλλικής πάστας [16] και της ιοντοβολής [22-25]. Βασιζόμενοι σε επιτυχείς μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [22-25] σε λεπτά (40 nm) εναποτεθειμένα με τη μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering) πορώδη καταλυτικά υμένα με διασπορά της τάξης του 10-30%, επεκτείναμε τη μελέτη της επίδρασης του πάχους σε τόσο λεπτά υμένα [26].

Συγκεκριμένα, στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η καταλυτική και η ηλεκτροχημικά ενισχυμένη (NEMCA) συμπεριφορά πολύ λεπτών (30-90 nm) καταλυτικών υμενίων εναποτεθειμένων με την τεχνική της ιοντοβολής (sputtering), καθώς και υμενίων που εναποτέθηκαν με τη μέθοδο PLD (Pulsed Laser Deposition) [29] και την τεχνική εναπόθεσης με ατμό (vapor deposition) [27]. Η διασπορά μετάλλου σε τέτοια υμένα είναι έως και 20% [22-25], συγκρίσιμη δηλαδή με αυτή των εμπορικών υποστηριγμένων

καταλυτών. Επιβολή ανοδικών και καθοδικών δυναμικών/ρευμάτων οδήγησε σε σημαντικές μη-φαρανταϊκές αλλαγές του καταλυτικού ρυθμού σε όλα τα καταλυτικά υμένια, συμπεριλαμβανομένων και των μη πορωδών PLD υμενίων ($\rho=51$, $\Lambda=77$). Αυτά τα μονοκρυσταλλικά υμένια Pt(111) που έχουν αμελητέα συγκέντρωση ορίων κόκκων και συνεπώς πολύ μικρό μήκος τριών φάσεων, ℓ_{tpb} , επέδειξαν το φαινόμενο της μόνιμης ενεργοποίησης, συμπεριφορά που πιθανώς σχετίζεται με την αποθήκευση οξυγόνου που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια Pt/YSZ η οποία λειτουργεί ως μοναδική τοποθεσία αυξημένης χωρητικότητας για αποθήκευση οξυγόνου (“hidden promoter” model) [45, 46].

Τιμές του λόγου προσαύξησης του ρυθμού, ρ , έως και 440 και τιμές φαρανταϊκής απόδοσης, Λ , έως και 10^3 παρατηρήθηκαν για τα εναποτεθειμένα με τη μέθοδο της ιοντοβολής λεπτά (90 nm) πορώδη υμένια, σε συμφωνία με το μοντέλο του θυσιαζόμενου ενισχυτή της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και το μοντέλο της διάχυσης-αντίδρασης των προωθητικών ειδών και το οποίο προβλέπει αύξηση του ρ με χρήση λεπτότερων υμενίων [55]. Αν και παρατηρήθηκε μείωση του ρ σε πολύ μικρά πάχη (30 nm) [26] λόγω της ευνοούμενης θερμικής διάχυσης των προωθητικών ειδών προς την επιφάνεια του καταλύτη και την επακόλουθη μηχανιστική ομοιότητα των φαινομένων της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης και των Αλληλεπιδράσεων Μετάλλου Φορέα (MSI) [16], τιμές του λόγου προσαύξησης της τάξης του 10 παρατηρήθηκαν.

Αναφορές Κεφαλαίου 4

1. C.G. Vayenas, S. Bebelis and S Ladas, *Nature*, **343** (1990) 625.
2. J. Pritchard, *Nature*, **343** (1990) 592.
3. R.M. Lambert, F. Williams, A. Palermo and M.S Tikhov, *Topics Catal.*, **13** (2000) 91.
4. G. Foti, S. Wodiunig and C. Comninellis, *Curr. Topics Electrochem.*, **7** (2001) 1.
5. C.A. Cavalca and G.L. Haller, *J. Catal.* **177** (1998) 389.
6. L. Ploense, M. Salazar, B. Gurau and E.S. Smotkin, *JACS*, **119** (1997) 11550.
7. P. Vernoux, F. Gaillard, L. Bultel, E. Siebert and M. Primet, *J. Catal.*, **208** (2002) 412.
8. I. Metcalfe, *J. Catal.*, **199** (2001) 247; *J. Catal.*, **199** (2001) 259.
9. S.L. Douvartzides and P.E. Tsiakaras, *J. Catal.*, **211** (2002) 521.
10. I.M. Petrushina, V.A. Bandur, F. Cappeln and N.J. Bjerrum, *J. Electrochem. Soc.*, **147(8)** (2000) 3010.
11. C. Sanchez, E. Leiva, in: *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 2, eds. W. Vielstich, H. Gasteiger and A. Lamm (John Wiley & Sons Ltd., England, 2003).
12. G.Q. Lu and A. Wieckowski, *Curr. Opin. Col. Interf. Sci.*, **5** (2000) 95.
13. B. Grzybowska-Swierkosz and J. Haber, *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994).
14. J.O.M. Bockris and Z.S. Minevski, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1471.
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, C. Pliangos, S. Brosda and D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001); references therein.
17. A. Wieckowski, E. Savinova and C.G. Vayenas, in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles*, Marcel Dekker, Inc, New York (2003).
18. C. Koutsodontis, A. Katsaounis, J. C. Figueroa, C. Cavalca, Carmo. J. Pereira and C.G. Vayenas, *Topics Catal.*, **38** (2006) 157-167.
19. S. Bebelis, and C.G. Vayenas, *J. Catal.* **118** (1989) 125-146.
20. C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill, Inc. (1991).
21. S. Bebelis, M. Makri, A. Buekenhoudt, J. Luyten, S. Brosda, P. Petrolekas, C. Pliangos and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics* **129** (2000) 33-46.
22. S. Balomenou, D. Tsiplakides, A. Katsaounis, S. Thiemann- Handler, B. Cramer, G.Foti, Comninellis Ch. and C.G. Vayenas, *Applied Catal. B*, **52** (2004) 181.
23. E.A. Baranova, A. Thursfield, S. Brosda, G. Fóti, Comninellis Ch. and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **152(2)** (2005) E40.
24. D. Tsiplakides, S. Balomenou, A. Katsaounis, D. Archonta, C. Koutsodontis and C.G. Vayenas, *Catal. Today*, **100** (2005) 133-144.
25. 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.
26. C. Koutsodontis, A. Katsaounis, J.C. Figueroa, C. Cavalca, Carmo. J. Pereira and C.G. Vayenas, **in preparation**.
27. J.C. Figueroa and R.H. Mattson, *US Patent* 5, 993, 979 (1999).
28. A. Hammad, S. Souentie, S. Balomenou, D. Tsiplakides, J.C. Figueroa, C. Cavalca, C.J. Pereira and C.G. Vayenas, **in preparation**.
29. G. Beck, H. Fischer, E. Mutoro, V. Srot, K. Petrikowski, E. Tchernychova, M. Wuttig, M. Rühle, B. Luerßen and J. Janek, *Solid State Ionics* **178** (2007) 327-337.
30. N. Kotsionopoulos and S. Bebelis, *J. Appl. Electrochem.*, **35** (2005) 1253.
31. M.Stoukides and C.G.Vayenas, *J. Catal.*, **70** (1981) 137.
32. M.Stoukides and C.G.Vayenas, *J. Catal.*, **64** (1980) 18.
33. I.V.Yentekakis, S.Neophytides and C.G.Vayenas, *J. Catal.*, **111** (1988) 152.
34. C.G. Vayenas, S. Brosda and C. Pliangos, *J. Catal.*, **203** (2001) 329.
35. S. Brosda and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **208** (2002) 38.
36. C.G. Vayenas and H. M. Saltsburg, *J. Catal.*, **57** (1979) 296.

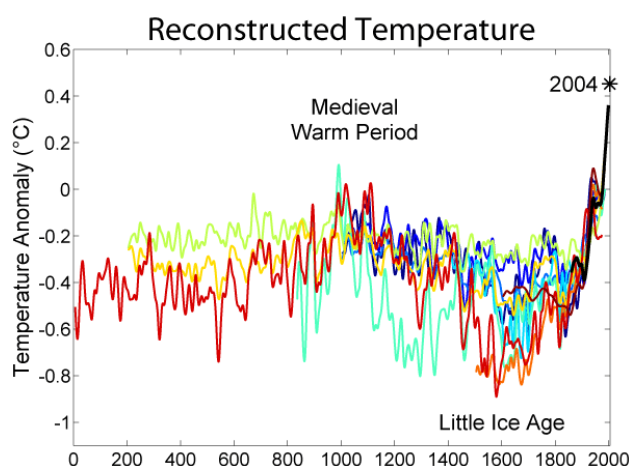
37. C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **28-30** (1988) 1521.
38. M. Stoukides, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **27** (1988) 1745.
39. P.J. Gellings, H.S.A. Koopmans and A.J. Burggraaf, *J. Appl. Catal.*, **39** (1988) 1.
40. H.-G. Lintz and C.G. Vayenas, *Angewandte Chemie*, **101** (1989) 725.
41. C.G. Vayenas, C. Georgakis, J. Michaels and J. Tormo, *J. Catal.*, **67** (1981) 348.
42. J.A.V. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, **19** (1924) 729.
43. T. Erdey-Cruz and M. Volmer, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **150** (1930) 203.
44. J. O' M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry, Vol. 2*, Plenum Press, New York, 1970.
45. A. Jaccoud, *PhD Thesis*, in EPFL. 2007.
46. A. Jaccoud, G. Foti and C. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 1264.
47. J. Nicole, D.T. Tsiplakides, S. Wodiunig and C. Comninellis, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) L312.
48. J. Nicole and C. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 223.
49. D. Tsiplakides, J. Nicole, C.G. Vayenas and C. Comninellis, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 905.
50. G. Fóti, O. Lavanchy and C. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000) 1223.
51. R. Ducros and R.P. Merrill, *Surf. Sci.*, **55** (1976) 227.
52. C.G. Vayenas and J.N. Michaels, *Surf. Sci.*, **120** (1982) L405.
53. E.A. Baranova, A. Thursfield, S. Brosda, G. Fóti, C. Comninellis and C.G. Vayenas, *Catal. Lett.*, **105** (2005) 15.
54. M. Baer, M. Falcke, C. Zulicke, H. Engel, M. Eiswirth and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **471** (1992) 269-270.
55. C.G. Vayenas and G. Pitselis, *I&EC Res.*, **40(20)** (2001) 4209.
56. I. Constantinou, D. Archonta, S. Brosda, M. Lepage, Y. Sakamoto and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **251** (2007) 400.
57. F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, P. Vernoux and J.L. Valverde, *Applied Catal. B*, **73**, (2007) 42.

Κεφάλαιο 5

Τα οξείδια του αζώτου (NO_x) στην ατμόσφαιρα – Εκλεκτική αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες – Βιβλιογραφική ανασκόπηση

5.1 Εισαγωγή

Τα οξείδια του αζώτου και ιδιαίτερα τα NO και NO₂, γνωστά ως NO_x, είναι από τους σημαντικότερους αέριους ρύπους για τη δημιουργία των οποίων πρωτίστως υπεύθυνος είναι ο άνθρωπος. Με την εισαγωγή τους, και κατά τη διάρκεια της παραμονής τους, στην ατμόσφαιρα, οι προερχόμενοι από την καύση οργανικοί και ανόργανοι ρύποι υφίστανται πολύπλοκες μεταβολές μέσω φυσικοχημικών διεργασιών και συνεργιστικών φαινομένων και οδηγούν στους λεγόμενους δευτερογενείς ρύπους [1]. Το N₂O, που αποτελεί δευτερογενή ρύπο, συμμετέχει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και έχει μεγάλο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα (~150 yrs). Στην στρατόσφαιρα υφίσταται φωτόλυση και οξείδωση και αποτελεί μια σημαντική πηγή των στρατοσφαιρικών οξειδίων του αζώτου που συμμετέχουν στην καταστροφή του όζοντος [2]. Το ατμοσφαιρικό όζον παίζει σημαντικό οικολογικό ρόλο εμποδίζοντας την επιζήμια για τη βιόσφαιρα υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία (μήκους κύματος από 210 έως 310 nm) να φθάσει στο έδαφος.



Σχήμα 5.1. Απόκλιση της μέσης θερμοκρασίας της γης από τα κανονικά επίπεδα τα τελευταία 2000 χρόνια.

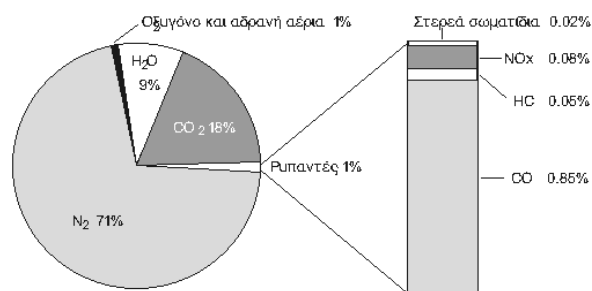
Οι διάφορες φωτοχημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει το όζον, επιδρούν καθοριστικά στο κλίμα και στις συνθήκες διαβίωσης πάνω στη γη. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η σύγκριση των

αποτελεσμάτων δέκα δημοσιευμένων εργασιών [3-12] για τη μεταβολή της μέσης θερμοκρασίας της γης και την απόκλιση της από τα κανονικά επίπεδα τα τελευταία 2000 χρόνια. Η κύρια αιτία για την σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα και μετέπειτα, είναι οι ανθρωπογενείς εκπομπές των αερίων CO₂, CH₄ και NO₂ που παίζουν σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και τη θέρμανση του πλανήτη [13]. Η επίσημη επιστημονική θέση πάνω στις κλιματικές μεταβολές, όπως αυτή εκφράζεται από την Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) του ΟΗΕ κατέληξε μέσω της 4^{ης} Αξιολογικής Έκθεσης (2 Φεβρουαρίου 2007) στο βασικό συμπέρασμα ότι τα δείγματα κλιματικής αλλαγής δεν οφείλονται σε φυσικά αίτια αλλά (με 90% πιθανότητα) στις ανθρωπογενείς εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά τη διάρκεια των τελευταίων 50 ετών.

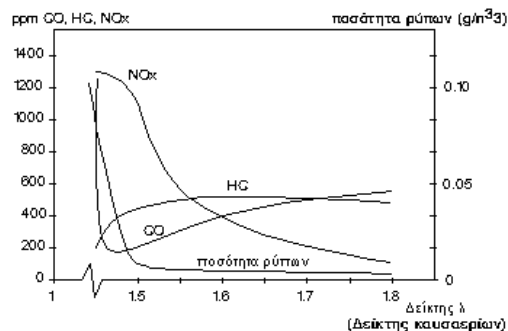
5.2 Πηγές προέλευσης των NO_x

Τα οξειδία του Αζώτου (NO_x) αποτελούν δύο από τους σημαντικότερους ατμοσφαιρικούς ρύπους και εκπέμπονται κυρίως από: α) κινητές (π.χ. μέσα μεταφοράς) και ακίνητες ανθρωπογενείς πηγές (εργοστάσια, σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, βιομηχανικές εγκαταστάσεις παραγωγής νιτρικού οξέος, διυλιστήρια κτλ.) και β) φυσικές πηγές. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκει η καύση των ορυκτών καυσίμων, όπου το NO σχηματίζεται από το N₂ που βρίσκεται στο ορυκτό και από την οξείδωση του N₂ στον αέρα. Μια σημαντική πηγή του NO αποτελεί η καιόμενη βιομάζα. Όμως στην περίπτωση αυτή, το NO προέρχεται μόνο από το άζωτο της καύσιμης ύλης, αφού λόγω των θερμοκρασιών που αναπτύσσονται δε μπορεί να παραχθεί NO από το ατμοσφαιρικό N₂.

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι ταχείες με αποτέλεσμα η θερμοδυναμική ισορροπία (CO+H₂O) να μην επιτυγχάνεται και τα απαέρια να περιέχουν αιθάλη, CO, άκαυστους υδρογονάνθρακες και NO_x (95% NO), ουσίες που ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα, τουλάχιστον όταν συναντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Όσο πιο ταχεία (ατελής) είναι η διαδικασία της καύσης, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ποσοστό των επιβλαβών ουσιών που απελευθερώνονται μαζί με τα καυσαέρια στην ατμόσφαιρα. Τα επιβλαβή υποπροϊόντα αντιπροσωπεύουν περίπου το 1% των καυσαερίων που εκπέμπονται από τις μηχανές των αυτοκινήτων. Στα ακόλουθα σχήματα δείχνεται η τυπική σύσταση των απαερίων μιας βενζινομηχανής (Σχήμα 5.2) και ενός κινητήρα Diesel (Σχήμα 5.3). Για την αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης από κινητές πηγές, εισήχθηκε για πρώτη φορά στα αυτοκίνητα το 1975 η τεχνολογία των καταλυτικών μετατροπών στις ΗΠΑ (Clean Air Act, 1975, California). Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν οι λεγόμενοι οξειδωτικοί καταλυτικοί μετατροπής οι οποίοι ήταν υπεύθυνοι για τον έλεγχο των υδρογονανθράκων και το μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Οι καταλύτες αυτοί αποτελούνταν κυρίως από Pt σε συνδυασμό με Pd.



Σχήμα 5.2. Σύσταση καυσαερίων βενζινομηχανής.



Σχήμα 5.3. Σύσταση ρυπαντών σε μηχανή Diesel.

Όταν έγινε επιτακτική η ανάγκη για έλεγχο της εκπομπής των οξειδίων του αζώτου (NOx) αυτός ο τύπος των μετατροπών εγκαταλείφθηκε καθώς τόσο η Pt όσο και το Pd δεν μπορούσαν να διασπάσουν ικανοποιητικά τα συγκεκριμένα οξείδια. Έτσι έκαναν την εμφάνισή τους οι τριοδικόι καταλύτες και σταδιακά εξελίχθησαν στη σημερινή τους μορφή που είναι γνωστοί ως τριοδικόι καταλυτικοί μετατροπείς (TWC), λόγω της καταστολής που επιφέρουν στους τρεις κύριους ρύπους: HC, CO και NOx. Το χαρακτηριστικό των τριοδικών καταλυτικών μετατροπών είναι η επιπρόσθετη χρήση ευγενούς μετάλλου Rh στην ενεργή φάση, το οποίο λειτουργεί ως καταλύτης για την αντίδραση της αναγωγής των NOx. Ακολουθώντας το επιτυχημένο παράδειγμα των ΗΠΑ, η Ιαπωνία και στη συνέχεια η Ευρώπη το 1986, υιοθέτησε την χρήση των καταλυτικών μετατροπών.

5.3 Τριοδικόι καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων

5.3.1 Αέριοι ρύποι και αντιδράσεις στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα (TWC)

Οι τριοδικόι καταλυτικοί μετατροπείς αυτοκινήτων είναι διατάξεις που μετατρέπουν τους τρεις σημαντικότερους και πιο επιβλαβείς αέριους ρύπους (CO, άκαυστους HC και NOx) σε αβλαβή συστατικά και η ονομασία τους οφείλεται ακριβώς σε αυτόν τον τριπλό ρόλο. Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι δηλητηριώδες, τοξικό, άοσμο και άχρωμο, οι άκαυστοι HC συμβάλουν στη δημιουργία του φωτοχημικού νέφους ενώ τα οξείδια του αζώτου προσβάλλουν το αναπνευστικό και νευρικό σύστημα του ανθρώπινου οργανισμού. Οι άκαυστοι HC και το CO δημιουργούνται εξ' αιτίας της ατελούς καύσης μεταξύ των αέριων και των NOx λόγω των υψηλών θερμοκρασιών ($T > 1500^{\circ}\text{C}$) που αναπτύσσονται κατά την καύση και οι οποίες οδηγούν στην αντίδραση του N₂ με τον αέρα. Ο σχηματισμός του μονοξειδίου του αζώτου (NO) ακολουθεί το μηχανισμό Zeldovich [14-16]:

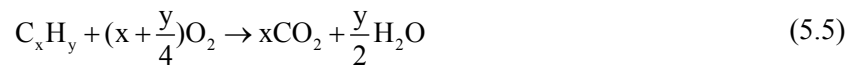


Αν υποθέσουμε πως η συγκέντρωση του οξυγόνου (O) είναι σε ισορροπία, οδηγούμαστε στην εξής απλή έκφραση εξάρτησης του ρυθμού σχηματισμού του NO από τη συγκέντρωση του O και τη θερμοκρασία:

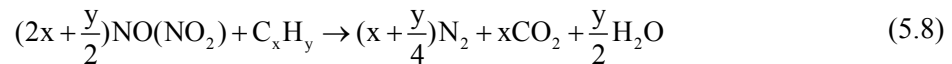
$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1.2 \times 10^{14} [\text{O}] [\text{N}_2] e^{-75.5 \text{ kcal} / RT} \quad (5.4)$$

Οι βασικές καταλυτικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε έναν τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα είναι οι ακόλουθες:

αντιδράσεις οξείδωσης:

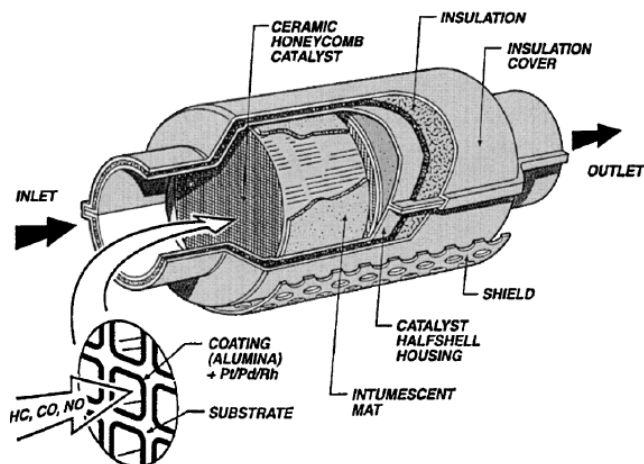


αντιδράσεις αναγωγής:



5.3.2 Δομή και αρχή λειτουργίας ενός TWC

Στο Σχήμα 5.4 απεικονίζεται η δομή ενός καταλυτικού μετατροπέα. Αποτελείται από ένα κυλινδρικό (ή οβάλ) κεραμικό σώμα από κορδιερίτη, ο οποίος μπορεί να είναι είτε ορυκτός είτε συνθετικός ($2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Κατά μήκος του κεραμικού σώματος υπάρχουν πολυάριθμα ευθύγραμμα κανάλια, δίνοντας έτσι στο κεραμικό τη μορφή μίας κυψέλης. Η κυψελωτή αυτή μορφή έχει το πλεονέκτημα να συνδυάζει την αντοχή σε υψηλές ογκομετρικές παροχές, διαφορές πιέσεων καθώς και την ικανότητα να είναι συμπαγής, απαιτήσεις που συναντώνται στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπέες [17]. Η πυκνότητα των κυψελίδων κυμαίνεται από 300 έως 1200 κυψελίδες/in². Ένα λεπτό (30-50 μm) υμένιο Al_2O_3 εναποτίθεται στην επιφάνεια του κορδιερίτη και χρησιμεύει ως φορέας της ενεργής φάσης (Pt, Rh, Pd).



Σχήμα 5.4. Σχεδίαση της δομής ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (Three Way Catalyst, TWC) εξάτμισης αυτοκινήτου [17].

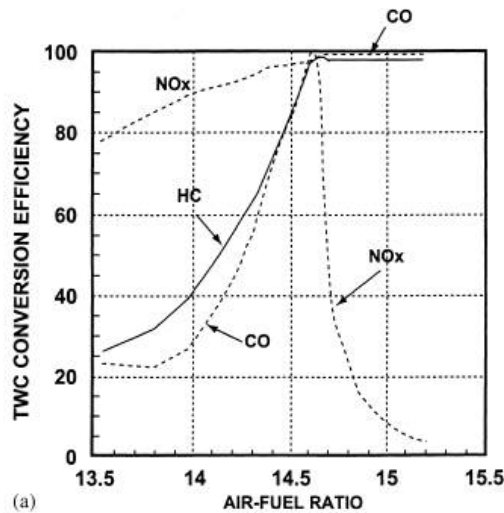
Σημαντική παράμετρος στην κατασκευή του καταλύτη είναι το σχήμα της κυψελίδας. Η συνήθης μορφή που χρησιμοποιείται είναι αυτή της τετραγωνικής κυψελίδας. Σε αυτήν τη γεωμετρία, η μεγαλύτερη ποσότητα του εναποτεθειμένου φορέα (Al_2O_3) βρίσκεται στις γωνίες της κυψελίδας και αυτό έχει ως αποτέλεσμα το πάχος του φορέα να κυμαίνεται από 20 έως 250 μm . Λαμβάνοντας υπ' όψιν το γεγονός ότι για πάχη του φορέα μεγαλύτερα από 100 μm υπάρχει αυξημένη πιθανότητα επικάλυψης θείου στον φορέα και επακόλουθη αδρανοποίηση του καταλύτη, οι Matsumoto et al. [18-20] πρότειναν την χρήση εξαγωνικών κυψελίδων για λεπτότερη και ομοιόμορφη κατανομή του φορέα. Στις εξαγωνικές κυψελίδες το ποσοστό της Al_2O_3 που έχει πάχος μικρότερο από 100 μm είναι περίπου 90%, μεγαλύτερο από το αντίστοιχο στις τετραγωνικές κυψελίδες (66%).

Η θερμοκρασία λειτουργίας του καταλυτικού μετατροπέα εξαρτάται από τη θέση του σε σχέση με τον κινητήρα. Η συνήθης θερμοκρασία λειτουργίας του κυμαίνεται από 350 έως 650°C. Αύξηση της θερμοκρασίας και παρατεταμένη έκθεση του κεραμικού του καταλύτη (κορδιερίτη) σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν ελάττωση της ειδικής επιφάνειας της Al_2O_3 με αποτέλεσμα την ελάττωση της ενεργότητας του καταλύτη και μείωση της πρόσφυσης μεταξύ της ενεργού φάσης και του φορέα. Τέλος, το κεραμικό υλικό είναι αρκετά εύθραυστο υλικό με αποτέλεσμα οι κραδασμοί του αυτοκινήτου και τα διάφορα πιθανά του χτυπήματα, λόγω τη εξωτερικής του τοποθεσίας, να μειώσουν την απόδοση και το χρόνο ζωής του. Για τους λόγους αυτούς, το κεραμικό υλικό του καταλύτη πρέπει να ικανοποιεί τις εξής προϋποθέσεις: α) αντίσταση σε αυξομειώσεις της θερμοκρασίας και αντοχή σε παρατεταμένη λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες και β) αντίσταση στη διάβρωση και αντοχή σε μηχανική φθορά.

Όπως προείπαμε, οι εμπορικοί τριοδικοί καταλυτικοί μετατροπέες χρησιμοποιούν ως ενεργή φάση τα ευγενή μέταλλα του λευκόχρυσου (Pt), του παλλαδίου (Pd) και του ροδίου (Rh). Ο λευκόχρυσος και το παλλάδιο χρησιμοποιούνται κυρίως ως καταλύτες για τις αντιδράσεις οξειδωτικής ενώ το ρόδιο προτιμάται τόσο για την αναγωγή των οξειδίων του αζώτου όσο και την οξειδωτική του δράση σε υψηλές θερμοκρασίες [21]. Αρχικά ως καταλύτες χρησιμοποιούνταν βασικά μέταλλα όπως Ni, Cu, Co και Mn [22]. Η χαμηλή τους ενεργότητα και η μικρή τους μηχανική αντοχή και αντίσταση στη δηλητηρίαση γρήγορα έστρεψε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας προς τα ευγενή μέταλλα,

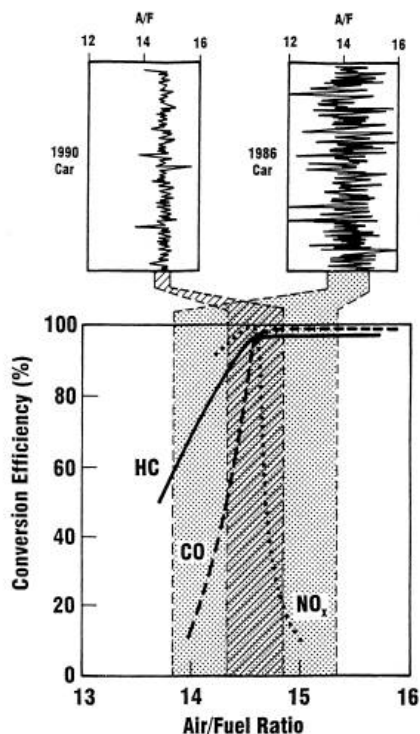
τα οποία αν και ακριβότερα και πιο δυσεύρετα από τα βασικά μέταλλα, θεωρήθηκαν τα ιδανικότερα για χρήση τους στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς λόγω της εξαιρετικής τους καταλυτικής ενεργότητας στην απομάκρυνση των ρύπων σε μικρούς χρόνους παραμονής (υψηλές ογκομετρικές παροχές), την καλή θερμική σταθερότητα, τη μεγαλύτερη αντίσταση τους στη δηλητηρίαση από το θείο που περιέχεται στα καύσιμα και τη μικρή τάση να αντιδρούν με το υπόστρωμα (Al, Ce, Zr) [17]. Τέλος, προτιμώνται από τα αντίστοιχα Ru, Ir και Os γιατί τα τελευταία αν και πιο ενεργά σχηματίζουν πτητικά συστατικά.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στον TWC είναι η οξείδωση των άκαυστων HC και του CO που απαιτούν οξειδωτικό περιβάλλον (περίσσεια οξυγόνου) για την πραγματοποίησή τους (εξισώσεις (5.5) - (5.7)) και η αναγωγή των οξειδίων του αζώτου που απαιτεί αναγωγικές συνθήκες (εξισώσεις (5.8) - (5.10)). Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η μετατροπή των κυριότερων ρύπων ως συνάρτηση του λόγου αέρα/καύσιμο. Μπορεί να παρατηρήσει κανείς πως το εύρος βέλτιστης λειτουργίας ενός TWC είναι αρκετά στενό και οι απαιτήσεις για ολόένα και “καθαρότερα” αυτοκίνητα έχουν οδηγήσει σε περαιτέρω μείωσή του (Σχήμα 5.6).



Σχήμα 5.5. Τυπικό διάγραμμα απόδοσης ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα για την μετατροπή των τριών κυριότερων ρύπων (HC, CO, NOx) ως συνάρτηση του λόγου αέρα/καύσιμο [17].

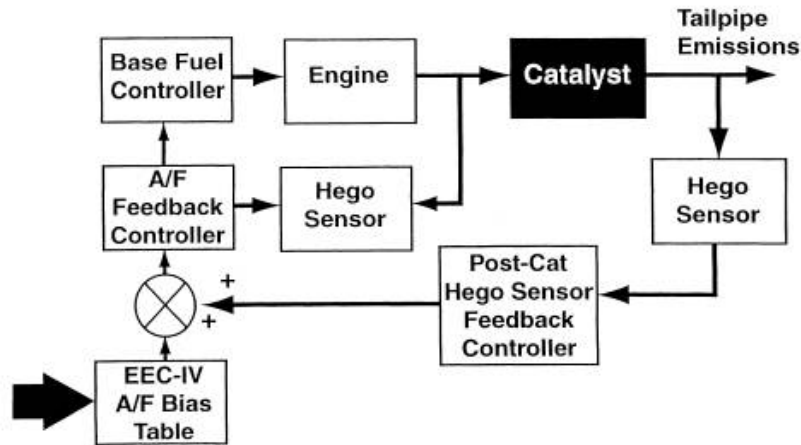
Η απαίτηση λειτουργίας αυτών των συσκευών σε ένα περιορισμένο εύρος λόγου αέρα/καύσιμο (Air/Fuel Ratio) λειτουργεί εις βάρος της κατανάλωσης καυσίμου με αποτέλεσμα την οικονομική επιβάρυνση, αφού ο βέλτιστος λόγος αέρα/καύσιμο για οικονομική λειτουργία του κινητήρα βρίσκεται σε τιμές πάνω από το στοιχειομετρικό λόγο (συνθήκες πτωχού καυσίμου, lean burn) [23]. Στις συνθήκες όμως αυτές, και με τα υπάρχοντα τριοδικά καταλυτικά συστήματα, η παρουσία οξυγόνου στα καυσαέρια εμποδίζει την επαρκή μετατροπή του NO σε N_2 (απαίτηση για αναγωγικές συνθήκες) [24].



Σχήμα 5.6. Τυπικό διάγραμμα απόδοσης ενός τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα για την μετατροπή των HC, CO, και NO_x, ως συνάρτηση του λόγου αέρα/καύσιμο για δύο αυτοκίνητα διαφορετικής τεχνολογίας (1986 και 1990) [17].

Το ίδιο πρόβλημα εμφανίζεται και στους κινητήρες Diesel για την μετατροπή του NO [25] αφού, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν καταλυτικοί μετατροπέες για βενζινοκινητήρες που λειτουργούν ικανοποιητικά για την διάσπαση των NO_x σε στοιχειομετρικό λόγο αέρα/καυσίμου, τέτοιες διατάξεις δεν είναι διαθέσιμες για συνθήκες καύσης πτωχού καυσίμου και για κινητήρες Diesel. Συνεπώς, η ανάγκη παραγωγής τέτοιων καταλυτών είναι επιτακτική λαμβάνοντας υπ' όψιν τόσο την οικονομία καυσίμου όσο και την προστασία του περιβάλλοντος από τους επιβλαβείς ρύπους των καυσαερίων.

Επειδή ο ακριβής έλεγχος του λόγου αέρα/καύσιμο θα μπορούσε να οδηγήσει σε υψηλές αποδόσεις στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα, για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται αισθητήρες οξυγόνου (Exhaust Gas Oxygen) λίγο πριν και μετά τον καταλύτη με σκοπό τον συνεχή έλεγχο της συγκέντρωσης του οξυγόνου και την επίτευξη στοιχειομετρικού λόγου αέρα/καύσιμο. Έτσι, ανάλογα με την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το αέριο μίγμα της εξάτμισης (οξειδωτικές ή αναγωγικές συνθήκες), ο αισθητήρας στέλνει το ανάλογο σήμα στην ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου του κινητήρα (εγκέφαλος) και αυτή με τη σειρά της καθορίζει την ποσότητα του αέρα που θα διοχετεύσει στους κυλίνδρους του κινητήρα μέσω των εγχυτήρων (injectors) έτσι ώστε να εξασφαλίσουμε συνθήκες στοιχειομετρικής καύσης. Το Σχήμα 5.7 δείχνει ένα διάγραμμα ροής ενός συστήματος ελέγχου τροφοδοσίας όπου διακρίνεται ο δεύτερος αισθητήρας που τοποθετείται μετά τον καταλύτη για ακριβέστερο έλεγχο της σύστασης του αέριου μίγματος [17].



Σχήμα 5.7. Διάγραμμα ροής ενός σύγχρονου συστήματος ελέγχου τροφοδοσίας. Διακρίνονται οι δύο αισθητήρες οξυγόνου πριν (EGO) και μετά (HEGO) τον καταλύτη [17].

5.4 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες

5.4.1 Εισαγωγή

Ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντολογικά προβλήματα που έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας και αποτελεί πρόκληση στην αντιρρυπαντική τεχνολογία είναι η μείωση της εκπομπής των οξειδίων του αζώτου (κυρίως του NO) κάτω από συνθήκες πλούσιες σε οξυγόνο (lean deNO_x). Υπάρχουν πολλές τεχνολογικές προτάσεις για την καταστολή του NO και οι οποίες βασίζονται σε διάφορες μεθόδους. Από αυτές τις μεθόδους υπερίσχυσε η εκλεκτική αναγωγή του NO (Selective Catalytic Reduction, SCR), η οποία καλύπτει διεθνώς το 93% όλων των εφαρμογών καταστολής του NO από τα καυσαέρια [26]. Πρακτικά όλες οι γνωστές κατηγορίες καταλυτών, καθώς και διάφοροι συνδυασμοί τους, έχουν εξεταστεί (π.χ. μέταλλα, μεταλλοξείδια, ζεόλιθοι, περοβσκίτες). Οι μελέτες που έχουν γίνει σε αυτόν τον τομέα, επικεντρώνονται κυρίως στη χρήση αναγωγικών μέσων όπως NH₃, CO, H₂, και υδρογονάνθρακες, καθώς και στην απευθείας διάσπαση του NO. Η καταστολή των οξειδίων του αζώτου επιτυγχάνεται με τις ακόλουθες μεθόδους:

- ✓ Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO παρουσία υδρογονάνθρακα (HC). Είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί στην μείωση των διαφόρων εκπεμπόμενων ρύπων τόσο από τα αυτοκίνητα όσο και από διάφορες βιομηχανικές εγκαταστάσεις.
- ✓ Καταλυτική αναγωγή του NO από CO ή/και H₂. Αποτελεί μια από τις κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς των αυτοκινήτων.
- ✓ Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) με αμμωνία. Αυτή η μέθοδος απαντάται κυρίως σε μεγάλες χημικές βιομηχανίες και σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος.
- ✓ Απευθείας διάσπαση του NO. Αυτή η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτεί τη χρήση αναγωγικών μέσων.

Στην παράγραφο που ακολουθεί θα γίνει περιγραφή της μεθόδου της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO παρουσία υδρογονάνθρακα.

5.4.2 Εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες

Όπως έχουμε πει και προηγουμένως, τα απαέρια της εξάτμισης των αυτοκινήτων περιέχουν άκαυστους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι αποτελούν μια συμπληρωματική ρυπογόνα πηγή. Μια πολύ ελκυστική, και πλέον υποσχόμενη μέθοδος, για την ταυτόχρονη καταστολή τόσο των οξειδίων του αζώτου όσο και των άκαυστων υδρογονανθράκων, είναι αυτή της εκλεκτικής αναγωγής του NO με υδρογονάνθρακες (HydroCarbon-Selective Catalytic Reduction, HC-SCR). Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x με υδρογονάνθρακες μελετάται εντατικά ως μέθοδος ελέγχου των εκπομπών από κινητές και σταθερές πηγές, ειδικά για τις μηχανές diesel. Η εφαρμογή της εκλεκτικής αναγωγής των NO_x στις μηχανές diesel, οι οποίες χαρακτηρίζονται από χαμηλές θερμοκρασίες καυσαερίων, απαιτεί τη χρήση καταλυτών που δεν επηρεάζονται από την παρουσία SO₂ [27]. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου, είναι η χρήση ενός μίγματος αερίων παρόμοιας σύστασης με αυτής των εξατμίσεων.

Έχει αποδειχθεί ότι τα αλκένια και τα αλκίνια είναι τα πιο δραστικά αναγωγικά μέσα και όπως θα αναφέρουμε εν συνεχεία, είναι αρκετά εκλεκτικά [28]. Ανεξάρτητα από τον αριθμό των ατόμων άνθρακα, οι ολεφίνες είναι πολύ πιο αποτελεσματικές από τις παραφίνες [29]. Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες όπως το αιθυλένιο, το προπυλένιο και το προπάνιο λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-400°C, ενώ η θερμοκρασία της μέγιστης μετατροπής εξαρτάται σημαντικά από το μέταλλο και τον υδρογονάνθρακα.

5.4.2.1 Μεταλλικά οξείδια

Τα μεταλλικά οξείδια αποτελούν μία ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών αφού παρουσιάζουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα έναντι των άλλων κατηγοριών, όπως για παράδειγμα μεγάλη σταθερότητα κάτω από συνθήκες “lean deNO_x” και χαμηλό κόστος παραγωγής. Παρόλο αυτά, έχουν το σημαντικό μειονέκτημα της χαμηλής ενεργότητας ανά μονάδα μάζας καταλύτη, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν χαμηλούς ανηγμένους ανά μονάδα μάζας καταλύτη ρυθμούς παραγωγής N₂. Μελέτες από τις ερευνητικές ομάδες των Iwamoto [30-32], Bethke [33, 34] και Tabata [35] έχουν οδηγήσει στα εξής συμπεράσματα:

1. Τα οξείδια: SiO₂, TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, ZrO₂ έχουν ελάχιστη έως μηδενική ενεργότητα παρουσία ενεργών αναγωγικών μέσων όπως C₂H₄ ή C₃H₆. Μόνο η Al₂O₃ φαίνεται να επιδεικνύει κάποια ενεργότητα.
2. Από τα οξείδια των μετάλλων και ειδικότερα των: Si, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, ή Ag εναποτεθειμένα σε Al₂O₃, Cu σε SiO₂, Cu ή Co σε Al₂O₃-SiO₂ και Cu σε TiO₂, τα μόνα που επιδεικνύουν κάποια ενεργότητα είναι αυτά του Cu, Co και Fe σε Al₂O₃.
3. Η προσθήκη ενισχυτών βελτιώνει τις καταλυτικές ιδιότητες αυτών των διεσπαρμένων καταλυτών. Υπάρχουν επίσης αναφορές για υλικά όπως La₂O₃ [36], Sr/La₂O₃ [37] και CaO [38] που παρουσιάζουν σχετικά υψηλές συχνότητες αναστροφής (TOF, s⁻¹).

5.4.2.2 Ζεόλιθοι – Περοβσκίτες

Η καταλυτική αναγωγή του NO με υδρογονάνθρακες μελετήθηκε αρχικά σε ζεόλιθους Cu από τις ερευνητικές ομάδες των Iwamoto [39] και Hold [40, 41] που έδειξαν ότι η καταλυτική ενεργότητα του Cu-ZSM-5 μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά, αν στο αντιδρών μίγμα αερίων προστεθούν μικρά ποσά υδρογονανθράκων παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Αυτά τα πρώτα αποτελέσματα έδειξαν τις δυνατότητες που υπάρχουν για την καταστολή του NO στα απαέρια των αυτοκινήτων, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο υδρογονάνθρακες.

Οι ζεόλιθοι είναι η πιο διαδεδομένη κατηγορία καταλυτών για την αντίδραση αναγωγής του NO. Η επίδραση παραμέτρων όπως η δομή του ζεόλιθου, η φύση του μετάλλου, το είδος του υδρογονάνθρακα (που χρησιμοποιείται για την αναγωγή) είναι πολύ καθοριστική και επηρεάζουν σημαντικά την μετατροπή και την εκλεκτικότητα. Σε κάθε περίπτωση, η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η μέγιστη μετατροπή του NO είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτήν που απαιτείται για απ' ευθείας διάσπαση του NO.

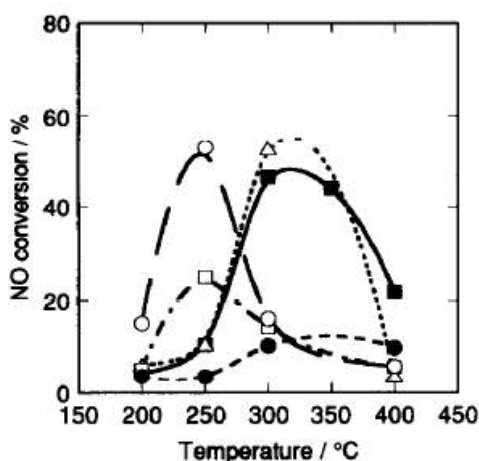
Η δομή του ζεόλιθου αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας. Κινητικές μελέτες που έχουν γίνει σε διάφορους τύπους ζεόλιθων έχουν δείξει ποικίλες καταλυτικές συμπεριφορές. Ο ζεόλιθος περιορίζει τους μεταλλικούς κρυσταλλίτες σε συγκεκριμένες θέσεις και διαμορφώνει την ηλεκτρονιακή κατανομή, μεταβάλλει το πλήθος των όξινων κέντρων [42-45] και επηρεάζει σημαντικά την καταλυτική του παρουσία.

Στη συνέχεια η έρευνα επικεντρώθηκε στο ρόλο των μετάλλων και τους διάφορους μηχανισμούς οξειδοαναγωγής. Οι όροι “εκλεκτικός” και “μη-εκλεκτικός” καταλύτης, εισήχθησαν από τους Iwamoto και Hamada στο πρώτο στάδιο ανάπτυξης καταλυτών Cu-ZSM-5 [46] για την κατηγοριοποίηση των καταλυτών ανάλογα με την ικανότητά τους να ανάγουν ή όχι το NO παρουσία υδρογονάνθρακα και οξυγόνου. Έτσι, όσοι καταλύτες αδυνατούν παρουσία οξυγόνου να ανάγουν το NO προς N₂ και καταλύουν μόνο την αντίδραση οξείδωσης του υδρογονάνθρακα ονομάζονται “μη-εκλεκτικοί”. Ζεόλιθοι Cu [47-49] καθώς επίσης και Ce [50] θεωρούνται “εκλεκτικοί” καταλύτες για την αντίδραση αναγωγής του NO παρουσία κάποιου υδρογονάνθρακα. Αντιθέτως, ζεόλιθοι με βάση μέταλλα όπως το Co, το Mn, το Ni [51-54] ή το Ga και το In [55-57] είναι ιδανικοί για την εκλεκτική αναγωγή του NO από το CH₄. Από το σύνολο των διαφόρων τύπων ζεόλιθων που έχουν εξεταστεί μέχρι σήμερα, ο πλέον ενεργός και πιο εκλεκτικός καταλύτης είναι ο Cu-ZSM-5. Εντούτοις, οι ζεόλιθοι είναι αρκετά ευαίσθητοι και απενεργοποιούνται άμεσα παρουσία υδρατμών και ενώσεων του θείου [51-54, 58].

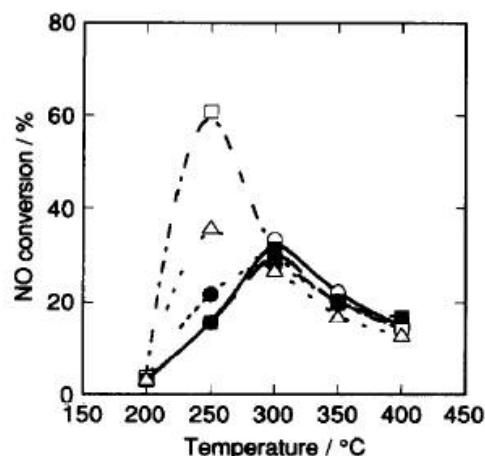
Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε περοβσκίτες που περιείχαν Co, Cu ή Fe έδειξαν πως δεν καταλύουν την αντίδραση αναγωγής του NO παρουσία υδρογονάνθρακα και συγκεκριμένα του προπυλενίου. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, η μόνη αντίδραση που λάμβανε χώρα ήταν αυτή της οξείδωσης του υδρογονάνθρακα. Μόνη εξαίρεση αποτέλεσαν οι περοβσκίτες που είχαν μικρή οξειδωτική ικανότητα όπως η LaAlO₃ [16].

5.4.2.3 Μέταλλα

Σημαντική έρευνα γίνεται τα τελευταία χρόνια πάνω στη μελέτη των μετάλλων της ομάδας της Pt (Pt, Pd, Rh, Ir και Ru). Οι Obuchi et al. [59] μελέτησαν την επίδραση του μετάλλου στην καταλυτική εκλεκτική αναγωγή του NO. Το Rh, η Pt και το Pd καθώς και οι διμεταλλικοί καταλύτες Pt-Rh έδωσαν υψηλές μετατροπές του NO (Σχήματα 5.8, 5.9). Παρόμοια συμπεριφορά επέδειξε και το Ru το οποίο όμως απενεργοποιήθηκε κατά την πρόσθεση θείου στο αντιδρών μίγμα. Αντιθέτως, η ενεργότητα του Rh και της Pt παρέμεινε σε υψηλά επίπεδα. Αντικείμενο μελέτης έχει αποτελέσει η επίδραση του φορέα όπως Al_2O_3 [60], SiO_2 [61-63], TiO_2 [64], η επίδραση του αναγωγικού μέσου [65-67] και η επίδραση διαφόρων ενισχυτών [67-71].



Σχήμα 5.8. Καταλυτική ενεργότητα των μετάλλων της ομάδας Pt: (○) 1% Pt, (●) 1% Ir, (□) 1% Pd, (■) 1% Rh και (Δ) 1% Ru. Σύσταση: $[\text{NO}] = 995$ ppm, $[\text{C}_3\text{H}_6] = 870$ ppm και $[\text{O}_2] = 5\%$ [59].

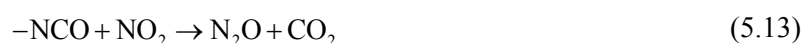


Σχήμα 5.9. Ενεργότητα διμεταλλικών καταλυτών Pt-Rh εναποθεθειμένων σε γ -alumina για την εκλεκτική αναγωγή του NO από προπυλένιο: (○) 0.25% Pt-0.75% Rh, (●) 0.5% Pt-0.5% Rh 1%, (□) 0.75% Pt-0.25% Rh, (■) 0.25% Pt-0.25% Rh και (Δ) 1% Pt-1% Rh [59].

Για την αντίδραση εκλεκτικής αναγωγής του NO σε καταλύτη Pt κάτω από συνθήκες “πτωχού καυσίμου”, έχουν προταθεί τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί οι οποίοι πιθανώς να ισχύουν και για τα άλλα μέταλλα της ομάδας της Pt (Pd, Rh και Ir). Αυτοί είναι [72, 73]:

1. Σχηματισμός ενδιάμεσων επιφανειακών $-\text{CN}$ (cyanide), $-\text{NCO}$ (isocyanate).
2. Σχηματισμός ενδιάμεσων οργανονιτρικών ειδών (R-NO_2 , R-ONO κλπ.)
3. Διάσπαση του NO και ταυτόχρονη απομάκρυνση του οξυγόνου από τους υδρογονάνθρακες.

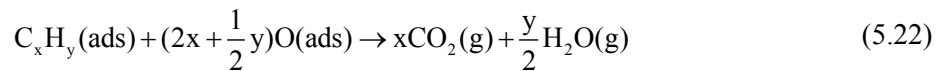
Οι Bamweda et al. [74] εξέτασαν την περίπτωση της αναγωγής του NO με C_3H_6 σε καταλύτες Rh και πρότειναν τον εξής μηχανισμό:





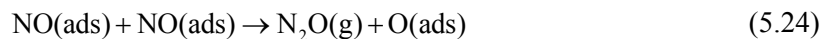
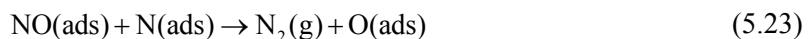
Η παρουσία υδρατμών στο αντιδρών μίγμα αποσταθεροποιεί το σχηματισμό $-\text{CN}$ ή $-\text{NCO}$ ενώ τα έως τώρα πειραματικά δεδομένα δεν προσδιορίζουν ακριβώς τον πραγματικό ρόλο των ειδών $-\text{CN}$ και $-\text{NCO}$ στην αναγωγή των NO_x , δηλ. αν είναι ενδιάμεσα προϊόντα ή απλώς σχηματίζονται και εξαφανίζονται (spectators species).

Ο πιο απλός μηχανισμός που έχει προταθεί [60, 75-79] για την αναγωγή των NO_x υπό συνθήκες “πτωχού καυσίμου” είναι αυτός της διάσπασης του NO και της απομάκρυνσης του προσροφημένου O_2 ($\text{O}_{(\text{ads})}$) με αποτέλεσμα την παραγωγή N_2 . Οι Burch et al. [72, 73] πρότειναν τον μηχανισμό διάσπασης-αναγωγής:



όπου n ο αριθμός των κενών θέσεων προσρόφησης S στην επιφάνεια της Pt .

Επιπλέον μελέτες της ίδιας ερευνητικής ομάδας [61-63, 72, 80, 81] έδειξαν πως πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν δύο επιπλέον βήματα:



Το παρεχόμενο από τη συνεχή διάσπαση του NO οξυγόνο συσσωρεύεται στην καταλυτική επιφάνεια και σταδιακά την δηλητηριάζει οδηγώντας στην απενεργοποίησή της. Στην περίπτωση αυτή τα οξειδία του αζώτου απλά ροφώνται και εκροφώνται από την επιφάνεια [82].

Η προσθήκη ενισχυτών, είτε αυτοί είναι δότες ηλεκτρονίων (ηλεκτροθετικά στοιχεία) είτε δέκτες ηλεκτρονίων (ηλεκτραρνητικά στοιχεία), επιδρά στις ηλεκτρονικές ιδιότητες της καταλυτικής επιφάνειας και συχνά επηρεάζει και τη γεωμετρική του επιφάνεια (επιφανειακή αναδόμηση). Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται σημαντική μεταβολή στο έργο εξόδου της.

Τα αλκάλια είναι γενικά ισχυροί ηλεκτροθετικοί ενισχυτές με σχετικά χαμηλό έργο εξόδου (2-3 eV) [83] και χαμηλό δυναμικό ιονισμού. Κατά την προσρόφηση τους σε μία καταλυτική επιφάνεια

προκαλούν σημαντική (έως και 3 eV) ελάττωση του έργου εξόδου της, όπως έχει ήδη δειχθεί από τον Langmuir στις αρχές τις δεκαετίας του 20. Η μεταβολή στο έργο εξόδου οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις των αλκαλικών ατόμων με το επιφανειακό υπόστρωμα αλλά και με τα υπόλοιπα προσροφημένα άτομα.

Πολλά ενδιαφέροντα αποτελέσματα έχουν ληφθεί με την προσθήκη αλκαλίων στον καταλύτη της Pt/ γ -Al₂O₃, τα περισσότερα από τα οποία έχουν διεξαχθεί υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου [84, 85], χαμηλές περιεκτικότητες σε οξυγόνο ή κοντά στη στοιχειομετρία [86]. Οι Yentekakis et al. [84] έδειξαν ότι η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα μπορεί να τροποποιηθεί σημαντικά με την προσθήκη Na. Κατά την αναγωγή του NO από C₃H₆ απουσία οξυγόνου, παρατηρήθηκε αύξηση της εκλεκτικότητας ως προς N₂ από ~20% στον μη ενισχυμένο καταλύτη (Pt/Al₂O₃) σε >95% στον βέλτιστα ενισχυμένο (4.2wt.% Na-Pt/Al₂O₃). Υπό συνθήκες στοιχειομετρικού μίγματος [86] παρατηρήθηκε επίσης σημαντική ενίσχυση της εκλεκτικότητας ως προς N₂ (από ~75% σε ~100%). Καταδεικνύεται επίσης η επίδραση του Na σε καταλύτες Pd και Rh όπου συγκεκριμένα η προσθήκη του NO σε καταλύτες Pd/ γ -Al₂O₃ υπό στοιχειομετρικές συνθήκες αντίδρασης [87] επηρεάζει θετικά τη μετατροπή του NO και την εκλεκτικότητα ως προς N₂ καθώς παρατηρείται αύξηση από 45% στον μη ενισχυμένο καταλύτη, σε ~80% στον βέλτιστα ενισχυμένο. Παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και στην περίπτωση που ως φορέας χρησιμοποιήθηκε η YSZ [88]. Όταν χρησιμοποιείται το Rh ως καταλύτης, η προσθήκη Na ενισχύει την αναγωγή του NO απουσία οξυγόνου [89] ενώ παρουσία περίσσειας οξυγόνου την εμποδίζει [90]. Οι Burch και Watling [68] μελέτησαν την επίδραση διαφόρων ενισχυτών όπως K, Cs, Mg, Ba στη συγκεκριμένη αντίδραση και σε περίσσεια οξυγόνου (5%) και παρατήρησαν σημαντικές μεταβολές στο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας των ανωτέρω καταλυτών αλλά όχι κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στην εκλεκτικότητα του N₂ ή του N₂O. Παρόμοιες μελέτες πραγματοποιήθηκαν από τους Konsolakis και Yentekakis με την προσθήκη Li, K, Rb, Cs [85] και Ba [69] απουσία O₂. Σε όλες τις περιπτώσεις τα αποτελέσματα ήταν εντυπωσιακά καθώς παρατηρήθηκαν σημαντικές αυξήσεις στην εκλεκτικότητα ως προς N₂.

Η ρόφηση του NO σε καταλύτες Rh/TiO₂ μελετήθηκε από τους Chafik et al. [91, 92]. Με χρήση φασματοσκοπίας μάζας και FTIR παρατήρησαν πως τρία κυρίως είδη ροφημένου NO υπάρχουν στην καταλυτική επιφάνεια: Rh-NO⁺, Rh-NO και Rh-NO⁻. Ακριβώς στα ίδια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Halkides et al. [93, 94]. Το NO ροφάται σε ανηγμένα ενεργά κέντρα Rh βάσει του κάτωθι μηχανισμού:

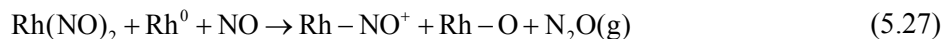


και



Το σχηματιζόμενο από την πρώτη αντίδραση οξυγόνο συσσωρεύεται στην καταλυτική επιφάνεια οδηγώντας σε σταδιακή οξείδωση των ενεργών θέσεων της καταλυτικής επιφάνειας και σε

μείωση του παραγόμενου αζώτου. Όταν οι θέσεις αυτές ελαττωθούν σημαντικά, τότε αρχίζει η δημιουργία του N_2O σύμφωνα με την αντίδραση:



Επιπλέον συσσώρευση O_2 στην καταλυτική επιφάνεια οδηγεί σε πλήρη απενεργοποίηση της. Επίσης, για το σχηματισμό του N_2O απαιτείται η παρουσία γειτονικών ανηγμένων θέσεων Rh. Όταν ο καταλύτης είναι οξειδωμένος, το NO απλά ροφάται και εκροφάται στην και από την καταλυτική επιφάνεια χωρίς να συμμετέχει σε οποιαδήποτε αντίδραση. Όταν όμως η καταλυτική επιφάνεια του Rh είναι ανηγμένη (μεταλλικό Rh), η διασπαστική ρόφηση του NO συναγωνίζεται τη διασπαστική ρόφηση του O_2 , καθώς η τελευταία λαμβάνει χώρα στα ενεργά κέντρα Rh^0 [93, 94].

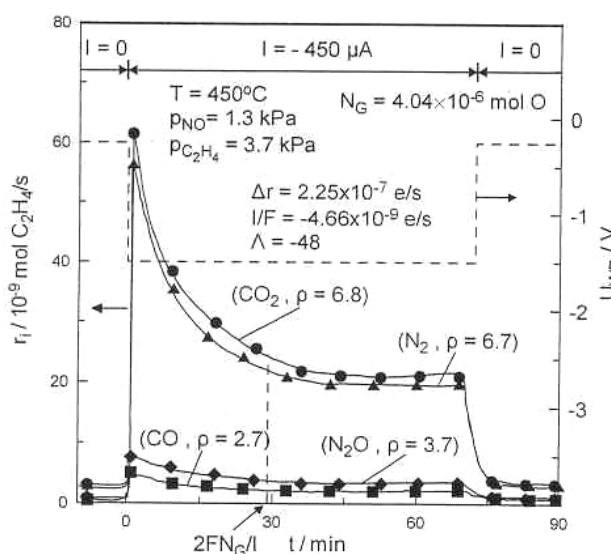
5.5 Ηλεκτροχημική ενίσχυση της αναγωγής των NO_x από HC

Το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης έχει μελετηθεί έως σήμερα σε πολλά καταλυτικά συστήματα εναποτεθειμένα σε αγωγούς όπως YSZ, $\beta''-Al_2O_3$, TiO_2 και CeO_2 [83] για πλήθος αντιδράσεων όπως οξειδώσεις, υδρογονώσεις, αφυδρογονώσεις, ισομερισμοί κ.α. [83]. Κατά την διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, το φαινόμενο εφαρμόστηκε προς την κατεύθυνση εύρεσης και ανάπτυξης πιο ενεργών και εκλεκτικών καταλυτών για την αναγωγή του NO από ελαφρούς υδρογονάνθρακες (C_2H_4 , C_3H_6) [95-101], CO [95, 99, 102, 103] ή H_2 [104] για την κατά το δυνατό πλήρη και εκλεκτική απομάκρυνση αυτών καθώς και για την ελαχιστοποίηση του κόστους των εν λόγω διατάξεων και το πέρασμα του φαινομένου σε μεγάλης κλίμακας εμπορική εφαρμογή. Μεγάλο βήμα προς την κατεύθυνση αυτή έγινε με την κατασκευή και λειτουργία ενός μονολιθικού ηλεκτροχημικά ενισχυόμενου αντιδραστήρα (MEPR) [105]. Στο Κεφάλαιο 6 θα παρουσιαστεί η κατασκευή και πειραματική λειτουργία ενός νέου ανεπτυγμένου αντιδραστήρα που χρησιμοποιεί λεπτά καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh-Pt [106] και όπου μελετάται η ηλεκτροχημική ενίσχυση της αντίδρασης αναγωγής του NO από C_2H_4 παρουσία έως και 10% O_2 .

Το βασικό στοιχείο των μελετών του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου, είναι ότι μπορούν να επιτευχθούν σημαντικές μεταβολές στην ενεργότητα των καταλυτών. Συγκεκριμένα, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης προς την παραγωγή N_2 έναντι του μη επιθυμητού πρωτοξειδίου του αζώτου (N_2O) έχει βρεθεί πως είναι δυνατόν να τροποποιηθεί με αντιστρεπτό και σε πολλές περιπτώσεις ελεγχόμενο τρόπο. Στην ενότητα που ακολουθεί θα γίνει αναφορά στις σημαντικότερες μελέτες του φαινομένου NEMCA που αφορούν στην αναγωγή των οξειδίων του αζώτου από ελαφρούς υδρογονάνθρακες, τόσο σε στοιχειομετρικές συνθήκες όσο και σε συνθήκες καύσης πτωχού καυσίμου (lean burn) σε καταλύτες Pt, Rh και Rh-Ag εναποτεθειμένους σε στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ και $\beta''-Al_2O_3$.

5.5.1 Αναγωγή του NO με C₂H₄ σε καταλύτες Pt/YSZ

Η αντίδραση αναγωγής του NO με C₂H₄ είναι ένα ευρέως εξεταζόμενο καταλυτικό σύστημα. Η μελέτη του καταλυτικού συστήματος πραγματοποιήθηκε σε πολυκρυσταλλικά υμένα καταλύτη Pt εναποτεθειμένα σε YSZ [95]. Η αντίδραση μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 380-500°C, ενώ η αέρια σύσταση των αντιδρώντων ήταν $P_{NO} = 0-2$ kPa και $P_{C_2H_4} = 0-4$ kPa. Λόγω απουσίας οξυγόνου από το αέριο αντιδρών μίγμα παρατηρήθηκε συστηματική εναπόθεση άνθρακα πάνω στην καταλυτική επιφάνεια του Pt, η οποία βρέθηκε να είναι περίπου το 20% του C₂H₄ που καταναλώθηκε. Το Σχήμα 5.10 παρουσιάζει ένα τυπικό πείραμα δυναμικής απόκρισης των καταλυτικών ρυθμών παραγωγής CO₂, N₂, N₂O και CO κατά την επιβολή ενός σταθερού ρεύματος $I_{WC} = -450$ μΑ.

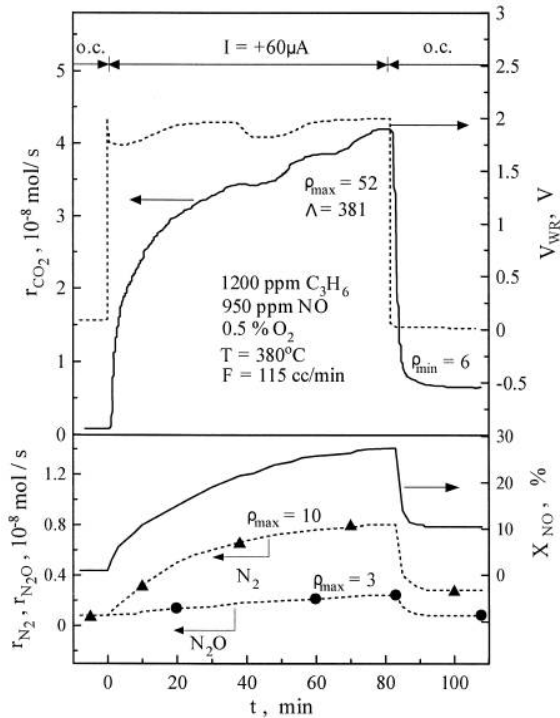


Σχήμα 5.10. Δυναμική απόκριση των καταλυτικών ρυθμών παραγωγής CO₂, N₂, N₂O και του δυναμικού του καταλύτη κατά την επιβολή $I_{WC} = -450$ μΑ. NO/C₂H₄ σε Pt/YSZ [95].

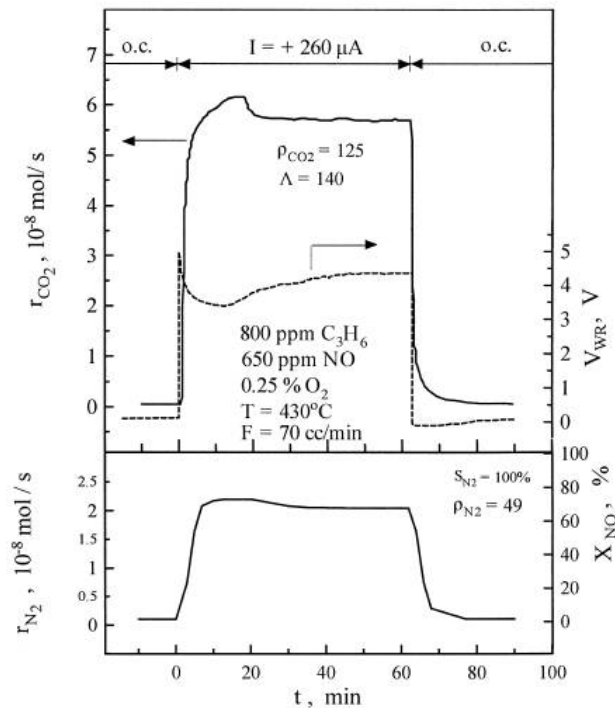
Επιβολή του αρνητικού ρεύματος -450 μΑ προκαλεί μια απότομη αύξηση σε όλους τους καταλυτικούς ρυθμούς, οι οποίοι φθάνουν σε μια νέα μόνιμη κατάσταση έπειτα από την πάροδο 60 min περίπου. Η ενίσχυση είναι μεγαλύτερη για τα δύο κύρια προϊόντα CO₂ και N₂, όπου παρατηρήθηκαν αυξήσεις περίπου έως και 700% στους ρυθμούς παραγωγής τους ($\rho_{CO_2} = 6.8$, $\rho_{N_2} = 6.7$), ενώ λιγότερο σημαντικές ήταν οι ενισχύσεις των καταλυτικών ρυθμών (250-400%) των υπολοίπων προϊόντων (CO, N₂O). Το μέγιστο στους ρυθμούς που παρατηρείται αμέσως μετά την επιβολή του ρεύματος, αποδόθηκε στην αντίδραση του NO με τον εναποτεθειμένο στην επιφάνεια του καταλύτη άνθρακα. Οι μεταβολές των καταλυτικών ρυθμών, Δr , είναι μέχρι και 48 φορές μεγαλύτερες από το ρυθμό ηλεκτροχημικής παροχής ιόντων οξυγόνου ($\Lambda = 48$). Κατά τη διακοπή του ρεύματος, οι καταλυτικοί ρυθμοί επιστρέφουν στις αρχικές (μη ενισχυμένες) τιμές τους εντός μερικών λεπτών.

5.5.2 Αναγωγή του NO με C₃H₆ σε καταλύτες Rh/YSZ

Το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης εφαρμόστηκε για τη μελέτη της αντίδρασης αναγωγής NO από C₃H₆ παρουσία O₂ σε πολυκρυσταλλικό υμένιο Rh εναποτεθειμένο σε YSZ [107]. Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζεται ένα πείραμα δυναμικής απόκρισης σε συνθήκες 1200 ppm C₃H₆, 950 ppm NO, 0.5% O₂ και θερμοκρασία 380°C. Ο ρυθμός παραγωγής του CO₂ αυξήθηκε κατά 5200% ($\rho_{\text{CO}_2} = 52$) και οι ρυθμοί παραγωγής των N₂ και N₂O αυξάνουν κατά 1000% και 300% αντίστοιχα ($\rho_{\text{N}_2} = 10$ και $\rho_{\text{N}_2\text{O}} = 3$).



Σχήμα 5.11. Επίδραση της επιβολής σταθερού ρεύματος (+60 μA) στους ρυθμούς παραγωγής CO₂, N₂ και N₂O, στη μετατροπή του NO (X_{NO}) και το δυναμικό του καταλύτη (U_{WR}): 1200 ppm C₃H₆, 950 ppm NO, 0.5% O₂, T=380°C [107].



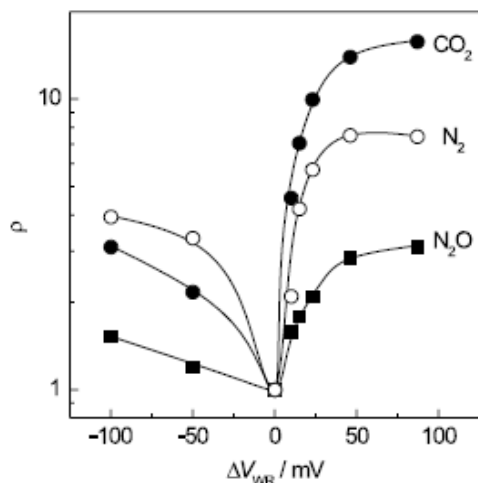
Σχήμα 5.12. Επίδραση της επιβολής σταθερού ρεύματος (+260 μA) στους ρυθμούς παραγωγής CO₂ και N₂, στη μετατροπή του NO (X_{NO}) και το δυναμικό του καταλύτη (U_{WR}): 800 ppm C₃H₆, 650 ppm NO, 0.25% O₂, T=430°C [107].

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζεται αντίστοιχο πείραμα το οποίο πραγματοποιήθηκε στους 430°C σε παρόμοια σύσταση αντιδρώντος μίγματος (800 ppm C₃H₆, 650 ppm NO, 0.25% O₂). Στην περίπτωση αυτή ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού παραγωγής CO₂ ήταν ίσος με 125 ($\rho_{\text{CO}_2} = 125$) και του N₂ ίσος με 52 ($\rho_{\text{N}_2} = 52$). Επειδή η θερμοκρασία ήταν υψηλή (T=430°C) το μόνο προϊόν της αντίδρασης αναγωγής του NO ήταν N₂ [108] και επομένως η εκλεκτικότητα σε N₂ ήταν 100%. Η ενίσχυση των καταλυτικών ρυθμών οφείλεται στην εξασθένιση του δεσμού Rh=O και στην ισχυροποίηση του δεσμού Rh-C₃H₆ στην περίπτωση των θετικών δυναμικών (το οξυγόνο είναι πολύ πιο ισχυρός ηλεκτρονιοδέκτης από το NO) ή στην ισχυροποίηση του δεσμού Rh-NO (ενίσχυση διάσπασής του) στην περίπτωση των αρνητικών δυναμικών [109, 110].

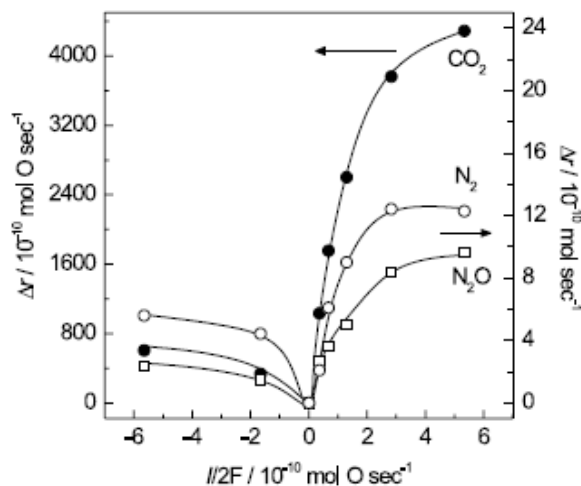
5.5.3 Αναγωγή του NO με C₃H₆ σε καταλύτες Rh-Ag/YSZ

Διμεταλλικά καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh-Ag, που είναι εναποθεθειμένα σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ, επέδειξαν σημαντική ηλεκτροχημική ενίσχυση της αντίδρασης αναγωγής του NO από προπυλένιο κατά την επιβολή θετικών δυναμικών, ακόμη και παρουσία υψηλής περισσειας οξυγόνου [97]. Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζεται η εξάρτηση των λόγων προσαύξησης των καταλυτικών ρυθμών παραγωγής των CO₂, N₂ και N₂O από το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει, επιτυγχάνονται ενισχύσεις τόσο με την επιβολή θετικών όσο και με την επιβολή αρνητικών δυναμικών, ενώ οι μέγιστες τιμές του ρ παρατηρούνται για τα ανοδικά δυναμικά. Η εκλεκτικότητα ως προς N₂ επιδεικνύει παρόμοια συμπεριφορά και στην περιοχή των θετικών υπερτάσεων αυξάνει από 28% σε 55%.

Η επίδραση του επιβαλλόμενου ρεύματος, I, στις μεταβολές των καταλυτικών ρυθμών παραγωγής των CO₂, N₂ και N₂O παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.14. Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων οξυγόνου από το στερεό ηλεκτρολύτη προς το καταλυτικό ηλεκτρόδιο Rh-Ag, οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού αντίδρασης, σημαντικά μεγαλύτερη από το ρυθμό παροχής ιόντων οξυγόνου προς την καταλυτική επιφάνεια. Οι μέγιστες τιμές της φαρανταϊκής απόδοσης, Λ, είναι $\Lambda_{\text{CO}_2} = 2900$, $\Lambda_{\text{N}_2} = 9$ και $\Lambda_{\text{N}_2\text{O}} = 7$, δηλ. το φαινόμενο είναι ισχυρά μη-φαρανταϊκό και για τα τρία προϊόντα. Αντιθέτως, στην περίπτωση επιβολής αρνητικού δυναμικού το φαινόμενο είναι μη-φαρανταϊκό μόνο για την αντίδραση παραγωγής του CO₂ ($\Lambda_{\text{CO}_2} = 205$).



Σχήμα 5.13. Εξάρτηση των λόγων προσαύξησης των ρυθμών παραγωγής CO₂, N₂, N₂O από το δυναμικό του καταλύτη. Αναγωγή του NO με προπυλένιο σε Rh-Ag/YSZ [97].

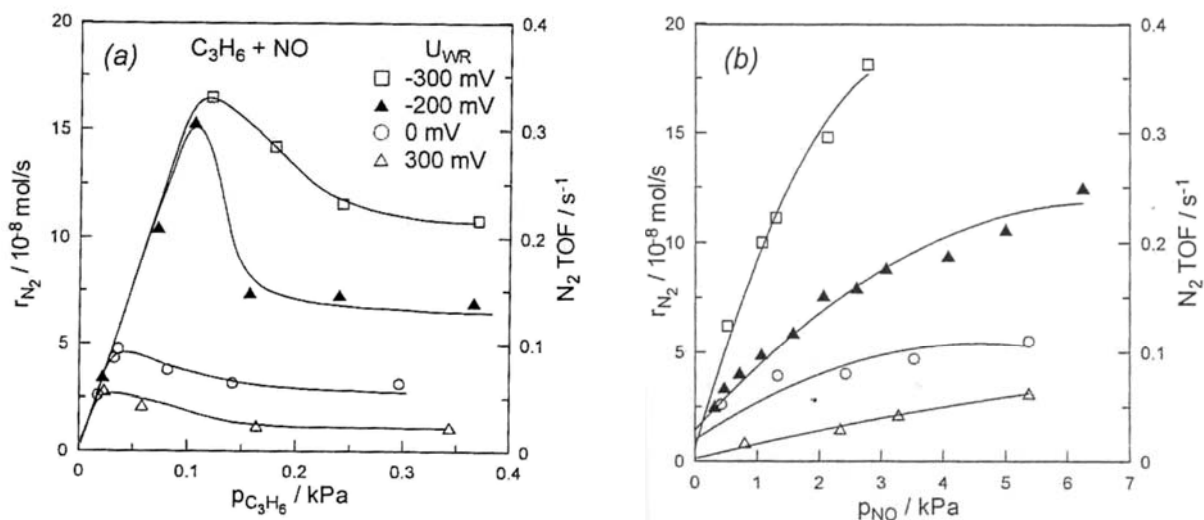


Σχήμα 5.14. Επίδραση του επιβαλλόμενου ρεύματος στους καταλυτικούς ρυθμούς παραγωγής CO₂, N₂, N₂O. Αναγωγή του NO με προπυλένιο σε Rh-Ag/YSZ [97].

5.5.4 Αναγωγή του NO με C₃H₆ σε καταλύτες Pt/β"-Al₂O₃

Η αντίδραση αναγωγής του NO με προπυλένιο είναι μια αντίδραση μεγάλου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Η μελέτη του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης για την αντίδραση αυτή [99],

έδειξε ότι μείωση του δυναμικού του καταλύτη από +0.3 V σε -0.3 V οδηγεί σε 10-πλάσια αύξηση στον καταλυτικό ρυθμό παραγωγής του N₂ (Σχήμα 5.15).



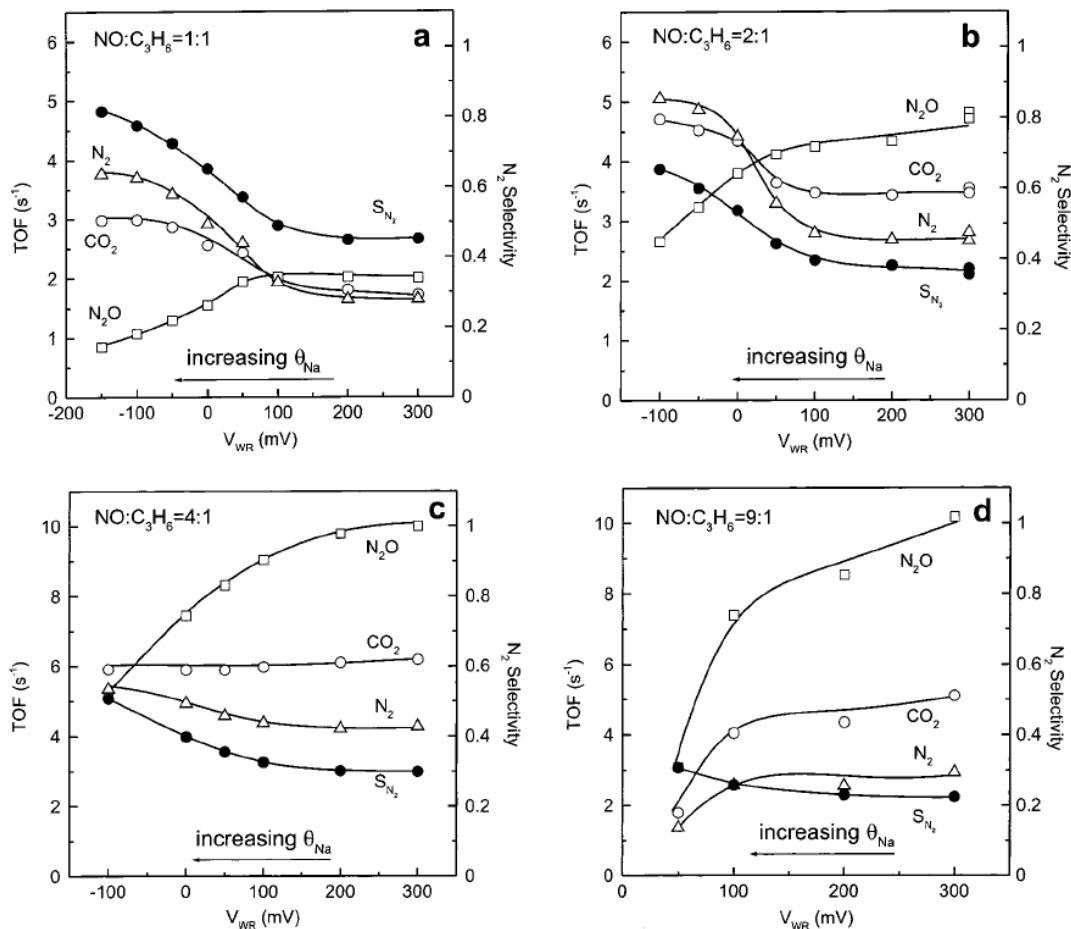
Σχήμα 5.15. Επίδραση της $P_{C_3H_6}$ στο ρυθμό παραγωγής N₂, (a) $T = 648K$ και $P_{NO} = 1.4kPa$ και (b) επίδραση της P_{NO} στο ρυθμό παραγωγής N₂. $T = 648K$ και $P_{C_3H_6} = 0.27kPa$. Αναγωγή του NO με προπυλένιο σε Pt/β"-Al₂O₃ [99].

Περαιτέρω μείωση του δυναμικού έχει ως αποτέλεσμα την απότομη μείωση της καταλυτικής ενεργότητας. Αυτή η ηφαιστειακού τύπου (volcano-type) συμπεριφορά αποδίδεται στην ισχυρή ανταγωνιστική ρόφηση των αέριων αντιδρώντων (NO και C₃H₆), όπως προκύπτει και από τα κινητικά πειράματα του Σχήματος 5.15. Το καταλυτικό σύστημα ακολουθεί συμπεριφορά τύπου Langmuir – Hinshelwood. Η ρόφηση του C₃H₆ ευνοείται σε θετικά δυναμικά ($\theta_{Na} = 0$) ενώ η διασπαστική ρόφηση του NO (ηλεκτρονιοδέκτης) έναντι του C₃H₆ (ηλεκτρονιοδότης) ευνοείται στην περιοχή των αρνητικών δυναμικών.

5.5.5 Αναγωγή του NO με C₃H₆ σε καταλύτες Rh/β"-Al₂O₃

Οι Williams et al. [99, 100] είδαν πως οι καταλυτικές επιδόσεις λεπτών υμενίων Rh που είναι εναποτεθειμένα σε στερεό ηλεκτρολύτη β"-Al₂O₃, μπορούν να ενισχυθούν σημαντικά μέσω του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης. Ο ρυθμός αναγωγής του NO από το προπυλένιο αυξάνει κατά 24 φορές ($r_{NO}=24$), ενώ η εκλεκτικότητα ως προς N₂ αυξάνει από 45% σε 82% [100, 101]. Στο Σχήμα 5.16 παρουσιάζεται η εξάρτηση των καταλυτικών ρυθμών παραγωγής CO₂, N₂O και N₂ και της εκλεκτικότητας ως προς N₂, S_{N2}, για 4 διαφορετικούς λόγους μερικών πιέσεων NO/C₃H₆. Μείωση του δυναμικού του καταλύτη, V_{WR}, (παροχή Na⁺ προς την καταλυτική επιφάνεια Rh) οδηγεί σε αύξηση των καταλυτικών ρυθμών παραγωγής CO₂ και N₂ και παράλληλη μείωση της παραγωγής του N₂O. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας S_{N2} από 45% σε 82%. Παρόμοια καταλυτική συμπεριφορά παρατηρείται και στην περίπτωση του Σχήματος 5.16b, τόσο για την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα. Με αύξηση του λόγου NO:C₃H₆, η επίδραση της ηλεκτροχημικής παροχής Na⁺ γίνεται μικρότερη (Σχήμα 5.16c). Σε αυτή την περίπτωση, η μείωση του δυναμικού του καταλύτη προκαλεί μικρές προσαυξήσεις στους ρυθμούς παραγωγής CO₂ και N₂ και σημαντική μείωση στο ρυθμό

του N_2O με αποτέλεσμα η εκλεκτικότητα ως προς N_2 να αυξάνει από 30% σε 51%. Περαιτέρω αύξηση του λόγου $NO:C_3H_6$ (Σχήμα 5.16d) οδηγεί στην μείωση όλων των καταλυτικών ρυθμών κατά την επιβολή αρνητικών δυναμικών ενώ η εκλεκτικότητα αυξάνει από 22% σε 31%.



Σχήμα 5.16. Επίδραση δυναμικού (V_{WR}) στους καταλυτικούς ρυθμούς παραγωγής CO_2 , N_2 , N_2O και στην εκλεκτικότητα S_{N_2} για διάφορους λόγους $NO:C_3H_6$. Αναγωγή του NO με CO σε $Rh/\beta''-Al_2O_3$ (a) $P_{NO} = P_{C_3H_6} = 1kPa$, (b) $P_{NO} = 2kPa$ και $P_{C_3H_6} = 1kPa$, (c) $P_{NO} = 4kPa$ και $P_{C_3H_6} = 1kPa$ και (d) $P_{NO} = 9kPa$ και $P_{C_3H_6} = 1kPa$ [100].

Στον Πίνακα 5.1 δίνονται οι λόγοι προσαύξησης του ρυθμού για τα προϊόντα της αντίδρασης και οι μεταβολές της εκλεκτικότητας (υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος και ηλεκτροχημικής ενίσχυσης) για διάφορους λόγους $NO:C_3H_6$. Είναι φανερό πως η προωθητική δράση των ιόντων νατρίου, εξαρτάται από το πόσο αναγωγικό είναι το αέριο μίγμα των αντιδρώντων (χαμηλοί λόγοι $NO:C_3H_6$ ενίσχυση της αναγωγής του NO).

Πίνακας 5.1. Λόγοι προσαύξησης των καταλυτικών ρυθμών και οι μεταβολές της εκλεκτικότητας για διάφορες τιμές του λόγου μερικών πιέσεων $NO:C_3H_6$.

$P_{NO}/P_{C_3H_6}$	P_{CO_2}	P_{N_2}	P_{N_2O}	$S_{oc}(N_2) \rightarrow S_{EP}(N_2)^*$
1	1.7	2.4	0.4	45% \rightarrow 82%
2	1.4	1.9	0.6	36% \rightarrow 66%
4	1	1.3	0.5	30% \rightarrow 51%
9	0.35	0.5	0.3	22% \rightarrow 31%

(*) Οι δείκτες oc και EP αναφέρονται στις εκλεκτικότητες υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος και ηλεκτροχημικής ενίσχυσης αντίστοιχα.

5.5.6 Ανακεφαλαίωση

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των μελετών του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης που έχουν διεξαχθεί για την αντίδραση αναγωγής του NO συνοψίζονται στον Πίνακα 5.2, ο οποίος απεικονίζει τις πειραματικές συνθήκες (λόγος μερικών πιέσεων αντιδρώντων, θερμοκρασιακό εύρος) και το μέγεθος της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης που επιτεύχθηκε (παράμετροι ρ και Λ).

Σε πειραματικές συνθήκες που είναι αρκετά κοντά στις συνθήκες λειτουργίας των καταλυτικών μετατροπέων, παρατηρήθηκε προσαύξηση στον καταλυτικό ρυθμό έως και 15,000% ($\rho=150$), ενώ οι αποκλίσεις από τη φαρανταϊκή συμπεριφορά ήταν σημαντικές ($\Lambda=1000$ για στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ και $\Lambda=105$ για στερεούς ηλεκτρολύτες $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Στις περιπτώσεις που η αναγωγή του NO πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου στην αέρια φάση, οι ενισχύσεις των καταλυτικών ρυθμών αποδίδονται στην ισχυροποίηση του χημειοροφητικού δεσμού του NO με την καταλυτική επιφάνεια και κατά συνέπεια την ενίσχυση της διάσπασης του. Αντιθέτως, παρουσία οξυγόνου, η αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας υπό συνθήκες επιβολής θετικού δυναμικού ή ρεύματος αποδίδεται στο περιορισμό της παρεμποδιστικής δράσης του οξυγόνου, που δρα ως δηλητήριο, μέσω εξασθένισης του δεσμού μετάλλου-O.

Πίνακας 5.2. Αντιδράσεις μελέτης του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης για την αντίδραση της αναγωγής του NO.

Αντιδρώντα (D)	Αναγωγέα (A)	Καταλύτης	Στερεός Ηλεκτρολύτης	$(p_D/p_A)^*$	T (°C)	CO ₂		N ₂	Αναφορά
						ρ_{\max}	Λ_{\max}	ρ_{\max}	
H ₂	NO	Pt	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.3-6	300-430	30	-	30	[104]
CO	NO	Pd	YSZ	3	373	2.1	730	3.1	[102]
CO	NO	Pd	YSZ	1	320-480	2.2	7	2.6	[95]
CO	NO, O ₂	Rh	YSZ	0.33	250-400	17	18.5	10	[111]
CO	NO, O ₂	Rh	YSZ	0.33	320-440	17	18.5	10	[112]
CO	NO	Pt	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	320-400	4.8	-	13	[103]
CO	NO	Rh	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	307	1.2	-	3	[101]
CO	NO, O ₂	Rh	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	322	1.2	-	1-1.5	[113]
CO	NO	Pt	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.17-0.431	280-400	6	-	-	[98]
C ₃ H ₆	NO, O ₂	Rh	YSZ	1	250-400	150	6000	10-60	[107]
C ₃ H ₆	NO, O ₂	Rh	YSZ	1	430	-	6-70	3-11	[111]
C ₃ H ₆	NO, O ₂	Rh	YSZ	1	300	3	120	3	[96]
C ₃ H ₆	NO, O ₂	Rh-Ag	YSZ	1	386	16	804	3	[97]
C ₃ H ₆	NO	Rh	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	350	1.2	-	2.4	[101]
C ₃ H ₆	NO, O ₂	Rh	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	350	1.5	-	1.9	[113]
C ₃ H ₆	NO, O ₂	Rh	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	370	1.7	-	2.4	[100]
C ₃ H ₆	NO	Pt	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	361	5	-	7	[114]

(*) Ο λόγος p_D/p_A αναφέρεται στο λόγο μερικών πιέσεων $p_{C_3H_6}/p_{NO}$ ή p_{CO}/p_{NO} ή p_{H_2}/p_{NO} .

Αναφορές Κεφαλαίου 5

1. R.A. Field, M.E. Goldstone, J.N. Lester and R. Perry: "The Sources and Behavior of Tropospheric Anthropogenic Volatile Hydrocarbons", *Atmos. Environ.*, **26A** (1992) 2983.
2. Greenhouse Gas Inventory, *U.S. Climate Action Report*, Chapter 3 (1997).
3. P.D. Jones, K.R. Briffa, T.P. Barnett and S.F.B. Tett, *The Holocene*, **8** (1998) 455-471.
4. M.E. Mann, R.S. Bradley and M.K. Hughes, *Geophysical Research Letters*, **26** (1999) 759-762.
5. Thomas J. Crowley and Thomas S. Lowery, *Ambio*, **29** (2000) 51-54.
6. K.R. Briffa, T.J. Osborn, F.H. Schweingruber, I.C. Harris, P.D. Jones, S.G. Shiyatov and E.A. Vaganov, *J. Geophys. Res.*, **106** (2001) 2929-2941.
7. J. Esper, E.R. Cook and F.H. Schweingruber, *Science*, **295** (2002) 2250-2253.
8. M.E. Mann and P.D. Jones *Geophysical Research Letters*, **30** (2003) 1820.
9. P.D. Jones and M.E. Mann, *Reviews of Geophysics*, **42** (2004) RG2002.
10. S. Huang, *Geophys. Res Lett.*, **31** (2004) L13205.
11. A. Moberg, D.M. Sonechkin, K. Holmgren, N.M. Datsenko and W. Karlén, *Nature*, **443** (2005) 613-617.
12. J.H. Oerlemans, *Science*, **308** (2005) 675-677.
13. IPCC, 2007: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
14. Y.B. Zeldovich, *Acta Physico-chem.*, URSS, **21** (1946) 577.
15. K.C. Taylor, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **35(4)** (1993) 457.
16. A. Fritz and V. Pitchon, *Applied Catal. B.*, **13** (1997) 1.
17. M. Shelef, and R.W. McCabe, *Catal. Today*, **62** (2000) 35-50.
18. M. Takeuchi, S. Matsumoto, *Topics Catal.*, **28** (2004) 151.
19. S. Matsumoto, *CATTECH*, **4** (2000) 102.
20. S. Matsumoto, *Catal. Today*, **90** (2004) 183-190.
21. L.L. Hegedus, J.J. Gumbleton, *Chemtech October*, (1980) 630.
22. H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe, *J. Catal.*, **216** (2003) 433-442.
23. J.N. Armor, *Catal. Today* **26** (1995) 99.
24. P. Zelenka, W. Cartellieri, and P. Hrzog, *Appl. Catal. B*, **10** (1996) 3.
25. D. Van Velzen, (Editor): *Sulphur Dioxide and Nitrogen Oxides in industrial Waste gases: Emissions, Legislation and Abatement*, Kluwer Academic Publishers, 1991, Dordrecht/ Boston/ London.
26. J. Ribeiro and O. Rentz: NO_x - Emissionsminderung in ECE Staaten, in: *Staub-Reinh.Luft*, **50** (1990) 451-454.
27. The impact of Sulfur in diesel Fuel, *on Catalyst Emission Control Technology*, *MECA* (1999).
28. Y. Ukisu, S. Sato, A. Abe and K. Yoshida, *Appl. Catal. B.*, **2** (1993) 147.
29. S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa, S. Kasahura, *Catal. Today*, **22** (1994) 127.
30. S. Sato, H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Catal. Lett.*, **12** (1992) 193.
31. T. Torikai, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **9** (1991) 91.
32. H. Hosose, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Chem. Lett.*, (1991) 1859.
33. K.A. Bethke, D. Alt and M.C. Kung, *Catal. Lett.*, **25** (1994) 37.
34. K.A. Bethke, M.C. Kung, B. Yang, M. Slah, D. Alt, C. Li and H.H. Kung, *Catal. Today*, **26** (1995) 169.
35. M. Tabata, H. Hamada, F. Suganuma, T. Yoshinary, H. Tsuchida, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Yto, *Catal. Lett.*, **25** (1994) 55.
36. X. Zhang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *Appl. Catal. B*, **4** (1994) 237.
37. X. Zhang, A.B. Walters and M.A. Vannice, *J. Catal.*, **155** (1995) 290.
38. K.D. Filiatoura, X.E. Verykios, C.N. Costa and A.M. Efstathiou, *J. Catal.*, **183** (1999) 323.
39. M. Iwamoto, Proceedings of Meeting of Catalytic Technology for Removal of Nitrogen Monoxide, Tokyo, Japan, pp. 17 (1990).
40. W. Held, A. Koenig, T. Richter and L. Puppe, *SAE Paper 900 496*.

41. W. Held, A. Koenig and Ger. Offen, *DE 3 642 018*, (1987).
42. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, *Appl. Catal.*, **64** (1990) L1.
43. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Tabata, M. Sasaki and T. Ito, *Chem. Lett.*, (1991) 2179-2182.
44. J. Szanyi and M.T. Paffett, *J. Catal.*, **164** (1996) 232.
45. M. Iwamoto and H. Yahiro, *Catal. Today*, **22** (1994) 5.
46. M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today*, **10** (1991) 57.
47. M. Iwamoto, in: J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Holderich (Eds.), *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. **84**, Elsevier, Amsterdam, pp. 1395 (1994).
48. T. Tabata, M. Kokitsu, O. Okada, *Catal. Today*, **22** (1994) 147.
49. S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Appl. Catal.*, **70** (1991) L1.
50. C. Yokoyama and M. Misono, *Catal. Today*, **22** (1994) 59.
51. Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, **3** (1993) 55.
52. Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, **2** (1993) 239.
53. Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, **76** (1991) L1.
54. Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B*, **2** (1993) 71.
55. Y. Li and J.N. Armor, *J. Catal.*, **145** (1994) 1.
56. E. Kikuchi and K. Yogo, *International Forum on Environmental Catalysis '93*, (1993) Tokyo.
57. E. Kikuchi and M. Ogura, I. Terasaki and Y. Goto, *J. Catal.*, **161** (1996) 465.
58. T. Ishihara, M. Kagawa, Y. Mizuhara and Y. Takita, *Chem. Lett.*, (1991) 1063.
59. A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno and H. Ohuchi, *Appl. Catal. B*, **2** (1993) 71.
60. R. Burch, J.A. Sullivan and T.C. Watling, *Catal. Today*, **42** (1998) 13.
61. R. Burch and J.A. Sullivan, *J. Catal.*, **182** (1999) 489.
62. R. Burch, A.A. Shestov and J.A. Sullivan, *J. Catal.*, **182** (1999) 497-506.
63. R. Burch, A.A. Shestov and J.A. Sullivan, *J. Catal.*, **186** (1999) 353-361.
64. G. Centi, G.E. Arena, *J. Molec. Catal. A*, **204** (2003) 663-671.
65. R. Burch and T.C. Watling, *Catal. Lett.*, **43** (1997) 19.
66. A. Obuchi, A. Ogata, H. Takahashi, J.Oi, G.R. Bamwenda and K. Mizuno, *Catal. Today*, **29** (1996) 103.
67. P. Vernoux, A.-Y. Leinekugel-Le-Cocq and F. Gaillard, *J. Catal.*, **219** (2003) 247-257.
68. R. Burch and T.C. Watling, *Appl. Catal. B*, **11** (1997) 207.
69. M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, *J. Catal.*, **198** (2001) 142.
70. I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M. Konsolakis and N. Kallithrakas-Kontos, *Catal. Lett.*, **81** (2002) 181.
71. I.V. Yentekakis, V. Tellou, G. Botzolaki and I.A. Rapakousios, *Appl. Catal. B*, **56** (2005) 229-239.
72. R. Burch, J.P. Breen and F.C. Meunier, *Appl. Catal. B*, **39** (2002) 283-303.
73. R. Burch, P.J. Millington and A.P. Walker, *Appl. Catal. B*, **4** (1994) 65.
74. G.R. Bamwenda, A. Obuchi, A. Ogata and K. Mizuno, *Chem. Lett.*, **11** (1994) 2109.
75. F. Acke and M. Skoglundh, *Appl. Catal. B*, **20** (1999) 235.
76. F. Acke, B. Westerberg and M. Skoglundh, *J. Catal.*, **179** (1998) 528-536.
77. R. Burch and P.J. Millington, *Catal. Today*, **26** (1995) 185.
78. F. Acke and M. Skoglundh, *Appl. Catal. B*, **22** (1999) L1-L3.
79. B.K. Cho, *J. Catal.*, **178** (1998) 395-407.
80. A.A. Shestov, R. Burch, J.A. Sullivan, *J. Catal.*, **186** (1999) 362.
81. R. Burch, A.A. Shestov, J.A. Sullivan, *J. Catal.*, **188** (1999) 69-82.
82. V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today*, **46** (1998) 223.
83. 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).
84. I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, R.M. Lambert and N. Macleod, L. Nalbantian, *Appl. Catal. B*, **22** (1999) 123-133.
85. M. Konsolakis and I.V. Yentekakis, *Appl. Catal. B*, **29** (2001) 103-113.
86. M. Konsolakis, N. Macleod, J. Isaac, I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, *J. Catal.*, **193** (2000) 330-337.

87. N. Macleod, J. Isaac and R.M. Lambert, *J. Catal.*, **198** (2001) 128-135.
88. I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M.S. Tikhov, M. Konsolakis and V. Kioussis, *J. Catal.*, **176** (1998) 82-92.
89. N. Macleod, J. Isaac and R.M. Lambert, *J. Catal.*, **193** (2000) 115-122.
90. N. Macleod, J. Isaac and R.M. Lambert, *Appl. Catal. B*, **33** (2001) 335-343.
91. T. Chafik, A.M. Efstathiou and X.E. Verykios, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 7968.
92. T. Chafik, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *J. Catal.*, **190** (2000) 446-459.
93. T.I. Halkides, *PhD Thesis*, in *Department of Chemical Engineering, University of Patras*. 2002.
94. T.I. Halkides, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *Catal. Today*, **73** (2002) 213-221.
95. M. Marwood, A. Kaloyannis and C.G. Vayenas, *Ionics*, **2** (1996) 302.
96. G. Fóti, O. Lavanchy and C. Comninellis, *J. Appl. Electrochemistry*, **30** (2000) 1223-1228.
97. F.J. Williams, N. Macleod, M. Tikhov, R.M. Lambert, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 1259-1265.
98. I.R. Harkness and R.M. Lambert, *J. Catal.*, **152** (1995) 211.
99. R.M. Lambert, M. Tikhov, A. Palermo, I.V. Yentekakis and C.G. Vayenas, *Ionics*, **1** (1995) 366.
100. F.J. Williams, A. Palermo, M. Tikhov and R.M. Lambert, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 1381.
101. F.J. Williams, A. Palermo, M. Tikhov and R.M. Lambert, *Surf. Sci.*, **482-485** (2001) 177.
102. M. Marwood and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **170** (1997) 275.
103. A. Palermo, R.M. Lambert, I.R. Harkness, I.V. Yentekakis, O. Marina and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **161** (1996) 471.
104. O. Marina, I.V. Yentekakis, C.G. Vayenas, A. Palermo and R.M. Lambert, *J. Catal.*, **166** (1997) 218.
105. S. Balomenou, D. Tsiplakides, A. Katsaounis, S. Thiemann-Handler, B. Cramer, G. Foti, Ch. Comninellis and C.G. Vayenas, *Appl. Catal. B*, **52** (2004) 181.
106. C. Koutsodontis, A. Hammad, M. Lepage, Y. Sakamoto, G. Fóti and C.G. Vayenas, *Topics Catal.*, **accepted for publication**.
107. C. Pliangos, C. Raptis, Th. Badas and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **136** (2000) 767-773.
108. C. Wong and R.W. McCabe, *J. Catal.*, **121** (1990) 422.
109. 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.
110. C.G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis and H-G Lintz, *Catal. Today*, **11** (1992) 303.
111. C. Pliangos, C. Raptis, Th. Badas and C.G. Vayenas, *Ionics*, **6** (2000) 119-126.
112. C. Pliangos, C. Raptis, T. Badas, D. Tsiplakides and C.G. Vayenas, *Electrochim. Acta*, **46** (2000) 331.
113. F.J. Williams, A. Palermo, M.S. Tikhov and R.M. Lambert, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 2800.
114. I.V. Yentekakis, A. Palermo, N.C. Filkin, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 3759.

Κεφάλαιο 6

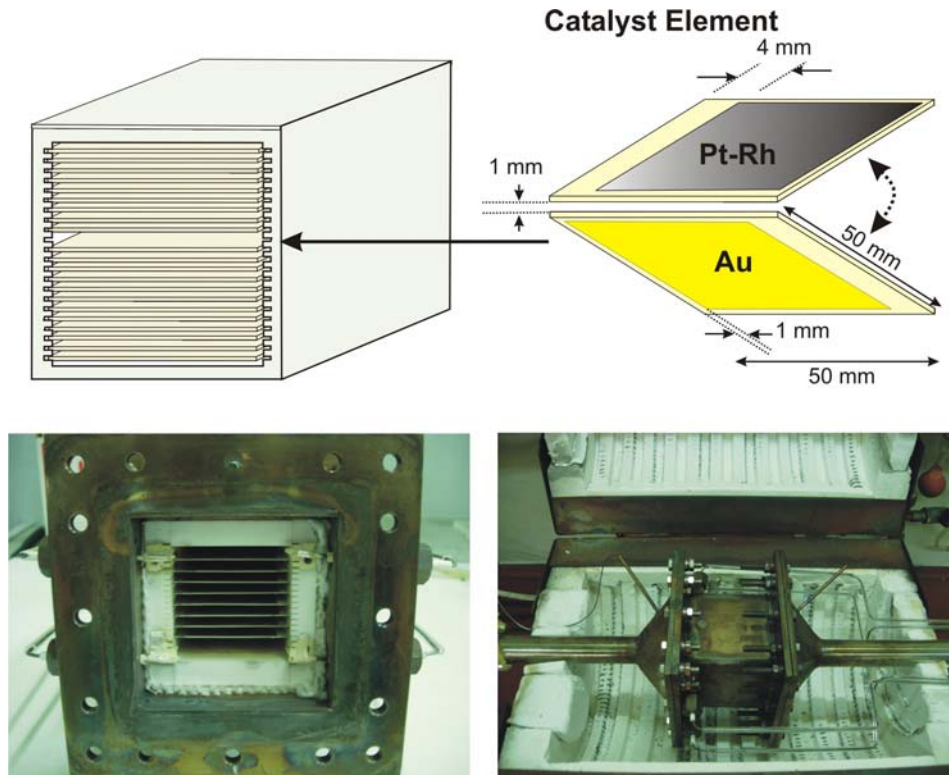
Ηλεκτροχημική ενίσχυση της αναγωγής του NO από C₂H₄ παρουσία οξυγόνου χρησιμοποιώντας ένα νέο ηλεκτροχημικά ενισχυόμενο αντιδραστήρα και λεπτά καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh-Pt

6.1 Εισαγωγή

Μέχρι σήμερα περισσότερες από 70 καταλυτικές αντιδράσεις, όπως π.χ. οξειδώσεις, υδρογονώσεις, αφυδρογονώσεις, ισομερισμοί, έχουν ενισχυθεί ηλεκτροχημικά σε μεταλλικούς καταλύτες (Pt, Pd, Rh, Ag, Au, Ni) ή ακόμα σε μεταλλικά οξειδία (IrO₂ και RuO₂) εναποτεθειμένα σε ιοντικούς (YSZ, β"-Al₂O₃, CaF₂, Nafion) και μικτούς ιοντικούς-ηλεκτρονικούς αγωγούς (TiO₂, CeO₂) [1]. Παρά το γεγονός όμως ότι το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έχει μελετηθεί αναλυτικά και έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε πληθώρα καταλυτικών συστημάτων, δεν έχει γίνει έως τώρα καμία επιτυχημένη εφαρμογή της σε μεγάλη εμπορική κλίμακα. Οι δύο κυριότεροι λόγοι γι' αυτό είναι η χρήση παχιών (τυπικά από 0.1 έως 5 μm) και επομένως υψηλού κόστους καταλυτικών υμενίων με διασπορά κάτω από 0.1% και η έλλειψη ενός αποτελεσματικού και συμπαγούς αντιδραστήρα που να επιτρέπει την εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης με έναν ελάχιστο αριθμό ηλεκτρικών συνδέσεων προς την εξωτερική πηγή παροχής ενέργειας.

Όπως έχει δειχθεί προσφάτως [2, 3], και οι δύο αυτοί περιορισμοί μπορούν να ξεπεραστούν με τη χρήση λεπτών υμενίων ευγενών μετάλλων εναποτεθειμένων με ιοντοβολή, με μεταλλική διασπορά μεγαλύτερη από 15% σε έναν ηλεκτροχημικά ενισχυόμενο αντιδραστήρα (Monolithic Electrochemically Promoted Reactor, MEPR) του τύπου που θα παρουσιαστεί στο παρόν Κεφάλαιο (Σχήμα 6.1). Αυτό αποτελεί μία πολύ σημαντική πρακτική καινοτομία επειδή σε αυτά τα καταλυτικά υμένια η διασπορά του μετάλλου είναι συγκρίσιμη με αυτή των εμπορικών υποστηριγμένων καταλυτών.

Ο αντιδραστήρας ο οποίος έχει περιγραφεί αναλυτικά αλλού [2], μπορεί να θεωρηθεί ως ένα υβρίδιο μεταξύ ενός κλασικού μονολιθικού κυψελωτού αντιδραστήρα (από τον οποίο έχει λάβει όλες τις γεωμετρικές διαστάσεις) και μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με επίπεδες πλάκες [4]. Αποτελείται από τα καταλυτικά στοιχεία, το κεραμικό περίβλημα και το μεταλλικό κέλυφος. Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται ο ανεπτυγμένος μονολιθικός ηλεκτροχημικά ενισχυόμενος αντιδραστήρας (MEPR) καθώς και οι διαστάσεις των πλακών των καταλυτικών στοιχείων.



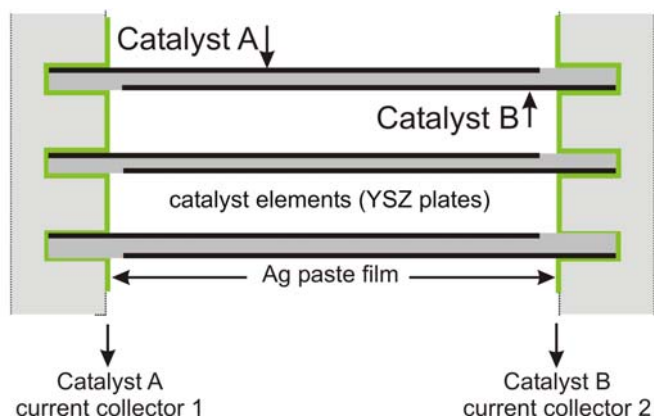
Σχήμα 6.1. Σχηματική διάταξη του ηλεκτροχημικά ενισχυόμενου αντιδραστήρα (Monolithic Electrochemically Promoted Reactor, MEPR) (πάνω) και φωτογραφίες που δείχνουν τον αντιδραστήρα φορτωμένο με 8 επίπεδες πλάκες Pt-Rh/YSZ/Au (κάτω αριστερά) και συναρμολογημένο στο μεταλλικό περιβλήμα και τοποθετημένο στον φούρνο (κάτω δεξιά). Επίσης διακρίνονται τα θερμοστοιχείο και οι δύο ηλεκτρικές συνδέσεις.

Οι επίπεδες (όπως στην παρούσα μελέτη) ή ραβδωτές πλάκες στερεού ηλεκτρολύτη, καλυμμένες και από τις δύο πλευρές με κατάλληλα λεπτά πορώδη αγώγιμα καταλυτικά υμένια, τοποθετούνται στις κατάλληλα διαμορφωμένες εσοχές (εγκοπές) των εσωτερικών επιφανειών των τοιχωμάτων του κεραμικού περιβλήματος του αντιδραστήρα. Οι τελευταίες έχουν σχεδιαστεί να σταματούν πριν την έξοδο του αντιδραστήρα έτσι ώστε να εξασφαλισθεί ότι οι πλάκες δε θα παρασυρθούν από τη ροή των αερίων. Οι δύο εσωτερικές επιφάνειες του κεραμικού περιβλήματος χρησιμοποιούνται και για την δημιουργία δύο συλλεκτών ηλεκτρικού ρεύματος (Σχήμα 6.2):

α) ενός που επιτυγχάνει την ηλεκτρική επαφή όλων των εναποτεθειμένων στην άνω πλευρά των πλακών καταλυτικών υμενίων (ηλεκτρόδιο-καταλύτης A) και

β) ενός άλλου που επιτυγχάνει την ηλεκτρική επαφή των εναποτεθειμένων στην κάτω πλευρά των πλακών καταλυτικών υμενίων (ηλεκτρόδιο-καταλύτης B).

Με αυτόν τον τρόπο, όλα τα καταλυτικά υμένια μπορούν να ενισχυθούν ηλεκτροχημικά (ανοδικά για τον καταλύτη A ή B, καθοδικά για τον καταλύτη B ή A) μέσω της ύπαρξης δύο εξωτερικών συρμάτων (Σχήμα 6.2), εφαρμογή που αποτελεί μια σημαντική από πρακτικής άποψης απλοποίηση [2].



Σχήμα 6.2. Διάταξη των ηλεκτρικών επαφών στα κεραμικά τοιχώματα του αντιδραστήρα MEPR.

Σε αντίθεση με την περίπτωση της κυψελίδας καύσιμου, όπου τα αέρια ρεύματα του καυσίμου και του αέρα είναι πλήρως διαχωρισμένα, στην περίπτωση του αντιδραστήρα MEPR υπάρχει ένα μόνο αέριο ρεύμα το οποίο περιέχει όλα τα αντιδρώντα και προϊόντα, όπως σε κάθε κλασικό καταλυτικό αντιδραστήρα. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα του αντιδραστήρα MEPR αποτελεί το γεγονός ότι μπορεί να συναρμολογηθεί και αποσυναρμολογηθεί κατά βούληση και οι πλάκες του μπορούν να αντικατασταθούν όταν είναι απαραίτητο [2].

Δύο κύριες βελτιωτικές αλλαγές στον MEPR που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη, σε σχέση με αυτόν που περιγράφηκε και δοκιμάστηκε στις αναφορές [2] και [3], είναι η χρήση ειδικών προσαρμοσμένων εξαρτημάτων δια μέσου των οποίων εισάγονται τα δύο εξωτερικά σύρματα για την επιβολή των ρευμάτων/δυναμικών (vacuum-tight feed-throughs) καθώς και η χρήση φλαντζών από γραφίτη που επιτρέπουν την λειτουργία του αντιδραστήρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (έως και 550°C) και που οδηγούν σε βελτίωση της στεγανότητας του αντιδραστήρα και αποφυγή πιθανών διαρροών. Αυτό είναι πολύ σημαντικό στις μελέτες της αντίδρασης αναγωγής του NO, εξ' αιτίας του σημαντικού φαινομένου της δηλητηρίασης του καταλύτη από το οξυγόνο.

Στην παρούσα πειραματική εργασία του MEPR, μελετήθηκε μία καταλυτική αντίδραση μεγάλου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος: η αναγωγή του NO από αιθυλένιο παρουσία O₂, μία αντίδραση η οποία έχει βρεθεί πως ενισχύεται ηλεκτροχημικά κυρίως με επιβολή θετικού ρεύματος στο Rh [5, 6] (ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά) και με επιβολή αρνητικού ρεύματος στην Pt [1, 6, 7] (ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά).

Για την εκλεκτική αναγωγή του NO από ελαφρούς υδρογονάνθρακες σε καταλύτες Pt και Rh μπορεί κανείς να βρει μεγάλο πλήθος δημοσιεύσεων [1, 8-15], καθώς επίσης και αρκετές ανασκοπήσεις [8-11]. Σε καταλύτες Rh, η αντίδραση αναγωγής του NO από αιθυλένιο παρουσία O₂ δηλητηριάζεται σημαντικά από το O₂ πάνω από μια κρίσιμη τιμή της μερική πίεσής του, $P_{O_2}^*$, που αντιστοιχεί στο σχηματισμό επιφανειακού Rh₂O₃ [1, 4, 6, 16, 17]. Έχει βρεθεί ότι η κρίσιμη τιμή $P_{O_2}^*$ μπορεί να αυξηθεί μέσω θετικής (ανοδικής) πόλωσης παχιών καταλυτικών υμενίων Rh εναποθεθειμένα σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ [16-18]. Παρά τα προβλήματα που σχετίζονται με τη δηλητηρίαση από το O₂, το Rh έχει μερικά πλεονεκτήματα που αφορούν στην ικανότητά του να ροφά διασπαστικά στην επιφάνειά του

το NO και συνεπώς να παρουσιάζει πολύ μεγάλη εκλεκτικότητα σε άζωτο (N_2) [6, 13]. Από την άλλη πλευρά, η Pt παρουσιάζει μικρότερη τάση για διάσπαση του NO και συνεπώς οδηγεί σε μικρότερες τιμές εκλεκτικότητας του N_2 , αλλά δεν είναι τόσο ευάλωτη στη δηλητηρίαση από το O_2 όπως είναι το Rh [1, 7-15]. Από αυτή την άποψη, οι καταλύτες Rh και Pt έχουν συμπληρωματικό ρόλο και είναι εύκολο να καταλάβει κανείς γιατί τα θετικά δυναμικά τα οποία εξασθενούν τον χημειοροφητικό δεσμό μετάλλου-O [1, 5, 6], ευνοούν την αναγωγή του NO στο Rh (ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά) [1, 5, 6], ενώ τα αρνητικά δυναμικά τα οποία ενισχύουν τη διάσπαση του NO ευνοούν την αναγωγή του NO στην Pt (ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά) [1, 5, 6].

Για το λόγο αυτό, στην παρούσα μελέτη ένας διμεταλλικός καταλύτης Rh-Pt με ατομικό λόγο 1:1 (alloy $Rh_{50}Pt_{50}$) χρησιμοποιήθηκε σαν ηλεκτροχημικά ενισχυμένος καταλύτης-ηλεκτρόδιο, έτσι ώστε να συνδυαστούν τα πλεονεκτήματα και των δύο μετάλλων για την αναγωγή του NO παρουσία O_2 , μερικής πίεσης έως και 10%.

6.2 Πειραματικό μέρος

6.2.1 Πλάκες στερεού ηλεκτρολύτη

Οι πλάκες του στερεού ηλεκτρολύτη αποτελούνται από σταθεροποιημένη με ύττρια ζirkονία (YSZ, 8wt.% Y_2O_3) με μοριακή σύσταση $Zr_{0.913}Y_{0.087}O_{1.957}$, έχουν πάχος 0.25 mm και διαστάσεις 50 mm × 50 mm και κατασκευάστηκαν από την εταιρεία Bosch.

6.2.2 Εναπόθεση των βοηθητικών και καταλυτικών ηλεκτροδίων

Αρχικά, βοηθητικά ηλεκτρόδια Au εναποτέθηκαν στη μία πλευρά των πλακών YSZ με εφαρμογή μίας πολύ λεπτής στρώσης οργανομεταλλικής πάστας Engelhard Au A-1118 ακολουθούμενη από ξήρανση και πυροσυσσωμάτωση πρώτα ($5^\circ C/min$) στους $400^\circ C$ για 2 h και έπειτα ($5^\circ C/min$) στους $900^\circ C$ για 30 min. Τα βοηθητικά ηλεκτρόδια Au συνιστούν τον καταλύτη B του Σχήματος 6.2.

Τα διμεταλλικά καταλυτικά ηλεκτρόδια Pt-Rh εναποτέθηκαν (as-sputtered) στην αντίθετη πλευρά των πλακών του στερεού ηλεκτρολύτη YSZ (καταλύτης A, Σχήματα 6.1, 6.2) στο EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne) με τη μέθοδο της ιοντοβολής (plasma sputtering) με ρυθμό εναπόθεσης 0.22 έως 0.25 nm/s και χρόνο εναπόθεσης 160 s [2, 19]. Το πάχος του διμεταλλικού καταλυτικού υμενίου μετρήθηκε με χρήση προφιλόμετρου (Alphastep) μέσω ταυτόχρονης βαθμονόμησης με δείγματα πυριτίου και βρέθηκε να είναι περίπου 40 nm.

Η τεχνική της εναπόθεσης με ιοντοβολή βασίζεται στην εναπόθεση ατόμων (Pt, Rh) που αποκολλώνται από ένα στόχο ο οποίος βομβαρδίζεται από ενεργητικά ιόντα αδρανούς αερίου, σε θάλαμο υψηλού κενού. Πριν από την εναπόθεση των μετάλλων Rh και Pt δεν πραγματοποιήθηκε καμία επεξεργασία της επιφάνειας εναπόθεσης. Ο φορέας YSZ τοποθετήθηκε στον θάλαμο sputtering, ο οποίος ήταν γεμάτος με αργό, και στην συνέχεια το μέταλλο (Rh 99.8 και Pt 99.99, Lesker) εναποτέθηκε σε θερμοκρασία $50^\circ C$.

Οι συνθήκες της εναπόθεσης ήταν οι ακόλουθες: Δημιουργία plasma σε στόχο Rh σε λειτουργία DC (50 V, 280 W), δημιουργία plasma σε στόχο Pt σε λειτουργία RF (65 V, 140 W) και πίεση Ar 10^{-2} mbar. Τα διμεταλλικά καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh-Pt, ατομικής σύστασης κυρίως μάζας 1:1, εξετάστηκαν με τη τεχνική της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων με ακτίνες-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) και μετρήθηκε η ακόλουθη επιφανειακή σύσταση: Rh-Pt= 0.88 ± 0.02 , τιμή βασισμένη μόνο στην κορυφή Rh $3d_{5/2}$ και Rh-Pt= 1.10 ± 0.05 , τιμή βασισμένη στις κορυφές Rh $3d_{5/2}$ και Rh $3d_{3/2}$. Η δεύτερη προσέγγιση είναι γνωστό ότι δίνει καλύτερη εκτίμηση αλλά σε κάθε περίπτωση, οι μετρήσεις από το XPS έχουν δείξει ότι η επιφανειακή σύσταση δε διαφέρει πάνω από 15% το πολύ από τη σύσταση της κυρίως μάζας.

6.2.3 Διμεταλλικός καταλύτης Rh-Pt

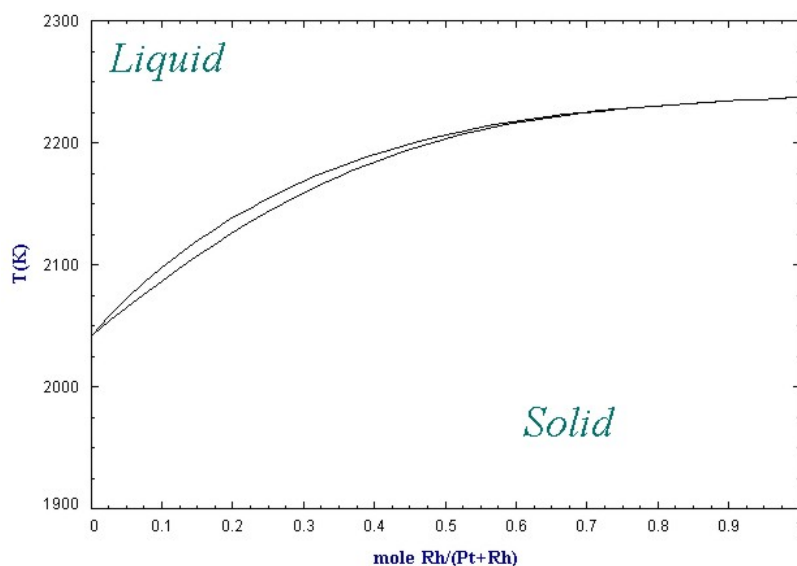
Σύμφωνα με τους Ponc και Bond [20], “alloy” ονομάζεται οποιοδήποτε μεταλλικό σύστημα που αποτελείται από δύο ή περισσότερα συστατικά, ανεξαρτήτως της μεθόδου ανάμιξής τους ή του επακριβούς τρόπου με τον οποίο τα άτομά τους διατάσσονται. Τα κράματα (alloys) που συνήθως χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν τις ιδιότητες των στοιχείων (μετάλλων) από τα οποία αποτελούνται, έχουν φυσικές ιδιότητες (π.χ. πυκνότητα, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα) που μπορεί γενικά να μη διαφέρουν σημαντικά από τις ιδιότητες των στοιχείων τους, αλλά οι μηχανικές τους ιδιότητες μεταβάλλονται εξ’ αιτίας των δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ των ατόμων των στοιχείων διαφορετικού μεγέθους.

Επίσης, οι καταλυτικές ιδιότητες ενός κράματος όπως π.χ. του διμεταλλικού συστήματος Rh-Pt που χρησιμοποιείται ως ηλεκτροχημικά ενισχυμένος καταλύτης-ηλεκτρόδιο στην παρούσα πειραματική μελέτη είναι, όπως θα δούμε, αποτέλεσμα της συνέργειας των χημειοροφητικών και καταλυτικών ιδιοτήτων των μετάλλων από τα οποία αποτελείται (Rh και Pt). Η εξάρτηση της φύσης της υπό μελέτη αντίδρασης από τον καταλυτικό σύστημα (ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά στο Rh, ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά στην Pt) [1, 5-7] καθώς και η επιλογή της μεθόδου εναπόθεσης ομοιόμορφων λεπτών υμενίων (όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 4) έχουν άμεση σχέση με το μέγεθος του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, δηλ. τις βασικές παραμέτρους (ρ και Λ) που ποσοτικοποιούν το φαινόμενο NEMCA.

Η βελτιωμένη καταλυτική και ηλεκτροχημικά ενισχυμένη συμπεριφορά των διμεταλλικών υμενίων Rh-Pt για την αντίδραση της αναγωγής του NO από C_2H_4 παρουσία ακόμα και 10% O_2 οφείλεται, όπως θα δούμε στα πειραματικά αποτελέσματα, στο γεγονός ότι κατά την εναπόθεση των μετάλλων Rh και Pt σε λόγο 1:1, το Rh “διαλύεται” με την Pt με αποτέλεσμα ο αριθμός των γειτονικών ατόμων του Rh να μειώνεται σημαντικά. Σε κάθε περίπτωση, παράμετροι όπως η χημική κατάσταση των δύο συστατικών και η πιθανή αλληλεπίδραση μεταξύ τους, η ομοιόμορφη ή τυχαία κατανομή τους στο υπόστρωμα [21-24] και η πιθανή αναδόμηση (segregation) της καταλυτικής επιφάνειας [20] κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, σχετίζονται με τη μέθοδο εναπόθεσης των διμεταλλικών υμενίων και την επιφανειακή τους σύσταση.

Το σύστημα Pt-Rh αποτελεί ένα δυαδικό στερεό διάλυμα (binary alloy), πλήρως διαλυτό τόσο στην υγρή όσο και στη στερεή φάση σε όλο το εύρος συστάσεων και έχει κρυσταλλική δομή (ισόμορφο σύστημα) [25] ακολουθώντας τους κανόνες Hume-Rothery, αφού τα Rh και Pt έχουν παρόμοιες ηλεκτραρνητικότητες, οι κρυσταλλικές τους δομές ταιριάζουν και οι ακτίνες των ατόμων τους διαφέρουν μόνο κατά ~3.7% (<15%).

Το διάγραμμα φάσης του δυαδικού συστήματος Pt-Rh παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.3 και δείχνει τα δύο μέταλλα που είναι πλήρως διαλυτά μεταξύ τους τόσο στην υγρή όσο και στην στερεά κατάσταση [26]. Επάνω από την καμπύλη πλήρους τήξης (*liquidus*) το σύστημα είναι πλήρως υγρό, ενώ κάτω από την καμπύλη *solidus* το σύστημα είναι πλήρως στερεό. Μεταξύ των δύο γραμμών η υγρή και η στερεά φάση συνυπάρχουν σε αναλογία. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε (Σχήμα 6.3), το στερεό διάλυμα Pt-Rh τήκεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών και όχι σε μία τιμή θερμοκρασίας όπως συμβαίνει στα αμιγή μέταλλα.



Σχήμα 6.3. Διάγραμμα φάσης του δυαδικού συστήματος Pt-Rh.

6.2.4 Μέτρηση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας των ηλεκτροδίων

Η συνολική καταλυτικά ενεργή επιφάνεια, N_G , και των 8 ηλεκτροδίων-καταλυτικών στοιχείων (εκφρασμένη σε mol μετάλλου) βρέθηκε να είναι $1.5(\pm 40\%) \cdot 10^{-4}$ mol χρησιμοποιώντας τα γαλβανοστατικά πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και την έκφραση [1]:

$$N_G = I\tau/2F \quad (2.4)$$

όπου I είναι το εφαρμοζόμενο ρεύμα και τ (σταθερά χρόνου) είναι ο απαιτούμενος χρόνος έτσι ώστε η αύξηση του ρυθμού, Δr , κατά την διάρκεια ενός πειράματος επιβολής σταθερού ρεύματος (γαλβανοστατικό πείραμα δυναμικής απόκρισης) να φτάσει το 63% της τελικής, σε μόνιμη κατάσταση,

τιμής της. Επομένως, η ενεργός καταλυτική επιφάνεια καθενός από τα οκτώ καταλυτικά στοιχεία, $N_G/8$, υπολογίστηκε ίση με $1.9(\pm 40\%) \cdot 10^{-5}$ mol.

Η εξίσωση (2.4) είναι γνωστό ότι παρέχει μία πολύ καλή εκτίμηση του N_G όταν χρησιμοποιούνται παχιά (δηλ. ~ 0.2 - 1 μm) μεταλλικά ηλεκτρόδια πάστας, όπως αυτά που εξετάστηκαν στο Κεφάλαιο 3. Σε αυτήν την περίπτωση, η θερμική διάχυση των ιόντων οξυγόνου στην καταλυτική επιφάνεια είναι αμελητέα και επομένως η σταθερά χρόνου, τ , είναι περίπου ίση με την παράμετρο $2FN_G/I$ που αντιστοιχεί στο χρόνο που απαιτείται για τον σχηματισμό ενός μονοστρώματος ατομικού οξυγόνου, O , σε μια καταλυτική επιφάνεια με N_G διαθέσιμα προς ρόφηση ενεργά κέντρα (σε όρους gr-atoms O), όταν οξυγόνο παρέχεται ηλεκτροχημικά υπό την μορφή ιόντων O^{2-} με ρυθμό $I/2F$.

Όμως, στην παρούσα περίπτωση των πολύ λεπτών (40 nm) sputtered υμενίων, η θερμική διάχυση των ιόντων O^{2-} δεν είναι αμελητέα [1] και αυτό ίσως οδηγεί σε υποεκτίμηση του N_G . Μία δεύτερη μέθοδος εκτίμησης του N_G βασίζεται στο χρόνο που απαιτείται για την απομάκρυνση των ιόντων O^{2-} από την επιφάνεια και συνεπώς στο χρόνο που χρειάζεται για τη μείωση του καταλυτικού ρυθμού κατά την διακοπή ρεύματος [1] και που οδηγεί στην έκφραση:

$$N_G = \eta \tau_D / \Lambda \quad (3.2)$$

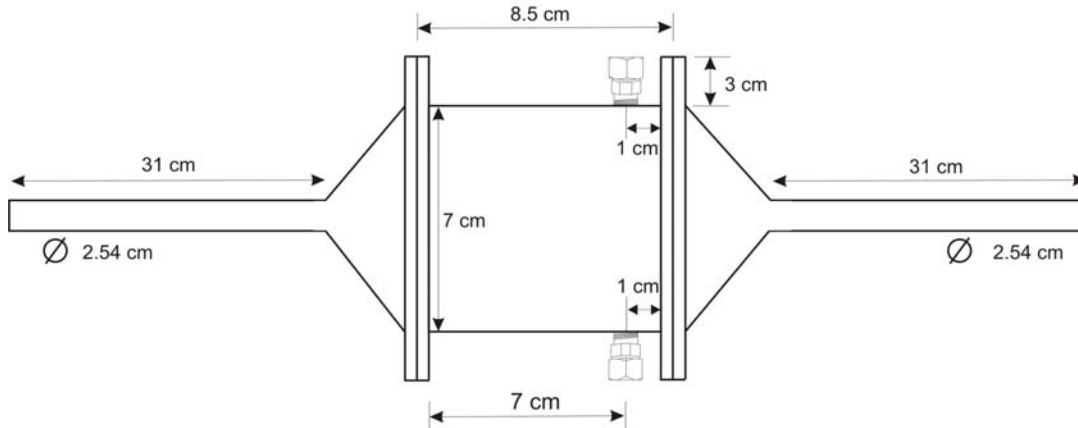
Για τον υπολογισμό της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας των διμεταλλικών ηλεκτροδίων έχουμε χρησιμοποιήσει επίσης αυτή τη μέθοδο και έχουμε βρει τιμές N_G τυπικά δύο φορές μεγαλύτερες από αυτές που υπολογίστηκαν από την εξίσωση (2.4) (Πίνακας 6.1).

Η σχεδίαση και κατασκευή του πρωτότυπου Μονολιθικού Ηλεκτροχημικά Ενισχυόμενου Αντιδραστήρα (MEPR) δίνονται λεπτομερώς αλλού [2]. Ο αντιδραστήρας, τα τοιχώματα του οποίου είναι κεραμικά (MACOR) και κατάλληλα για επίτευξη μόνωσης και μηχανικής σταθερότητας, εσωκλείεται σε ειδικά σχεδιασμένο μεταλλικό περίβλημα από ανοξείδωτο ατσάλι (stainless steel 316) με μονωτικό υλικό από βερμικουλίτη ο οποίος τοποθετείται μεταξύ του κεραμικού αντιδραστήρα και του μεταλλικού κελύφους.

Πίνακας 6.1. Εκτίμηση της καταλυτικά ενεργής επιφάνειας (reactive oxygen uptake), N_G , από τις σταθερές χρόνου τ (εξίσωση (2.4)), και τ_D (εξίσωση (3.2)) των γαλβανοστατικών πειραμάτων δυναμικής απόκρισης.

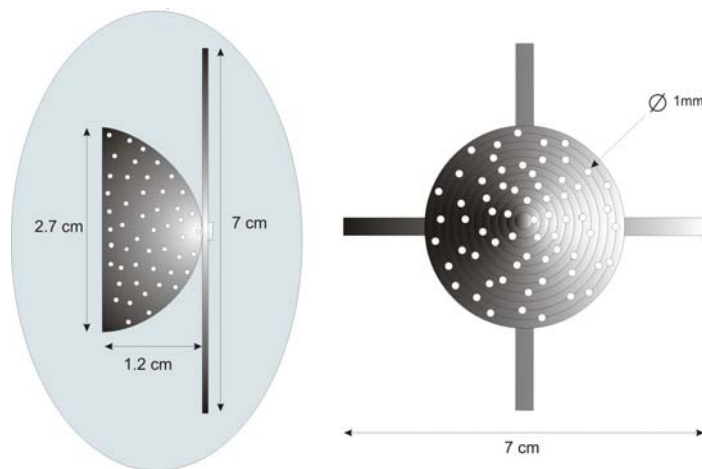
Σχήμα	τ / min	τ_D / min	I / mA	$N_G / 10^{-4}$ mol από εξίσωση (2.4)	$N_G / 10^{-4}$ mol από εξίσωση (3.2)	T / °C	πλάκες
6.7	4.3	3.1	74	1.0	1.0	335	8
6.7	2.2	4.7	134	0.92	3.2	335	8
	2.5	2.0	267	2.08	3.1	335	8
	1.5	2.6	279	1.30	6.8	335	8
6.7	2.0	6.7	275	1.71	2.6	335	8
	2.2	1.8	274	1.87	6.8	335	8
	1.9	1.0	309	1.83	3.6	335	8

Το μεταλλικό περίβλημα, το οποίο σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε από την αρχή ούτως ώστε να προσαρμοστούν κατάλληλα στον αντιδραστήρα τα υψηλής θερμοκρασίας feed-through, καθώς και οι γεωμετρικές διαστάσεις του αντιδραστήρα, φαίνονται στο *Σχήμα 6.4*.



Σχήμα 6.4. Κάθετη τομή και γεωμετρικές διαστάσεις του μεταλλικού κελύφους του αντιδραστήρα.

Ένα ειδικά σχεδιασμένο σύστημα εισόδου των αερίων με περυσία (baffle) χρησιμοποιήθηκε στην μία πλευρά (είσοδος) του μεταλλικού κελύφους του αντιδραστήρα με σκοπό να επιτευχθεί σχεδόν ομοιόμορφη κατανομή του αέριου ρεύματος (*Σχήμα 6.5*).



Σχήμα 6.5. Σχεδίαση του συστήματος περυσίων για την είσοδο των αερίων.

6.2.5 Λειτουργία αντιδραστήρα

Ο αντιδραστήρας MEPR τοποθετείται σε έναν αυλωτό φούρνο και η θερμοκρασία του καταγράφεται και ελέγχεται με ένα θερμοστοιχείο τύπου K το οποίο ενσωματώνεται στο μεταλλικό κέλυφος σε απόσταση 1 mm από την είσοδο των αερίων (*Σχήμα 6.1*). Η ρύθμιση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με ακρίβεια $\pm 1^\circ\text{C}$, με χρήση ενός αναλογικού ρυθμιστή (Claud S. Gordon model49) ενώ η ανάγνωσή της γίνεται μέσω ενός ψηφιακού θερμομέτρου (FLUKE 2160A digital thermometer). Η σύσταση της αέριας τροφοδοσίας και η συνολική παροχή, F_V , ελέγχονταν μέσω τεσσάρων ροόμετρων

μάζας (Brooks Instrument Read out & control Electronics 0154). Τα αέρια αντιδρώντα ήταν αυστηρά καθορισμένης σύστασης αέρια πρότυπα μίγματα C₂H₄, O₂ και NO σε He υψηλής καθαρότητας της Messer-Griesheim. Καθαρό He συντροφοδοτούνταν μέσω του τέταρτου ροόμετρου έτσι ώστε να ρυθμίζεται η συνολική παροχή και η σύσταση αέριας τροφοδοσίας στα επιθυμητά επίπεδα. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων γινόταν με αέριο χρωματογράφο (Hewlett Packard 5890 series II εξοπλισμένο με στήλη Porapak Q στους 70°C για τον διαχωρισμό των C₂H₄, CO₂ και N₂O και στήλη Molecular Sieve στους 110°C για τον διαχωρισμό N₂ και O₂), σε συνδυασμό με έναν αναλυτή υπέρυθρου (IR) CO₂ (Fiesher-Rosemount Binos 100) και έναν αναλυτή NO/NO_x χημειοφωταύγειας (ECO Physics CLD 700EL ht). Εναλλακτικά, χρησιμοποιήθηκε και ένας αναλυτής χημειοφωταύγειας 911 NO/NO_x από την Teledyne Analytical Instruments.

Σταθερά ρεύματα και δυναμικά επιβάλλονταν μέσω ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη AMEL 2053. Τα σήματα του υπέρυθρου αναλυτή του CO₂, του αναλυτή των NO_x και του ρεύματος/δυναμικού από τον γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη μετρήθηκαν σε καταγραφικό πολλαπλών γραφίδων (Yokowama-Hokushin Electric 3066 pen recorder).

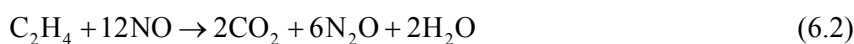
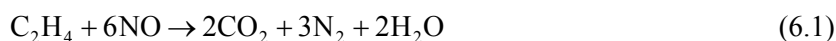
6.3 Πειραματικά αποτελέσματα

6.3.1 Υπολογισμός της φαρανταϊκής απόδοσης Λ

Προτού συνεχίσουμε με τα αποτελέσματα της μελέτης της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της αντίδρασης αναγωγής του NO από αιθυλένιο παρουσία οξυγόνου, είναι αναγκαίο να δώσουμε τον ορθό ορισμό της φαρανταϊκής απόδοσης, Λ.

Στο Κεφάλαιο 2, η φαρανταϊκή απόδοση εκφράστηκε με την εξίσωση (2.1). Η εξίσωση όμως αυτή ισχύει μόνο στην περίπτωση που υπάρχει ένα προϊόν και επομένως δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο εξεταζόμενο καταλυτικό σύστημα, όπου τα προϊόντα των αντιδράσεων είναι περισσότερα του ενός. Ο λόγος είναι ότι δεν είναι δυνατόν να βρεθεί για κάθε προϊόν, το ποσοστό του εφαρμοζόμενου ρεύματος που ευθύνεται για την αύξηση του καταλυτικού ρυθμού και επιπλέον είναι δύσκολο να βρεθεί ένας μηχανισμός αντίδρασης που να δείχνει πως σχηματίζεται κάθε προϊόν ικανοποιώντας ταυτόχρονα τα πειραματικά αποτελέσματα. Για τον λόγο αυτό, θα προχωρήσουμε στην μοντελοποίηση των αντιδράσεων αναγωγής του NO με C₂H₄ παρουσία O₂, προκειμένου να μπορούμε να υπολογίζουμε τη φαρανταϊκή απόδοση Λ κάθε προϊόντος.

Για το δοθέν σύστημα υποθέτουμε ότι λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Έστω ότι η αντιδράσεις (6.1), (6.2) και (6.3) λαμβάνουν χώρα με ρυθμούς r_1 , r_2 και r_3 (σε μονάδες mol C₂H₄/s) αντίστοιχα. Επομένως οι ρυθμοί των τριών προϊόντων (σε μονάδες mol κάθε προϊόντος ανά δευτερόλεπτο) σχετίζονται με τους ρυθμούς των τριών ανωτέρω αντιδράσεων, r_1 , r_2 και r_3 , με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$r_{\text{CO}_2} = 2r_1 + 2r_2 + 2r_3 \quad (6.4)$$

$$r_{\text{N}_2} = 3r_1 \quad (6.5)$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}} = 6r_2 \quad (6.6)$$

Στη συνέχεια επιλύουμε το σύστημα των τριών εξισώσεων ως προς τους ρυθμούς των τριών αντιδράσεων r_1 , r_2 και r_3 . Έχουμε:

$$(6.5) \rightarrow r_1 = \frac{1}{3} r_{\text{N}_2} \quad (6.7)$$

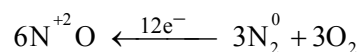
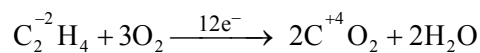
$$(6.6) \rightarrow r_2 = \frac{1}{6} r_{\text{N}_2\text{O}} \quad (6.8)$$

Τέλος, από τις εξισώσεις (6.4), (6.7) και (6.8) θα έχουμε:

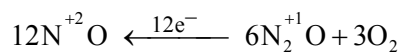
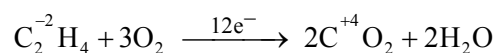
$$r_3 = \frac{1}{2} r_{\text{CO}_2} - \frac{1}{3} r_{\text{N}_2} - \frac{1}{6} r_{\text{N}_2\text{O}} \quad (6.9)$$

Εφόσον οι ρυθμοί όλων των συστατικών έχουν εκφραστεί σε mol C₂H₄/s (επειδή το αιθυλένιο είναι παρόν και στις τρεις αντιδράσεις του προταθέντος μηχανισμού) μπορούμε να εκφράσουμε όλους τους ρυθμούς σε μονάδες ηλεκτρόνια ανά δευτερόλεπτο (e/s) ως ακολούθως:

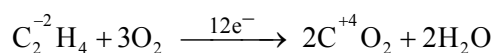
Η αντίδραση (6.1) μπορεί να γραφτεί σαν άθροισμα των ακολούθων επιμέρους οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων:



Ομοίως, η αντίδραση (6.2):



και η αντίδραση (6.3):



Δηλαδή για κάθε μόριο C_2H_4 που αντιδρά, μεταφέρονται 12e^- στις αντιδράσεις (6.1) - (6.3). Επομένως μπορούμε να ορίσουμε την μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης αιθυλενίου σε μονάδες e/s ως εξής:

$$\Delta r_{\text{C}_2\text{H}_4} = 12\Delta r_1 + 12\Delta r_2 + 12\Delta r_3 \quad (6.10)$$

Επίσης εκφράζουμε το ηλεκτροχημικό ρυθμό άντλησης ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , σε e/s. Ο ρυθμός ισούται με I/F . Επομένως η φαρανταϊκή απόδοση, Λ , ορίζεται ως ακολούθως:

$$\Lambda = \frac{12(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3)}{I/F} \frac{(e/s)}{(e/s)} \quad (6.11)$$

Με αντικατάσταση των εξισώσεων (6.7) - (6.9) στην εξίσωση (6.11) βρίσκουμε ότι η φαρανταϊκή απόδοση του ρυθμού παραγωγής CO_2 , Λ_{CO_2} , για το σύστημα $\text{C}_2\text{H}_4/\text{NO}/\text{O}_2$ είναι:

$$\Lambda_{\text{CO}_2} = \frac{3\Delta r_{\text{CO}_2}}{I/2F} \quad (6.12)$$

Ομοίως για το άζωτο προκύπτει από την εξίσωση (6.11):

$$\Lambda_{\text{N}_2} = \frac{2\Delta r_{\text{N}_2}}{I/2F} \quad (6.13)$$

και για το N_2O :

$$\Lambda_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{\Delta r_{\text{N}_2\text{O}}}{I/2F} \quad (6.14)$$

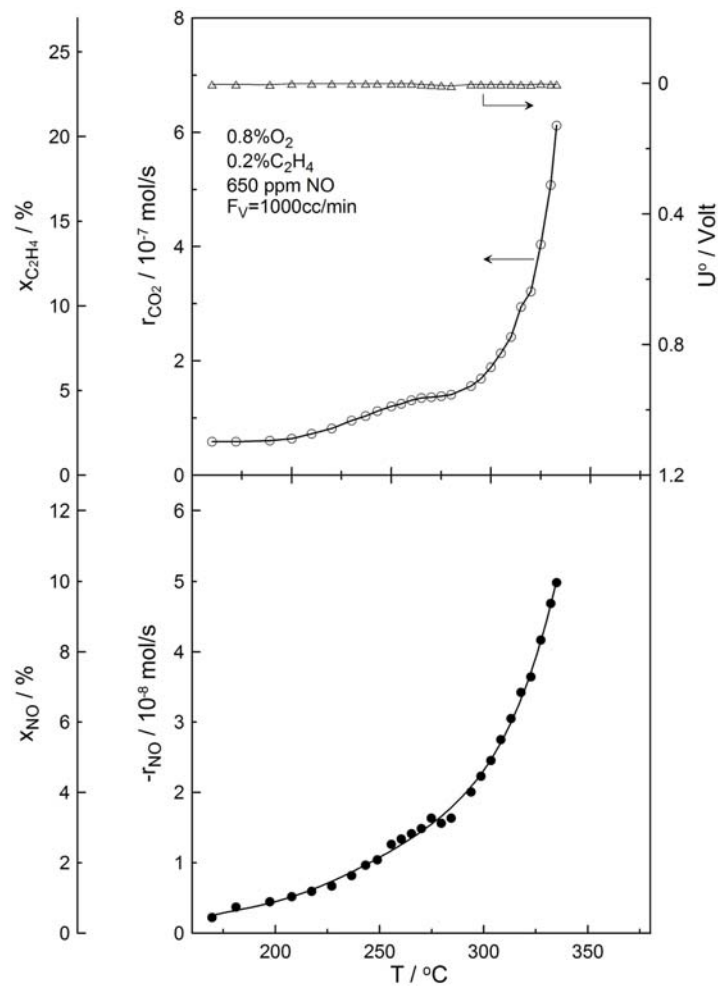
Στις παραπάνω εξισώσεις, η μεταβολές των ρυθμών παραγωγής των προϊόντων (Δr_{CO_2} , Δr_{N_2} και $\Delta r_{\text{N}_2\text{O}}$) εκφράζονται σε mol του αντίστοιχου προϊόντος ανά δευτερόλεπτο. Τέλος, μπορούμε να ορίσουμε την φαρανταϊκή απόδοση για τον ρυθμό κατανάλωσης του NO ως ακολούθως:

$$\Lambda_{\text{NO}} = \frac{\Delta r_{\text{NO}}}{I/2F} \quad (6.15)$$

όπου Δr_{NO} είναι η μεταβολή στο ρυθμό κατανάλωσης του NO και εκφράζεται σε mol NO/s .

6.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στους καταλυτικούς ρυθμούς

Η επίδραση της θερμοκρασίας στους καταλυτικούς ρυθμούς παραγωγής CO_2 (r_{CO_2}) και αναγωγής του NO ($-r_{\text{NO}}$), στη μετατροπή του C_2H_4 ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}$), τη μετατροπή του NO (x_{NO}) και τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του καταλύτη-ηλεκτροδίου εργασίας Rh-Pt και του βοηθητικού ηλεκτροδίου Au υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, U^0 , σε ελαφρώς οξειδωτικό μίγμα $\text{C}_2\text{H}_4\text{-O}_2\text{-NO} = 0.2\%-0.8\%-0.065\%$ και συνολική ογκομετρική παροχή αερίων ίση με 1000 cc/min , παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.6. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, η αναγωγή του NO αρχίζει στους 200°C επιτυγχάνοντας 10% μετατροπή στους 335°C όπου η μετατροπή του C_2H_4 αγγίζει το 20% .

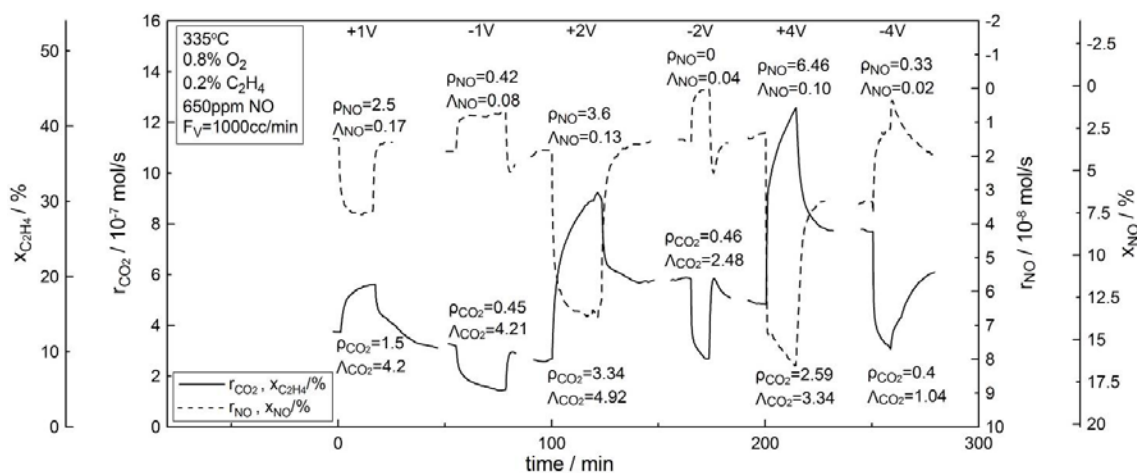


Σχήμα 6.6. Επίδραση της θερμοκρασίας στους καταλυτικούς ρυθμούς παραγωγής CO_2 (r_{CO_2}) και αναγωγής του NO ($-r_{\text{NO}}$), στη μετατροπή του C_2H_4 ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}$) και τη μετατροπή του NO (x_{NO}) υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος U_{WC}^0 .

6.3.3 Δυναμική απόκριση των καταλυτικών ρυθμών σε βηματική επιβολή δυναμικών

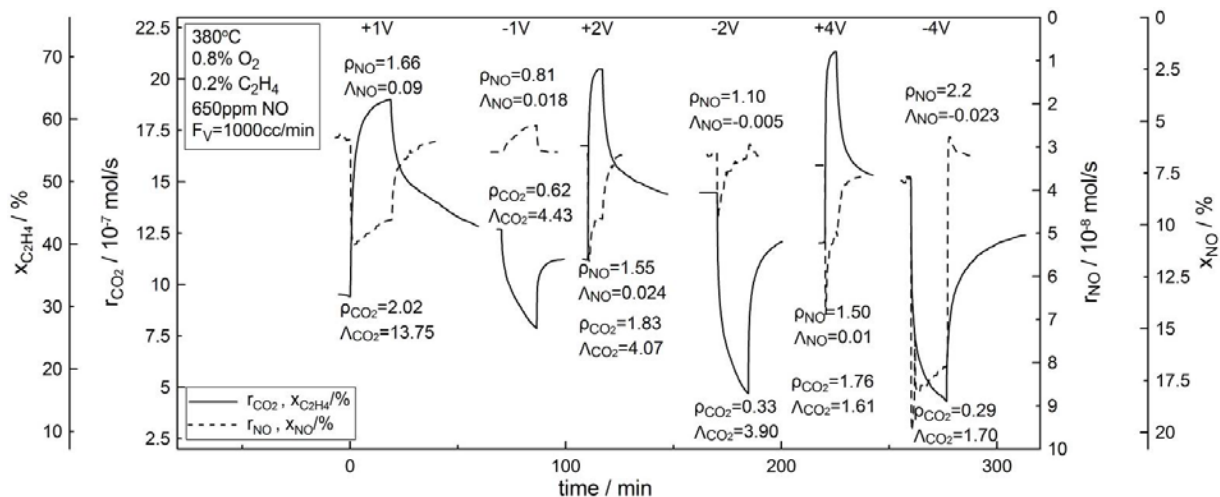
Τα Σχήματα 6.7 και 6.8 δείχνουν τη δυναμική απόκριση των καταλυτικών ρυθμών παραγωγής CO_2 (r_{CO_2}) και αναγωγής του NO ($-r_{\text{NO}}$) και των αντίστοιχων μετατροπών του C_2H_4 ($x_{\text{C}_2\text{H}_4}$) και του NO (x_{NO}) σε βηματική επιβολή σταθερών δυναμικών (από -4 έως $+4 \text{ V}$), στο ίδιο οξειδωτικό μίγμα $\text{C}_2\text{H}_4\text{-O}_2\text{-NO}$ ($0.2\% \text{ C}_2\text{H}_4$, $0.8\% \text{ O}_2$, $0.065\% \text{ NO}$) στους 335°C και 380°C αντίστοιχα.

Και στις δύο θερμοκρασίες, οι ρυθμοί αναγωγής του NO και κατανάλωσης του αιθυλενίου τροποποιούνται σημαντικά με εφαρμογή τόσο ανοδικών όσο και καθοδικών δυναμικών. Στους 335°C (Σχήμα 6.7) ο ρυθμός αναγωγής του NO αυξάνει μόνο υπό συνθήκες ανοδικής πόλωσης (ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά). Εφαρμογή ενός ανοδικού δυναμικού +4 V προκαλεί τη μέγιστη αλλαγή στη μετατροπή του NO (από 2.6 έως 16.9%) που αντιστοιχεί σε τιμή του λόγου προσαύξησης του ρυθμού κατανάλωσης του NO ίσο με 6.46 ($\rho_{NO}=6.46$). Η μετατροπή του αιθυλενίου αυξάνει από 16.3 σε 42.3% που αντιστοιχεί σε λόγο προσαύξησης του ρυθμού $\rho_{CO_2}=2.59$, ενώ η φαρανταϊκή απόδοση Λ_{CO_2} είναι 3.34. Οι αντίστοιχες τιμές φαρανταϊκής απόδοσης για την αντίδραση αναγωγής του NO, Λ_{NO} , είναι τυπικά της τάξης του 0.1.



Σχήμα 6.7. Δυναμική απόκριση των ρυθμών παραγωγής CO_2 (r_{CO_2}), και αναγωγής του NO (r_{NO}), της μετατροπής του C_2H_4 ($x_{C_2H_4}$) και του NO (x_{NO}) σε βηματική επιβολή σταθερών δυναμικών (από -4 έως +4 V) στους $T=335^\circ C$.

Στους 380°C (Σχήμα 6.8) εφαρμογή τόσο θετικών όσο και αρνητικών δυναμικών οδηγεί σε προσαύξηση στους ρυθμούς παραγωγής CO_2 και κατανάλωσης (αναγωγής) NO.



Σχήμα 6.8. Δυναμική απόκριση των ρυθμών παραγωγής CO_2 (r_{CO_2}), και αναγωγής του NO (r_{NO}), της μετατροπής του C_2H_4 ($x_{C_2H_4}$) και του NO (x_{NO}) σε βηματική επιβολή σταθερών δυναμικών (από -4 έως +4 V) στους $T=380^\circ C$.

Η μετατροπή του C_2H_4 μεταβάλλεται μεταξύ 15 και 72% επιδεικνύοντας τιμές φαρανταϊκής απόδοσης που υπερβαίνουν τη μονάδα ενώ η μετατροπή του NO μεταβάλλεται αντιστρεπτά μεταξύ 6

και 17%. Είναι αξιοσημείωτο ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες (380°C) η αναγωγή του NO είναι σημαντικά πιο ενισχυμένη υπό συνθήκες καθοδικής πόλωσης. Η μέγιστη παρατηρούμενη τιμή του λόγου προσαύξησης του ρυθμού της αντίδρασης αναγωγής NO παρατηρείται για επιβολή αρνητικού δυναμικού -4 V ($\rho_{NO}=2.2$) ενώ η μετατροπή του NO που επιτυγχάνεται είναι 17%.

Στα προϊόντα δε βρέθηκαν μετρήσιμες συγκεντρώσεις N₂O ή NO₂ και συνεπώς, στα Σχήματα 6.7 και 6.8 καθώς και στα επόμενα σχήματα, το μόνο μετρήσιμο προϊόν της αντίδρασης αναγωγής του NO είναι N₂. Προφανώς το N₂O που παράγεται από την αναγωγή του NO στα ενεργά καταλυτικά κέντρα Pt ανάγεται περαιτέρω σε N₂ στα ενεργά κέντρα του Rh [1, 8].

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφέρουμε ότι στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, η μέγιστη τιμή υπέρτασης που επιβλήθηκε μεταξύ του διμεταλλικού καταλύτη Rh-Pt (W) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου Au (C), η_{WC} , όπως αυτή δίνεται από τη σχέση:

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

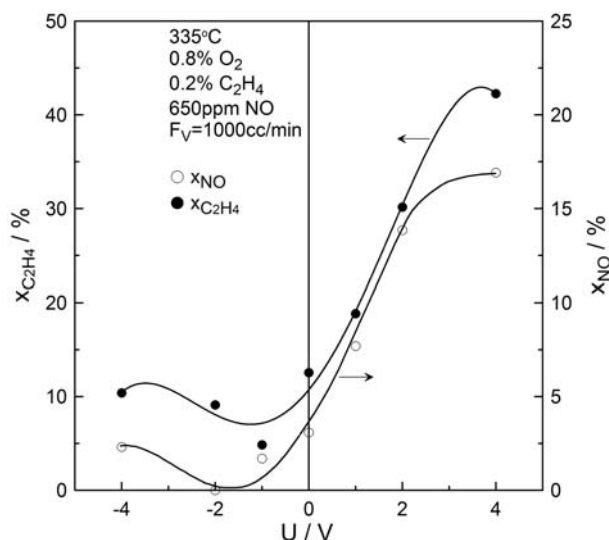
ήταν +4 V, τιμή μεγαλύτερη από το δυναμικό αναγωγής (ηλεκτρόλυσης) της ζirkονίας (~2.3 V). Το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε αναγωγή των πλακών στερεού ηλεκτρολύτη YSZ (zirconia blackening) μετά το τέλος των πειραμάτων οφείλεται στην ύπαρξη σημαντικών υπερτάσεων, ειδικά στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (η_C), που συνεισφέρουν στη συνολική υπέρταση, η_{WC} , μέσω της σχέσης:

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

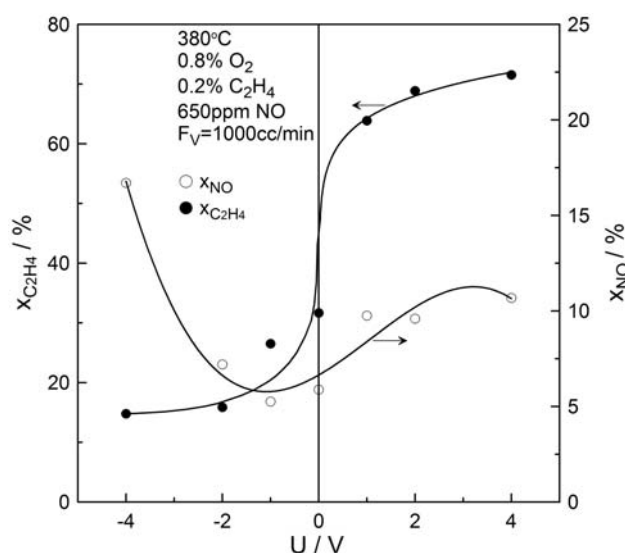
Η συνεισφορά της ωμικής υπέρτασης, $\eta_{ohmic,WC}$, ή αλλιώς της εναπομένουσας ωμικής πτώσης τάσης (IR_{WC}), μεταξύ του βοηθητικού ηλεκτροδίου και ηλεκτροδίου εργασίας οφείλεται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη και γενικά δεν είναι αμελητέα. Ο προσδιορισμός της γίνεται μέσω της τεχνικής διακοπής ρεύματος (current interruption technique) [27-29].

6.3.4 Επίδραση του δυναμικού σε μόνιμη κατάσταση

Τα αποτελέσματα, σε μόνιμη κατάσταση, των Σχημάτων 6.7 και 6.8 απεικονίζονται στα Σχήματα 6.9 και 6.10 που δείχνουν την εξάρτηση από το δυναμικό της μετατροπής του αιθυλενίου και του NO στους 335°C και 380°C αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.9 (335°C), και οι δύο αντιδράσεις είναι αμιγώς ηλεκτρόφοβες, δηλ. οι ρυθμοί κατανάλωσης του C₂H₄ και του NO αυξάνουν μονοτονικά με το δυναμικό, το οποίο είναι σε συμφωνία με τις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της αντίδρασης αναγωγής του NO από προπένιο παρουσία O₂ σε αντιδραστήρες τύπου μονής πελλέτας [1, 6, 7]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 6.10), η παραγωγή του CO₂ ενισχύεται μόνο με θετικά δυναμικά (ηλεκτροχημική παροχή O²⁻ στην καταλυτική επιφάνεια) ενώ η αναγωγή του NO επιδεικνύει συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου, δηλ. ενισχύεται τόσο με θετικά (ανοδικά) όσο και με αρνητικά (καθοδικά) δυναμικά.



Σχήμα 6.9. Επίδραση σε μόνιμη κατάσταση του δυναμικού του καταλύτη στη μετατροπή του αιθυλενίου ($x_{C_2H_4}$) και τη μετατροπή του NO (x_{NO}) στους 335°C.

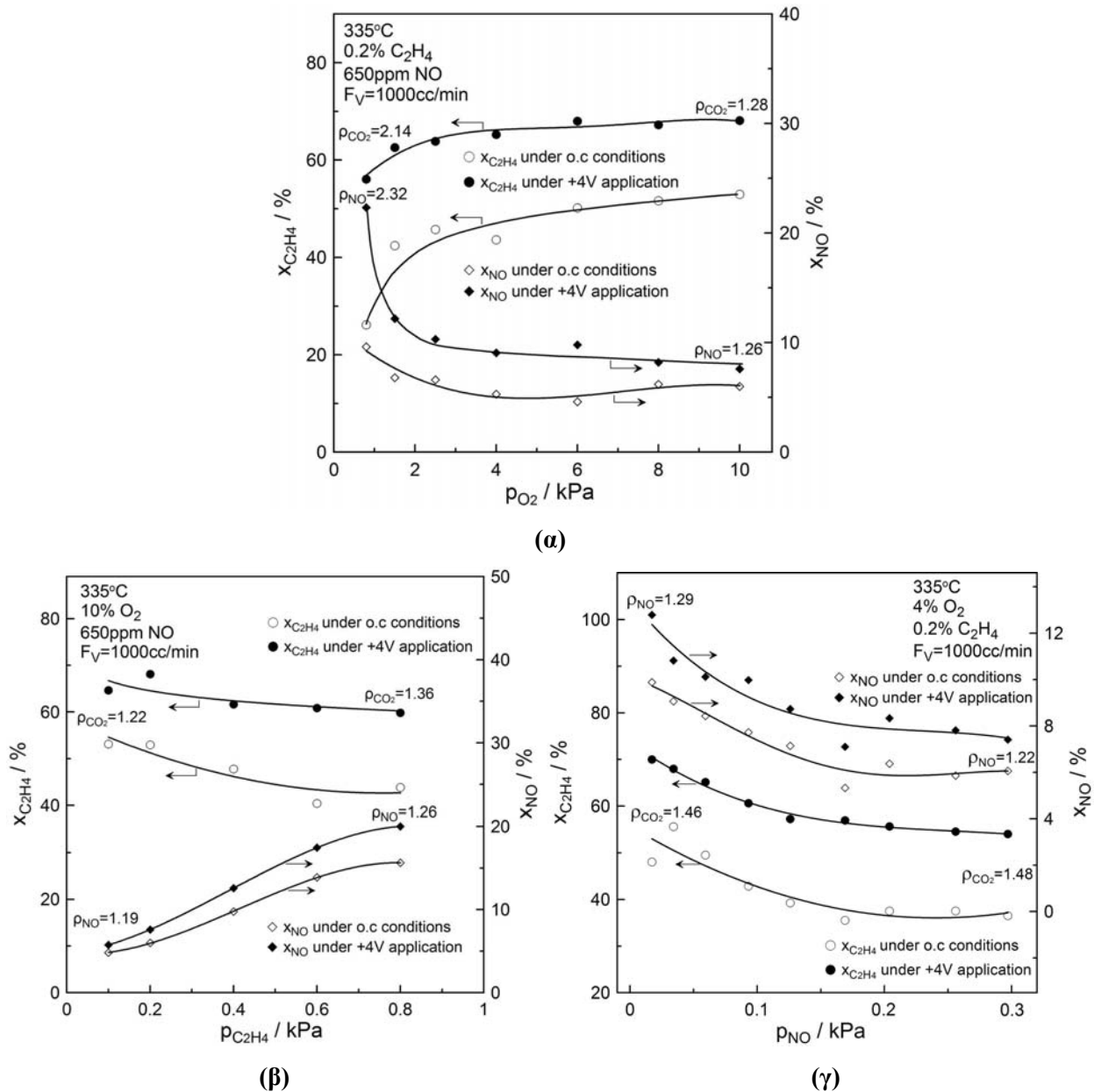


Σχήμα 6.10. Επίδραση σε μόνιμη κατάσταση του δυναμικού του καταλύτη στη μετατροπή του αιθυλενίου ($x_{C_2H_4}$) και τη μετατροπή του NO (x_{NO}) στους 380°C.

Με βάση τους πρόσφατα διατυπωμένους κανόνες κλασσικής (χημικής) και ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [1, 5, 18, 30, 31], τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η κάλυψη του O είναι πολύ μεγαλύτερη από την κάλυψη των NO και C_2H_4 εμποδίζοντας την ανταγωνιστική ρόφηση NO και C_2H_4 και επομένως το O δηλητηριάζει τόσο την αντίδραση αναγωγής του NO όσο και την οξείδωση του C_2H_4 , οδηγώντας έτσι σε ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά και για τις δύο αντιδράσεις [1, 5, 18, 30]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (380°C) η κάλυψη του O παραμένει σχετικά υψηλή, συνεπώς η οξείδωση του C_2H_4 παραμένει ηλεκτρόφοβη, αλλά οι καλύψεις των NO και C_2H_4 είναι αρκετά χαμηλές και επομένως οδηγούμαστε σε συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου για την αναγωγή του NO [1, 5, 18, 30]. Συνεπώς η ηλεκτρόφοβη φύση της αναγωγής του NO στο Rh [5, 6] κυριαρχεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και η τύπου ανεστραμμένου ηφαιστείου φύση της αναγωγής του NO στην Pt [6, 7] κυριαρχεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

6.3.5 Επίδραση της μερικής πίεσης των αντιδρώντων και του δυναμικού στους καταλυτικούς ρυθμούς

Το Σχήμα 6.11 δείχνει την εξάρτηση των μετατροπών του αιθυλενίου και του NO από τις μερικές πιέσεις του οξυγόνου, του αιθυλενίου και του NO, P_{O_2} , $P_{C_2H_4}$ και P_{NO} αντίστοιχα, υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (ανοιχτά σύμβολα) και υπό συνθήκες επιβολής ενός ανοδικού δυναμικού $U = +4$ V (κλειστά σύμβολα). Αυτά τα δεδομένα αποκτήθηκαν στους 335°C , όπου είδαμε (Σχήματα 6.7 και 6.9), πως και οι δύο αντιδράσεις είναι ηλεκτρόφοβες.



Σχήμα 6.11. Εξάρτηση της μετατροπής του αιθυλενίου ($x_{C_2H_4}$) και της μετατροπής του NO (x_{NO}) από τις μερικές πιέσεις: (α) του οξυγόνου, P_{O_2} , (β) του αιθυλενίου, $P_{C_2H_4}$, και (γ) του NO, P_{NO} , στην τροφοδοσία, υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (ανοιχτά σύμβολα) και υπό συνθήκες επιβολής ενός ανοδικού δυναμικού $U = +4$ V (κλειστά σύμβολα).

Πράγματι, εφαρμογή ανοδικού δυναμικού οδηγεί σε αύξηση τόσο του ρυθμού οξείδωσης του αιθυλενίου όσο και του ρυθμού αναγωγής του NO. Μπορεί εύκολα να παρατηρήσει κανείς ότι η

αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου ενισχύεται ηλεκτροχημικά ακόμα και σε πολύ υψηλές τιμές (~10 kPa) μερικής πίεσης οξυγόνου, P_{O_2} . Καθώς η μερική πίεση του οξυγόνου αυξάνει από 0.8 kPa σε 10 kPa, παρατηρείται μία βαθμιαία μείωση των λόγων προσαύξησης του ρυθμού κατανάλωσης του NO (ρ_{NO}) και C₂H₄ (ρ_{CO_2}), από 2.32 και 2.14 σε 1.26 και 1.28 αντίστοιχα. Υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και παρουσία 10% O₂ επιτυγχάνεται 8% μετατροπή του NO και 68% μετατροπή του C₂H₄ (Σχήμα 6.11α).

Διατηρώντας σταθερές τις μερικές πιέσεις του οξυγόνου (10 kPa) και του NO (0.065 kPa) στην είσοδο του αντιδραστήρα και μεταβάλλοντας τη μερική πίεση του C₂H₄, παρατηρείται μεταβολή στην μετατροπή του NO, η οποία υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης κυμαίνεται μεταξύ 6% και 21%. Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι ακόμα και παρουσία μόνο 0.1 kPa C₂H₄ (ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες), επιτυγχάνεται 19% αύξηση ($\rho_{NO}=1.19$) στο ρυθμό αναγωγής και επομένως τη μετατροπή του NO (Σχήμα 6.11β).

Τέλος, με αύξηση της μερικής πίεσης του NO (από 0.017 kPa έως 0.3 kPa) και διατηρώντας σταθερές τις μερικές πιέσεις του οξυγόνου (4 kPa) και του C₂H₄ (0.2 kPa) στην είσοδο του αντιδραστήρα οδηγούμαστε σε μείωση των μετατροπών του NO και του C₂H₄, τόσο υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, όσο και υπό συνθήκες επιβολής ανοδικού ρεύματος, ενώ οι λόγοι προσαύξησης των ρυθμών κατανάλωσής τους παραμένουν πρακτικά ανεπηρέαστοι (Σχήμα 6.11γ).

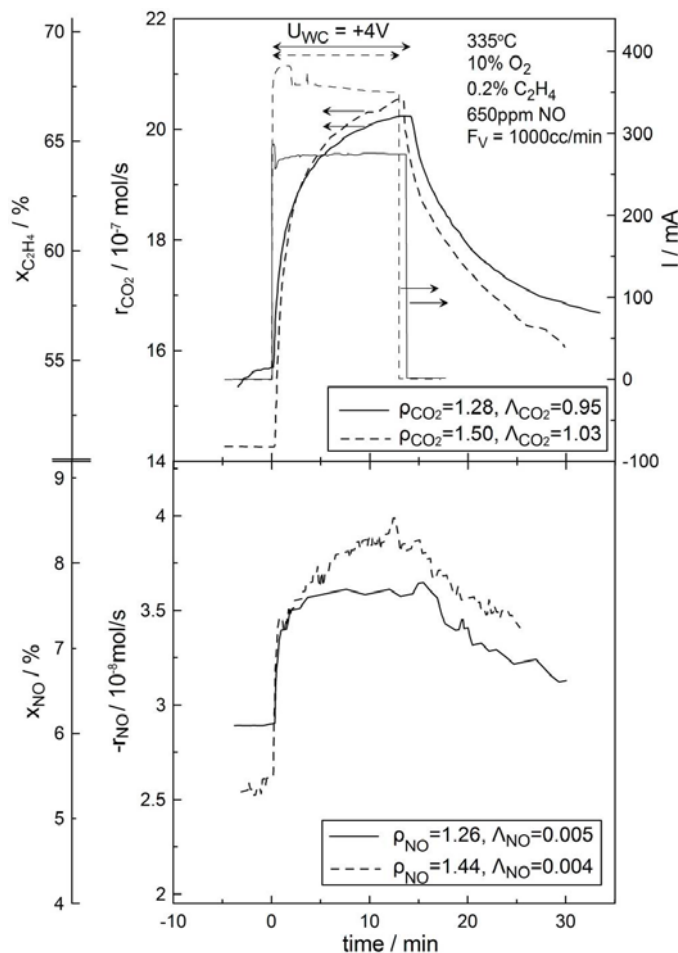
Αυτά τα αποτελέσματα αποκτήθηκαν στους 335°C, θερμοκρασία στην οποία οι καλύψεις των NO και C₂H₄ είναι μικρότερες από αυτήν του οξυγόνου το οποίο και δηλητηριάζει τις αντιδράσεις αναγωγής του NO και της οξείδωσης του C₂H₄, οδηγώντας στην παρατήρηση ηλεκτρόφοβης συμπεριφοράς και για τις δύο αντιδράσεις [1, 5, 18, 30].

Βάσει των κανόνων ενίσχυσης [1, 5, 18, 30, 31], η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από το δυναμικό, και επομένως από το έργο εξόδου του καταλύτη, σκιαγραφεί γενικότερα την ίδια τάση με την εξάρτηση του ρυθμού από τη μερική πίεση του C₂H₄ (δότη ηλεκτρονίων), δηλ. μία αντίδραση επιδεικνύει ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά, όταν ο ηλεκτρονιοδέκτης (π.χ. O₂) ροφάται στην καταλυτική επιφάνεια ισχυρότερα από τον ηλεκτρονιοδότη (C₂H₄) ή ισοδύναμα όταν οι κινητικές είναι πρώτης τάξης ως προς το C₂H₄ και μηδενικής ή αρνητικής τάξης ως προς τα NO και O₂ (δέκτες ηλεκτρονίων) όπως και παρατηρείται στην πράξη (Σχήμα 6.11).

6.3.6 Πειράματα επαναληψιμότητας παρουσία υψηλής περισσειας O₂

Το Σχήμα 6.12 δείχνει πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στους 335°C για επιβολή ενός ανοδικού δυναμικού $U_{WC} = +4$ V, συνολική παροχή αερίων ίση με 1000 cc/min και κάτω από πολύ οξειδωτικές συνθήκες ($P_{O_2}=10$ kPa) χρησιμοποιώντας καινούρια (συνεχείς γραμμές) και δύο εβδομάδων χρησιμοποιημένα καταλυτικά στοιχεία (διακεκομμένες γραμμές). Εφαρμογή ενός σταθερού δυναμικού $U_{WC}= +4$ V δηλ. ηλεκτροχημική παροχή ιόντων O²⁻ προς την επιφάνεια των καινούριων (αχρησιμοποίητων) καταλυτικών υμενίων Rh-Pt, προκάλεσε μία αύξηση κατά 28% στον καταλυτικό

ρυθμό παραγωγής του CO_2 ($\rho_{\text{CO}_2}=1.28$) και 26% αύξηση στον ρυθμό αναγωγής του NO ($\rho_{\text{NO}}=1.26$). Επανάληψη του ίδιου δυναμικού πειράματος ηλεκτροχημικής ενίσχυσης έπειτα από δύο εβδομάδες συνεχούς πειραματικής λειτουργίας του MEPR (Σχήμα 6.12, συνεχείς γραμμές), έδειξε ότι τα καταλυτικά υμένα επιδεικνύουν παρόμοια καταλυτική (μη ενισχυμένη) και ηλεκτροχημικά ενισχυμένη συμπεριφορά επιτυγχάνοντας 50% και 44% προσαύξηση στους ρυθμούς μετατροπής του C_2H_4 και του NO αντίστοιχα ($\rho_{\text{C}_2\text{H}_4}=1.5$, $\rho_{\text{NO}}=1.44$).



Σχήμα 6.12. Δυναμική απόκριση των καταλυτικών ρυθμών παραγωγής του CO_2 και αναγωγής του NO , των μετατροπών του C_2H_4 και του NO και του ρεύματος κατά την επιβολή σταθερού δυναμικού +4 V χρησιμοποιώντας καινούρια (συνεχείς γραμμές) και δύο εβδομάδων χρησιμοποιημένα καταλυτικά στοιχεία (διακεκομμένες γραμμές).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι η αιτία των παρατηρούμενων μικρών τιμών του λόγου προσαύξησης, ρ , για τις αντιδράσεις αναγωγής του NO και οξείδωσης του C_2H_4 στον MEPR, σε σχέση με αυτές που έχουν αποκτηθεί στους εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρες, ή ακόμα και σε καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh σε περιβάλλον MEPR [32, 33], είναι οι μεγάλες μετατροπές των αντιδρώντων υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Οι μικρότερες τιμές των Λ_{CO_2} και Λ_{NO} από αυτές των εργασιών [32] και [33] οφείλεται πιθανώς στις μεγαλύτερες τιμές ρεύματος ανταλλαγής I_0 του ηλεκτροδίου Rh-Pt. Οι πολύ μικρές τιμές Λ_{NO} υποδεικνύουν ότι η ηλεκτροκατάλυση τόσο στο ηλεκτρόδιο εργασίας όσο και στο βοηθητικό ίσως παίζει σημαντικό ρόλο στη διάσπαση του NO .

Στο Κεφάλαιο 3 έγινε για πρώτη φορά εισαγωγή μίας επιπλέον παραμέτρου [34] για την περιγραφή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, που είναι ο αποτελεσματικός λόγος προσαύξησης του ρυθμού, ρ_c , και που ορίστηκε ως:

$$\rho_c = \rho/\rho_{\max} \quad (0 < \rho_c < 1) \quad (3.6)$$

όπου ρ_{\max} είναι ο μέγιστος δυνατός λόγος προσαύξησης του ρυθμού που αντιστοιχεί σε πλήρη μετατροπή του αντιδρώντος.

Το ρ_c συνιστά μία πολύ σημαντική παράμετρο για την εκτίμηση της δυνατότητας χρήσης ενός ηλεκτροχημικά ενισχυμένου συστήματος για εμπορική εφαρμογή και στη συγκεκριμένη μελέτη παίρνει τιμές από 0.5 έως 0.9. Αυτή η μελέτη είναι η πρώτη που επιδεικνύει ηλεκτροχημική ενίσχυση της αντίδρασης αναγωγής του NO σε τόσο υψηλές τιμές μερικής πίεσης οξυγόνου (10% O₂), που είναι αντιπροσωπευτικές για εξαμίσεις μηχανών πτωχού καυσίμου και μηχανών Diesel.

6.4 Συμπεράσματα

Μία σημαντική από περιβαλλοντικής άποψης αντίδραση, η αναγωγή του NO από αιθυλένιο παρουσία οξυγόνου, μελετήθηκε σε έναν νέο ηλεκτροχημικά ενισχυόμενο αντιδραστήρα (MEPR). Σε αυτόν τον αποσυναρμολογούμενο μονολιθικού τύπου ηλεκτροχημικά ενισχυόμενο καταλυτικό αντιδραστήρα, λεπτά (~40 nm) πορώδη καταλυτικά υμένα εναποτίθενται με τη μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering) πάνω σε λεπτές (0.25 mm) παράλληλες πλάκες στερεού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούμενες ως ηλεκτροχημικά ενισχυόμενα καταλυτικά στοιχεία, και που στηρίζονται στις υποδοχές ενός κυβικού κεραμικού μονολιθικού περιβλήματος. Χρησιμοποιώντας 8 καταλυτικά στοιχεία τύπου Pt-Rh(1:1)/YSZ/Au, ο μονολιθικός ηλεκτροχημικά ενισχυόμενος αντιδραστήρας λειτούργησε επιδεικνύοντας τιμές φαρανταϊκής απόδοσης που ξεπερνούν τη μονάδα και επιτυγχάνοντας 50% και 44% προσαύξηση στους ρυθμούς μετατροπής του καυσίμου και του NO αντίστοιχα ($\rho_{C_2H_4}=1.5$, $\rho_{NO}=1.44$), παρουσία 10% οξυγόνου (O₂) και 0.2% C₂H₄ στην τροφοδοσία και σε ογκομετρικές παροχές έως και 1000 cc/min. Η μετατροπή του NO σε πειραματικές συνθήκες που βρίσκονται πολύ κοντά στις συνθήκες λειτουργίας των καταλυτικών μετατροπέων μεταβλήθηκε από 5 έως 20%.

Τα λεπτά εναποτεθειμένα καταλυτικά υμένα Pt-Rh επέδειξαν πολύ καλή συμπεριφορά όσον αφορά τη σταθερότητα και την εκλεκτικότητα ως προς το σχηματισμό N₂ που πρακτικά ήταν 100% κάτω από όλες τις μελετώμενες συνθήκες αντίδρασης (από 0.8 έως 10% O₂), αφού στα προϊόντα δε βρέθηκαν μετρήσιμες συγκεντρώσεις N₂O ή NO₂ και το μόνο μετρήσιμο προϊόν της αντίδρασης αναγωγής του NO ήταν N₂.

Οι ρυθμοί αναγωγής του NO και κατανάλωσης του C₂H₄ τροποποιήθηκαν σημαντικά με εφαρμογή τόσο ανοδικών όσο και καθοδικών δυναμικών. Στους 335°C η αντίδραση της αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου επέδειξε ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά, σε συμφωνία με τις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της αναγωγής του NO από προπένιο παρουσία οξυγόνου σε αντιδραστήρες

τύπου μονού θαλάμου [1, 6, 7]. Στις συνθήκες αυτές η κάλυψη του O είναι πολύ μεγαλύτερη από την κάλυψη των NO και C₂H₄ και επομένως το O δηλητηριάζει τόσο την αντίδραση αναγωγής του NO όσο και την οξείδωση του C₂H₄, οδηγώντας έτσι σε ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά και για τις δύο αντιδράσεις [1, 5, 18, 30]. Επιβολή θετικού δυναμικού +4 V οδήγησε σε 646% προσαύξηση του ρυθμού κατανάλωσης του NO ($\rho_{\text{NO}} = 6.46$) και 259% προσαύξηση του ρυθμού παραγωγής CO₂ ($\rho_{\text{CO}_2} = 2.59$) ενώ οι τιμές φαρανταϊκής απόδοσης για τις αντίστοιχες αντιδράσεις ήταν $\Lambda_{\text{CO}_2} = 3.34$ και $\Lambda_{\text{NO}} = 0.1$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (380°C) επιβολή τόσο ανοδικών όσο και καθοδικών δυναμικών οδήγησε σε μεταβολή των ρυθμών παραγωγής του CO₂ και κατανάλωσης του NO, γεγονός που οφείλεται στο ότι η κάλυψη του οξυγόνου παραμένει υψηλή (η οξείδωση του C₂H₄ παραμένει ηλεκτρόφοβη), αλλά οι καλύψεις των NO και C₂H₄ είναι αρκετά χαμηλές, οδηγώντας σε συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου για την αναγωγή του NO [1, 5, 18, 30]. Εφαρμογή θετικών δυναμικών επέφερε μεταβολή στην μετατροπή του C₂H₄ από 15 σε 72% και οδήγησε σε τιμές φαρανταϊκής απόδοσης που υπερβαίνουν τη μονάδα. Από την άλλη πλευρά, η μέγιστη τιμή του λόγου προσαύξησης για την αναγωγή του NO παρατηρήθηκε στην περιοχή καθοδικής πόλωσης (U = -4 V, $\rho_{\text{NO}} = 2.2$). Συνεπώς, η ηλεκτροφοβικότητα της αντίδρασης αναγωγής του NO στο Rh [5, 6] υπερισχύει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και η τύπου ανεστραμμένου ηφαιστείου φύση της αναγωγής του NO στην Pt [6, 7] επικρατεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ο αντιδραστήρας ο οποίος αποτελεί ένα υβρίδιο μεταξύ ενός μονολιθικού καταλυτικού αντιδραστήρα και μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με επίπεδες πλάκες, χρησιμοποιεί λεπτά καταλυτικά υμένα διασποράς συγκρίσιμης με αυτής των εμπορικών διεσπαρμένων καταλυτών, αποδεσμεύει το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης από την έως σήμερα χρήση του στην καθαρά εργαστηριακή κλίμακα και δείχνει πολλά υποσχόμενος για την εμπορική του αξιοποίηση.

Αναφορές Κεφαλαίου 6

1. C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion and Metal-Support Interactions* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001); references therein.
2. S. Balomenou, D. Tsiplakides, A. Katsaounis, S. Thiemann-Handler, B. Cramer, G. Foti, Ch. Comninellis and C.G. Vayenas, *Appl. Catal. B*, **52** (2004) 181.
3. S. Balomenou, D. Tsiplakides, C.G. Vayenas, S. Poulston, V. Houel, P. Collier, A. Konstandopoulos and Ch. Agrafiotis, *Topics in Catalysis*, **44(3)** (2007) 481.
4. J.N. Michaels, C.G. Vayenas and L.L. Hegedus, *J. Electrochem. Soc.*, **133(3)** (1986) 522.
5. C.G. Vayenas, S. Brosda and C. Pliangos, *J. Catal.*, **203** (2001) 329.
6. C. Pliangos, C. Raptis, T. Badas and C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **136/137** (2000) 767.
7. M. Marwood, A. Kaloyannis and C.G. Vayenas, *Ionics*, **2** (1996) 302.
8. M.D. Amiridis, T. Zhang and R.J. Farrauto, *Appl. Catal. B*, **10** (1996) 203.
9. R. Burch, P.J. Millington and A.P. Walker, *Appl. Catal. B*, **4** (1994) 65.
10. V.I. Pavulescu, P. Grange and B. Delmon, *Catal. Today*, **46** (1998) 233.
11. A. Fritz, V. Pitchon, *Appl. Catal. B*, **13** (1997) 1.
12. T.I. Halkides, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *Catal. Today*, **73** (2002) 213.
13. D.I. Kondarides, T. Chafik and X.E. Verykios, *J. Catal.*, **191** (2000) 147.
14. A. Kotsifa, T.I. Halkides, D.I. Kondarides and X.E. Verykios, *Catal. Lett.*, **79** (2002) 113.
15. N. Macleod, J. Isaac and R.M. Lambert, *Appl. Catal. B*, **33** (2001) 335.
16. C. Pliangos, I.V. Yentekakis, X.E. Verykios and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **154** (1995) 124.
17. E.A. Baranova, A. Thursfield, S. Brosda, G. Fóti, Ch. Comninellis and C.G. Vayenas, *J. Electrochem. Soc.*, **152(2)** (2005) E40.
18. C.G. Vayenas, S. Brosda, C. Pliangos, *J. Catal.*, **216** (2003) 487.
19. C. Koutsodontis, A. Hammad, M. Lepage, Y. Sakamoto, G. Fóti and C.G. Vayenas, *Topics Catal.*, **accepted for publication**.
20. V. Ponc, G.C. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
21. J.J. Burton, E. Hyman, D.G. Fedak, *J. Catal.*, **37** (1975) 106.
22. V.S. Sundaram, P. Wynblatt, *Surf. Sci.*, **52** (1975) 569.
23. J.K. Strohl, T.S. King, *J. Catal.*, **116** (1989) 540.
24. B. Coq, A. Goursot, T. Tazi, F. Figueras, D. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 1485.
25. T. Lyman, *Metals Handbook*, vol. 8. 8th ed., *Metallography, Structures, and Phase Diagrams*, American Society for Metals, 1973, p. 294.
26. H. Baker et al., *ASM Handbook*, vol. 3, *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1992.
27. S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **118** (1989) 125.
28. S. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **118** (1989) 147.
29. C.G. Vayenas and S. Neophytides, *J. Catal.*, **127** (1991) 645.
30. S. Brosda and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **208** (2002) 38.
31. S. Brosda, C.G. Vayenas and J. Wei, *Appl. Catal. B*, **68** (2006) 109.
32. I. Constantinou, D. Archonta, S. Brosda, M. Lepage, Y. Sakamoto and C.G. Vayenas, *J. Catal.*, **251** (2007) 400.
33. S. Souentie, A. Hammad, S. Brosda, G. Foti and C.G. Vayenas, *J. Appl. Electrochemistry*, **submitted** (2007).
34. C. Koutsodontis, A. Katsaounis, J. C. Figueroa, C. Cavalca, Carmo. J. Pereira and C.G. Vayenas, *Topics Catal.*, **38** (2006) 157-167.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Σύμβολα

Σύμβολο		Μονάδες
a ή ad	δείκτης ροφημένου είδους	
(A)	δείκτης δέκτη ηλεκτρονίων (Acceptor)	
A_c	συνολική επιφάνεια του ηλεκτροδίου που είναι εκτεθειμένη στην αέρια φάση	$[m^2]$
A_E	γεωμετρική επιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη	$[m^2]$
A_G	καταλυτικά ενεργή επιφάνεια	$[m^2]$
A_h	επιφάνεια οπών	$[m^2]$
(C)	δείκτης για το ηλεκτρόδιο αναφοράς	
C_d ή C_{dl}	χωρητικότητα διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη	$[F/m^2]$
C_i	επιφανειακή συγκέντρωση του ενισχυτή	
$C_{i,max}$	μέγιστη δυνατή τιμή της επιφανειακής συγκέντρωσης του ενισχυτή	
Φ_p	προωθητικός αριθμός Thiele	
(D)	δείκτης δότη ηλεκτρονίων (Donor)	
D_C	διασπορά του καταλύτη	
D_e	ενέργεια ρόφησης οξυγόνου	$[eV]$
D_S	επιφανειακή διαχυτότητα	$[m^2/s]$
ΔH	μεταβολή ενθαλπίας	$[cal/mol]$
ΔH_{ads}	ενθαλπία ρόφησης	$[cal/mol]$
E_d	ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης	$[kcal/mol]$
E_A	ενέργεια ενεργοποίησης για ιοντική μετακίνηση	$[J]$
e	φορτίο ηλεκτρονίου	$1.6 \cdot 10^{-19} C$
F	σταθερά Faraday	$96487 C/mol$
F_V	ογκομετρική παροχή	$[cc/min]$
f	συχνότητα	$[Hz]$
(g)	δείκτης αέριας φάσης	
j ή i	δείκτης υπό εξέταση ηλεκτροδίου	
I	ένταση ηλεκτρικού ρεύματος	$[A]$
I_L	οριακό ρεύμα	$[A]$
I_o	ρεύμα ανταλλαγής	$[A]$

i_0	πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής	[A/m ²]
J	αδιάστατη πυκνότητα ρεύματος	
k	πρώτης τάξης κινητική σταθερά κατανάλωσης των προωθητικών ειδών	
k_b	σταθερά Boltzmann	$1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K
K	σταθερά διάχυσης και αντίδρασης	
K	ιοντική αγωγιμότητα της σταθεροποιημένης ζirkονίας	[ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹]
L	πάχος καταλυτικού υμενίου	[m]
L	μήκος διάχυσης των προωθητικών ιόντων	[m]
ℓ_{tpb}	μήκος των ορίων τριών φάσεων	[m]
N_G	ενεργή επιφάνεια καταλύτη	[mol]
N_M	πυκνότητα ατόμων της καταλυτικής επιφάνειας	[atom/m ²]
N_{tot}	συνολική επιφάνεια του καταλύτη	[mol]
N_{tpb}	μήκος των ορίων τριών φάσεων	[mol]
Na^+	ión νατρίου	
$Na^{\delta+}$	διαχεόμενο από το στερεό ηλεκτρολύτη προωθητικό ιόν νατρίου	
n	αριθμός μεταφερόμενων φορτίων	
O(a), O _{ad}	ατομικά ροφημένο οξυγόνο	
O _o ^x	ión οξυγόνου σε κανονική θέση πλέγματος	
O _i ^{''}	ión οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις	
O ²⁻	ión οξυγόνου	
O ^{δ-}	διαχεόμενο από το στερεό ηλεκτρολύτη προωθητικό ιόν οξυγόνου	
[O ^{δ-} -δ ⁺]	ηλεκτρικά ουδέτερα διαχεόμενα είδη οξυγόνου	
PI _i	συντελεστής προώθησης (σχέση (1.6))	
P _i	διπολική ροπή των προωθητικών ειδών	[C·m]
p	μερική πίεση	[Pa]
R	παγκόσμια σταθερά αερίων	1.987 cal K ⁻¹ mol ⁻¹
(R)	δείκτης για το ηλεκτρόδιο αναφοράς	
R	αντίσταση	[Ohm]
R _e	φαραινταϊκή αντίσταση της διεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου	[Ohm]
r	ηλεκτροχημικά ενισχυμένος ρυθμός αντίδρασης	[mol/s]
Δr	μεταβολή ρυθμού αντίδρασης	[mol/s]
r _o	μη ενισχυμένος (ανοικτού κυκλώματος, I=0) ρυθμός	

	αντίδρασης	[mol/s]
r_c	ρυθμός κατανάλωσης προωθητικών ειδών	[mol/s]
r'	ρυθμός της αντίδρασης υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος μετά την πόλωση	[mol/s]
S	εκλεκτικότητα	
T	θερμοκρασία	[K], [°C]
TOF	συχνότητα αναστροφής	[s ⁻¹]
t	χρόνος	[s]
t_i	αριθμός ιοντικής μεταφοράς	
U_{WR}	δυναμικό καταλύτη ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς	[V]
U_{WR}°	δυναμικό καταλύτη υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος	[V]
ΔU_{WR}	μεταβολή στο δυναμικό του καταλύτη	[V]
V_o''	κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου στο πλέγμα	
(W)	δείκτης για το ηλεκτρόδιο εργασία	
w	ισχύς	[W]
x	μετατροπή	
x	στοιχειομετρικός συντελεστής	
y	στοιχειομετρικός συντελεστής	
Z	εμπέδηση	[Ohm]
Z_{Re}	ωμική αντίσταση ηλεκτροδίου	[Ohm]

Ελληνικά Σύμβολα

Σύμβολα		Μονάδες
α	συντελεστής NEMCA	
α_o	ενεργότητα οξυγόνου	
α_a	ανοδικός συντελεστής μεταφοράς	
α_c	καθοδικός συντελεστής μεταφοράς	
γ	συντελεστής μόνιμης ενεργοποίησης	
δ^+, δ^-	δείκτες για μερικώς θετικά και αρνητικά φορτισμένα είδη (αντισταθμιστικά φορτία)	
ε	πορώδες	
ε_o	διηλεκτρική σταθερά του κενού	[C ² /J m]
η	υπέρταση ηλεκτροδίου	[V]

η_{ac}	υπέρταση ενεργοποίησης	[V]
η_{conc}	υπέρταση συγκέντρωσης	[V]
η_{ohmic}	ωμική υπέρταση	[V]
η^*_{WR}	κρίσιμη τιμή υπέρτασης ενεργοποίησης	[V]
η_P	ενισχυτικός παράγοντας αποτελεσματικότητας	
θ_i	κάλυψη επιφάνειας από το είδος i	
θ_O	κάλυψη επιφάνειας από οξυγόνο	
Λ	συντελεστής προσαύξησης (σχέση (1.1))	
λ	μήκος κύματος	[m]
μ	χημικό δυναμικό	
$\bar{\mu}$	ηλεκτροχημικό δυναμικό	
ν	συχνότητα	[Hz]
Π	αδιάστατη μεταβολή στο έργο εξόδου	
ρ	λόγος προσαύξησης του ρυθμού (σχέση (1.2))	
ρ_c	αποτελεσματικός λόγος προσαύξησης του ρυθμού	
ρ_{max}	μέγιστος δυνατός λόγος προσαύξησης του ρυθμού	
σ	ιοντική αγωγιμότητα	[S/m]
σ_o	προεκθετικός παράγοντας ιοντικής αγωγιμότητας	
τ	σταθερά χρόνου χαλάρωσης του ρυθμού	[s]
τ_D	μέσος χρόνος παραμονής προωθητικών ειδών στην καταλυτική επιφάνεια	[s]
τ_{diff}	χρόνος διάχυσης	[s]
Φ	έργο εξόδου	[eV]
Φ_W	έργο εξόδου του ηλεκτροδίου εργασίας	[eV]
Φ_R	έργο εξόδου του ηλεκτροδίου αναφοράς	[eV]
$\Delta\Phi$	μεταβολή έργου εξόδου	[eV]
φ	εσωτερικό δυναμικό (δυναμικό Galvani)	[V]

Συντομογραφίες

CV	Cyclic Voltammetry
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
EELS	Electron Energy Loss Spectrometry
EGO	Exhaust Gas Oxygen
EMF	ElectroMotive Force

EP	Electrochemical Promotion
EPOC	Electrochemical Promotion Of Catalysis
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HEGO	Exhaust Gas Oxygen
HC	HydroCarbons
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRSEM	High Resolution Scanning Electron Microscopy
IR	Infra Red spectroscopy
kL	Kilo Langmuir
MACOR	Machineable glass ceramic
MEPR	Monolithic Electrochemically Promoted Reactor
MSI	Metal-Support Interaction
NEMCA	Non-faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity
PC	Partial Charge
PEEM	Photo Electron Emission Microscopy
PEM	Proton Exchange Membranes
P-EPOC	Permanent Electrochemical Promotion Of Catalysis
PLD	Pulsed Laser Deposition
PSZ	Partially Stabilized Zirconia
RF	Radio Frequency
SCR	Selective Catalytic Reduction
SEM	Scanning Electron Microscopy
SEP	Solid Electrolyte Potentiometry
SERS	Surface Enhanced Raman Spectroscopy
SMSI	Strong Metal-Support Interaction
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
STP	Standard Temperature and Pressure
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TOF	Turnover Frequency
TCD	Thermal Conductivity Detector
TPD	Temperature Programmed Desorption
TWC	Three Way Catalyst
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultra violet Photoelectron Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

YSZ	Yttria-Stabilized Zirconia
WF	Work Function
ac, AC	alternating current
dc, DC	direct current
bs	backspillover
o.c.	open circuit condition, $I=0$
tpb	three phase boundaries

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικές πληροφορίες

Όνοματεπώνυμο: Κουτσοδόντης Κωνσταντίνος
Οικογενειακή κατάσταση: Άγαμος
Εθνικότητα: Ελληνική
Στρατιωτικές Υποχρεώσεις: Αναβολή
Ηλικία: 28 (Ημερομηνία Γέννησης: 26/09/1979)
Τόπος γέννησης: Αθήνα Αττικής
Διεύθυνση μόνιμου κατοικίας: Πατρέως 31, Πάτρα Αχαΐας
Τηλ.: +30-610-997860
fax: +30-601-997269
Κινητό: +30-6947261612
Email: dodi@chemeng.upatras.gr

Σπουδές

2003 – 2008: Μεταπτυχιακός Υπότροφος του τμήματος
Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών
1998 – 2003: Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Πολυτεχνική Σχολή
Πανεπιστήμιο Πατρών
Βαθμός Διπλώματος: Λίαν καλώς (6.90/10)

Τίτλος διπλωματικής Εργασίας:

Παρασκευή και ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός διμεταλλικών και τριμεταλλικών ηλεκτροκαταλυτών για χρήση τους ως άνοδοι σε κελία καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης.

1994 – 1997: Λύκειο δήμου Ασκληπιείου
Βαθμός Απολυτηρίου: 19

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά: Πολύ καλά (Cambridge Lower)

**Εργασιακή –
Διδακτική
Εμπειρία**

2004 – 2005: Επικουρικό έργο στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών στα μαθήματα: *Εισαγωγή στη Χημική Μηχανική (2 εξάμηνα), Χημικές Διεργασίες I (1 εξάμηνο).*

Επικουρικό έργο στο τμήμα Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών στο μάθημα: *Φυσικοχημεία II (1 εξάμηνο).*

Συνέδρια
Παρουσιάσεις:

1. *S. Balomenou, C. Koutsodontis, D. Presvytes A. Katsaounis and C.G. Vayenas, “Electrochemical promotion and metal-support Interactions with O²⁻ conducting supports: Size effects and modelling of the role of O²⁻ spillover”, 13th International Congress on Catalysis, Paris, France, 2004.*
2. *C. Koutsodontis, I. Constantinou, A. Katsaounis and C.G. Vayenas, “Electrochemical promotion of oxidation reactions and NO reduction on Pt and Rh catalyst electrodes”, 55th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Thessaloniki, Greece, 2004.*
3. *K. Κουτσοδόνητης, Σ. Μπαλωμένου, Γ. Πιτσέλης και Κ.Γ. Βαγενάς, “Η επίδραση του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της κατάλυσης”, 8^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Λευκάδα, "Catalysis and Renewable Energy Sources - Challenge and Perspective", Αγία Νάπα, Κύπρος, 2004.*
4. *K. Κουτσοδόνητης, Σ. Μπαλωμένου, Γ. Πιτσέλης και Κ.Γ. Βαγενάς, “Η επίδραση του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της κατάλυσης”, 5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 2005.*
5. *C. Koutsodontis, A. Katsaounis and C.G. Vayenas, “The effect of film thickness on the electrochemical promotion of C₂H₄ oxidation on Pt paste films deposited on YSZ”, 7th European Congress on Catalysis, Sofia, Bulgaria, 2005.*
6. *K. Κουτσοδόνητης, Α. Κατσαούνης, J. C. Figueroa, C. Cavalca, Carmo. J. Pereira και Κ. Βαγενάς, “Η επίδραση του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο φαινόμενο*

της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της κατάλυσης”, 9^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Λευκάδα, Ελλάδα, 2006.

7. **K. Κουτσοδόντης**, Σ. Σουεντίε, Α. Hammad και Κ.Γ. Βαγενάς, “Ηλεκτροχημική Ενίσχυση αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος χρησιμοποιώντας έναν μονολιθικό ηλεκτροχημικά ενισχυόμενο αντιδραστήρα”, 9^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Λευκάδα, Ελλάδα, 2006.
8. **K. Κουτσοδόντης**, Σ. Μπαλωμένου, Γ. Πιτσέλης και Κ.Γ. Βαγενάς, “Η επίδραση του πάχους του καταλυτικού υμενίου στο φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της κατάλυσης”, 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Ελλάδα, 2007.
9. **C. Koutsodontis**, A. Hammad and C.G. Vayenas, “Electrochemical Promotion of NO reduction by C₂H₄ in presence of O₂ using a monolithic electropromoted reactor and Pt-Rh sputtered electrodes”, *First International Conference on the Origin of Electrochemical Promotion of Catalysis*, Thessaloniki, Greece, 2007.
10. **C. Koutsodontis**, A. Katsaounis, J.C. Figueroa, C. Cavalca, C.J. Pereira, E. Mutoro, J. Janek and C.G. Vayenas, “The effect of catalyst film thickness and deposition method on the magnitude of electrochemical promotion of catalysis”, 6th *Panhellenic Chemical Engineering Conference*, Thessaloniki, Greece, 2007.

Προσκεκλημένες Ομιλίες:

C. Koutsodontis, A. Katsaounis and C.G. Vayenas, “The effect of film thickness on the electrochemical promotion of C₂H₄ oxidation on Pt paste films deposited on YSZ”, 15th *International Conference on Solid State Ionics*, Baden-Baden, Germany, 2005.

Εναρκτήριες Διαλέξεις:

C. Koutsodontis, S. Souentie, A. Hammad and C.G. Vayenas, “Electrochemical Promotion of environmental interest reactions using a monolithic electropromoted reactor”, 5th *International Conference on Electrocatalysis, “From Theory to Industrial Applications”*, Kotor, Montenegro, 2006.

Δημοσιεύσεις

1. D. Tsiplakides, S. Balomenou, A. Katsaounis, D. Arhonda, **C. Koutsodontis** and C.G. Vayenas, “Electrochemical promotion of Catalysis: Mechanistic investigations and monolithic electropromoted reactors”, *Catal. Today*, 100 (2005) 133.
2. **C. Koutsodontis**, A. Katsaounis, J.C. Figueroa, C. Cavalca, Carmo. J. Pereira and C.G. Vayenas, “The effect of catalyst film thickness on the magnitude of the electrochemical promotion of catalytic reactions”, *Topics in Catalysis*, 38 (2006), 156-167.
3. **C. Koutsodontis**, A. Katsaounis, J.C. Figueroa, C. Cavalca, C. Pereira and C.G. Vayenas, “The effect of catalyst film thickness on the electrochemical promotion of ethylene oxidation on Pt”, *Topics in Catalysis*, 39 (2006) 97-100.
4. C.G. Vayenas and **C.G. Koutsodontis**, “Non-Faradaic electrochemical activation of catalysis”, *J. Chem. Phys.*, 128 (2008) 1.
5. **C. Koutsodontis**, A. Hammad, M. Lepage, Y. Sakamoto, G. Fóti and C.G. Vayenas, “Electrochemical promotion of NO reduction by C₂H₄ in excess O₂ using a monolithic electropromoted reactor and Pt-Rh sputtered electrodes”, *Topics Catal.*, **accepted for publication**.
6. **C. Koutsodontis**, A. Katsaounis, J.C. Figueroa, C. Cavalca, Carmo. J. Pereira and C.G. Vayenas, **in preparation**.

Σεμινάρια

- 3-11/05/2004 **ΔΙΚΤΥΟ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗΣ: «Ενεργειακές Τεχνολογίες για Βιώσιμη Ανάπτυξη»**
 “Παραγωγή υδρογόνου από συμβατικά καύσιμα και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας”, Πανεπιστήμιο Πατρών-Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα, Ελλάδα.
- 21-27/05/2004 **ΑΝΘΡΩΠΙΝΑ ΔΙΚΤΥΑ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗΣ: «Εκμετάλλευση βιοαερίου χώρων ταφής απορριμμάτων με στόχο την προστασία του περιβάλλοντος»**
 “Παρασκευή H₂ από το βιοαέριο των χώρων ταφής απορριμμάτων και καύση αυτού με χρήση κελίων καυσίμου, για παραγωγή ηλεκτρικής

ενέργειας με μηδενικές εκπομπές”, Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

14-25/05/2004

**ΑΝΘΡΩΠΙΝΑ ΔΙΚΤΥΑ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗΣ
ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗΣ: «Προχωρημένες Μέθοδοι Επεξεργασίας Υγρών
Αποβλήτων και Αδρανοποίησης Αερίων Ρύπων»**

“Καταλυτικές και Φωτοκαταλυτικές Μέθοδοι Καταστροφής Ρύπων στην Υγρή και Αέρια Φάση”, Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

**Ερευνητικά
Ενδιαφέροντα**

Ετερογενής Κατάλυση, Ηλεκτροχημεία, Χημεία και Κινητική Αντιδράσεων, Επιστήμη Επιφανειών, Ηλεκτροκατάλυση, Ηλεκτροχημική Κινητική και Μηχανική Ηλεκτροχημικών Αντιδράσεων, SOFC, PEM, Ηλεκτροχημική Ενίσχυση της Κατάλυσης.