

Ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός περοβοκίτων $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ με Φασματοσκοπία Σύνθετης Αντίστασης και Κυκλική Βολταμετρία

Χαριτίνη Ματσούκα¹, Βασίλης Ζασπάλης^{1,2}, Λώρη Ναλμπαντιάν¹

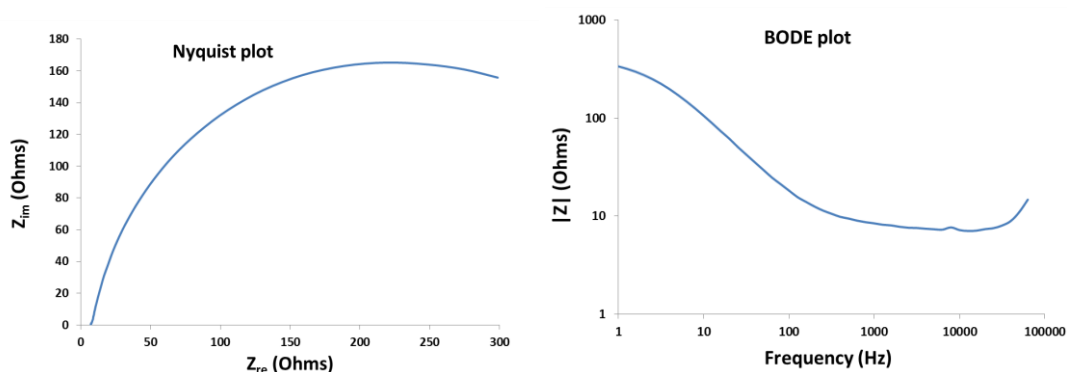
¹Εργαστήριο Ανόργανων Υλικών, Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΙΔΕΠ / ΕΚΕΤΑ), 57001, Θέρμη, Θεσσαλονίκη
²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Θεσσαλονίκη

Μια εναλλακτική μέθοδος παραγωγής H_2 , η οποία προσφέρει τη δυνατότητα δέσμευσης του CO_2 , είναι η διεργασία αναμόρφωσης με χημική ανάδραση (Chemical Looping Reforming – CLR). Κατά την διεργασία αυτή πραγματοποιείται οξειδωση ενός καυσίμου με χρήση του οξυγόνου ενός στερεού υλικού, το οποίο δρα ως φορέας οξυγόνου, με αποτέλεσμα την παραγωγή αερίου σύνθεσης (H_2 και CO). Για την εξασφάλιση ισόθερμης και συνεχούς λειτουργίας, η CLR μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρα συμπαγούς μεμβράνης, η οποία πρέπει να είναι κατασκευασμένη από υλικό με μικτή αγωγιμότητα [1, 2]. Ιδανικά υποψήφια υλικά για τη χρήση αυτή είναι οι περοβοκίτες, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να φιλοξενούν μεγάλες συγκεντρώσεις κενών θέσεων οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα και επιπλέον τη δυνατότητα να προσλαμβάνουν και να αποδίδουν αντιστρεπτά οξυγόνο.

Στην παρούσα εργασία μελετώνται μεμβράνες περοβοκίτικης δομής με γενικό τύπο $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$), με στόχο τη μέτρηση της ιοντικής και της ηλεκτρονικής αγωγιμότητάς τους. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη σύσταση επειδή έχει διαπιστωθεί σε προηγούμενες εργασίες [1-3] ότι τα υλικά αυτά είναι πολύ ενεργά στην επιθυμητή διεργασία αναμόρφωσης με χημική ανάδραση. Η σύνθεση των περοβοκίτων πραγματοποιείται με τη μέθοδο διαλύματος – πήκτωματος με χρήση κιτρικού οξέος (citrate sol – gel method). Στοιχειομετρικά απαιτούμενες ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε διπλά απεσταγμένο νερό στο οποίο προστίθεται περίσσεια $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Η θέρμανση του διαλύματος πραγματοποιείται στους 90°C και το πήκτωμα που σχηματίζεται μετά την εξάτμιση του διαλύτη ξηραίνεται στους 110°C και στη συνέχεια θερμαίνεται στους 250°C μέχρι την αποτέφρωσή του. Τέλος, πραγματοποιείται πύρωση της σκόνης στους 1000°C σε αέρα. Για την παρασκευή των συμπαγών μεμβρανών περοβοκίτη, πραγματοποιείται κοκκοποίηση της σκόνης, η οποία στη συνέχεια τοποθετείται για άλεση σε μύλο για 30min. Για την παρασκευή συμπαγών δισκίων η σκόνη συμπιέζεται μονοαξονικά και ακολουθεί πυροσυσσωμάτωση σε αέρα, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 1100°C - 1300°C , για διαφορετικές τιμές του x .

Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των συμπαγών περοβοκίτικων μεμβρανών πραγματοποιείται με φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) και μετρήσεις κυκλικής βολταμετρίας (Cyclic Voltammetry – CV). Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με τη μέθοδο των τριών

σημείων σε αλκαλικό περιβάλλον σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αλλά και στον αέρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (25-500°C). Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις και τα διαγράμματα Nyquist και Bode (Διάγραμμα 1) που εξάγονται από την EIS σε ένα εύρος συχνοτήτων (1Hz – 1MHz) σχεδιάζονται τα ισοδύναμα κυκλώματα και μελετώνται οι μηχανισμοί αγωγιμότητας συναρτήσει των πειραματικών συνθηκών, ενώ μέσω των κυκλικών βολταμογραφημάτων αναγνωρίζονται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.



Διάγραμμα 1: (α) Διάγραμμα Nyquist του $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και (β) Διάγραμμα BODE του $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Ευχαριστίες

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ - Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου

Βιβλιογραφία

- [1] A. Evdou, L. Nalbandian, V. Zaspalis, 2008, “Perovskite membrane reactor for continuous and isothermal redox hydrogen production from the dissociation of water”, *Journal of Membrane Science*, 325, pp. 704-
- [2] Evdou A., Zaspalis V., Nalbandian L., 2010, “ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous production of pure hydrogen and synthesis gas”, *Fuel*, 89, pp. 1265–1273.
- [3] Nalbandian L., Evdou A., Zaspalis V., 2011, “ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, pp. 6657 -6670.