



**Πανεπιστήμιο
Κύπρου**

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μελέτη της επίδρασης εισαγωγής επιλεγμένων
μεταλλοϊόντων (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} και La^{3+}) στις
επιφανειακές ιδιότητες του CeO_2

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Μαρία Χριστοφίδου

2006

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, ήταν αρχικά η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του αμιγούς διοξειδίου του δημητρίου (CeO_2) και κυρίως η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός προσμειγμένων δειγμάτων CeO_2 με επιλεγμένα μεταλλοϊόντα (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , La^{3+}). Η σύνθεση όλων των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο της **αλκαλικής συγκαταβύθισης**, (κάτω από επαναλήψιμες και ελεγχόμενες συνθήκες), δεδομένου ότι από προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει από την ομάδα Πορωδών Υλικών του Πανεπιστημίου Κύπρου, έχει διαπιστωθεί ότι με την συγκεκριμένη μέθοδο είναι δυνατό να επιτευχθούν αρκετά καλά αποτελέσματα όσον αφορά κυρίως το εμβαδόν της ειδικής επιφάνειας BET.

Η πρωτοτυπία της έρευνας, έγκειται στο γεγονός ότι τα στερεά αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως αυτόνομοι καταλύτες (εν αντιθέσει με τις πλείστες εφαρμογές που το CeO_2 χρησιμοποιείται ως ενισχυτής υψής άλλων καταλυτών) όπου μάλιστα, έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης των επιφανειακών ιδιοτήτων του CeO_2 , με την εισαγωγή των επιλεγμένων μεταλλοϊόντων. Στόχος της διατριβής, ήταν οι προσμείξεις των διαφόρων μεταλλοϊόντων να βρίσκονται κυρίως στην επιφάνεια των στερεών έτσι ώστε να μεταβάλλεται το φορτίο της και επομένως οι επιφανειακές ιδιότητες οι οποίες συνδέονται με την καταλυτική δραστηριότητα των στερεών στις διάφορες αντιδράσεις.

Αρχικά, έχει γίνει σύνθεση, χαρακτηρισμός και συστηματική μελέτη δειγμάτων αμιγούς CeO_2 , για τα οποία μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος του διοξειδίου του δημητρίου όταν η συγκέντρωση της βάσης που χρησιμοποιείται είναι σταθερή (NH_3 1M). Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του είδους της βάσης που χρησιμοποιείται για την συγκαταβύθιση (ανιλίνη ή αμμωνία), καθώς και η συγκέντρωση της βάσης που χρησιμοποιείται για την συγκαταβύθιση (ανιλίνη 0.1M και 1M). Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων προέκυψε ότι, με μείωση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης Ce^{4+} , επέρχεται αύξηση της επιφάνειας BET και η αύξηση της συγκέντρωσης της βάσης (ανιλίνης), οδηγεί στην μείωση της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων.

Στο δεύτερο και κυριότερο μέρος της Διατριβής μελετήθηκε η επίδραση της εισαγωγής των μεταλλοϊόντων Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , La^{3+} , στις επιφανειακές ιδιότητες του διοξειδίου του δημητρίου. Τα προσμειγμένα δείγματα μελετήθηκαν συστηματικά χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές και λήφθηκαν πληροφορίες για τα φυσικά

χαρακτηριστικά τους, όπως είναι το εμβαδόν της επιφάνειας, ο όγκος, το σχήμα και η διάμετρος των πόρων, η επιφανειακή οξύτητα, η επίδραση που έχει η θερμοκρασία στην δομή τους, η ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου, OSC και OSCC κ.α. Για αρκετά από αυτά μάλιστα μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά τους για την αντίδραση μετατροπής του NO σε N₂, καθώς και η ετερογένεια της επιφάνειας τους με την μέθοδο Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης Αερίου από στερεή επιφάνεια (TPD).

Τα αποτελέσματα όλων των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν σ' αυτήν την έρευνα οδηγούν στο ίδιο συμπέρασμα: Η εισαγωγή των διαφόρων μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια των στερεών οδηγεί σε *παραμόρφωση της δομής του φθορίτη* και σε διαφορετική συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών που τις πλείστες φορές έχουν μεγαλύτερη ή παρόμοια επιφάνεια BET με αυτή του αμιγούς CeO₂. Το πιο σημαντικό είναι ότι τα προσμειγμένα δείγματα είναι διαφορετικής υφής, με διαφορετική επιφανειακή οξύτητα, διαφορετικά ενεργά κέντρα, διαφορετική ανθεκτικότητα ως προς την θερμοκρασία και γενικά διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες τόσο μεταξύ τους όσο και με το αμιγές CeO₂.

Abstract

The objective of this thesis was initially the synthesis and characterization of pristine CeO₂ and then the synthesis and identification of mixed metal-cerium oxides.

Alkaline precipitation method was used for the synthesis of all samples, under controlled conditions. Because of the promoting effects of ceria in many catalytic reactions, the preparation of high surface area and thermally stable ceria phases as well as the study of the parameters which control the structural, textural and redox properties of the material are of particular interest. Previous studies by Porous Solid Group of University of Cyprus have showed that this method can produce good results concerning the BET surface.

In contrast to the usual applications of CeO₂ as a reinforcer of other catalysts, CeO₂ was used as a catalyst in its own right after improving its surface properties with introduction of specific metal ions (Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, La³⁺).

The main aim of this research was to have the previously mentioned metal ions on the surface so that the surface charge and hence the surface properties which are related to the catalytic activity of these compounds are altered.

Initially, the effect of the concentration of aqueous solutions of Ce⁴⁺ by adding constant concentration of NH₃ (1M) was systematically examined. Moreover, the effect of different bases (aniline, NH₃) at different concentrations (aniline 0.1 and 1M) was also investigated. The conclusion of these experiments showed that decreasing the concentration of the cerium, increases the BET surface and that increasing the concentration of base (aniline) causes a decrease in the BET surface and the size of pores.

In the second part of the research, was examined the effect of the metal ions (Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, La³⁺, used as dopants), on the surface properties of CeO₂. Using different techniques the mixed oxides were studied measuring the BET surface, volume, shape and diameter of pores, the surface acidity, the effect of the temperature on their structure, their oxygen storage capacity (OSC and OSCC) etc. Some of the samples were also studied on their catalytic activity for the reaction in which NO is converted to N₂ and also on the heterogeneity of their surface with Temperature Programmed Desorption (TPD) method.

Results of all the techniques used support the same conclusion: the use of different metal ions as dopants, leads to distortion of the lattice that is the alteration of the

structure of crystals which mostly had similar or greater BET surface area compared to pure CeO₂ and interesting catalytic activity. The most important outcome is that new structures have interesting surface properties (surface acidity, active centres, temperature stability etc.) different than pristine CeO₂.

Μαρία Χριστοφίδου

Ευχαριστίες

Το γεγονός ότι ολοκληρώνεται ένας αγώνας τόσων ετών μου προκαλεί συναισθήματα χαράς αλλά και λύπης ταυτόχρονα γιατί συνεπάγεται το τέλος των φοιτητικών μου χρόνων.

Ολα αυτά τα χρόνια μέσα από συνεχή εντριβή με την επιστήμη της Χημείας, εμπάθυνα αρκετά τις γνώσεις μου στον τομέα που αποφάσισα να ασχοληθώ. Το πιο σημαντικό όμως για μένα κατόρθωμα είναι ότι μέσα από αυτόν τον αγώνα κατάφερα να βγώ πιο δυνατή ως άνθρωπος, με περισσότερο πείσμα και θέληση για να πετύχω στην ζωή μου. Φτάνοντας στην Ιθάκη, το πιο σημαντικό που έχει κερδιθεί είναι ο αγώνας που έχει γίνει, σύμφωνα με τα λόγια του ποιητή κάτι που με βρίσκει απόλυτα σύμφωνη.

Γι' αυτό οφείλω το πιο μεγάλο ευχαριστώ στον αγαπητό μου Καθηγητή Δρ. Χ.Ρ. Θεοχάρη, ο οποίος με βοήθησε να εμβαθύνω τις γνώσεις μου στον τομέα που αποφάσισα να ασχοληθώ και με στήριξε σε αρκετά δύσκολες στιγμές. Ακόμη τον ευχαριστώ γιατί μέσα από τις συζητήσεις και τις υποδείξεις του κατάφερα να αποκτήσω ένα σωστό ερευνητικό τρόπο σκέψης. Ευχαριστώ πολύ και εύχομαι να έχετε πάντοτε υγεία και δύναμη να μεταφέρετε τις πολύτιμες γνώσεις σας στους επόμενους φοιτητές. Τα λόγια είναι λίγα για να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και εκτίμηση μου προς εσάς.

Ενα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Α. Ευσταθίου για την ευγενική παραχώρηση του εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης για την διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων αυτής της ερευνητικής δουλειάς. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα γι' αυτό, γιατί γνωρίζω πόσο πολύτιμο χρόνο μου αφιέρωσαν οι φοιτητές του και του εκφράζω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ. Επίσης τον ευχαριστώ για την διάθεσή του να με βοηθήσει σε ότι αφορά την κατάλυση και να μου μεταδώσει και μένα το ενδιαφέρον γι' αυτόν τον τομέα από πολύ παλαιότερα, από τα προπτυχιακά μαθήματα και την εκπόνηση της Διπλωματικής μου Εργασίας που ήταν απαιτούμενη για την απόκτηση του πτυχίου Χημείας.

Ευχαριστώ πολύ και τον Επίκουρο Καθηγητή Δρ. Ι.Πασχαλίδη, για την βοήθεια του στο πειραματικό μέρος της ερευνητικής δουλειάς και στην εξοικείωση με τα μηχανήματα στις αρχές μόλις πρωτοξεκίνησα. Επίσης, τον ευχαριστώ για την επιστημονική βοήθεια που μου πρόσφερε στις κατά καιρούς απορίες που του έκανα.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ και στα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής, Καθηγητή Φίλιππο Πομόνη (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων) και Αναπληρωτή Καθηγητή Αναστάσιο Ζουμπούλη (Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης), που σπατάλησαν αρκετό από τον πολύτιμο χρόνο τους για να ασχοληθούν με την ερευνητική αυτή εργασία.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνάδελφό μου Δρ. Κώστα Κώστα για την διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων, καθώς επίσης και τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες του τομέα Ετερογενούς Κατάλυσης Γιώτα Λάμπρου και Σταύρη Χρίστου για την πολύτιμη βοήθειά τους στη διεξαγωγή των πειραμάτων μέτρησης της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου (OSC-OSCC).

Ακόμη, ευχαριστώ όλους τους συνφοιτητές μου του τομέα Πορώδων Υλικών για την ψυχολογική συμπαράσταση και κατανόηση τους όλα τα χρόνια των σπουδών μου και ιδιαίτερα την Ευρούλα Χαπέση και την Χριστοθέα για την βοήθεια τους στην διεξαγωγή των πειραμάτων XRD.

Ευχαριστώ όλους όσους συνεργάστηκα εκτός Πανεπιστημίου Κύπρου για την πολύτιμη βοήθειά τους:

Συγκεκριμένα, ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών για την μελέτη της δομής μερικών δειγμάτων με Περίθλαση Ακτίνων X και **ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)** σε συνδιασμό με μικροανάλυση ακτίνων-X.

Ευχαριστώ τον Δρ. Κυριάκο Κυριάκου και Ανδρέα Ζένιου της ομάδας Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Ινστιτούτου Νευρολογίας και Γενετικής Κύπρου για την μελέτη της ομοιομορφίας στην σύσταση των σωματιδίων σε μερικά από τα δείγματα με **ηλεκτρονική μικροσκοπία (TEM)**.

Ευχαριστώ τον φίλο μου και συνάδελφο Τάσο Μαυρομάτη (Κρατικό Χημείο) και την φίλη μου Μαρίνα Καραβία (Τμήμα Γεωργίας-Κλάδος Αμπελουργίας και Οινολογίας) για την βοήθεια τους στην διεξαγωγή των πειραμάτων στο ICP.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου, τους γονείς μου και τον σύζυγό μου για την αμέριστη συμπαράστασή και κατανόησή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Κεφάλαιο 1.1: Γενικό Θεωρητικό Υπόβαθρο

1.1.1 Ρύπανση του Περιβάλλοντος

Η αλόγιστη και εσπευσμένη εξάντληση των πολύτιμων αλλά περιορισμένων πρώτων υλών και η αγνόηση των ορίων των δυνατοτήτων που έχει ο πλανήτης Γή, οδηγούν συχνά σε διαταραχές των ισορροπιών που διέπουν τα οικοσυστήματα.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες (ηφαίστεια, πυρκαγιές, βιολογικές δραστηριότητες κ.α.) όσο και σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες (βιομηχανία, αυτοκίνητα, παραγωγή ενέργειας κ.α.). Σε ό,τι αφορά τις φυσικές πηγές, η φύση έχει αναπτύξει, διάφορους μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού που εξισορροπούν την ρύπανση που προκαλείται απ'αυτές. Αντίθετα, η ρύπανση που προκαλείται από ανθρώπινες δραστηριότητες είναι επικίνδυνη, επειδή συγκεντρώνεται συνήθως σε περιορισμένους χώρους (βιομηχανικά και αστικά κέντρα), όπου οι ψηλές συγκεντρώσεις ρύπων προκαλούν μή ανατρέψιμες καταστάσεις.

Οι βλαπτικές συνέπειες από τη ρύπανση του περιβάλλοντος παίρνουν διάφορες διαστάσεις ανάλογα με το είδος, την ποσότητα και τη διάρκεια παραμονής των ρύπων στο περιβάλλον. Έτσι, για παράδειγμα, οι συνέπειες από την εκπομπή ρύπων, που καταστρέφουν το στρατοσφαιρικό όζον, έχουν παγκόσμιες διαστάσεις. Στον Πίνακα 1.1.1 γίνεται μια προσπάθεια κατηγοροποίησης των διαστάσεων των διαφόρων μορφών ρύπανσης του περιβάλλοντος και των κυριότερων φαινομένων που σχετίζονται με την ρύπανση καθώς επίσης και αντίστοιχες επιπτώσεις τους [1].

Πίνακας 1.1.1: Κατηγορίες και διαστάσεις της ρύπανσης του περιβάλλοντος [1].

Διαστάσεις Ρύπανσης	Εκδήλωση φαινομένων	Επιπτώσεις
Παγκόσμιες	Καταστροφή στρατοσφαιρικού O ₃ . Φαινόμενο θερμοκηπίου. Ρύπανση ωκεανών.	Αύξηση επικίνδυνων ακτινοβολιών. Αύξηση μέσης θερμοκρασίας της Γής. Αλλοίωση μεγάλων οικοσυστημάτων.
Διακρατικές	Όξινη βροχή. Ρύπανση θαλασσών, ποταμών και λιμνών.	Καταστροφή δασών και λιμνών. Αλλοίωση οικοσυστημάτων.
Περιφερειακές Τοπικές	Αιθαλομίχλες. Φωτοχημικά νέφη. Ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων νερών.	Κίνδυνοι για την υγεία των ανθρώπων. Προσβολή υδροβιοτόπων.
Χώρος κατοικίας	Εκπομπή τοξικών ουσιών από βιομηχανικά προϊόντα.	Μακροχρόνιες επιδράσεις στην υγεία των ανθρώπων.

1.1.2 Ρύπανση της ατμόσφαιρας

Οι ρύποι που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα ονομάζονται *πρωτογενείς* (π.χ. SO₂, NO_x, υδρογονάνθρακες, κ.α.). Υπάρχουν όμως και ρύποι που δεν εκπέμπονται από κάποια πηγή, αλλά σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα χημικού μετασχηματισμού πρωτογενών ρύπων (π.χ. το SO₃ σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα με οξείδωση του πρωτογενούς εκπεμπόμενου SO₂) ή σαν προϊόντα διαφόρων αντιδράσεων (π.χ. όζον, νιτρικό υπερόξυ-ακετύλιο, θειικό αμμώνιο, κ.α.). Οι ρύποι αυτοί ονομάζονται *δευτερογενείς* και ο σχηματισμός τους μπορεί να λάβει χώρα σε χρόνο και τόπο διαφορετικό από το χρόνο και τόπο εκπομπής των πρόδρομων ουσιών (precursors) από τις οποίες προέρχονται. Στον Πίνακα 1.1.2 αναφέρονται οι κυριότερες διεργασίες που προκαλούν ανθρωπογενή ρύπανση της ατμόσφαιρας.

Πίνακας 1.1.2: Διεργασίες που προκαλούν ανθρωπογενή ρύπανση της ατμόσφαιρας

Διεργασία	Σκοπός	Εκπομπές
Καύση	Θέρμανση, συγκοινωνίες, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	Αιωρούμενα σωματίδια, καπνός, CO, SO ₂ , NO _x , υδρογονάνθρακες, κ.α. [2,3]
Εξάτμιση	Βιομηχανικές εφαρμογές	Αέριοι ρύποι (υδρογονάνθρακες, υδρόθειο, πτητικές οργανικές ενώσεις, κ.α.)
Τριβή	Βιομηχανικές εφαρμογές, αστικές δραστηριότητες	Αιωρούμενα σωματίδια

Η βιομηχανική ρύπανση της ατμόσφαιρας, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού περιβαλλοντικών προβλημάτων, μερικά από τα οποία περιγράφονται πιο κάτω.

(α) *Μείωση της συγκέντρωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος* (τρύπα του όζοντος) και αύξηση της συγκέντρωσης του τροποσφαιρικού όζοντος το οποίο αποτελεί έναν από τους κύριους ρύπους που συμβάλλουν στο φωτοχημικό νέφος [2,3].

(β) *Το φαινόμενο της όξινης βροχής* με αποτέλεσμα την ρύπανση των υπογείων υδάτων και την καταστροφή αρχαιολογικών μνημείων [4, 5].

(γ) *Σχηματισμός αιθαλομίχλης* που έχει άμεσες αρνητικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία.

(δ) *Το φαινόμενο του θερμοκηπίου* που οφείλεται στις εκπομπές NO_x, CO, CH₄, υδρογονάνθρακες, O₃ αλλά κυρίως CO₂ και που έχει ως αποτέλεσμα την άνοδο της θερμοκρασίας [1].

1.1.3 Προέλευση Οξειδίων του Αζώτου (NO_x) και επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου

Σημαντικό ρόλο στην φωτοχημεία τόσο της τροπόσφαιρας όσο και της στρατόσφαιρας παίζουν τα οξειδία του αζώτου (NO_x). Τα οξειδία του αζώτου, εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα κυρίως από τα τροχοφόρα οχήματα και τις διάφορες βιομηχανίες και είναι προϊόντα των διαφόρων καύσεων, όπου καίγεται μέρος του αζώτου της ατμόσφαιρας [6]. Ο αποδεκτός σήμερα μηχανισμός δημιουργίας NO στις διεργασίες καύσης είναι ο εξής:

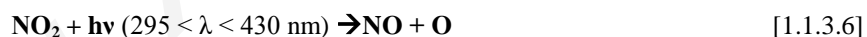


Όπου N* και O* είναι ελεύθερες ρίζες αζώτου και οξυγόνου αντίστοιχα, οι οποίες παράγονται στις ψηλές θερμοκρασίες της καύσης (600-800 °C) [7].

Τα οξειδία του αζώτου συμμετέχουν σε μεγάλο αριθμό φωτοχημικών αντιδράσεων [1]. Η απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας προκαλεί διέγερση του NO₂, το οποίο αποδιεγερόμενο εκπέμπει ακτινοβολία στην ορατή περιοχή του φάσματος.



Η απορρόφηση ακτινοβολίας σε μικρότερα μήκη κύματος (295 < λ < 430 nm) προκαλεί φωτοδιάσταση του NO₂.



Η αντίδραση αυτή θεωρείται η αρχή σχηματισμού φωτοχημικού νέφους, επειδή τα άτομα οξυγόνου που σχηματίζονται αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο δίνοντας όζον:



όπου M: ένα άλλο μόριο.

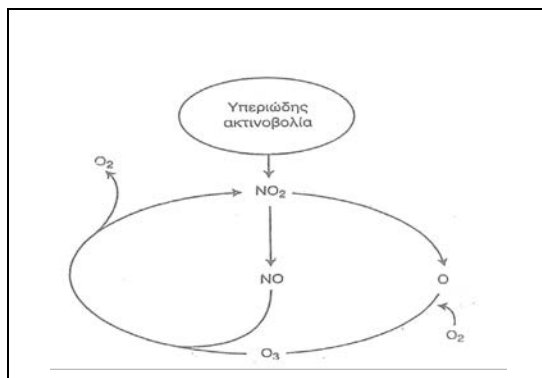
Ο κύκλος συμπληρώνεται με την αντίδραση του O₃ με το NO προς σχηματισμό NO₂.



Οι τρεις παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν το λεγόμενο φωτολυτικό κύκλο των οξειδίων του αζώτου, ο οποίος φαίνεται παραστατικά στο Σχήμα 1.1.3.1.

Η κύρια πηγή ρύπανσης οξειδίων του αζώτου στο στρώμα της τροπόσφαιρας προέρχεται από τα καυσαέρια των αεροσκαφών [8].

Η οξείδωση του NO₂ προς HNO₃ είναι σημαντική σε φωτοχημικές συνθήκες. Ένας μηχανισμός μετατροπής του NO₂ σε HNO₃ είναι μέσω του N₂O₅ κατά τη διάρκεια της νύκτας, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 1.1.3.9 – 1.1.3.11 [1,9, 10].



Σχήμα 1.1.3.1: Φωτοχημικός κύκλος οξειδίων του αζώτου



Η υδρόλυση του N_2O_5 είναι ταχύτατη σε σταγονίδια ομίχλης. Το HNO_3 που σχηματίζεται απομακρύνεται ως όξινη βροχή.

Ένας δεύτερος σημαντικός μηχανισμός στηρίζεται στην αντίδραση του NO_2 με τη ρίζα HO.



Αν υπάρχει αρκετή αμμωνία στην ατμόσφαιρα, τότε το HNO_3 θα σχηματίσει δευτερογενή σωματίδια NH_4NO_3 :



Αν δεν υπάρχει αρκετή αμμωνία το HNO_3 θα παραμείνει στην αέρια φάση. Το NO_2 αποτίθεται στο έδαφος είτε απευθείας, είτε προσροφημένο σε αιωρούμενα σωματίδια.

Και τα δύο οξείδια (NO και NO_2) θεωρούνται τοξικές ενώσεις. Πειραματόζωα εκτεθειμένα σε μεγάλες συγκεντρώσεις NO παρουσιάζουν παράλυση και σπασμούς του νευρικού συστήματος. Το NO_2 είναι πιο τοξικό. Ερεθίζει τα μάτια και τους πνεύμονες. Αντιδρά με τους υδρατμούς των βρόγχων και των κυψελίδων και προκαλεί ερεθισμό. Το βασικό σύμπτωμα είναι πνευμονικό οίδημα, που όταν η συγκέντρωση του NO_2 είναι μεγαλύτερη των 150 mg/l, προκαλεί θάνατο. Σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ γίνεται αισθητό στην όσφρηση.

1.1.4 Εφαρμογές της Ετερογενούς Κατάλυσης για μείωση των Εκπομπών NO_x

Οι περισσότερες βιομηχανίες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος με καύση αργού πετρελαίου ή άνθρακα, στις οποίες εμφανίζονται εκπομπές NO_x , χρησιμοποιούν για την εκλεκτική αναγωγή του NO , αμμωνία (NH_3) ως αναγωγικό σώμα, και στηριζόμενο V_2O_5 ως καταλύτη [11]. Τα τελευταία χρόνια γίνεται έρευνα για τη χρήση άλλων αναγωγικών ενώσεων όπως είναι το CH_4 , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, H_2 κ.α. επειδή η χρήση αμμωνίας

παρουσιάζει σοβαρά προβλήματα τοξικότητας, αποθήκευσης και διάβρωσης των εγκαταστάσεων. Μια άλλη σημαντική τεχνολογική εφαρμογή που προέκυψε από έρευνες αρκετών ετών στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης είναι η χρήση του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (three-way catalytic converter) για την αντιμετώπιση των ρύπων από μηχανοκίνητα τροχοφόρα οχήματα. Για την λειτουργία του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα θα γίνει εκτενέστερη αναφορά στη συνέχεια.

Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) από θερμοδυναμικής άποψης δεν είναι σταθερό μόριο.



Όμως, η αντίδραση αυτή έχει πολύ μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης, $E=364 \text{ KJ/mol}$. Επομένως, για να μπορεί να αξιοποιηθεί, θα πρέπει να μειωθεί αισθητά η ενέργεια ενεργοποίησης. Ο μόνος τρόπος για να επιτευχθεί αυτό είναι η χρήση καταλυτών. Αυτό φαίνεται και από το ενεργειακό διάγραμμα ομογενούς και ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης διάσπασης του NO, Σχήμα 1.1.4.1 [12].

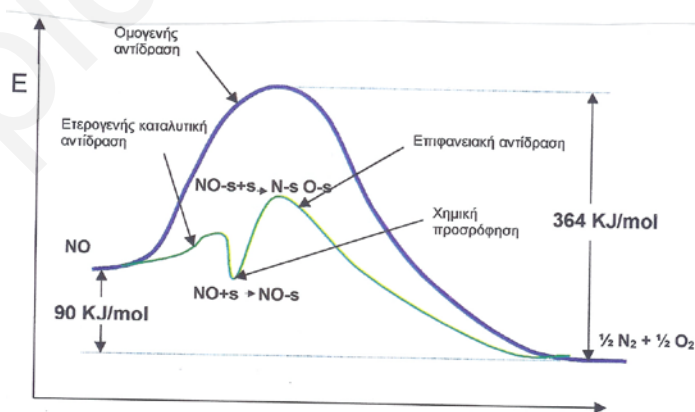
Οι καταλύτες οι οποίοι έχουν μελετηθεί και αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως οι πλέον ενεργοί για τη διάσπαση και αναγωγή του NO μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες:

(α) Μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες (Pt/Al₂O₃, Rh/SiO₂ κ.α.) [13]

(β) Μεταλλοξείδια αλκαλικών και σπάνιων γαιών (CaO, La₂O₃, CeO₂ κ.α.) [14]

(γ) Ζεόλιθοι (Cu/ZSM-5 κ.α.) [15].

Οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες αναφέρονται στη χρήση μετάλλων όπως είναι ο λευκόχρυσος (Pt), το παλλάδιο (Pd) καθώς και το ρόδιο (Rh).



Σχήμα 1.1.4.1 : Ενεργειακό διάγραμμα ομογενούς και ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης διάσπασης του NO.

Αυτά τα μέταλλα προτιμούνται από τα υπόλοιπα γιατί παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την αντίδραση διάσπασης του NO.

Παρόλ' αυτά όμως παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα, όπως λόγω χάρη μικρή διαθεσιμότητα και υψηλό κόστος. Γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο γίνεται διασπορά τους πάνω σε υποστρώματα που παρουσιάζουν μεγάλη εσωτερική ειδική επιφάνεια (m^2/g), η οποία είναι εμπλουτισμένη με CeO_2 και CeO_2/ZrO_2 , τα οποία δρουν ως ενισχυτές υφής (κυρίως λόγω ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου, OSC).

Στην παρούσα Διατριβή δεν χρησιμοποιήθηκε κανένα υπόστρωμα και έγινε μελέτη του διοξειδίου του δημητρίου ως καταλύτη και όχι ως ενισχυτή υφής [16, 17]. Η πρωτοτυπία της εργασίας αυτής είναι ακριβώς το γεγονός ότι έγινε συστηματική μελέτη της σύνθεσης του στερεού αυτού και της επίδρασης των συνθηκών σύνθεσης στις ιδιότητές του. Επίσης, το στερεό αυτό, χρησιμοποιήθηκε ως αυτόνομος καταλύτης (εν αντιθέση με τις πλείστες εφαρμογές όπου χρησιμοποιείται ως ενισχυτής υφής άλλων καταλυτών), του οποίου μελετήθηκε τόσο η καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση μετατροπής του NO σε N_2 , όσο και η δομή, η υφή και το πορώδες της επιφάνειάς του. Αυτό έγινε με στόχο η μελέτη αυτή να αποτελέσει μια βάση της συμπεριφοράς του οξειδίου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, οι οποίες θα παρουσιαστούν στη συνέχεια, και οι οποίες θ' αποτελέσουν ένα μέτρο σύγκρισης για τα μεικτά δείγματα διοξειδίου του δημητρίου με επιλεγμένα μεταλλοϊόντα (συγκεκριμένα: Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , La^{3+}), η μελέτη των οποίων αποτελεί τον κύριο στόχο της όλης ερευνητικής δουλειάς.

1.1.5 Βασικές Αρχές Καταλυτικού Φαινομένου

Η μελέτη των καταλυτικών διεργασιών σε καταλύτες μετάλλων, κραμάτων και μεταλλοξειδίων συνιστά ένα ευρύ πεδίο έρευνας, εξαιρετικά ενδιαφέρον τόσο από βιομηχανικής όσο και από ερευνητικής πλευράς. Οι καταλυόμενες αντιδράσεις διεξάγονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τις μη καταλυόμενες και στην περίπτωση που παράγονται περισσότερα του ενός προϊόντα, υπάρχει η δυνατότητα, με την επιλογή του κατάλληλου καταλύτη, σημαντικής αύξησης της εκλεκτικότητας προς το επιθυμητό προϊόν. Τα τελευταία χρόνια μεγάλο μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας εντοπίζεται στην τροποποίηση των ήδη υπαρχόντων καταλυτών με σκοπό την βελτίωση των καταλυτικών τους χαρακτηριστικών και κυρίως της εκλεκτικότητάς τους. Οι κύριοι λόγοι που ωθούν στην έρευνα αυτή είναι οικονομικοί και οικολογικοί.

Με τον όρο **καταλύτης**, [18, 19] εννοούμε την χημική ουσία η οποία επιταχύνει τον ρυθμό με τον οποίο μια αντίδραση φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας, χωρίς να

καταναλώνεται στην διεργασία αυτή [20]. Ο ορισμός αυτός είναι βασισμένος σε μια χημική προσέγγιση στην κατάλυση, η οποία θεωρεί ότι η καταλυτική αντίδραση είναι μια κυκλική διεργασία στην οποία ενεργά κέντρα του καταλύτη δημιουργούν σύμπλοκα με τα αντιδρώντα, από τα σύμπλοκα αυτά (ενδιάμεσα προϊόντα) δημιουργούνται τα προϊόντα της αντίδρασης, τα οποία στη συνέχεια εκροφούνται από την καταλυτική επιφάνεια, αποκαθιστώντας έτσι τα ενεργά κέντρα στην αρχική τους μορφή. Ο ορισμός αυτός υπονοεί ότι ο καταλύτης δεν μεταβάλλεται από την συμμετοχή του στην καταλυτική διεργασία. Αυτό όμως δεν είναι πάντα απόλυτα σωστό. Ένας καταλύτης μπορεί να υποστεί σημαντικές αλλαγές στη δομή του ή ακόμη και στη σύνθεσή του σαν αποτέλεσμα της συμμετοχής του στην αντίδραση [21]. Τέτοιες μεταβολές μπορεί να συμβούν π.χ. στην κρυσταλλική του δομή, ή στον λόγο των επιφανειακών ατόμων μετάλλου προς τα άτομα οξυγόνου (μεταλλοξείδια). Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του καταλύτη είναι το γεγονός ότι δεν μεταβάλλεται καμιά από τις θερμοδυναμικές παραμέτρους της αντίδρασης και φυσικά και η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης. Ο καταλύτης απλά επιταχύνει τον ρυθμό με τον οποίο η αντίδραση φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό σημαίνει ότι σε αντιστρεπτές αντιδράσεις, ένας καταλύτης επιταχύνει το ρυθμό της προς τα δεξιά και της προς τα αριστερά αντίδρασης στον ίδιο βαθμό.

Η πιο βασική έννοια στην κατάλυση είναι η **καταλυτική ενεργότητα** (*Catalytic Activity*)-**δραστηκότητα** [18] την οποία καθορίζουμε με τον ρυθμό της αντίδρασης και αναφέρεται στον ρυθμό με τον οποίο επιταχύνεται η καταλυτική αντίδραση. Τα πιο συνηθισμένα μέτρα καταλυτικής δραστηκότητας είναι η μετατροπή [conversion, x], η ταχύτητα της αντίδρασης [rate of reaction, r], η σταθερά ταχύτητας [rate constant, k] και η ενέργεια ενεργοποίησης [activation energy, E_a]. Η ενεργότητα των βιομηχανικών καταλυτών δίνεται συνήθως σαν απόδοση χώρου-χρόνου (Space-Time Yield, STY), μέτρο που εκφράζει την ποσότητα του προϊόντος που παράγεται ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα όγκου αντιδραστήρα [22]. Είναι γενικά αποδεκτό ότι ο πιο αντικειμενικός τρόπος έκφρασης της ενεργότητας ενός καταλύτη είναι αυτός που αναφέρεται στην ενεργότητα του καταλυτικού κέντρου. Σαν τέτοιος αναφέρεται η συνολική συχνότητα του καταλυτικού κύκλου (Turn over frequency, TOF (s^{-1})) [23]. Με τον όρο συχνότητα του καταλυτικού κύκλου εννοούμε τον αριθμό των μορίων ενός συγκεκριμένου αντιδρώντος που καταναλώνεται ανά κέντρο καταλύτη και ανά μονάδα χρόνου. Ένας καταλύτης είναι δραστηκότερος από κάποιον άλλο όταν κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση στην μετατροπή και στην

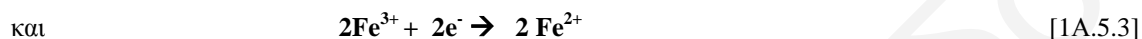
ταχύτητα. Το πλεονέκτημα το οποίο παρουσιάζει η μετατροπή ως μέτρο δραστηριότητας είναι ότι προσδιορίζεται αρκετά εύκολα και ότι για τον προσδιορισμό της δεν είναι απαραίτητη η γνώση του ακριβούς κινητικού νόμου που ακολουθεί η αντίδραση. Το μειονέκτημα το οποίο παρουσιάζουν οι τρεις παράμετροι που αναφέρθηκαν είναι ότι η τιμή τους εξαρτάται από την **θερμοκρασία**. Αυτές αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι συγκρίσεις δραστηριότητας που στηρίζονται στον προσδιορισμό των παραμέτρων αυτών πρέπει να γίνονται στην ίδια ακριβώς θερμοκρασία. Υπάρχει ωστόσο ένα ακόμη πρόβλημα: Είναι δυνατό να προσδιορισθούν οι δραστηριότητες μιας σειράς καταλυτών για μια συγκεκριμένη αντίδραση, και η αλληλουχία τιμών δραστηριότητας να διαφέρει από θερμοκρασία σε θερμοκρασία. Έτσι πριν κανείς αποφανθεί ότι ένας καταλύτης είναι πιο δραστήριος από κάποιον άλλον, είναι απαραίτητο να προσδιορίσει τιμές k ή r ή τιμές μετατροπής σε περισσότερες από μια θερμοκρασίες σ'όλη την περιοχή θερμοκρασιών που οι καταλύτες αυτοί είναι ενεργοί [**αντισταθμιστικός νόμος**] [18].

Μια πάρα πολύ σημαντική ιδιότητα των στερεών καταλυτών είναι η **σταθερότητά τους ή ο χρόνος ζωής τους [stability or lifetime]**. Κατά κανόνα όταν ένας καταλύτης τοποθετηθεί στον αντιδραστήρα παρουσιάζει μεγάλη σχετικά δραστηριότητα. Καθώς περνάει ο χρόνος η δραστηριότητά του πέφτει και στη συνέχεια διατηρείται σταθερή. Σ'αυτήν την κατάσταση, δηλαδή στην στάσιμη κατάσταση [steady state], ο καταλύτης μπορεί να δουλέψει για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Εκεί συνήθως εργάζονται οι βιομηχανικοί καταλύτες. Μετά όμως από κάποιο χρονικό διάστημα, η δραστηριότητα του καταλύτη αρχίζει να μειώνεται σημαντικά σε σχέση με την μόνιμη κατάσταση.

Ίσως η πιο βασική έννοια στην κατάλυση είναι η έννοια των **ενεργών κέντρων ή θέσεων [active centers or active sites]**. Το καταλυτικό φαινόμενο περιορίζεται σε ορισμένες μόνο επιφανειακές θέσεις οι οποίες ονομάζονται ενεργά κέντρα. Το σύνολο της επιφάνειας που καλύπτουν τα ενεργά κέντρα είναι πάρα πολύ μικρό αν συγκριθεί με την συνολική επιφάνεια του καταλύτη. Επίσης, η καταλυτική ικανότητα σπάνια οφείλεται στο σύνολο των στοιχείων ή ενώσεων που συνιστούν κάποιον στερεό καταλύτη. Κατά κανόνα μια μόνο στερεή φάση είναι υπεύθυνη για την εκδήλωση της καταλυτικής ικανότητας. Αυτή ονομάζεται ενεργός φάση [active phase]. Βέβαια στην περίπτωση ενός καταλύτη που αποτελείται από ένα απλό μέταλλο, η ενεργός φάση είναι τα ίδια τα μεταλλικά σωματίδια. Η ετερογένεια μιας καταλυτικής επιφάνειας μπορεί να χαρακτηριστεί σε κάποιο βαθμό με διάφορες μεθόδους, οι κυριότερες από τις οποίες είναι οι τεχνικές θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης [24].

Το 1950 οι Beek και Boudart έδειξαν ότι η καταλυτική δραστηριότητα ορισμένων στοιχείων μετάπτωσης θα μπορούσε να συσχετισθεί με τον μεταλλικό χαρακτήρα [18].

Όσον αφορά τα οξειδία, διαπιστώθηκε ότι πολλά από τα οξειδία των στοιχείων μετάπτωσης είναι κάτω από συνηθισμένες συνθήκες μή στοιχειομετρικά και ότι στην κατάσταση αυτή είναι ημιαγωγοί. Αυτό φαίνεται με δύο παραδείγματα: Τα CoO και Fe₂O₃. Οι πιο κάτω διεργασίες είναι πολύ πιθανές με θέρμανση στον αέρα. Η πρώτη παράγει προσμείξεις Co³⁺ και η δεύτερη προσμείξεις Fe²⁺.



Επειδή το Co³⁺ έχει ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο από το Co²⁺, το μή στοιχειομετρικό CoO είναι ημιαγωγός **p-τύπου**. Από την άλλη πλευρά επειδή η πρόσμειξη Fe²⁺ έχει ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο από το Fe³⁺, το Fe₂O₃ είναι ένας ημιαγωγός **n-τύπου**.

Η ηλεκτρονική θεωρία για τα οξειδία ημιαγωγών αναφέρεται σε αντιδράσεις οξειδοαναγωγικού τύπου. Σε κάποιο στάδιο των διεργασιών αυτών γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων από τον καταλύτη προς κάποιο αντιδρών ή αντίστροφα. Πιο κάτω φαίνεται ο μηχανισμός διάσπασης του N₂O σε οξειδία ημιαγωγών. Παρατηρούμε ότι στο πρώτο στάδιο της διεργασίας γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του καταλύτη προς το N₂O και προσρόφηση του τελευταίου ως N₂O⁻ :



Από τις πιο πάνω αντιδράσεις είναι σαφές ότι η μεταφορά ηλεκτρονίων από τον καταλύτη προς το N₂O θα γίνεται ευκολότερα στην περίπτωση του CoO απ'ό,τι στην περίπτωση του Fe₂O₃. Αν η σταθερά της χημικής ισορροπίας του πρώτου σταδίου επηρεάζει την καταλυτική δραστηριότητα θα αναμένεται ότι το CoO είναι πιο δραστικό από το Fe₂O₃. Αυτό συμβαίνει στην πραγματικότητα.

1.1.6 Βασική θεωρία ισοθέρμων προσρόφησης

- Εισαγωγή στην προσρόφηση

Έχει παρατηρηθεί ότι όλες οι επιφάνειες των στερεών ουσιών, εξασκούν ελκτικές δυνάμεις, διότι τα άτομα ή τα ιόντα τους είναι μονόπλευρα κεκορεσμένα. Απομένουν έτσι ελεύθερες μονάδες συγγένειας στις επιφάνειες ή διεπιφάνειες των στερεών που

μπορούν να συγκρατήσουν με ισχυρές δυνάμεις ξένα άτομα ή μόρια που βρίσκονται σε επαφή μ'αυτά.

Το φαινόμενο αυτό της συγκράτησης μορίων, ατόμων και ιόντων άλλων ουσιών, στις επιφάνειες των στερεών και υγρών, ονομάστηκε γενικά προσρόφηση, ένας όρος που εισήχθηκε το 1881 από τον Kayser [25]. Συγκεκριμένα, “προσρόφηση” ορίζεται ο εμπλουτισμός της επιφάνειας μεταξύ δύο φάσεων από ένα ή περισσότερα συστατικά. Η προσροφούσα φάση λέγεται προσροφητικό μέσο ή απλά προσροφητικό, και η προσροφούμενη ουσία, απλά προσροφούμενο.

Για να υπάρξει καταλυτική δράση, πρέπει να προηγηθεί η χημική προσρόφηση κάποιου υλικού (αερίου ή υγρού) σε μια στερεή επιφάνεια. Η ποσότητα του προσροφημένου αερίου σ'ένα στερεό, εξαρτάται αφενός μεν από τη φύση, την παρασκευή και την κατεργασία του προσροφητή, αφετέρου δε από τη φύση, τη θερμοκρασία και την πίεση του αερίου [26]. Η προσρόφηση ενός αερίου σε στερεό αυξάνεται με ελάτωση της θερμοκρασίας. Αυτό είναι συνέπεια της αρχής του Le Chatelier, αφού η προσρόφηση στις περισσότερες περιπτώσεις είναι αντιστρεπτή και εξώθερμη διεργασία. Το τελευταίο διαπιστώνεται πειραματικά και ερμηνεύεται θεωρητικά από τη σχέση 1.1.6.1:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad [1.1.6.1]$$

Όπου: ΔG^0 = μεταβολή ενέργειας Gibbs (kJ/mol), ΔH^0 = μεταβολή ενθαλπίας (kJ/mol), ΔS^0 = μεταβολή εντροπίας (kJ/mol.K).

Η μεταβολή της εντροπίας ΔS^0 είναι αρνητική, γιατί στη μετάβαση της ουσίας από την αέρια στην προσροφημένη φάση, μειώνονται οι βαθμοί ελευθερίας της. Επειδή ο όρος $-T \Delta S^0$ είναι θετικός, χρειάζεται αρνητική τιμή του ΔH^0 για να καταστήσει το ΔG αρνητικό (αυθόρμητη διεργασία η προσρόφηση). Σε ελάχιστες περιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί και ενδόθερμες προσροφήσεις, που ερμηνεύονται με την ύπαρξη ενδιάμεσης αντίδρασης.

Το φαινόμενο της ρόφησης, παρουσιάζεται σε κάθε περίπτωση που μια καθαρή επιφάνεια στερεού εκτίθεται σ'ένα αέριο. Η ποσότητα της ροφημένης ουσίας εξαρτάται από την απόλυτη θερμοκρασία T, την πίεση P και το δυναμικό αλληλεπίδρασης E, μεταξύ του αερίου και της επιφάνειας [27]. Ανάλογα με την ισχύ της αλληλεπίδρασης, οι διεργασίες ρόφησης μπορούν να καταταχθούν σε δύο κατηγορίες:

1. τη φυσική (φυσιορόφηση) και τη
2. χημική ρόφηση (χημειορόφηση).

Οι δυνάμεις που εμπλέκονται στη φυσική ρόφηση είναι τέτοιες που, σε ισορροπία της κατανομής του φορτίου, δεν υπάρχει ούτε μεταφορά ούτε συμμερισμός ηλεκτρονίων. Αυτό το είδος της προσρόφησης προέρχεται από την επίδραση μεταξύ του δυναμικού πεδίου του προσροφητικού και της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των προσροφουμένων μορίων. Η πιο κοινή αποδεκτή θέση για το δυναμικό αλληλεπίδρασης $\Phi(z)$ ενός μορίου σε απόσταση z από την επιφάνεια του στερεού κατά τον Barrer εκφράζεται ως ακολούθως:

$$\Phi(z) = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_P + \Phi_{F_M} + \Phi_{F_Q} + \Phi_H \quad [1.1.6.2]$$

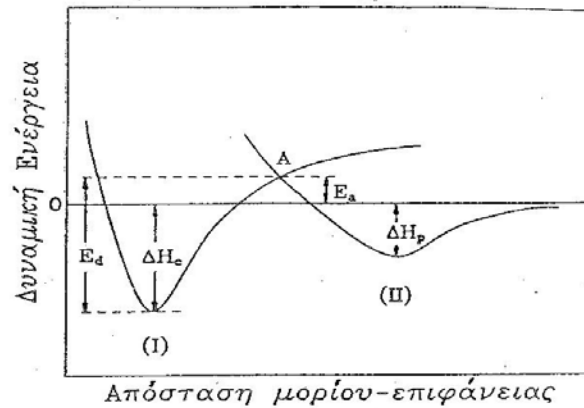
Οι παράμετροι που δίνονται στην εξίσωση [1.1.6.2], κατατάσσονται σε δύο ομάδες: στις μη ειδικές ενέργειες, Φ_D και Φ_R , οι οποίες βρίσκονται σε κάθε σύστημα στερεού/αερίου και στις ειδικές ενέργειες, Φ_P , Φ_{F_M} , Φ_{F_Q} , και Φ_H , που είναι σημαντικές μόνο όταν το προσροφών υλικό παρουσιάζει ετεροπολικότητα ή ιονικότητα και το προσροφούμενο μόριο είναι πολικό. Ο όρος Φ_D αντιπροσωπεύει την ενέργεια αλληλεπίδρασης των ελκτικών δυνάμεων διασποράς ενώ η αντίστοιχη ενέργεια δυνάμεων απόθησης μικρού εύρους δεικνύεται από τον όρο Φ_R . Αν το στερεό είναι πολικό, τότε, το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται θα οδηγήσει στη δημιουργία διπόλου με αποτέλεσμα η ενέργεια αλληλεπίδρασης της πολικότητας (Φ_P) να σημειώσει αύξηση. Αν, επιπρόσθετα, το μόριο αερίου έχει μόνιμη δίπολη ή τετράπολη ροπή, τότε εμπλέκονται οι όροι Φ_{F_M} , και Φ_{F_Q} αντιστοίχως, ενώ η συνεισφορά από δεσμούς υδρογόνου αντιπροσωπεύεται από το Φ_H .

Η χημική ρόφηση, αντίθετα, είναι αναπόσπαστα συνδεδεμένη με την ετερογενή κατάλυση. Στη χημική ρόφηση τα σωματίδια συνδέονται με την επιφάνεια μέσω χημικού δεσμού και τείνουν να καταλάβουν θέσεις τέτοιες, ώστε ο αριθμός σύνταξης τους με τα επιφανειακά άτομα να μεγιστοποιείται. Υπεύθυνη για τη χημική ρόφηση, είναι η ύπαρξη μη συμμετρίας στις δυνάμεις που ασκούνται στα επιφανειακά άτομα του στερεού, λόγω της έλλειψης γειτονικών ατόμων πάνω από το επίπεδο της επιφάνειας. Για το λόγο αυτό, τα επιφανειακά άτομα έχουν συχνά ασύζευκτα ηλεκτρόνια ή ζεύγη ηλεκτρονίων, διαθέσιμα για το σχηματισμό δεσμού. Επειδή η χημική ρόφηση προκαλείται από χημικό δεσμό μεταξύ του αερίου και του στερεού, μόνο μια μονοστοιβάδα ροφημένης ουσίας μπορεί να υπάρξει. Συχνά όμως παρατηρείται ασθενής χημική ρόφηση πάνω από τη μονοστοιβάδα αυτή ή/και διάχυση του χημικά ροφημένου συστατικού, σε υποεπιφανειακές θέσεις [27]. Η ενθαλπία της χημικής ρόφησης κυμαίνεται από 10 μέχρι 100 kcal/mol.

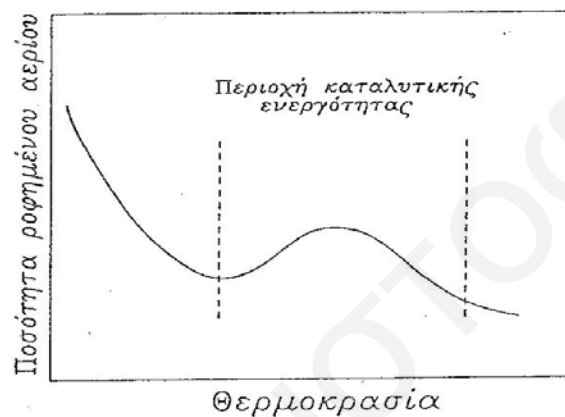
Η διεργασία της ρόφησης συχνά απεικονίζεται με το διάγραμμα Lennard–Jones (Σχήμα 1.1.6.1α), που παριστάνει τη δυναμική ενέργεια του συστήματος ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ του μορίου και της επιφάνειας. Οι καμπύλες I και II απεικονίζουν τη δυναμική ενέργεια για τη χημική και τη φυσική ρόφηση, αντίστοιχα. Το σημείο μηδέν για τη δυναμική ενέργεια εκφράζει, ως συνήθως, την άπειρη απόσταση μεταξύ των αλληλεπιδρώντων ειδών. Το ελάχιστο της καμπύλης I, ισούται με την ενθαλπία της χημορόφησης, ΔH_a και το ελάχιστο της καμπύλης II, ισούται με την ενθαλπία της φυσικής ρόφησης ΔH_p . Το γεγονός ότι η καμπύλη I παίρνει θετικές τιμές για μεγάλες αποστάσεις, σημαίνει ότι το χημικά ροφημένο αέριο δεν έχει υποστεί διάσπαση (ενέργεια χημικού δεσμού). Το ελάχιστο της καμπύλης I παρουσιάζεται σε μικρότερες ενδοατομικές αποστάσεις από ό,τι αυτό της καμπύλης II, επειδή η επικάλυψη των τροχιακών, λόγω του χημικού δεσμού, φέρνει τους πυρήνες πιο κοντά από ό,τι οι λιγότερο ισχυρές δυνάμεις της φυσικής ρόφησης. Η μετάπτωση από τη φυσική στη χημική ρόφηση συμβαίνει στο σημείο A. Η δυναμική ενέργεια στο σημείο αυτό, παριστάνει την ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , που απαιτείται για τη χημική ρόφηση. Η διεργασία της εκρόφησης, αντίθετα είναι πάντοτε ενεργοποιημένη και η ενέργεια ενεργοποίησης της E_d δίνεται από τη σχέση 1.1.6.3:

$$E_d = E_a - \Delta H_a \quad (\Delta H_a < 0) \quad [1.1.6.3]$$

Στα περισσότερα συστήματα παρατηρείται ότι η ποσότητα της ροφημένης ουσίας, είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας ρόφησης. Η σχέση αυτή φαίνεται στο Σχήμα 1.1.6.1β, για φυσική και ενεργοποιημένη χημική ρόφηση. Η ποσότητα του φυσικά ροφημένου αερίου ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία του, τείνει προς μια χαμηλή τιμή ισορροπίας. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, η χημικά ροφημένη ποσότητα αρχίζει να γίνεται σημαντική και για συνήθεις χρονικές περιόδους ρόφησης περνά από μέγιστο. Στις υψηλές θερμοκρασίες, η ταχύτητα της διεργασίας ρόφησης μπορεί να γίνει σημαντική, ώστε η ροφημένη ποσότητα να πλησιάσει την καμπύλη ισορροπίας της χημικής ρόφησης. Στην ετερογενή κατάλυση, η δραστηριότητα των καταλυτών σχετίζεται με τη χημορόφηση ενός ή περισσοτέρων αντιδρώντων. Είναι αναμενόμενο λοιπόν, ότι η δραστηριότητα αυτή θα περιορίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή που η ρόφηση των συγκεκριμένων συστατικών είναι σημαντική (η περιοχή ανάμεσα στις διακεκομμένες γραμμές του Σχήματος 1.1.6.1β).



Σχήμα α: Καμπύλες δυναμικής ενέργειας για φυσική (II) και χημική (I) ρόφηση.



Σχήμα β: Η επίδραση της θερμοκρασίας στη φυσική και την ενεργοποιημένη χημική ρόφηση

Σχήμα 1.1.6.1.: (α) : δυναμική ενέργεια για φυσική (II) και χημική ρόφηση (I)
 (β) : Επίδραση της θερμοκρασίας στη φυσική και την ενεργοποιημένη χημική ρόφηση.

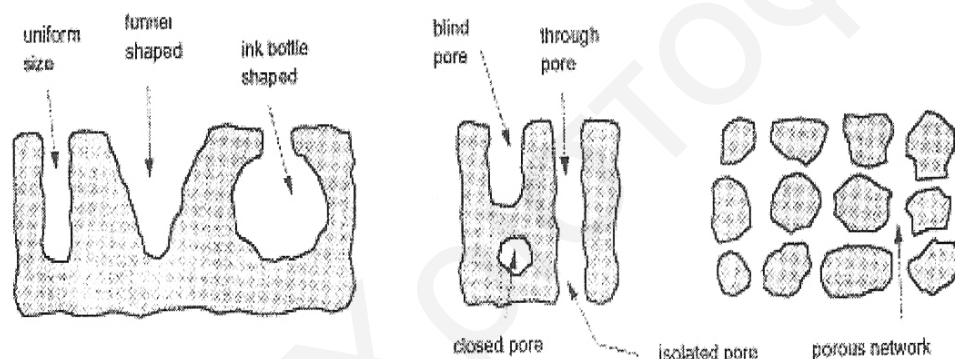
1.1.7 Πορώδη Υλικά

Ένα στερεό συχνά περιέχει πόρους. Οι πόροι είναι κοιλότητες στην επιφάνεια, όπου από το στόμιο τους είναι δυνατή η πρόσβαση στο εσωτερικό της δομής. Επίσης προσδίδουν διάφορες ιδιότητες στην επιφάνεια [28]. Οι πόροι στα περισσότερα στερεά είναι αποτέλεσμα της συσσώρευσης των σωματιδίων του στερεού που αφήνουν κενά μεταξύ τους [29]. Επομένως δημιουργούνται κατά την σύνθεση του στερεού, και η υφή τους πηγάζει από τις μεθόδους προετοιμασίας του στερεού. Με τον όρο υφή εννοούμε τον όγκο και τη διάμετρο των πόρων [30]. Ανάλογα με το μέγεθος τους οι πόροι ταξινομούνται ως εξής:

- **Μικροπόροι**, με άνοιγμα πόρου μικρότερο των 2nm.
- **Μεσοπόροι**, με άνοιγμα πόρου μεταξύ 2nm και 50nm.
- **Μακροπόροι**, με άνοιγμα πόρου μεγαλύτερο των 50nm [28-30].

Αντίστοιχα, τα πορώδη υλικά διακρίνονται σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη [28].

Οι πιο συνηθισμένες γεωμετρικές πόρων είναι οι κυλινδρικοί, οι πόροι σχισμής και πόροι ακανόνιστου σχήματος που υπάρχουν ανάμεσα στις συνδεδεμένες κυψελίδες ενός στερεού. Στις προαναφερθείσες περιπτώσεις, το μέγεθος του πόρου είναι ομοιόμορφο σε όλο το μήκος του πόρου. Η πιο συνηθισμένη μορφολογία πόρων είναι αυτή του μελανοδοχείου, όπου το στόμιο του πόρου είναι πιο στενό από το σώμα του. Μια άλλη μορφολογία πόρων είναι αυτή του χωνιού. Στην περίπτωση αυτή το στόμιο του πόρου είναι πιο πλατύ από το σώμα του [30]. Οι πόροι μπορεί να είναι κλειστοί, δηλαδή να μην έχουμε πρόσβαση σε αυτούς, ανοικτοί στο ένα άκρο ή ανοικτοί και στα δύο άκρα. Επιπρόσθετα οι πόροι μπορεί να είναι απομονωμένοι ο ένας από τον άλλο ή ενωμένοι μεταξύ τους σχηματίζοντας κανάλια πόρων [30], (Σχήμα 1.1.7.1).



Σχήμα 1.1.7.1: Οι διάφοροι τύποι πόρων [31].

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των πορώδων υλικών που μας ενδιαφέρουν είναι το εμβαδόν της επιφάνειάς τους, ο όγκος των πόρων (πορώδες) και η διάμετρος των πόρων [30].

Μεσοπορώδη υλικά

Όπως προαναφέρθηκε τα μεσοπορώδη υλικά έχουν διάμετρο πόρων μεταξύ 2 nm και 50 nm. Οι ισόθερμοι που χαρακτηρίζουν τα μεσοπορώδη υλικά είναι η ισόθερμος τύπου IV (βλ. Υποκεφάλαιο 1.1.8, Ισόθερμοι), όπου η ύπαρξη σημείου B επιτρέπει τον υπολογισμό του εμβαδού της επιφάνειας των υλικών αυτών και η ισόθερμος τύπου V όπου η απουσία του σημείου B δεν επιτρέπει τον υπολογισμό του εμβαδού της επιφάνειας [28].

Με απότομη αύξηση του προσροφούμενου ποσού στους μεσοπόρους λαμβάνει χώρα άλλη διαδικασία από την πολυστρωματική προσρόφηση, όπου έχουμε πλήρωση

των μεσοπόρων με προσροφούμενο υγρό υλικό. Η πλήρωση των μεσοπόρων συμβαίνει μετά την συμπλήρωση του μονοστρώματος και καλείται τριχοειδής συμπύκνωση, αφού οι μεσοπόροι συμπεριφέρονται σαν τριχοειδής σωλήνες. Η τριχοειδής συμπύκνωση περιγράφεται από την εξίσωση Kelvin [Εξ. 1.1.7.1].

$$\ln(P/P_0) = \frac{-2V_m\gamma}{r_mRT} \cos \zeta \quad [1.1.7.1]$$

όπου:

V_m = γραμμομοριακός όγκος υγρού (cm^3/g), γ = επιφανειακή τάση μηνίσκου (dyn/cm)

r_m = ακτίνα πόρου (cm), ζ = γωνία επαφής.

Ο πόρος θα γεμίσει με υγρό αν η πίεση του υπερκείμενου αερίου μέσα στον πόρο και στο περιβάλλον του πόρου υπακούει στην εξίσωση Kelvin [28].

1.1.8 Ισόθερμοι

Οι ισόθερμοι εκφράζουν το ποσό του αερίου που ροφάται σε στερεή επιφάνεια υπό σταθερή θερμοκρασία, συναρτήσει της πίεσης του αερίου στην αέρια φάση. Τα γραμμομόρια του προσροφημένου αερίου, υπολογίζονται από τον νόμο των ιδανικών αερίων ($\Delta P \cdot \Delta V = \Delta nRT$). Όταν το δείγμα εκτεθεί στο αέριο, αλλάζει η πίεση του αερίου. Για διαφορετικές αρχικές πιέσεις, παίρνουμε διάφορες τιμές των moles (n) του προσροφημένου αερίου, υπολογίζουμε τον αντίστοιχο όγκο αερίου και κατασκευάζουμε την ισόθερμο. Μια εναλλακτική μέθοδος για τον υπολογισμό των γραμμομορίων n ενός αερίου που προσροφούνται σε μια επιφάνεια, είναι η βαρομετρική μέθοδος [32].

- **Ο νόμος του Henry**

Σε μικρή κάλυψη, η ποσότητα που προσροφάται είναι γραμμικά ανάλογη με τη συγκέντρωση ή πίεση του προσροφούμενου [33]. Ο λόγος γι' αυτό είναι ότι σε αυτήν την περιοχή της ισόθερμου, η συγκέντρωση του προσροφούμενου είναι χαμηλή κι έτσι οι επιδράσεις μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και προσροφητικού θεωρούνται ως μηδαμινές. Συνεπώς, το προσροφούμενο συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο, επιτρέποντας έτσι αναλογία με το νόμο του Henry για μείγματα αερίων-υγρών [Εξ.1.1.8.1].

$$n = K * C \quad \text{ή} \quad n = K' * P \quad [1.1.8.1]$$

Όπου: n : Αριθμός μορίων που έχουν προσροφηθεί, C : Η συγκέντρωση του προσροφημένου αερίου, P : Πίεση του αερίου, K, K' : Σταθερές ισορροπίας συγκέντρωσης ή πίεσης αντίστοιχα.

Από τον νόμο των ιδανικών αερίων, προκύπτει ότι: $K=K' RT$.

- **Η ισόθερμος Langmuir**

Το 1918 ο Langmuir [32] χρησιμοποίησε ένα απλό μοντέλο στερεής επιφάνειας για να εξαγάγει θεωρητικώς μια εξίσωση για την ισόθερμο χημικής προσρόφησης, η οποία στηρίζεται στο πρότυπο ενός μονομοριακού στρώματος προσροφημένων μορίων.

Η εξαγωγή της ισόθερμου Langmuir βασίζεται στις ακόλουθες υποθέσεις [34, 35]:

1. Το προσροφούμενο αέριο συμπεριφέρεται ιδανικώς στην αέρια φάση
2. Η προσρόφηση είναι μονοστρωματική
3. Η επιφάνεια θεωρείται ενεργειακώς ομοιογενής, δηλ. η ενέργεια δεσμού των μορίων αερίου στην επιφάνεια είναι ίδια.
4. Δεν υπάρχουν αντιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων ειδών
5. Τα προσροφημένα μόρια είναι εντοπισμένα σε συγκεκριμένα ενεργά κέντρα της επιφάνειας.

Η εξίσωση της ισόθερμου Langmuir είναι η ακόλουθη:

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο αριθμός των μορίων A που προσκρούουν στην επιφάνεια ανά μονάδα χρόνου και εμβαδού είναι ανάλογος με την πίεση και το ποσοστό της επιφάνειας το οποίο είναι ακάλυπτο, ο ρυθμός προσρόφησης, r_a (moles/cm².s) δίδεται από τη σχέση [Εξ. 1.1.8.2]:

$$r_a = k_a p_a (1 - \Theta_A) \quad (\text{moles/cm}^2 \cdot \text{s}) \quad [1.1.8.2]$$

Όπου: Θ_A = κάλυψη των ενεργών κέντρων της επιφάνειας: (moles προσροφημένων μορίων A /moles καταλυτικών κέντρων), k_a = ειδική ταχύτητα ρόφησης ($\exp(-E^{\text{ads}}/RT)$).

Ο ρυθμός εκρόφησης είναι ανάλογος προς την κάλυψη της επιφάνειας όπως φαίνεται στην ακόλουθη εξίσωση [Εξ. 1.1.8.3]:

$$r_d = k_d \Theta_A \quad (\text{moles/cm}^2 \cdot \text{s}) \quad [1.1.8.3]$$

Όπου: k_d = ειδική ταχύτητα εκρόφησης του A ($\exp(-E^{\text{des}}/RT)$).

Η εξίσωση που προκύπτει από την ισόθερμο αυτή είναι [Εξ. 1.1.8.4]:

$$V = V_m a P_A / (1 + a P_A) \quad [1.1.8.4]$$

Όπου: V = όγκος αερίου που έχει προσροφηθεί στο στερεό σε πίεση P ανά μονάδα μάζας στερεού (cm³/g), V_m = όγκος προσροφημένου αερίου για τη δημιουργία μονοστρώματος/μάζα στερεού (cm³/g) και a = σταθερά.

Σε χαμηλή πίεση ισχύει [Εξ.1.1.8.5]:

$$V = a V_m P \quad [1.1.8.5]$$

Αναμένουμε ότι υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ V-P και η περιοχή όπου ισχύει αυτό ονομάζεται περιοχή Henry.

Σε υψηλή πίεση ισχύει [Εξ.1.1.8.6]:

$$V=V_m \quad \text{αφού } aP \gg 1 \quad [1.1.8.6]$$

Επομένως υπάρχει όριο στο ποσοστό που προσροφάται για τη δημιουργία μονοστρώματος.

- **Ισόθερμος BET**

Η ισόθερμος BET αναπτύχθηκε από τους Brunauer-Emmet-Teller και εξηγεί την πολυστρωματική προσρόφηση [28, 31, 32]. Η θεωρία λέει ότι η προσρόφηση γίνεται σε συγκεκριμένα κέντρα, μπορεί να υπάρξει μετατόπιση σε άλλα κέντρα και να ακολουθήσει εκρόφηση. Μετά την δημιουργία του πρώτου στρώματος, γίνεται προσρόφηση πάνω στα ίδια κέντρα, σχηματίζεται δεύτερο στρώμα και τελικά παίρνουμε πολυστρωματική προσρόφηση. Η θεωρία αυτή υποθέτει ότι από το δεύτερο στρώμα και πάνω, όλες οι ενθαλπίες προσρόφησης είναι ίσες.

Η εξίσωση που κατέληξαν για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας των στερεών και περιγράφει την ισόθερμο BET είναι [31] [Εξ. 1.1.8.7]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad [1.1.8.7]$$

Όπου: V = όγκος ροφημένου αερίου στην πίεση P (cm³/g), V_m = μονοστρωματικός όγκος (cm³/g), P₀ = τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία πειράματος και C=σταθερά προσρόφησης [Εξ. 1.1.8.8].

$$C = \frac{\exp(Q_1 - Q_2)}{RT} \quad [1.1.8.8]$$

Όπου: Q₁= Θερμότητα ρόφησης της πρώτης στοιβάδας (kJ/mol) και Q₂= Θερμότητα ρόφησης σε όλες τις επόμενες στοιβάδες (kJ/mol).

Η τελική εξίσωση που διαμορφώθηκε σε γραμμική μορφή για τη μέτρηση της ολικής επιφάνειας των στερεών είναι [Εξ. 1.1.8.9]:

$$\frac{PV}{(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad [1.1.8.9]$$

Εαν η εξίσωση BET ακολουθείται, τότε η γραφική παράσταση του PV/(P₀-P) συναρτήσει της σχετικής πίεσης (p/p⁰), μας δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση (C-1)/V_mC και αποτέμνουσα 1/CV_m, από τις οποίες υπολογίζεται ο μονοστρωματικός όγκος V_m. Οι μετρήσεις αυτές γίνονται στη θερμοκρασία υγρού αζώτου (77K).

Χρησιμοποιείται άζωτο, επειδή είναι μόνιμο τετράπολο και έχει μικρή συνάφεια με τις ομάδες στην επιφάνεια.

Η ολική επιφάνεια του στερεού είναι S_g . Θεωρούμε ότι τα μόρια του αζώτου βρίσκονται σε συμπαγή συσσώρευση και καθένα καλύπτει 16.2 \AA^2 πάνω στην επιφάνεια [Εξ. 1.1.8.10].

$$S_g = [V_m N_{AV}/V] a \quad [\text{cm}^2/\text{g}] \quad [1.1.8.10]$$

Όπου: V : γραμμομοριακός όγκος αερίου = 22.4 l/mol , N_{AV} (αριθμός Avogadro): $6.023 \cdot 10^{23}$ μόρια/mol, και a : προβολική επιφάνεια των μορίων του αερίου [Εξ.1.1.8.11].

$$a = 1.09 [M/\rho N_{AV}] \quad [1.1.8.11]$$

Όπου: M : μοριακό βάρος αερίου (g/gmol), ρ : πυκνότητα υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος (g/cm^3).

Μ'αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται το εμβαδόν της επιφάνειας. Η ολική επιφάνεια στερεού με βάση το άζωτο δίνεται με την Εξ.1.1.8.12:

$$S_g = 4.35 \cdot 10^4 V_m [\text{cm}^2/\text{g}] \quad [1.1.8.12]$$

Τα προβλήματα που έχει η θεωρία BET είναι: **1)** Η προσρόφηση δεν γίνεται σε συγκεκριμένα κέντρα, αφού είναι προφανές ότι τα μόρια του δεύτερου στρώματος δεν θα ροφηθούν ακριβώς πάνω στα μόρια του πρώτου στρώματος, **2)** Η παραδοχή ότι η ενθαλπία προσρόφησης από το δεύτερο στρώμα και πάνω δεν αλλάζει είναι λάθος. Γι'αυτούς τους λόγους το μοντέλο BET χρησιμοποιείται για να εξηγήσει φαινόμενα προσρόφησης και για υπολογισμό του εμβαδού επιφάνειας ενός δείγματος σε σχετικές πιέσεις p/p^0 μεταξύ 0.05-0.15 όπου η εξίσωση BET είναι γραμμική.

Έτσι, το μοντέλο BET έχει αντιμετωπίσει μερικές επικρίσεις [33, 36-42]. Παρόλο που έχει θεωρηθεί ότι όλες οι προσροφητικές περιοχές της επιφάνειας είναι ενεργειακά όμοιες, συνήθως στην πράξη είναι ενεργειακά ετερογενείς. Όπως και στη θεωρία Langmuir, πειραματικές ενδείξεις ίσως δείχνουν ότι ο βαθμός ετερογένειας είναι αρκετά σημαντικός. Πράγματι οι Brunauer, Emmett και Teller απέδωσαν το λόγο της αποτυχίας της εξίσωσής τους για αναπαραγωγή των πειραματικών δεδομένων στις χαμηλές πιέσεις σε αυτή την ανομοιογένεια. Μια δεύτερη κριτική είναι ότι δεν δίνεται η κατάλληλη σημασία στις δυνάμεις μεταξύ των προσροφουμένων μορίων και των μορίων του προσροφητή. Επίσης, παραμελούνται οι δυνάμεις μεταξύ των προσροφουμένων μορίων στο ίδιο στρώμα. Από την φύση των ενδομοριακών δυνάμεων είναι σίγουρο ότι όλες αυτές οι αλληλεπιδράσεις πρέπει να είναι αρκετά σημαντικές, όταν το σύστημα πλησιάζει την πλήρη κάλυψη και συνεπώς, όταν η μέση

απόσταση μεταξύ των μορίων είναι μικρή σε σχέση με το μέγεθός τους. Επίσης, είναι αμφίβολο κατά πόσο τα μόρια στα επόμενα μετά το πρώτο στρώματα θα πρέπει να θεωρηθούν ως ισοδύναμα. Από τη θεωρία της δυναμικής ενέργειας, συνεπάγεται ότι οι αλληλεπιδράσεις θα πρέπει να μειώνονται αρκετά με την αύξηση της απόστασης από την επιφάνεια.

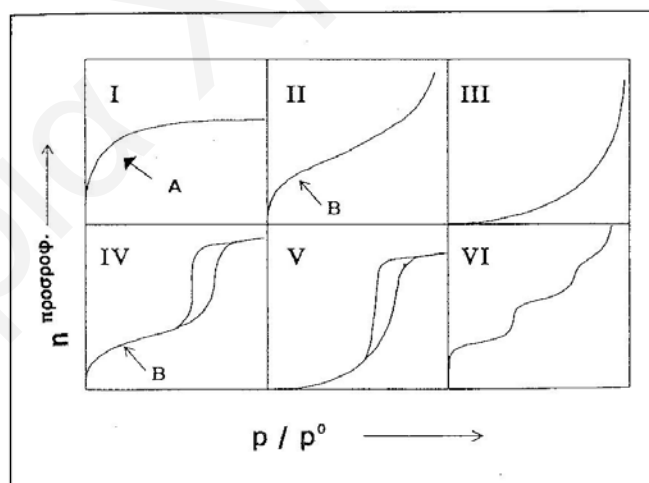
- **Ισόθερμοι BDDT**

Οι ισόθερμοι είναι ο πιο εύχρηστος τρόπος παρουσίασης ισορροπιών ρόφησης και εκφράζει το ποσό του αερίου που προσροφάται στην στερεή επιφάνεια ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης του αερίου αζώτου υπό σταθερή θερμοκρασία. Τα γραμμομόρια του αερίου που προσροφούνται, μπορούν να υπολογισθούν από τον νόμο των ιδανικών αερίων ($PV=nRT$).

Η διαδικασία γίνεται σε διαφορετικές σχετικές πιέσεις, οπότε προκύπτουν διαφορετικές τιμές n moles του προσροφημένου αερίου σε σταθερή θερμοκρασία.

Πειραματικά, για να προσδιορισθεί η κατανομή των πόρων, χρησιμοποιείται η συσκευή μέτρησης της επιφάνειας BET. Ο προσδιορισμός του εκροφούμενου ποσού αζώτου, δίνει τον αντίστοιχο όγκο των πόρων, αφού ελαττωθεί η πίεση [28].

Οι ισόθερμοι προσρόφησης ταξινομούνται σε έξι είδη με βάση την προέκταση της θεωρίας BET (Σχήμα 1.1.8.1), η οποία είναι γνωστή ως “θεωρία BDDT” [43].



Σχήμα 1.1.8.1: Ταξινόμηση των ισόθερμων προσρόφησης κατά IUPAC [43].

- **Ισόθερμος τύπου I**

Η ισόθερμος τύπου I δείχνει μια απότομη αύξηση στο ποσό που προσροφήθηκε σε χαμηλές πιέσεις. Η προσρόφηση δεν αυξάνεται συνεχώς, αλλά φτάνει σε μια οριακή

τιμή. Συνήθως αυτή η ισόθερμος είναι χαρακτηριστική των *μικροπορωδών υλικών* [32], των οποίων η εσωτερική επιφάνεια είναι σχετικά μεγάλη σε σύγκριση με την εξωτερική, που είναι μικρότερη και περιέχει ατέλειες επιφάνειας.

Για πολλά χρόνια, η απότομη αυτή αύξηση, αποδιδόταν σύμφωνα με την θεωρία του Langmuir σε μονοστρωματική προσρόφηση. Για το μονομοριακό στρώμα, η εξίσωση BET παίρνει τη μορφή [Εξ 1.1.8.13]:

$$\frac{P}{V} = \frac{P_0}{V_m C} + \frac{1}{V_m P} \quad [1.1.8.13]$$

Η πιο πάνω εξίσωση είναι ανάλογη με τη γραμμική εξίσωση προσρόφησης που διαμορφώθηκε από τον Langmuir [34-35, 44]. Συνεπώς, η παρουσία της μορφής της καμπύλης τύπου I, καθιστά δύσκολο το έργο διαχωρισμού φυσικής και χημικής ρόφησης.

Η ισόθερμος τύπου I σχετίζεται με μοριακή κάλυψη μικροπόρων. Οι μικροπόροι δεν επιτρέπουν την προσρόφηση πολλών στρωμάτων στην επιφάνεια, λόγω στερεοχημικών περιορισμών. Έτσι, στην ισόθερμο τύπου I, το όριο υπάρχει γιατί οι πόροι είναι τόσο στενοί που δεν μπορούν να περιλάβουν πάνω από ένα στρώμα μορίων στα τοιχώματά τους.

Η φυσιορόφηση των μορίων αερίου στους μικροπόρους, οι οποίοι μπορούν να θεωρηθούν ως στενά δίκτυα, λαμβάνει χώρα με πλήρωση του όγκου των μικροπόρων σε χαμηλές σχετικές πιέσεις [45]. Δεν εξαρτάται από τη δημιουργία μηνίσκου και συνεπώς διαφέρει από την τριχοειδή συμπίκνωση που δημιουργείται στην περίπτωση πόρων σε μεγαλύτερες σχετικές πιέσεις. Το γέμισμα των πόρων που συμβαίνει σε πολύ χαμηλή τιμή p/p^0 , δημιουργεί δυσκολίες στη μελέτη προσρόφησης των μικροπόρων με τις καθιερωμένες τεχνικές. Αυτό οφείλεται στο ότι η μελέτη των μηχανισμών προσρόφησης σε μικροπόρους, σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις προσροφητή και προσροφούμενου υλικού και από το μέγεθος του πόρου σε σχέση με τη διάμετρο του προσροφούμενου.

Γενικά, το ολικό προσροφημένο ποσό δεν εξαρτάται από το εμβαδόν της επιφάνειας, αλλά από τον όγκο των πόρων [28]. Η επικάλυψη των δυναμικών πεδίων των απέναντι μοριακών τοιχωμάτων λόγω της εγγυτητάς τους, περικλείει τη διαδικασία προσρόφησης, αυξάνοντας έτσι τη δύναμη έλξης των προσροφημένων μορίων. Αυτή η αύξηση, καθιστά την ενέργεια προσρόφησης μεταξύ των μικροπόρων, ψηλή, σε σχέση με την ανοικτή επιφάνεια. Επομένως, σημειώνεται παραμόρφωση της ισοθέρμου με αυξημένη προσρόφηση. Η επικάλυψη του δυναμικού πεδίου των δύο μοριακών

τοιχωμάτων ή των απέναντι πλευρών κυλινδρικών πόρων, πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη. Τέλος ανωμαλίες στο μικροπορώδες δίκτυο, περιπλέκουν περαιτέρω την κατάσταση.

- **Ισόθερμος τύπου II**

Αυτή η ισόθερμος χαρακτηρίζει τα *μακροπορώδη* ή τα *μή πορώδη* στερεά, όπου γίνεται προσρόφηση σε πολυμοριακά στρώματα. Παρουσιάζεται ένα σημείο καμπής B, όπου αλλάζει η κλίση, το οποίο είναι αντίστοιχο με την συμπλήρωση του μονοστρώματος και την αρχή της πολυστρωματικής προσρόφησης. Υπάρχει και σ' αυτή την ισόθερμο μια αύξηση της πίεσης όπως και στην ισόθερμο τύπου I, αλλά στις πιο μεγάλες πιέσεις δεν υπάρχει οριακή τιμή στον όγκο της προσρόφησης. Στην πίεση κορεσμού, το αέριο γίνεται υγρό, οπότε έχουμε εναπόθεση υγρού στην επιφάνεια.

Στο σημείο B, που έχουμε συμπλήρωση του μονοστρώματος, έχουμε αλλαγή της ενθαλπίας προσρόφησης, έτσι όταν αρχίζει η δημιουργία πολυστρώματος η κλίση αλλάζει. Για την ερμηνεία αυτής της ισόθερμου, χρησιμοποιείται το μοντέλο BET. Και αυτή η ισόθερμος είναι αντιστρεπτή [28].

- **Ισόθερμος τύπου III**

Χαρακτηρίζεται από έλλειψη του σημείου B πράγμα που δείχνει ότι είναι αδύνατος ο υπολογισμός της επιφάνειας. Σε μικρές σχετικές τιμές πίεσης και προσρόφησης κι όσο πλησιάζουμε την τιμή κορεσμού η προσρόφηση αυξάνεται. Δεν υπάρχει μεγάλη αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφητή – προσροφημένου μορίου. Δεν δημιουργείται μονόστρωμα πριν το πολύστρωμα, αλλά έχουμε κατευθείαν πολυστρωματική προσρόφηση, γι' αυτό και δεν υπάρχει σημείο B. Μετά από κεκορεσμένες πιέσεις αρχίζει η συμπύκνωση. Σε ακραίες περιπτώσεις δεν γίνεται καθόλου προσρόφηση και γίνεται απευθείας συμπύκνωση.

- **Ισόθερμος τύπου IV**

Η ισόθερμος αυτή μοιάζει με την ισόθερμο τύπου II. Αρχικά, παρατηρείται προσρόφηση μέχρι την δημιουργία του πρώτου στρώματος (μονόστρωμα), όπου παρατηρείται κάποια αλλαγή κλίσης [28]. Το σημείο B στο Σχήμα 1.1.8.1, υποδηλώνει τη συμπλήρωση του μονοστρώματος. Μετά το σχηματισμό του μονοστρώματος, αρχίζει η πολυστρωματική προσρόφηση η οποία λαμβάνει χώρα στους μεσοπόρους που δημιουργούνται κατά την συσσωμάτωση, καθώς και στην εξωτερική επιφάνεια. Η

πολυστρωματική προσρόφηση συνεχίζεται μέχρι μιας συγκεκριμένης πίεσης ($p/p^0=0.45$ περίπου), όπου παρατηρείται απότομη αύξηση του προσροφητικού υλικού μέχρι τον κορεσμό (οριακό σημείο όπου η προσρόφηση παραμένει σταθερή). Το σημείο όπου παρατηρείται απότομη αύξηση, είναι το σημείο στο οποίο αρχίζει το φαινόμενο της **τριχοειδούς συμπύκνωσης**, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα το γέμισμα των πόρων και παρατηρείται σε συγκεκριμένη πίεση όπου η ακτίνα του μηνίσκου του προσροφητικού υλικού που δημιουργείται, είναι σταθερή. Πάνω από αυτή την πίεση, σύμφωνα με την εξίσωση Kelvin [46], η ακτίνα του μηνίσκου δεν είναι σταθερή, μ'αποτέλεσμα να παρατηρείται το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης και το απότομο γέμισμα των πόρων (απότομη αλλαγή κλίσης). Με μείωση της πίεσης έχουμε εκρόφηση, ο μηνίσκος σπάει, εξατμίζεται απότομα το υγρό και αδειάζει ο πόρος.

Παρατηρούμε, την ύπαρξη βρόχου υστέρησης που φανερώνει ότι, η εκρόφηση ακολουθεί διαφορετική οδό από την προσρόφηση. Αυτό συμβαίνει, γιατί η ακτίνα του πόρου κατά την εκρόφηση διαφέρει από την ακτίνα που παρατηρείται κατά την προσρόφηση λόγω σχήματος των πόρων.

Η ισόθερμος αυτή, αναφέρεται στους **μεσοπόρους**, όπου η προσρόφηση γίνεται αυτόνομα στα τοιχώματα των πόρων, χωρίς να υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφήσεων στα δύο τοιχώματα.

- **Ισόθερμος τύπου V**

Η ισόθερμος τύπου V, σε χαμηλές πιέσεις, σχετίζεται με τον τύπο III, στο ότι οι επιδράσεις προσροφητικού και προσροφούμενου είναι αδύνατες, παρουσιάζει όμως υστέρηση. Δεν υπάρχει μονοστρωματική προσρόφηση, αλλά τριχοειδής συμπύκνωση. Λόγω έλλειψης σημείου B, δεν μπορούμε να υπολογίσουμε το εμβαδό επιφάνειας.

- **Ισόθερμος τύπου VI**

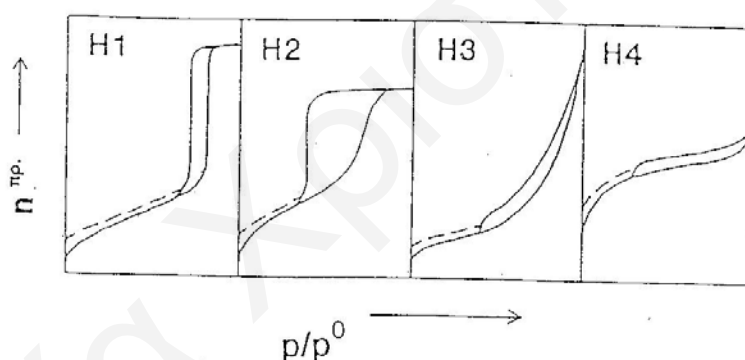
Στην ισόθερμο αυτή παρουσιάζεται πολυστρωματική προσρόφηση, όπου κάθε στρώμα δημιουργείται ξεχωριστά. Πρώτα δημιουργείται μια στρώση, καλύπτεται όλη η επιφάνεια, σταματά η προσρόφηση και αφού αυξηθεί λίγο η πίεση, δημιουργείται δεύτερη στρώση. Συνεχίζεται το ίδιο μέχρι κορεσμού. Οι διάφορες βαθμίδες οφείλονται στο διαφορετικό δυναμικό επιδράσεων μεταξύ διαδοχικών μοριακών στρωμάτων. Η ισόθερμος αυτή παρατηρείται σε επίπεδες ομοιογενείς επιφάνειες μή πορωδών υλικών [28].

1.1.9 Το φαινόμενο της Υστέρησης

Μετά την επίτευξη κορεσμού, το προσροφούμενο ποσό εκροφάται με μια διαδικασία διαφορετική της προσρόφησης. Στους μεσοπόρους όμως λόγω της τριχοειδούς συμπίκνωσης, η εκρόφηση λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες πιέσεις από την συμπίκνωση, επομένως σε αυτούς τους πόρους παρατηρείται υστέρηση [30].

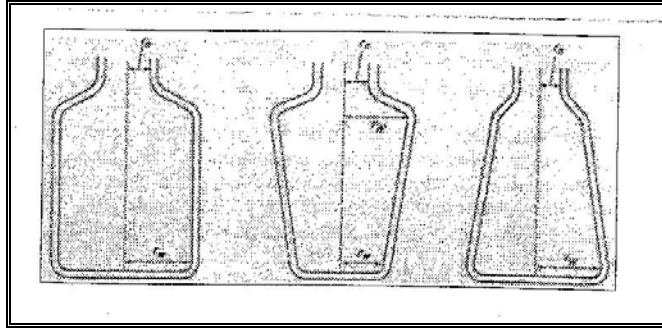
Σε μερικές από τις ισοθέρμους των πορωδών στερεών, συγκεκριμένα στις ισοθέρμους τύπου IV και V, παρουσιάζονται φαινόμενα υστέρησης [47, 48]. Το αν θα παρατηρηθεί υστέρηση ή όχι εξαρτάται από το σχήμα του πόρου. Η υστέρηση αποδίδεται στο διαφορετικό μέγεθος του σώματος και του στόμιου του πόρου, ή στη διαφορετική συμπεριφορά κατά την προσρόφηση και εκρόφηση σε κυλινδρικούς πόρους.

Τα διάφορα είδη των βρόχων υστέρησης που παρατηρούνται διαφέρουν μεταξύ τους σε μέγεθος και σχήμα και ταξινομούνται σε τέσσερα είδη. Η ταξινόμηση αυτή έχει γίνει από την IUPAC [49] και παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1.9.1.



Σχήμα 1.1.9.1: Ταξινόμηση των βρόχων υστέρησης κατά IUPAC. Βρόχοι υστέρησης: a) Τύπου H1, b) Τύπου H2, c) Τύπου H3, d) Τύπου H4.

Σε ορισμένη περιοχή πίεσης, η ισόθερμος εκρόφησης, βρίσκεται πάνω από την ισόθερμο προσρόφησης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η εκρόφηση συμπυκνωμένου αερίου από τους στενούς πόρους δεν συμβαίνει τόσο εύκολα όσο η συμπίκνωσή του. Κι' αυτό, γιατί το μόριο που εκροφάται από ένα κυρτό μηνίσκο έχει μεγαλύτερη πιθανότητα για επανασυμπύκνωση από ένα μόριο που εκροφάται από μια επίπεδη επιφάνεια. Έτσι, για δεδομένη πίεση η προσρόφηση και η εκρόφηση συμβαίνουν με διαφορετικές ταχύτητες, επειδή η ακτίνα των πόρων δεν είναι ίδια και στις δύο περιπτώσεις, π.χ. πόροι σχήματος μελανοδοχείου, πόροι που έχουν ανώμαλα τοιχώματα και κυλινδρικοί πόροι (Σχήμα 1.1.9.2-3).



Σχήμα 1.1.9.2: Διάφοροι πόροι με σχήμα μελανοδοχείου.

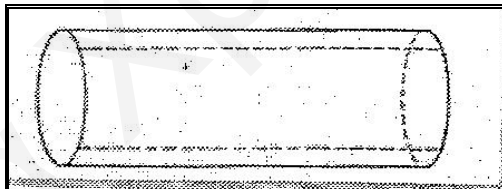
Το αποτέλεσμα αυτό μελετήθηκε από τον Λόρδο Κέλβιν [46] και περιγράφεται με την ακόλουθη εξίσωση [Εξ. 1.1.9.1]:

$$\ln(P/P_0) = \frac{-2V_m\gamma}{r_mRT} \cos \zeta \quad [1.1.9.1]$$

Όπου: V_m = γραμμομοριακός όγκος υγρού (cm^3/g), γ = επιφανειακή τάση μηνίσκου (dyn/cm), r_m = ακτίνα πόρου (cm), και ζ = γωνιά επαφής.

Η σχετική πίεση όπου γίνεται η συμπύκνωση σε πόρο κάποιου μεγέθους, μπορεί να υπολογιστεί και η ισόθερμος να χρησιμοποιηθεί για να βρεθεί το μέγεθός του.

Ο τύπος υστέρησης H_1 υποδηλώνει κυλινδρικούς πόρους με ανοικτά και τα δύο άκρα. Κυλινδρικοί πόροι που έχουν μόνο το ένα άκρο τους ανοικτό δεν παρουσιάζουν υστέρηση (Σχήμα 1.1.9.3).



Σχήμα 1.1.9.3: Κυλινδρικός πόρος ανοικτός και στα δύο άκρα

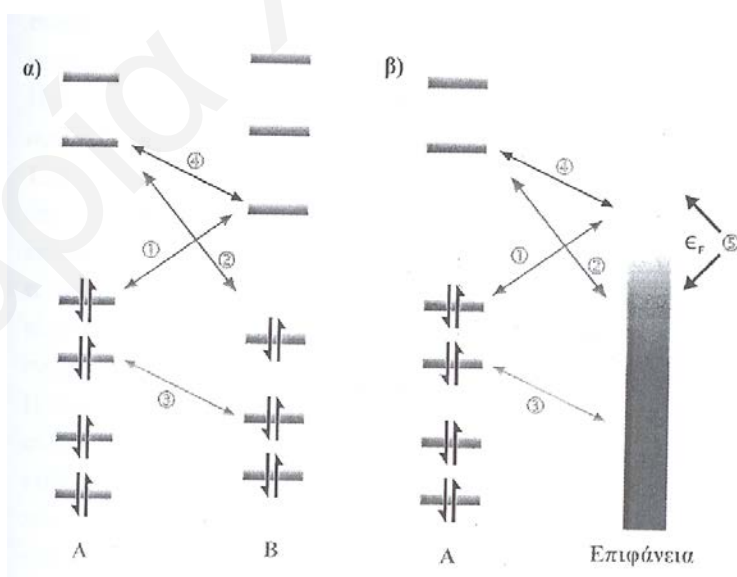
Ο τύπος H_2 υποδηλώνει πόρους τύπου μελανοδοχείου, ενώ οι τύποι H_3 και H_4 αναφέρονται σε πόρους τύπου σχισμής.

Ακόμη η υστέρηση μπορεί να οφείλεται σε περιοχές σφαλμάτων (ρήγματα ή ατέλειες στη δομή) μέσα στον κρύσταλλο [50]. Όταν προσροφούμενα μόρια εισχωρήσουν σε αυτές τις περιοχές σφαλμάτων σε κάποια δεδομένη σχετική πίεση, η παραμόρφωση της δομής του προσροφητή που λαμβάνει χώρα εμποδίζει τα μόρια αυτά να αφαιρεθούν κατά την εκρόφηση κάτω από τις ίδιες πιέσεις. Συνήθως χρειάζονται μεγαλύτερες δυνάμεις (πιέσεις) για να σπρωχθούν τα μόρια μακριά από την επήρεια των σφαλμάτων και συνεπώς δημιουργείται βρόχος υστέρησης. Επίσης η παραμόρφωση αυτή παρατηρείται μεταξύ κρυσταλλιτών μέσα στη συσσωμάτωση.

Κατά την προσρόφηση, η διόγκωση παραμορφώνει τη δομή, απομακρύνοντας για παράδειγμα χαλαρές διακλαδώσεις και δημιουργεί κενά, τα οποία προηγουμένως ήταν απρόσιτα στα προσροφούμενα [32]. Εφόσον η παραμόρφωση δεν είναι τέλεια ελαστική, μερικά μόρια παγιδεύονται και εκφεύγουν μόνο με πολύ αργό ρυθμό, ή πιθανόν και καθόλου κατά την εκρόφηση. Αυτή η αργή διεξόδωση των μορίων στα στενώματα μέσα στο στερεό ή μεταξύ συσσωματωμένων σωματιδίων που σχηματίζουν κενά στη δομή (ψευδομεσοπόρους), οφείλεται στις δυνάμεις συνάφειας του μηνίσκου N_2 στα πορώδη τοιχώματα και στην επιφανειακή τάση οδηγώντας έτσι σε υστέρηση κατά την εκρόφηση. Συνεπώς η ισόθεμος ακολουθεί διαφορετική πορεία στην εκρόφηση απ'ό,τι στην προσρόφηση μέχρι την σχετική πίεση του αζώτου $0.4 p/p^0$.

1.1.10 Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Με σύγκριση των αλληλεπιδράσεων των τροχιακών δύο μορίων στην αέρια φάση και ενός μορίου στην αέρια φάση με μια στερεή επιφάνεια μπορεί να γίνει κατανοητός ο μηχανισμός προσρόφησης ενός μορίου σε μια στερεή επιφάνεια. Το Σχήμα 1.1.10.1 παρουσιάζει τις αλληλεπιδράσεις των τροχιακών δύο μορίων στην αέρια φάση (Σχήμα 1.1.10.1α) και ενός μορίου με μια στερεή επιφάνεια (Σχήμα 1.1.10.1β). Παρόλο που η ενεργειακή κατάσταση ενός μορίου αναλύεται ως ένα σύστημα πολλών ενεργειακών επιπέδων, τα μετωπικά τροχιακά είναι αυτά που συνεισφέρουν περισσότερο στο σχηματισμό χημικού δεσμού [27, 51, 52].



Σχήμα 1.1.10.1: Αλληλεπιδράσεις των τροχιακών δύο μορίων στην αέρια φάση (α) και ενός μορίου με μια στερεή επιφάνεια (β) [51].

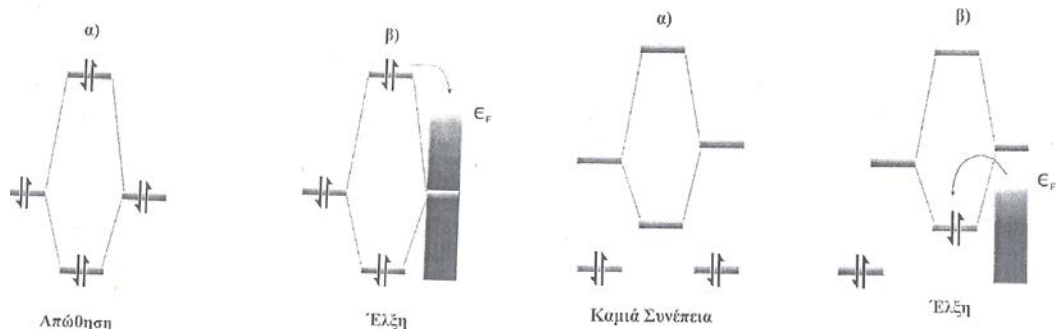
Για δύο μόρια A και B που αλληλεπιδρούν στην αέρια φάση (Σχ. 1.1.10.1α) θα ισχύουν τα ακόλουθα:

1) Οι ρυθμίζουσες αλληλεπιδράσεις είναι αυτές οι δύο ηλεκτρονίων δύο τροχιακών, οι οποίες είναι σταθεροποιητικές και σημαίνονται με (1) και (2) στο Σχ. 1.1.10.1α. Ανάλογα με τις σχετικές ενέργειες του κάθε τροχιακού και την ποιότητα της επικάλυψης, θα υπάρξει μεταφορά φορτίου από το ένα σύστημα στο άλλο. Κατά την αλληλεπίδραση (1), το μόριο A είναι ο δότης ή η βάση, ενώ το μόριο B (Σχ. 1.1.10.1α) ή η επιφάνεια (Σχ. 1.1.10.1β) είναι ο δέκτης ή το οξύ. Το αντίθετο συμβαίνει κατά την αλληλεπίδραση (2).

2) Η αλληλεπίδραση (3) είναι αλληλεπίδραση δύο τροχιακών τεσσάρων ηλεκτρονίων και είναι αποσταθεροποιητική ή απωστική, όπως φαίνεται στο Σχ.1.1.10.2α. Σε μερικά συστήματα οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορεί να είναι σημαντικές και μπορούν ακόμα να αποτρέψουν την δημιουργία δεσμού μέσω των αλληλεπιδράσεων (1) και (2). Παρόλα αυτά, στην περίπτωση της χημικής προσρόφησης σε μια στερεή επιφάνεια, το ενεργειακό επίπεδο του αντιδεσμικού τροχιακού της αλληλεπίδρασης δύο τροχιακών τεσσάρων ηλεκτρονίων μπορεί να φτάσει πάνω από το ενεργειακό επίπεδο Fermi της μεταλλικής επιφάνειας, με αποτέλεσμα να αφήσει τα ηλεκτρόνια του στο επίπεδο Fermi του μετάλλου και έτσι να μην αποσταθεροποιεί πλέον το σύστημα (Σχ. 1.1.10.2β). Φαίνεται ξεκάθαρα ότι η δημιουργία δεσμού ευνοείται στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης μορίου-στερεής επιφάνειας.

3) Η αλληλεπίδραση (4) εμπλέκει δύο άδεια τροχιακά. Γενικά δεν θα είχε καμιά συνέπεια αφού τα τροχιακά δεν έχουν κανένα ενεργειακό περιεχόμενο (Σχ. 1.1.10.3α). Παρόλ' αυτά, αυτό ισχύει μόνο στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης δύο μορίων. Στην περίπτωση όμως της αλληλεπίδρασης μορίου-στερεής επιφάνειας, το προκύπτον δεσμικό τροχιακό είναι δυνατό να είναι κάτω από το επίπεδο Fermi της επιφάνειας. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την μεταφορά ηλεκτρονίων από την επιφάνεια προς το άδειο δεσμικό τροχιακό και έτσι την ενίσχυση του δεσμού A-στερεής επιφάνειας (Σχ. 1.1.10.3β).

4) Η αλληλεπίδραση (5) (Σχ. 1.1.10.1β) συμβαίνει μόνο στην περίπτωση όπου το στερεό είναι μέταλλο. Κατά την αλληλεπίδραση αυτή τα ηλεκτρόνια από το επίπεδο Fermi του μετάλλου μεταφέρονται προς τα τροχιακά του προσροφημένου είδους, ή αντίστροφα. Η αλληλεπίδραση αυτή είναι δεύτερης τάξης και συμβαίνει με σκοπό την αναπλήρωση των κενών που δημιουργούνται από τις αλληλεπιδράσεις πρώτης τάξης (1-4).



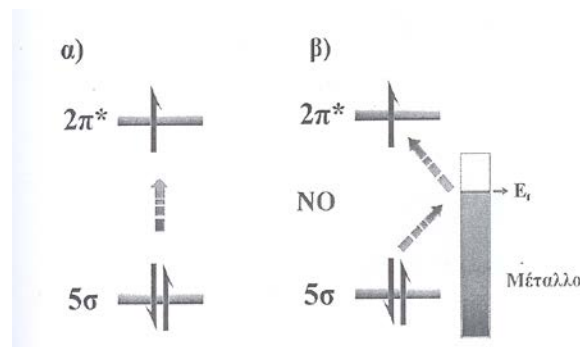
Σχήμα 1.1.10.2: Αλληλεπίδραση δύο τροχιακών τεσσάρων ηλεκτρονίων σε σύστημα δύο μορίων στην αέρια φάση (α) και σε σύστημα μορίου με στερεή επιφάνεια (β).

Σχήμα 1.1.10.3: Αλληλεπίδραση δύο κενών τροχιακών σε σύστημα δύο μορίων στην αέρια φάση (α) και σε σύστημα μορίου με στερεή επιφάνεια (β).

1.1.11 Χημική προσρόφηση NO σε επιφάνειες μετάλλων και μεταλλοξειδίων

Η διάσπαση του NO γίνεται εύκολα εάν προηγηθεί προσρόφηση του σε μια στερεή επιφάνεια [53]. Μια αρκετά απλή εξήγηση του φαινομένου δίνεται με σύγκριση των μοριακών τροχιακών του NO πριν και μετά την προσρόφηση του σε μια στερεή επιφάνεια. Τα τροχιακά τα οποία παίζουν τον σημαντικότερο ρόλο κατά την αλληλεπίδραση ενός μορίου μ'ένα άλλο μόριο ή μια επιφάνεια, είναι τα μετωπικά τροχιακά. Στην περίπτωση του NO τα τροχιακά αυτά είναι το $2\pi^*$ και το 5σ . Το πρώτο είναι ημιπλήρες ενώ το δεύτερο πλήρες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.11.1α, για να αποσταθεροποιηθεί και να διασπαστεί το μόριο του NO θα πρέπει να υπάρξει μεταφορά ηλεκτρονίων από το 5σ στο $2\pi^*$ αντιδεσμικό τροχιακό του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του μορίου και άρα την αποσταθεροποίησή του.

Παρόλ' αυτά η διάσπαση του NO στην αέρια φάση δεν λαμβάνει χώρα παρά μόνο σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες ($T > 1000$ °C), αφού υπάρχει ένα πολύ ψηλό ενεργειακό φράγμα ($E_{act} = 364$ kJ/mol), δηλαδή η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από το 5σ στο $2\pi^*$ τροχιακό είναι πολύ ενεργοποιημένη. Στην περίπτωση όμως του NO που προσροφάται σε μια στερεή μεταλλική επιφάνεια (Σχ. 1.1.11.1β), η αποσταθεροποίησή του καθίσταται δυνατή με δύο τρόπους. Ηλεκτρόνια από τα τροχιακά του μετάλλου (επίπεδο Fermi) μπορούν να κινηθούν προς το $2\pi^*$ αντιδεσμικό τροχιακό του NO μέσω μιας αλληλεπίδρασης δύο τροχιακών δύο ηλεκτρονίων. Ακόμη, ηλεκτρόνια από το 5σ δεσμικό τροχιακό του NO μπορούν να κινηθούν προς τα τροχιακά του μετάλλου. Στην πρώτη περίπτωση το μόριο παίρνει ηλεκτρόνια σε αντιδεσμικό τροχιακό του ενώ στην άλλη περίπτωση χάνει ηλεκτρόνια από δεσμικό τροχιακό του.

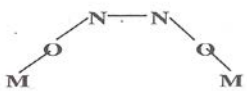
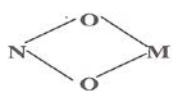
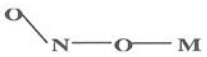

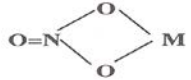


Σχήμα 1.1.11.1: Μετακίνηση φορτίων στα τροχιακά του μορίου του NO πριν και μετά την χημική του προσρόφηση σε μεταλλική επιφάνεια.

Στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων, η χημική προσρόφηση είναι πιο πολύπλοκη από ό,τι στην περίπτωση μιας μεταλλικής επιφάνειας. Στην πρώτη περίπτωση, εκτός από τα τροχιακά των μεταλλοκατιόντων υπάρχουν και αυτά των επιφανειακών οξυγόνων. Ακόμα, οι ατέλειες στη δομή της στερεάς επιφάνειας είναι πιο συχνό φαινόμενο στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων παρά σε αυτή των μετάλλων, γεγονός που επηρεάζει σημαντικά τη χημική προσρόφηση [54-55]. Αυτό συμβαίνει γιατί το μόριο του NO έχει τη δυνατότητα να προσροφάται σε κενές θέσεις οξυγόνου σε συγκεκριμένα μεταλλοξείδια όπως το CeO_2 [54-56] και ZrO_2 [55].

Όπως έχει αναφερθεί, στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων τα μοριακά τροχιακά της επιφάνειας είναι διαφορετικά από αυτά των μετάλλων. Αυτό συμβαίνει λόγω υβριδισμού των ατομικών τροχιακών των μεταλλοκατιόντων με αυτά των οξυγόνων του μεταλλοξειδίου. Το μόριο του NO είναι δυνατόν να προσροφηθεί είτε στα μεταλλοκατιόντα είτε στα οξυγόνα μιας επιφάνειας μεταλλοξειδίου. Επιπλέον, τα κέντρα προσρόφησης του NO μπορεί να είναι συνδυασμός μεταλλοκατιόντων και οξυγόνων. Οι πιθανές δομές χημικά προσροφημένου NO σε μια επιφάνεια μεταλλοξειδίου, καθώς και η αντίδραση σχηματισμού τους αναφέρεται στην βιβλιογραφία [57, 58] και φαίνεται στον Πίνακα 1.1.11.1.

Πίνακας 1.1.11.1: Δομές διαφόρων ειδών χημικά προσροφημένου NO σε επιφάνεια μεταλλοξειδίου και η αντίδραση σχηματισμού τους.

<u>Είδος</u>	<u>Δομή</u>	<u>Αντίδραση</u>
Μοριακά προσροφημένο NO	$N-O \cdot / e^-$	$NO(g) + (\cdot / e^-) \leftrightarrow NO^-$
Cis- $N_2O_2^{2-}$		$2NO^- \leftrightarrow N_2O_2^{2-}$
Χηλικό Nitro		$NO(g) + O^{2-} \leftrightarrow NO_2^{2-}$ $NO(g) + O^- \leftrightarrow NO_2^-$ $NO(g) + O^{2-} \leftrightarrow NO_2^- + e^-$
Nitrito		
Μono-υποκατεστημένο Nitrate		$NO_2^- + O^{2-} \leftrightarrow NO_3^- + 2e^-$
Δι-υποκατεστημένο Nitrate		$NO_2^{2-} + O^- \leftrightarrow NO_3^- + 2e^-$

□/e⁻: F-center

1.1.12 Θεωρία Καθίζησης ή Καταβύθισης (Precipitation)

Καθίζηση είναι η διεργασία κατά την οποία σχηματίζονται μια ή περισσότερες στερεές φάσεις από μια ή περισσότερες διαλελυμένες ουσίες. Με καθίζηση παρασκευάζονται συνήθως οι μή στηριζόμενοι καταλύτες και οι φορείς. Τους καταλύτες που παρασκευάζονται με τον τρόπο αυτό τους ονομάζουν καταλύτες καθίζησης (precipitation catalyts) [18, 59].

Για να μπορέσει μια στερεή φάση να αποχωριστεί από ένα διάλυμα πρέπει αυτό να καταστεί υπέρκορο, δηλαδή να βρεθεί σε μια θερμοδυναμικά ασταθή κατάσταση. Στα υπέρκορα διαλύματα διακρίνονται δύο καταστάσεις: ο ασταθής (unstable) και ο μετασταθής (metastable) υπερκορεσμός. Στον πρώτο μπορούν να δημιουργηθούν κέντρα πυρηνοποίησης και στη συνέχεια ν' αναπτυχθούν. Στο δεύτερο δεν μπορούν να δημιουργηθούν τέτοια κέντρα, αλλά αφού εισαχθούν στο διάλυμα μπορούν ν' αναπτυχθούν. Η σταθερότητα των υπέρκορων διαλυμάτων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες που σχετίζονται με τη φύση της διαλελυμένης ουσίας [59].

Οι διάφοροι τρόποι για να καταστεί ένα διάλυμα υπέρκορο είναι: με μεταβολή του διαλύτη ή του PH ή της θερμοκρασίας ή με χρήση ουσιών που σχηματίζουν σύμπλοκα. Η επίτευξη των συνθηκών αυτών, δηλαδή των συνθηκών υπερκορεσμού, είναι δύσκολη λόγω της τάσης του διαλύματος να μειώνει την τιμή υπερκορεσμού μέσω της

καθίζησης. Επιπλέον και η παρασκευή ομογενούς ιζήματος είναι αρκετά δύσκολη επειδή και στην περίπτωση αυτή πρέπει να επιτευχθούν υψηλές τιμές υπερκορεσμού.

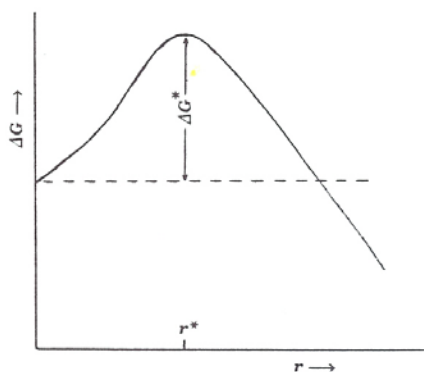
Οι ουσίες που προκαλούν συμπλοκοποίηση του κατιόντος (π.χ. οξύ ή βάση), ονομάζονται ουσίες που προκαλούν καθίζηση (precipitating agents). Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται ως διαλύτης το H_2O , ενώ τα διαλυτά άλατα είναι συνήθως νιτρικά και πιο σπάνια θειικά ή χλωριούχα καθώς και άλατα οργανικών οξέων. Ως ουσίες που προκαλούν καθίζηση χρησιμοποιούνται συνήθως αμμωνία και αμμωνιακά άλατα, γιατί αυτά μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα σε μεταγενέστερο στάδιο της επεξεργασίας του ιζήματος [18, 59].

Ο μηχανισμός σχηματισμού ενός κρυσταλλικού ιζήματος περιλαμβάνει δύο στάδια:

- **Την πυρηνοποίηση (nucleation)**
- **Την ανάπτυξη των κρυστάλλων (crystal growth)**

Η πυρηνοποίηση, είναι η διεργασία εκείνη κατά την οποία σχηματίζονται πυρήνες κρυστάλλωσης. Διακρίνεται σε ομογενή και ετερογενή. Στην *ομογενή* πυρήνωση (homogeneous nucleation) οι πρώτοι στερεοί πυρήνες σχηματίζονται εξαιτίας αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε ιόντα ή μόρια και κάτω από συνθήκες υψηλού υπερκορεσμού. Η ετερογενής πυρηνοποίηση (heterogeneous nucleation), περιλαμβάνει το σχηματισμό στερεών πυρήνων στην επιφάνεια κάποιων στερεών σωματιδίων που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα. Τα σωματίδια αυτά μπορεί να είναι ξένες προσμείξεις ή μπορεί να έχουν εισαχθεί σκόπιμα στο διάλυμα για να διευκολύνουν την πυρηνοποίηση. Ετερογενής πυρηνοποίηση μπορεί να συμβαίνει και στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του δοχείου.

Η ελεύθερη ενέργεια πυρηνοποίησης περιγράφεται από την καμπύλη του σχήματος Σχήμα 1.1.12.1.



Σχήμα 1.1.12.1: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας πυρηνοποίησης, ΔG , με το μέγεθος των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων, όπου r^* : κρίσιμη ακτίνα, ΔG^* : ελεύθερη ενέργεια ενεργοποίησης της πυρηνοποίησης [18].

Παρατηρούμε ότι η καμπύλη περνά από ένα μέγιστο που αντιστοιχεί σ' ένα κρίσιμο μέγεθος πυρήνα, r^* [18]. Κατά την κλασική θερμοδυναμική θεωρία της πυρηνοποίησης, ως ομογενής πυρήνας θεωρείται κάποιο συσσωμάτωμα που έχει ένα κρίσιμο μέγεθος και το οποίο βρίσκεται σε ασταθή ισορροπία με την μητρική του υγρή φάση. Μοριακά συσσωμάτωμα κάτω από αυτό το κρίσιμο μέγεθος ονομάζονται υποκρίσιμοι πυρήνες (subcritical nuclei) ή έμβρυα (embryos ή germs).

Είναι προφανές ότι για το σχηματισμό συσσωματωμάτων, με ακτίνες μικρότερες από την κρίσιμη, απαιτείται ενέργεια. Η ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό κάποιου στεθερού πυρήνα ονομάζεται ελεύθερη ενεργεια πυρηνοποίησης [59, 60] και η τιμή της εξαρτάται από το ιδιαίτερο σύστημα το οποίο χρησιμοποιείται. Από το σύστημα αυτό εξαρτάται επίσης και το μέγεθος των πυρήνων.

Ο σχηματισμός των πυρήνων ακολουθεί τον εξής μηχανισμό: Σύγκρουση δύο ή περισσότερων μορίων διαλελυμένης ουσίας οδηγεί στο σχηματισμό ενός εξαιρετικά μικρού και ασταθούς συνόλου. Όταν αυτό το σύνολο βρεθεί σε περιοχές χαμηλού τοπικού υπερκορεσμού αναδιαλύεται. Όταν αντίθετα βρεθεί σε περιοχές με ψηλό τοπικό υπερκορεσμό, είναι πολύ πιθανό επιπρόσθετες συγκρούσεις μορίων διαλελυμένης ουσίας με το σύνολο αυτό να οδηγήσουν στο σχηματισμό ασταθούς αλυσίδας μορίων. Ωφέλιμες συγκρούσεις τέτοιων αλυσίδων παράγουν ασταθή δυσδιάστατα μοριακά συγκροτήματα. Τέλος, συγκρούσεις δισδιάστατων μοριακών συγκρούσεων οδηγούν στο σχηματισμό τρισδιάστατων κρυσταλλικών πυρήνων.

- **Κρυσταλλική ανάπτυξη – Crystal growth**

Αμέσως μόλις σχηματιστεί ένας στερεός πυρήνας αρχίζει ν' αναπτύσσεται, καθώς η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος μειώνεται. Η ανάπτυξη των κρυστάλλων μπορεί να γίνει με βάση τους ακόλουθους μηχανισμούς:

Σε πάρα πολύ χαμηλά επίπεδα υπερκορεσμού, έχει προταθεί το **μοντέλο της ανάπτυξης σπειρών (screw dislocation controlled growth)** πάνω στις κρυσταλλικές επιφάνειες. Για ακόμη ψηλότερους υπερκορεσμούς έχει αναπτυχθεί το **μοντέλο της μονοπυρηνικής ανάπτυξης (mononuclear growth)** [18, 59]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου σχηματίζεται ένας πυρήνας ο οποίος αναπτύσσεται παράλληλα προς την επιφάνεια του κρυστάλλου παρέχοντας ένα καινούργιο επίπεδο. Έτσι η κρυσταλλική ανάπτυξη περνά μέσα από τη δημιουργία διαδοχικών επιπέδων. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό το καθορίζον με βάση την

ταχύτητα στάδιο της κρυσταλλικής ανάπτυξης, είναι ο σχηματισμός του πυρήνα στην επιφάνεια του κρυστάλλου.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, γίνεται αποδεκτό το **μοντέλο της πολυπυρηνικής ανάπτυξης (polynuclear growth)**. Το μοντέλο αυτό μοιάζει με το προηγούμενο, όπου στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου κρυσταλλίτη σχηματίζονται περισσότεροι από ένας πυρήνες οι οποίοι αναπτύσσονται παράλληλα σχηματίζοντας το μονόστρωμα των χαλαρά συνδεδεμένων δομικών μονάδων.

Τέλος, υπάρχει και το **μοντέλο γέννησης-εξάπλωσης**, σύμφωνα με το οποίο οι νέοι πυρήνες και καινούργια επίπεδα, αρχίζουν να σχηματίζονται πριν ακόμα τελειώσει ο σχηματισμός προηγούμενων. Αυτό δημιουργεί διάφορες ατέλειες στην κρυσταλλική ανάπτυξη.

- **Ρύθμιση των χαρακτηριστικών του ιζήματος**

Η πιο σημαντική παράμετρος που επιτρέπει τη ρύθμιση του ιζήματος είναι ο υπερκορεσμός. Όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός τόσο αυξάνεται ο ρυθμός πυρογένεσης και τόσο μειώνεται η κρίσιμη ακτίνα των πυρήνων. Επίσης, όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός τόσο αυξάνεται ο λόγος «αριθμός πυρογένεσης/ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης». Αξιοσημείωτο είναι το ότι όταν ο ρυθμός πυρογένεσης είναι εξαιρετικά ψηλός οι δομικές μονάδες δεν προλαμβάνουν συνήθως να τακτοποιηθούν, έτσι το σχηματιζόμενο κολλοειδές ίζημα είναι άμορφο και όχι κρυσταλλικό. Καθώς αυξάνουμε τον υπερκορεσμό έχουμε μείωση του μεγέθους της κρυσταλλικότητας του ιζήματος και της διεργασίας της κρυσταλλικής ανάπτυξης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση του υπερκορεσμού, οι δομικές μονάδες κατά την συσσώρευση τους δεν προλαμβάνουν να ενσωματωθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα και επομένως οδηγούμαστε στο σχηματισμό άμορφων σωματιδίων.

Μελετώντας την επίδραση του υπερκορεσμού με βάση τα πρότυπα της προσρόφησης βρίσκουμε ότι σε χαμηλές τιμές υπερκορεσμού ακολουθείται το πρότυπο των σπειρών και σε μεγάλες τιμές τα πρότυπα της μονοπυρηνικής και πολυπυρηνικής ανάπτυξης. Τα πρότυπα αυτά συνδέονται με ψηλή κρυσταλλική τάξη. Αντίθετα σε *ψηλές τιμές υπερκορεσμού, ακολουθείται ο μηχανισμός γέννησης-εξάπλωσης, όπου αρχίζουν να σχηματίζονται καινούργια επίπεδα πριν ακόμα ολοκληρωθεί ο σχηματισμός των προηγούμενων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κρυσταλλικών ανωμαλιών, κενών τα οποία εξελίσσονται σε πόρους διαφόρων μεγεθών και σχημάτων. Επομένως προκύπτουν ιζήματα με σχετικά χαμηλή κρυσταλλικότητα και σχετικά ψηλό πορώδες.*

Η ρύθμιση του υπερκορεσμού είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για τον έλεγχο των χαρακτηριστικών του ιζήματος, άνκαι δεν είναι ο μοναδικός. Επιπλέον παράγοντες που ρυθμίζουν τα χαρακτηριστικά του ιζήματος θεωρούνται η ρύθμιση του ρυθμού περιστροφικής ανάδευσης, η επιλογή της ουσίας ή των ουσιών που θα προκαλέσουν την καθίζηση, η ρύθμιση της θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής του ιζήματος στα μητρικά υγρά [59].

- **Αλκαλική Συγκαταβύθιση**

Ο μηχανισμός των Αντιδράσεων που λαμβάνουν χώραν κατά την διάρκεια της παρασκευής τόσο του αμιγούς όσο και των μεικτών οξειδίων περιγράφεται από τα ακόλουθα στάδια [Εξ. 1.1.12.1-1.1.12.4]:

Αμιγές CeO₂

1. Συγκαταβύθιση

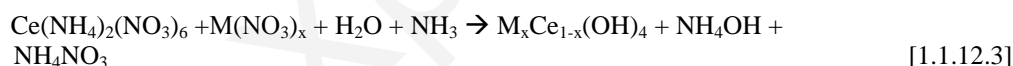


2. Συμπύκνωση



Μεικτά Οξείδια

1. Συγκαταβύθιση



2. Συμπύκνωση



Όπου M: μεταλλοϊόν

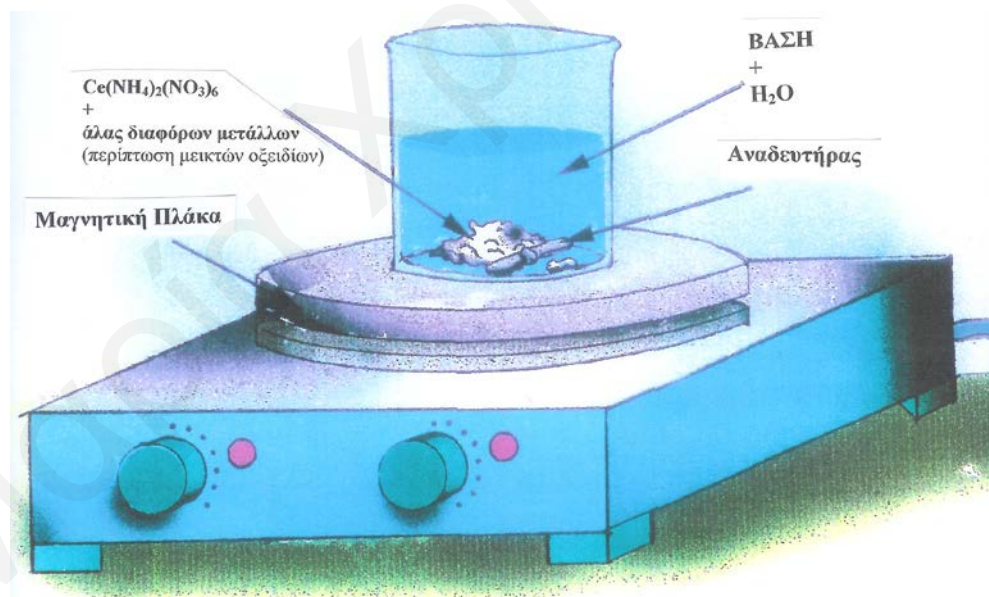
Γενικά η συμπύκνωση μπορεί να συμβεί με την απομάκρυνση ενός μικρού μορίου που εκτός από H₂O μπορεί να είναι NH₃. Αρχικά ο σχηματισμός CeO₂ λόγω της συμπύκνωσης οδηγεί στην κατασκευή ενός πορώδους δικτύου. Το δίκτυο αυτό περιέχει μεγάλες ποσότητες διαλύτη (H₂O) και NH₃, τα οποία απομακρύνονται με ξήρανση στους 100 °C για 24 ώρες. Το πορώδες δεν είναι στατικό κατά τη διάρκεια της ξήρανόσής του, αφού οι αντιδράσεις συμπύκνωσης συνεχίζουν να λαμβάνουν χώραν.

Σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος παίζει το είδος της πρόδρομης ένωσης, το οποίο καθορίζει τη μορφολογία των σωματιδίων τα οποία προκύπτουν. Στη συγκεκριμένη Διατριβή έχει χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομη ένωση το εναμμώνιο νιτρικό δημήτριο (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆). Έχει μελετηθεί στο παρελθόν και η

χρήση άλλων νιτρικών κυρίως αλάτων δημητρίου και έχει αποδειχθεί ότι η συγκεκριμένη ένωση οδηγεί σε ψηλότερο εμβαδόν επιφάνειας [61], διότι η δομή του οξειδίου εξαρτάται από την χημική φύση της πρόδρομης ένωσης [62].

Η ποσότητα του H_2O και η συγκέντρωση της βάσης που χρησιμοποιείται επιδρούν επίσης σημαντικά στη δομή των πόρων. Ακόμη οι συνθήκες ξήρανσης επηρεάζουν σημαντικά το τελικό προϊόν. Για παράδειγμα, η ξήρανση σε ψηλές θερμοκρασίες θα έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τριχοειδούς συμπύκνωσης στην διεπιφάνεια υγρού-αερίου μέσα στους σχηματιζόμενους πόρους. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων και ο σχηματισμός ενός στερεού το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων. Για τον λόγο αυτό η ξήρανση γίνεται σε χαμηλή θερμοκρασία ($T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$) έτσι ώστε τα στερεά που προκύπτουν να έχουν υψηλή επιφάνεια και ψηλά πορώδη, ιδιότητες επιθυμητές όσον αφορά τις εφαρμογές των υλικών αυτών στην κατάλυση.

Η καταβύθιση γίνεται με ταυτόχρονη ανάδευση του αιωρήματος [Σχήμα 1.1.12.2]. Αυτό γίνεται για αποφυγή του τοπικού υπερκορεσμού του διαλύματος που θα οδηγούσε σε σχηματισμό κρυσταλλιτών σε ορισμένες μόνο περιοχές.



Σχήμα 1.1.12.2: Σχηματική απεικόνιση της παρασκευής οξειδίων του δημητρίου με την μέθοδο της αλκαλικής συγκαταβύθισης.

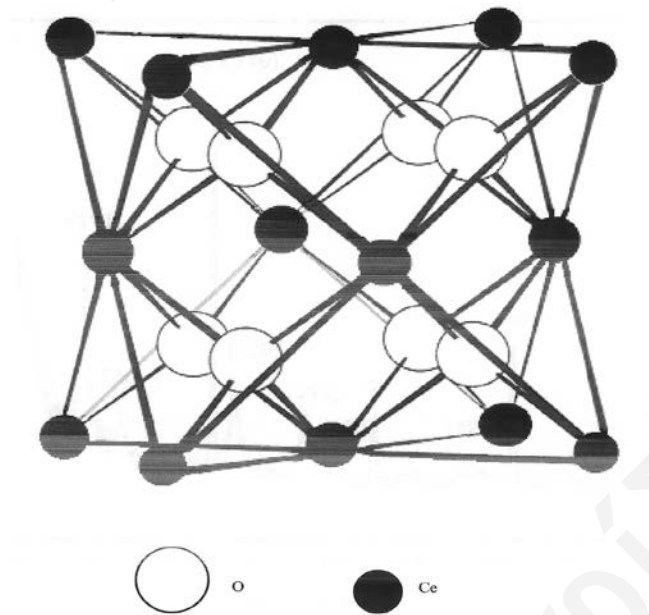
Κεφάλαιο 1.2: Θεωρητικό Υπόβαθρο Σχετικά με το CeO₂

1.2.1 Δομή και Ιδιότητες CeO₂

Η κρυσταλλική δομή του οξειδίου του δημητρίου (Σχήμα 1.2.1.1) είναι βασισμένη στην κυβική εδροκεντρωμένη συσσώρευση (face centered cubic, fcc) και ανήκει στις δομές τύπου CaF₂ [63, 64]. Κάθε ανιόν O²⁻ περιβάλλεται από 4 κατιόντα Ce⁴⁺, και κάθε κατιόν Ce⁴⁺ από 8 ανιόντα O²⁻. Δηλαδή οι αριθμοί ένταξης είναι 8 για το κατιόν (οκτώ ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν κύβο γύρω από το ιόν του δημητρίου) και 4 για το ανιόν (τέσσερα ιόντα δημητρίου Ce⁴⁺ τετραεδρικά διευθετημένα γύρω από κάθε ιόν O²⁻) [65].

Το CeO₂ είναι κρυσταλλικό στερεό χρώματος κίτρινου. Το Ce₂O₃ είναι επίσης κρυσταλλικό και έχει χρώμα κίτρινο προς πράσινο. Τα δύο στερεά έχουν πολύ ψηλό σημείο τήξεως που φτάνει τους 2600 °C [66]. Η πυκνότητα των δύο στερεών διαφέρει. Το CeO₂ έχει πυκνότητα 7.35 g/cm³, ενώ το Ce₂O₃ 6.2 g/cm³.

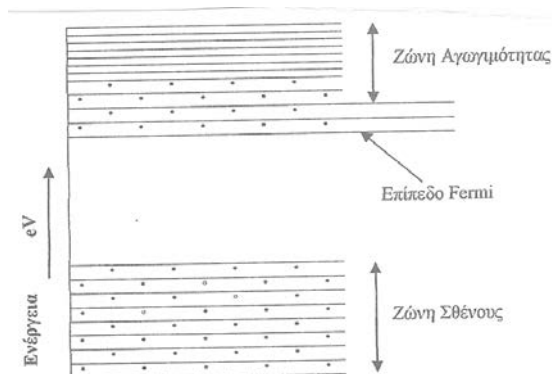
Το CeO₂ παρουσιάζει μια ιδιαιτερότητα στη δομή του, το γεγονός ότι μπορεί να έχει κενές θέσεις οξυγόνου τόσο στην επιφάνεια όσο και στην εσωτερική του δομή. Οι κενές θέσεις οξυγόνου είναι ατέλειες, σφάλματα της κρυσταλλικής δομής. Η δημιουργία ατελειών (κενών θέσεων) στην δομή του διοξειδίου του δημητρίου, προκαλεί σημαντική αύξηση στην εντροπία (ΔS^0) του. Δηλαδή, 1 mol O²⁻ στην κρυσταλλική δομή αντιστοιχεί με 10²³ πιθανές θέσεις για δημιουργία κενής θέσης οξυγόνου. Η ενθαλπία (ΔH^0) που απαιτείται για την δημιουργία κενής θέσης οξυγόνου, αντισταθμίζεται από το κέρδος στην εντροπία της κρυσταλλικής δομής, μ'αποτέλεσμα η ελεύθερη ενέργεια (ΔG^0) να μειώνεται [67]. Λόγω αυτής της ιδιαιτερότητας, παρουσιάζει μια σειρά μη στοιχειομετρικών σταθερών φάσεων, CeO_{2-x}, μεταξύ του CeO₂ (Ce^{IV}) και Ce₂O₃ (Ce^{III}). Ακόμα και μετά από απώλεια αξιοσημείωτων ποσοτήτων οξυγόνου από το πλέγμα του, εξακολουθεί να έχει δομή φθορίτη, λόγω του ότι τα υποξείδια που σχηματίζονται, επαναοξειδώνονται σε διοξείδιο του δημητρίου μετά από έκθεσή τους σε περιβάλλον οξειδωσης. Λόγω αυτής της συγκεκριμένης δομής, το οξείδιο του δημητρίου έχει την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου σε μεταβαλλόμενες συνθήκες, τόσο στην επιφάνειά του όσο και στο εσωτερικό της κρυσταλλικής του δομής [7].



Σχήμα 1.2.1.1: Κρυσταλλική δομή CeO₂

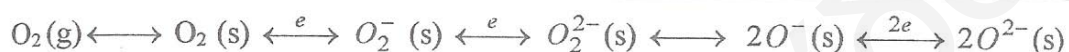
1.2.2 Το Οξείδιο του δημητρίου (CeO₂) ως Ημιαγωγός

Όπως έχει αναφερθεί, το οξείδιο του δημητρίου (CeO₂) παρουσιάζει μια συνεχή σειρά μή στοιχειομετρικών φάσεων (CeO_{2-x}) μεταξύ του CeO₂ (Ce^{IV}) και του Ce₂O₃ (Ce^{III}) [18, 68]. Στην κατάσταση αυτή το CeO₂ είναι ημιαγωγός και συγκεκριμένα ημιαγωγός **n-τύπου**. Στο οξείδιο του δημητρίου, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας είναι τέτοια έτσι ώστε με αύξηση της θερμοκρασίας επιτρέπεται η μετάβαση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Το επίπεδο Fermi στο CeO₂ βρίσκεται μετατοπισμένο προς τη ζώνη αγωγιμότητας γι'αυτό και χαρακτηρίζεται ως ημιαγωγός n-τύπου. Το ενεργειακό διάγραμμα ενός ημιαγωγού n-τύπου παρουσιάζεται αναλυτικά (Σχήμα 1.2.2.1) [69].



Σχήμα 1.2.2.1: Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού n-τύπου.

Οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των οξειδίων των μετάλλων, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την χημειοροφητική τους ικανότητα, η οποία καθορίζει την καταλυτική δραστηριότητα. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση οξυγόνου πάνω στο οξείδιο του δημητρίου, επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση του ημιαγωγού. Η επιφάνεια του οξειδίου του μετάλλου δρά ως δότης ηλεκτρονίων, ενώ τα μόρια οξυγόνου δρούν ως αποδέκτες ηλεκτρονίων. Κατά την προσρόφηση οξυγόνου πάνω σε ημιαγωγό n-τύπου, διαθέσιμα ηλεκτρόνια από το εσωτερικό του οξειδίου διαχέονται προς την επιφάνεια, σχηματίζοντας τα προσροφημένα ανιοντικά είδη οξυγόνου που φαίνονται πιο κάτω [Σχήμα 1.2.2.2] [69].

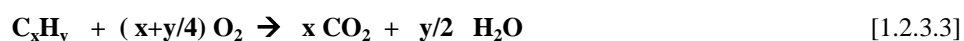


Σχήμα 1.2.2.2: Τα προσροφημένα ανιοντικά είδη οξυγόνου.

Καθώς αυξάνεται η κάλυψη σε οξυγόνο, όλο και πιο λίγα ηλεκτρόνια διαχέονται προς την επιφάνεια εξαιτίας της άπωσης που αναπτύσσεται μεταξύ αυτών και της αρνητικά φορτισμένης οξειδικής επιφάνειας. Επομένως, η προσρόφηση οξυγόνου στην επιφάνεια ημιαγωγού n-τύπου περιορίζεται σημαντικά από τον αριθμό των διαθέσιμων ηλεκτρονίων στην περιοχή της επιφάνειας.

1.2.3 Τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας αυτοκινήτου (Three-Way Catalytic Converter)

Η χρήση κάποιου καταλύτη για σημαντική μείωση των αερίων ρύπων οι οποίοι εκπέμπονται από τα αυτοκίνητα, έχει σαν στόχο την ταυτόχρονη αντιμετώπιση του προβλήματος από τους ρύπους αυτούς χωρίς την ανάγκη χρήσης κάποιου εξωτερικού αναγωγικού/οξειδωτικού σώματος [7]. Οι καταλύτες αυτοί πρέπει να δίνουν μεγάλους ρυθμούς διάσπασης του NO σε N₂ και O₂, να είναι σταθεροί με το χρόνο αντίδρασης, όσο και εκλεκτικοί (να μην παράγουν N₂O). Οι επιθυμητές αντιδράσεις τις οποίες πρέπει ν'αντιμετωπίσει ένας καταλύτης με υψηλές μετατροπές είναι οι εξής τρεις [Εξ.1.2.3.1-1.2.3.3]:

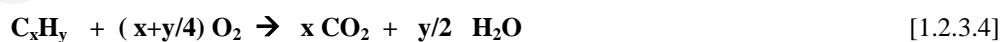


Για το λόγο αυτό οι καταλύτες αυτοί ονομάζονται **τριοδικοί**.

α) Λειτουργία

Ο καταλυτικός μετατροπέας βρίσκεται τοποθετημένος στο σύστημα εξαγωγής των καυσαερίων [70, 71], στον χώρο κάτω από το κάθισμα του συνοδηγού, επειδή η απόσταση αυτή από τη μηχανή θεωρείται η καλύτερη για αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της μηχανής και για τη μείωση της έκθεσης του καταλύτη σε ψηλές θερμοκρασίες. Ο καταλύτης πρέπει να είναι ανθεκτικός και αρκετά δραστικός και σε ψηλές θερμοκρασίες (600-800 °C), συνθήκες λειτουργίας της μηχανής σε μεγάλες ταχύτητες και αρκετά μετά το ξεκίνημα της μηχανής.

Οι σπουδαιότερες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σ'ένα καταλυτικό μετατροπέα, ταξινομούνται σε αντιδράσεις αναγωγής και αντιδράσεις οξείδωσης. Στις αντιδράσεις *αναγωγής* στις οποίες ως καταλύτης χρησιμοποιείται το Ρόδιο (Rh), με αφαίρεση οξυγόνου επιτυγχάνεται η εξουδετέρωση διαφόρων οξειδίων του αζώτου και ο σχηματισμός των αβλαβών αερίων N₂, H₂O και CO₂. Στις αντιδράσεις *οξείδωσης*, όπου συνήθως οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ο Λευκόχρυσος (Pt) και το Παλλάδιο (Pd), με προσθήκη οξυγόνου, εξουδετερώνονται το μονοξείδιο του άνθρακα, CO, και οι διάφοροι υδρογονάνθρακες που αποτελούν μέρος του καύσιμου υλικού και είτε δεν αναφλέγηκαν στην μηχανή, ή είναι προϊόντα παραπλεύρων αντιδράσεων. Με την εξουδετέρωσή τους παράγονται H₂O και CO₂. Επομένως, αφού οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής γίνονται ταυτόχρονα, επιβάλλεται η διατήρηση κάποιας ισορροπίας της ποσότητας του οξυγόνου στα καυσαέρια, έτσι ώστε και τα δύο είδη αντιδράσεων να είναι αποτελεσματικά. Έχει βρεθεί ότι αυτό επιτυγχάνεται με την βοήθεια ενός συστήματος που έχει την ικανότητα να διατηρεί την ανάμιξη αέρα-καυσίμου σε στοιχειομετρική αναλογία η οποία ισούται με Air/Fuel=14.7 [72]. Ο στοιχειομετρικός λόγος βάρους αέρα-καυσίμου [Εξ. 1.2.3.5] υπολογίζεται με βάση την αντίδραση τέλειας καύσης του C_xH_y, εάν υποτεθεί ότι αυτό είναι το μόνο καύσιμο [Εξ. 1.2.3.4]:

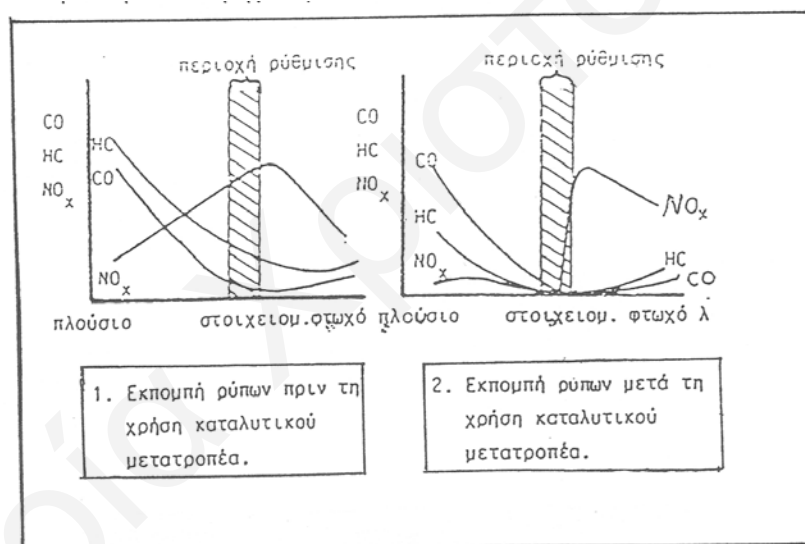


$$(A/F)_{st} = \frac{28.9 \cdot (100/21) \cdot (x+y/4)}{12x+y} \quad [1.2.3.5]$$

Το πηλίκο της πραγματικής προς τη στοιχειομετρική αναλογία αέρα-καυσίμου, ορίζει το λόγο ισοδυναμίας λάμδα (λ) [Εξ. 1.2.3.6]:

$$\lambda = \frac{A/F}{(A/F)_{st}} \quad [1.2.3.6]$$

Για $\lambda > 1$ το μείγμα χαρακτηρίζεται ως φτωχό, ενώ για $\lambda < 1$ πλούσιο. Πλήρης μετατροπή των CO και HC εννοείται υπό συνθήκες περίσσειας αέρα, δηλαδή $\lambda > 1$. Αντίθετα, οι αναγωγικές συνθήκες ($\lambda < 1$) ευνοούν την ολοκληρωτική απομάκρυνση των NO_x. Στα πιο κάτω διαγράμματα φαίνεται η εκπομπή των τριών ρυπαντών CO, HC, NO_x πριν και μετά την τοποθέτηση μετατροπέα σε συνάρτηση με το λ [Σχήμα: 1.2.3.1]. Είναι εμφανές από το Σχήμα 1.2.3.1, ότι υπάρχει μια στενή περιοχή γύρω στο $\lambda = 1$ (η περιοχή αυτή είναι γνωστή ως **παράθυρο εκλεκτικότητας ή λειτουργίας** [70]), όπου έχουμε την μεγαλύτερη εξουδετέρωση και των τριών ρυπαντών και επομένως και την μεγαλύτερη απόδοση του μετατροπέα. Για να συμβεί αυτό χρειάζεται μια λεπτή ρύθμιση του καυσίμου μείγματος μέσω μιας ηλεκτρονικής μονάδας ελεγχου, η οποία λαμβάνει πληροφορίες για την ποιότητα του μείγματος από ένα αισθητήρα που τοποθετείται στον σωλήνα εξαγωγής καυσαερίων πριν τον καταλυτικό μετατροπέα.



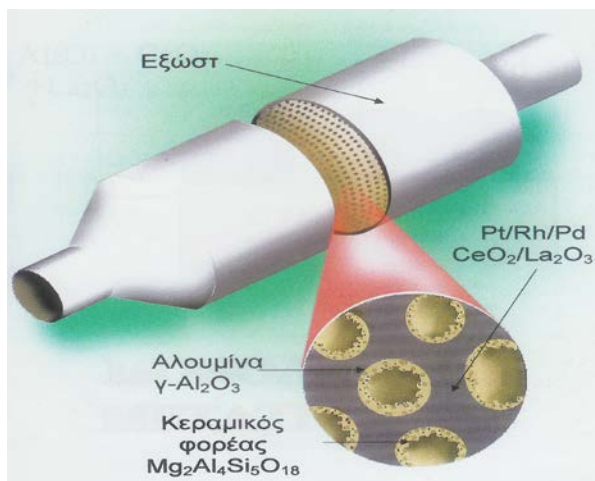
Σχήμα 1.2.3.1: Εκπομπή ρύπων πριν και μετά την χρήση καταλυτικού μετατροπέα

Ο αισθητήρας αυτός ονομάζεται αισθητήρας οξυγόνου ή λήπτης λ , και μετρά συνεχώς την ποσότητα του οξυγόνου στα καυσαέρια η οποία είναι ευθέως ανάλογη προς την ποιότητα του μείγματος (φτωχό ή πλούσιο μείγμα).

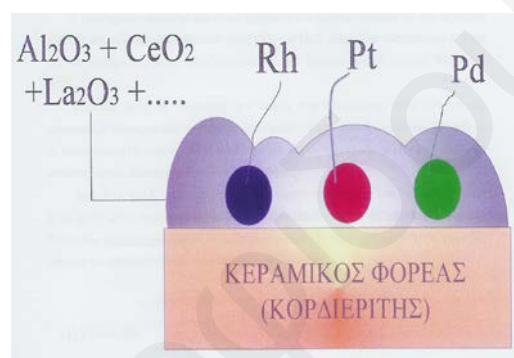
β) Κατασκευή

Η δομή του καταλυτικού μετατροπέα αποτελείται από τρία μέρη [7, 70]:

1) Εξωτερικό κάλυμμα από ανοξείδωτο χάλυβα, 2) Προστατευτική ψάθα, η οποία δρά ως θερμομονωτικό υλικό και ως υλικό αντικραδασμικής αποθήκευσης των ευπαθών υλικών της κατάλυσης [Σχήμα 1.2.3.3], 3) Φορέας ή μονόλιθος (κεραμικός ή μεταλλικός) [Σχήμα 1.2.3.4].



Σχήμα 1.2.3.3: Σχηματική αναπαράσταση εσωτερικής δομής Καταλυτικού Μετατροπέα βενζινοκίνητων οχημάτων



Σχήμα 1.2.3.4: Μονολιθικός Μετατροπέας

Οι κεραμικοί μονόλιθοι παρουσιάζουν κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τους μεταλλικούς, όπως χαμηλότερη θερμική διασταλτικότητα του κεραμικού υλικού, μικρό μέγεθος, μικρή απώλεια πίεσης και γρήγορη απαιτούμενη θέρμανση του αντιδραστήρα γι' αυτό χρησιμοποιούνται στις περισσότερες βιομηχανίες αυτοκινήτων. Αποτελούνται από ένα κυψελωτό κεραμικό φορέα που είναι συνήθως τεχνητός κορδιερίτης $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ [73], και αποτελείται από πληθώρα διαμήκων καναλιών [Σχήμα 1.2.3.3]. Μέσα από τα κανάλια αυτά περνούν τα καυσαέρια. Η επιφάνεια των καναλιών επικαλύπτεται μ' ένα ειδικό στρώμα πορώδους υλικού, της αλουμίνας, Al_2O_3 , πάνω στην οποία εναποτίθενται τα πολύτιμα μέταλλα (Pd, Pt, Rh) υπό μορφή μικρών κρυσταλλιτών [Σχήμα 1.2.3.4]. Η επικάλυψη του κεραμικού με αλουμίνα επιτυγχάνεται μέσω ενός υδατικού αιωρήματος. Η διαφορά των πολύτιμων μετάλλων στο φορέα έχει τα εξής πλεονεκτήματα: Αύξηση της επιφάνειας της ενεργούς φάσης με αποτέλεσμα την μείωση της ποσότητας των πολύτιμων μετάλλων για την επίτευξη μιας δοσμένης δραστηριότητας, αύξηση της αντίστασης στα δηλητήρια καταλυτών, αύξηση της μηχανικής αντοχής και αύξηση του χρόνου ζωής, αφού η διασπορά της ενεργούς φάσης σε κάποιο φορέα, διευκολύνει την ανταλλαγή θερμότητας και έτσι εμποδίζει την τοπική υπερθέρμανση και επομένως το sintering (μείωση ειδικής επιφάνειας λόγω

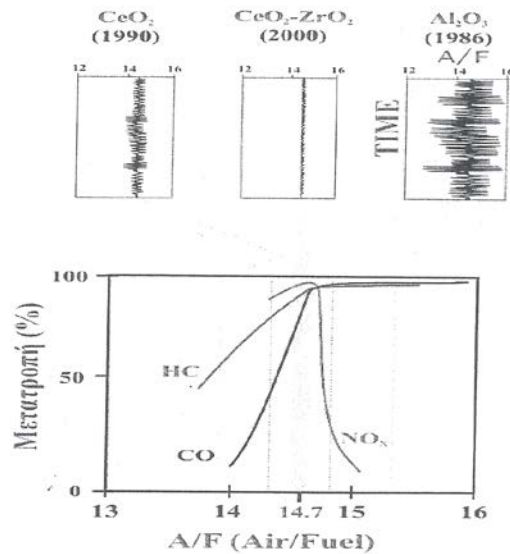
δημιουργίας συσσωματωμάτων). Τέλος, επιτυγχάνεται καλύτερο μέγεθος των σωματιδίων, της μορφής και της κατανομής των πόρων.

Το στρώμα της γ -αλουμίνας μπορεί να περιέχει διάφορα συστατικά που δρουν ως σταθεροποιητές ή ενισχυτές της καταλυτικής δράσης των συστατικών του. Οι καταλυτικοί ενισχυτές μπορεί να είναι αδρανείς για τη συγκεκριμένη διεργασία ή να παρουσιάζουν κάποια μικρή ενεργότητα. Προστίθενται κατά κανόνα σε μικρές ποσότητες (10% κ.β.) κατά τη διάρκεια της παρασκευής. Στις περισσότερες περιπτώσεις η παρουσία του ενισχυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης καθώς και την αύξηση της έντασης και έκτασης της προσρόφησης. Ένας τέτοιος ενισχυτής είναι το CeO_2 η δράση του οποίου θα αναλυθεί στη συνέχεια.

1.2.4 Ο Ρόλος του CeO_2 στον καταλυτικό μετατροπέα αυτοκινήτων

Έχει βρεθεί [74, 75] ότι η απόδοση του TWC είναι δυνατό να βελτιωθεί σημαντικά με την προσθήκη υλικών τα οποία διαθέτουν σημαντική αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC). Η προσθήκη των υλικών αυτών έχει ως αποτέλεσμα την έμμεση ρύθμιση του λόγου λ , σε τιμές πολύ κοντά στη μονάδα (παράθυρο εκλεκτικότητας), με ταυτόχρονη επίτευξη βέλτιστης μετατροπής και των τριών κυρίων αερίων ρύπων. Μεταξύ των διαφόρων οξειδίων που μελετήθηκαν, το οξείδιο του δημητρίου ήταν μέχρι το 2000 το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο στερεό για το σκοπό αυτό [74, 75]. Σήμερα χρησιμοποιούνται επίσης τα στερεά διαλύματα CeO_2 - ZrO_2 που τείνουν ν' αντικαταστήσουν πλήρως το προηγούμενο [75-77]. Το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) δρά ως σταθεροποιητής του Rh και ως ενισχυτής της καταλυτικής του δράσης. Επιπλέον, έχει βρεθεί πρόσφατα ότι σταθεροποιεί τη δομή του CeO_2 και ενισχύει την δράση του σε ότι αφορά την αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου [78, 79].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2.4.1, με την προσθήκη CeO_2 στους εμπορικούς καταλύτες, οι διακυμάνσεις του λόγου αέρα προς καύσιμο γύρω από τη στοιχειομετρική τιμή μειώνονται σημαντικά, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μέγιστη μετατροπή και των τριών αερίων ρύπων ταυτόχρονα. Αυτό άλλωστε είναι και το επιθυμητό αποτέλεσμα στους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς. Ακόμη μεγαλύτερη βελτίωση στις διακυμάνσεις του συγκεκριμένου λόγου, επιτυγχάνεται με την προσθήκη στερεού διαλύματος του μεικτού οξειδίου CeO_2 - ZrO_2 στα συστατικά του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα. Με τη χρήση του μεικτού οξειδίου, οι διακυμάνσεις του λόγου A/F ελαχιστοποιούνται (A/F=14.7) και το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας ή εκλεκτικότητας μεγιστοποιείται (Σχήμα 1.2.4.1).



Σχήμα 1.2.4.1: Μετατροπή των τριών κύριων αέριων ρύπων σε σχέση με το λόγο Air/Fuel για τους καταλύτες με CeO_2 ή Al_2O_3 ή στερεό διάλυμα $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

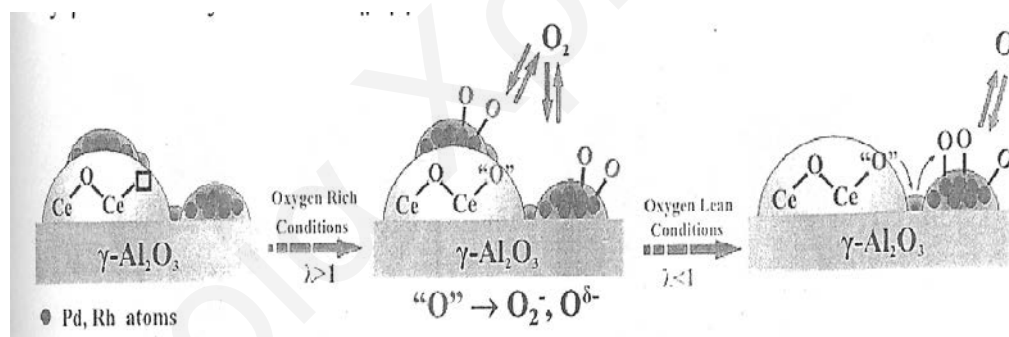
Αυτό οφείλεται στο ότι το οξείδιο του Ce (ceria) όπως έχει αναφερθεί, παρουσιάζει μια συνεχή σειρά μή στοιχειομετρικών φάσεων μεταξύ του CeO_2 (Ce^{IV}) και του Ce_2O_3 (Ce^{III}), ανάλογα με την μερική πίεση οξυγόνου που επικρατεί. Η ιδιότητα αυτή οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το οξείδιο του δημητρίου έχει την ικανότητα ν' αποθηκεύει οξυγόνο υπό οξειδωτικές συνθήκες, και να ελευθερώνει οξυγόνο σε αναγωγικές συνθήκες, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η στοιχειομετρική αναλογία A/F ($\lambda=1$) που έχει σαν αποτέλεσμα την μέγιστη μετατροπή και των τριών αερίων ρύπων [7, 70, 78-80].

Η διάρκεια ζωής και η δραστηριότητα ενός καταλυτικού μετατροπέα έχει βρεθεί ότι μειώνονται σε ψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του ($T > 800^\circ\text{C}$). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *θερμική απενεργοποίηση*. Ο σημαντικότερος λόγος εμφάνισης του φαινομένου αυτού, είναι η μείωση της ειδικής επιφάνειας (m^2/g) της γ -αλουμίνας, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως σαν υπόστρωμα του κεραμικού φορέα, όπου στους πόρους αυτής εναποτίθεται η ενεργός φάση του καταλύτη (Pt, Pd, Rh). Μείωση της ειδικής επιφάνειας της γ -αλουμίνας συνεπάγεται την ταυτόχρονη μείωση της ενεργούς μεταλλικής ειδικής επιφάνειας, όπως επίσης και την ελάττωση του ειδικού όγκου αυτής (υπόστρωμα). Έχει βρεθεί ότι η σταθεροποίηση της γ -αλουμίνας σε ψηλές θερμοκρασίες μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη του οξειδίου του δημητρίου (CeO_2).

Επίσης, βρέθηκε να σταθεροποιεί τη διασπορά των ευγενών μετάλλων σε μια ικανοποιητική τιμή. Η δράση του Ce στην θερμική σταθεροποίηση της αλουμίνας

μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό της σταθερής δομής CeAlO_3 [81] μετά την παρεμβολή μικρών κρυσταλλιτών CeO_2 μεταξύ των κρυσταλλιτών Al_2O_3 οι οποίοι δημιουργούν το μακροπορώδες. Ακόμη, η βελτίωση της αντίστασης στην θερμική σύντηξη καταλυτών ευγενών μετάλλων που περιέχουν Ce, μπορεί να εξηγηθεί με την ύπαρξη μεικτών οξειδίων, όπως π.χ. PtOxCeO_y .

Σε υποστηριζόμενους σε CeO_2 μεταλλικούς καταλύτες, η μέθοδος της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφης αερίου (συγκεκριμένα CO) από στερεή επιφάνεια (TPD) έχει δείξει ότι το προσροφημένο στα μέταλλα CO μπορεί ν'αντιδράσει με το οξυγόνο του CeO_2 . Το αρχικό στάδιο για να γίνει η αντίδραση οξειδωσης του CO από O_2 είναι η προσρόφηση των αερίων CO και O_2 στα ενεργά κέντρα (μέταλλα). Επομένως, υπάρχει ένας ανταγωνισμός μεταξύ των δύο αερίων για το πιο από τα δύο θα προλάβει να προσροφηθεί πρώτο στα ενεργά κέντρα. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μεταξύ προσροφημένου CO και προσροφημένου O_2 είναι 26 Kcal/mol, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση του CO με το O_2 που προέρχεται από το CeO_2 είναι πολύ πιο μικρή (14 Kcal/mol). Αυτό οφείλεται στην ικανότητα του CeO_2 να μεταβιβάζει οξυγόνο από την επιφάνεια του, στην επιφάνεια του μετάλλου (spillover) όπου γίνεται η αντίδραση με μεγάλη ευκολία [Σχήμα 1.2.4.2]:



Σχήμα 1.2.4.2: Σχηματική παράσταση του φαινομένου αποθήκευσης οξυγόνου σε τριοδικό καταλύτη αυτοκινήτων

Αυτή η αντίδραση μπορεί να γίνει πολύ εύκολα και κάτω από αναγωγικές συνθήκες, λόγω της ικανότητας του CeO_2 να δεσμεύει οξυγόνο στις κενές θέσεις που διαθέτει, σε οξειδωτικές συνθήκες και να το ελευθερώνει σε αναγωγικές. Έτσι, η παρουσία CeO_2 στον καταλυτικό μετατροπέα, οδηγεί στην αύξηση της ισχύος του δεσμού Rh-C, και επομένως στην αύξηση και της κάλυψης του CO που οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης [70].

Επίσης έχει βρεθεί ότι το CeO_2 αυξάνει την ικανότητα απομάκρυνσης του CO σε αναγωγική ατμόσφαιρα, για καταλύτες Pt, Pd ή/και Rh, κυρίως διότι προωθεί την

αντίδραση *water-gas shift* ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) [79]. Η καταλυτική δράση επηρεάζεται από το φορτίο του δημητρίου που περιέχεται, καθώς και από τις συνθήκες θερμικής γήρανσης του καταλύτη. Η αντίδραση *water-gas-shift* οδηγεί στην οξείδωση του CO και την παραγωγή H_2 , το οποίο χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του NO. Η αντίδραση ακολουθεί παρόμοιο μηχανισμό μ' αυτόν της οξείδωσης του CO από O_2 και εξαρτάται από την ικανότητα του CeO_2 να δεσμεύει οξυγόνο σε οξειδωτικές συνθήκες και να το ελευθερώνει σε αναγωγικές. Τα πολύτιμα μέταλλα Pt, Pd και Rh, δεν οξειδώνονται εύκολα από το νερό σ' αντίθεση με το Ce_2O_3 που οξειδώνεται πολύ εύκολα και ελευθερώνει H_2 . Μόλις το CO προσροφηθεί στο μεταλλικό ενεργό κέντρο, οξειδώνεται από το CeO_2 πολύ εύκολα, λόγω της ικανότητας του να μεταβιβάζει O_2 πολύ εύκολα στο μεταλλικό κέντρο (γίνεται η ίδια διεργασία μ' αυτήν της οξείδωσης του CO από O_2). Γενικά ο μηχανισμός της όλης διεργασίας είναι ο ακόλουθος [Εξ. 1.2.4.1-1.2.4.3]:



Όπου s: κενό ενεργό καταλυτικό κέντρο.

Επίσης, η προσθήκη οξειδίου του δημητρίου μειώνει την θερμοκρασία έναυσης των καταλυτικών αντιδράσεων, κυρίως για την μετατροπή του CO και σε μικρότερο ποσοστό για τα NO_x και τους HC [78-80].

Ωστόσο, εκτός από τις ευεργετικές ιδιότητες του CeO_2 παρουσιάζονται και μερικά μειονεκτήματα που έχει η χρήση του.

Η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων οξειδίου του Ce σε τριοδικούς καταλύτες, συμβάλλει σημαντικά στην εκπομπή H_2S . Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ικανότητα του οξειδίου του Ce ν' αποθηκεύει μεγάλα ποσά SO_3 σε οξειδωτικές συνθήκες, και στην συνέχεια να τα ελευθερώνει γρήγορα υπό την μορφή H_2S σε αναγωγικές συνθήκες. Το πρόβλημα μπορεί ν' αντιμετωπισθεί με προσεκτική τοποθέτηση και εφαρμογή της κατάλληλης μορφής σωματιδίων οξειδίου του Ce [70].

1.2.5 Αρχή Φαινομένου Αποθήκευσης Οξυγόνου

Ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου παρουσιάζουν ορισμένα οξείδια τα κυριότερα από τα οποία είναι το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) και το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) [78-80, 82, 83]. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη μεγάλης συγκέντρωσης κενών θέσεων οξυγόνου στην κρυσταλλική τους δομή (ατέλειες δομής).

Ο ορισμός του φαινομένου αναφέρεται στην ικανότητα ορισμένων στερεών υλικών να αποθηκεύουν οξυγόνο σε συνθήκες πλούσιες σε οξυγόνο (oxygen rich conditions) και να το ελευθερώνουν μέσω μηχανισμού διάχυσης προς μια δεύτερη στερεή φάση η οποία να μπορεί να το χημειοροφήσει. Αυτό συμβαίνει κυρίως σε συνθήκες όπου υπάρχει έλλειμμα οξυγόνου. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα στον καταλυτικό μετατροπέα βενζινοκίνητων αυτοκινήτων όπως έχει περιγραφεί στο υποκεφάλαιο 1.2.3.

Πρώτοι, οι Yao και Yu Yao πρότειναν την διαφορά μεταξύ δύο διαφορετικών ικανοτήτων δέσμευσης οξυγόνου σύμφωνα με την μέθοδο υπολογισμού που εφάρμοσαν (Τεχνική Χρήσης Παλμών H_2/O_2 ή CO/O_2) [84]:

- ❖ **Ικανότητα δέσμευσης οξυγόνου OSC** (Oxygen storage capacity, $\mu\text{atom-O/g}$): σχετίζεται με τα *πιο ενεργά ευκίνητα άτομα οξυγόνου* που αποθηκεύονται κυρίως στην επιφάνεια του καταλύτη και ορίζεται ως το ποσό του H_2O ή του CO_2 που παράγεται κατά την αντίδραση του οξυγόνου με τον πρώτο παλμό H_2 ή CO , αντίστοιχα. Εναλλακτικά, ορίζεται ως το ποσό του οξυγόνου που καταναλώνεται στο στάδιο της επανοξειδωσης του καταλύτη μετά την εισαγωγή του πρώτου παλμού H_2 ή CO .
- ❖ **Ικανότητα ολοκληρωτικής δέσμευσης οξυγόνου OSCC** (Oxygen storage capacity complete, $\mu\text{atom-O/g}$): σχετίζεται με την *ολική ή μέγιστη ικανότητα δέσμευσης οξυγόνου* στις συνθήκες του πειράματος και σχετίζεται με τα άτομα οξυγόνου που βρίσκονται στο εσωτερικό της δομής. Ορίζεται ως το ποσό του H_2O ή CO_2 που παράγεται κατά την αντίδραση του οξυγόνου, με διαδοχικούς παλμούς H_2 ή CO αντίστοιχα. Εναλλακτικά, ορίζεται ως το ποσό του οξυγόνου που καταναλώνεται στο στάδιο της επανοξειδωσης του καταλύτη μετά την εισαγωγή διαδοχικών παλμών H_2 ή CO .

Η ποσότητα του οξυγόνου η οποία τιτλοδοτείται με τη χρήση παλμών H_2/O_2 είναι αποτέλεσμα της επίδρασης της κινητικής διαφόρων φαινομένων κάτω από τις δυναμικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος. Με αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται μεγαλύτερος ρυθμός διάχυσης οξυγόνου από το εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος προς την επιφάνεια του στερεού, όπου υπάρχει σημαντική συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου (στάδιο οξειδωσης του στερεού). Κατά το στάδιο της τιτλοδότησης του οξυγόνου το οποίο αποθηκεύτηκε στην επιφάνεια του στερεού κατά την διάρκεια της οξειδωσης, ο ρυθμός παραγωγής H_2O (παλμοί H_2) θα εξαρτάται τόσο από το ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου από το εσωτερικό του στερεού

στην επιφάνεια όσο και από τον ρυθμό αντίδρασης του οξειδίου. Ο ρυθμός της αντίδρασης στα προσμειγμένα οξειδία αναμένεται να εξαρτάται από την κινητική σταθερά k_1 και την κάλυψη του H (Θ_H) στο μέταλλο. Αναμένεται η κινητική σταθερά k_1 να αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, με την προϋπόθεση ότι οι μηχανισμοί της διάχυσης και της αντίδρασης όπως και η φύση του αργού βήματος είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας. Το ίδιο ισχύει και για την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν παλμοί CO/O₂, όπου ο ρυθμός παραγωγής CO₂ εξαρτάται τόσο από τον ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου από το εσωτερικό προς την επιφάνεια, όσο και από το ρυθμό αντίδρασης προς παραγωγή CO₂.

Ο ρυθμός της αντίδρασης οξείδωσης του H₂ προς H₂O και του CO προς CO₂ θα περιγράφεται ως εξής [Εξ.1.2.5.1-2]:

$$R_{H_2O} = k_1 \cdot \Theta_O \cdot \Theta_H \quad [1.2.5.1]$$

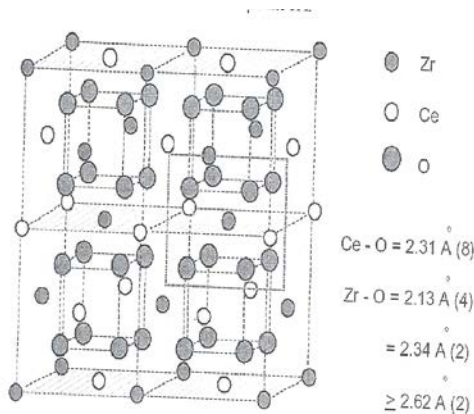
$$R_{CO_2} = k_2 \cdot \Theta_O \cdot \Theta_{CO} \quad [1.2.5.2]$$

Όπου k_1 και k_2 : κινητικές σταθερές και με Θ , συμβολίζεται η κάλυψη της επιφάνειας με οξυγόνο, υδρογόνο ή CO ανάλογα.

1.2.6 Επίδραση Μεικτού Οξειδίου CeO₂-ZrO₂ στην Αποθηκευτική Ικανότητα Οξυγόνου (OSC)

Λόγω των πολύ ψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του μετατροπέα ($T > 900$ °C), τα σωματίδια του διοξειδίου του δημητρίου συσσωματώνονται. Το φαινόμενο αυτό έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την μείωση της επιφάνειας αλλά και της αποθηκευτικής του ικανότητας [75].

Αρκετές ερευνητικές προσπάθειες τα τελευταία χρόνια έχουν επικεντρωθεί στην εύρεση σταθεροποιητών της δομής του CeO₂. Μεταξύ διαφόρων συστημάτων έχει βρεθεί ότι το ZrO₂ είναι ο πιο αποτελεσματικός *θερμικός σταθεροποιητής* της δομής του CeO₂ [85]. Βρέθηκε ακόμη ότι ο καλύτερος τρόπος προσθήκης ZrO₂ στο πλέγμα του CeO₂ είναι ο σχηματισμός στερεού διαλύματος Ce_xZr_{1-x}O₂ [86]. Μια πιθανή κρυσταλλική δομή του στερεού διαλύματος Ce_xZr_{1-x}O₂ η οποία έχει προταθεί φαίνεται στο Σχήμα 1.2.6.1. Κάθε κατιόν Zr⁺⁴ περιβάλλεται από 8 O⁻², τα οποία όμως δεν σχηματίζουν ισοδύναμους δεσμούς. Παρατηρούνται τέσσερις δεσμοί Zr-O με μήκος 2.13 Å, δύο δεσμοί Zr-O με μήκος 2.34 Å και άλλοι δύο δεσμοί Zr-O με μήκος μεγαλύτερο από 2.62 Å. Αντίθετα, κάθε κατιόν Ce⁺⁴ περιβάλλεται από 8 ισοδύναμα ανιόντα O⁻² και το μήκος του δεσμού Ce-O ισούται με 2.31 Å.



Σχήμα 1.2.6.1: Κρυσταλλική δομή του στερεού διαλύματος $Ce_xZr_{1-x}O_2$.

Η βελτίωση που προκαλείται στην σταθερότητα του CeO_2 με την εισαγωγή Zr^{+4} , επιβεβαιώθηκε από μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας BET (m^2/g) μεικτών οξειδίων [Πίνακας 1.2.6.1] [74].

Πίνακας 1.2.6.1: Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας BET (m^2/g) στους καταλύτες **A:** CeO_2 , **B:** ZrO_2 (<30%), **Γ:** ZrO_2 (<50%)- CeO_2 -σταθεροποιητές.

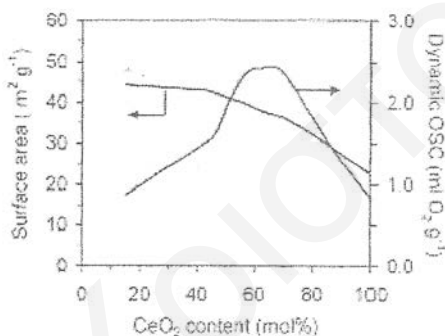
ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ BET (m^2/g)			
Καταλύτης	Φρέσκος	Γήρανση (900 °C για 10h)	Απώλεια BET (%)
A	100	15	-85
B	84	34	-59
Γ	44	37	-16

Όπως φαίνεται, η θερμική σταθεροποίηση του υλικού B, [ZrO_2 (<30%)], βελτιώθηκε σημαντικά σε σύγκριση με το υλικό A, [εμπορικό CeO_2], λόγω της μερικής αντικατάστασης του Ce^{+4} από Zr^{+4} , αφού η (%) απώλεια της ειδικής επιφάνειας είναι σαφώς μειωμένη. Το υλικό Γ, [ZrO_2 (<50%)- CeO_2 -σταθεροποιητές], με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ZrO_2 , και τη μικρή ποσότητα σταθεροποιητών, παρουσιάζει την μεγαλύτερη θερμική σταθεροποίηση, αφού μετά από γήρανση φαίνεται ότι έχει υποστεί την μικρότερη απώλεια ειδικής επιφάνειας από όλα τα υλικά τα οποία έχουν μελετηθεί (-16% Απώλεια BET).

Σημαντική παράμετρος τόσο στην ειδική επιφάνεια του στερεού διαλύματος CeO_2 - ZrO_2 όσο και στην αποθηκευτική του ικανότητα, είναι το ποσοστό του ZrO_2 που πρέπει να προστεθεί για να δώσει τις επιθυμητές ιδιότητες στο σύστημα. Στο Σχήμα 1.2.6.2 παρουσιάζεται η θερμική σταθερότητα του μεικτού οξειδίου CeO_2 - ZrO_2 και η ικανότητα του να αποθηκεύει οξυγόνο (Dynamic OSC, $ml O_2/g$), σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του σε CeO_2 .

Είναι φανερό ότι αυξανόμενου του ποσοστού ZrO_2 αυξάνεται η σταθερότητα της επιφάνειας του καταλύτη, μέχρι και 60% mol ZrO_2 , και κατά συνέπεια η ποσότητα OSC. Σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα (mol %) σε ZrO_2 , η επιφάνεια του καταλύτη παραμένει σταθερή. Η ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου παρουσιάζει μέγιστο για ενδιάμεσες συγκεντρώσεις ZrO_2 (50-65% mol).

Πιο αναλυτικά, απουσία ZrO_2 η ποσότητα OSC έχει τιμή 0.8 (ml O_2/g) ενώ με προσθήκη περίπου 60% mol ZrO_2 η ποσότητα OSC φτάνει μέχρι και 2.5 (ml O_2/g). Για μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε ZrO_2 , η αποθήκευση οξυγόνου μειώνεται δραματικά. Πιθανή αιτιολόγηση της συμπεριφοράς αυτής είναι ότι το στερεό διάλυμα CeO_2-ZrO_2 παύει να είναι ομογενές (στερεό διάλυμα) για συγκέντρωση ZrO_2 μεγαλύτερη από 60% mol, γεγονός που φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση στην αποθηκευτική ικανότητα σε οξυγόνο.



Σχήμα 1.2.6.2: Θερμική σταθερότητα και ποσότητα OSC στους 400 °C στο μεικτό οξείδιο CeO_2-ZrO_2 συναρτήσει της περιεκτικότητας σε CeO_2 .

Οι λόγοι για τους οποίους παρατηρείται αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου και ο ακριβής μηχανισμός βελτίωσης του OSC από απόψεως ομοιογένειας μεταξύ των ατόμων Ce και Zr, αλλά και του περιβάλλοντος του οξυγόνου στα μεικτά οξείδια $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, παραμένει ακόμα σχετικά αδιευκρίνιστος [87]. Παρόλα αυτά, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την κατανόηση του μηχανισμού αυτού και μερικές από τις εξηγήσεις που έχουν έως τώρα δοθεί αναπτύσσονται παρακάτω.

Οι ιοντικές ακτίνες των Ce^{4+} , Ce^{3+} και Zr^{4+} είναι 0.97, 1.14 και 0.84 Å, αντίστοιχα. Κατά τη διαδικασία απελευθέρωσης οξυγόνου, ο όγκος του πλέγματος του οξειδίου του δημητρίου αυξάνεται με την αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης του Ce από Ce^{4+} σε Ce^{3+} . Η ενέργεια τάσης (stress-energy) που προκύπτει από την αύξηση του όγκου του πλέγματος του CeO_2 , τείνει να περιορίσει την περαιτέρω μεταβολή της οξειδωτικής βαθμίδας του Ce ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$). Η εισαγωγή του μικρότερου ιόντος του Zr^{4+} μέσα στο πλέγμα του δημητρίου, οδηγεί στη μείωση του όγκου του πλέγματος,

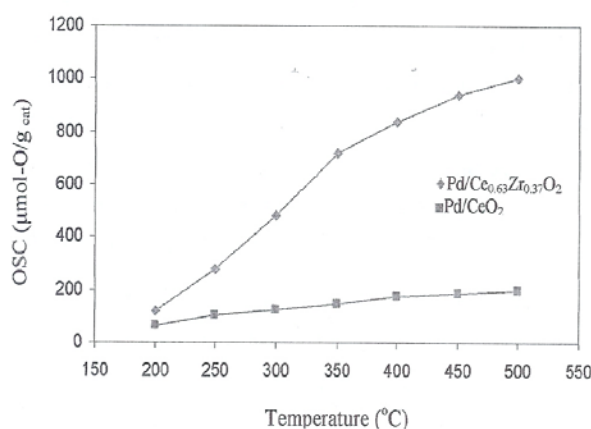
διευκολύνοντας μ'αυτόν τον τρόπο την αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας. Για τον λόγο αυτό όσο πιο ομογενής είναι η ανάμειξη των ατόμων Ce και Zr σε ατομικό επίπεδο στα στερεά διαλύματα, τόσο σημαντικότερη είναι η βελτίωση στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου.

Επιπλέον, η εισαγωγή των ιόντων Zr^{4+} μέσα στην κυβική δομή του CeO_2 σε ατομικό επίπεδο, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του μήκους του δεσμού Ce-O, ενώ η διευθέτηση των ατόμων του οξυγόνου γύρω από Zr^{4+} λαμβάνει μια πιο κεντροσυμμετρική διευθέτηση. Η διευθέτηση αυτή των ατόμων του οξυγόνου γύρω από το Zr^{4+} γενικά είναι ασταθής γιατί η ιοντική ακτίνα του Zr^{4+} (0.84 Å) είναι αρκετά μικρότερη από αυτήν του O^{2-} (1.38 Å). Από την άλλη, τα γειτονικά οξυγόνα του Ce είναι ισχυρά δεσμευμένα γιατί το μήκος δεσμού Ce-O είναι αρκετά μικρότερο από αυτό στο καθαρό CeO_2 . Η σχηματιζόμενη φάση του μεικτού οξειδίου $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ δεν είναι μια σταθερή φάση, αλλά μια μετασταθής σε οξειδωτική ατμόσφαιρα και διατηρεί τη δομή της σε θερμοκρασίες κάτω από 1000 °C. Παρόλα αυτά, η αστάθεια των ατόμων οξυγόνου γύρω από το Ce και το Zr μπορεί να προκαλέσει τη δημιουργία ενεργών οξυγόνων που είναι υπεύθυνα για την παρατηρούμενη αύξηση στα στερεά διαλύματα $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ [77, 88-91].

Η αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα σε οξυγόνο παρουσία του ZrO_2 υπό τύπο μεικτού οξειδίου $Ce_xZr_{1-x}O_2$ σε στηριζόμενους καταλύτες Pd [74] έχει αποδειχθεί από την S. Bedrane και τους συνεργάτες της. Συγκεκριμένα, έχει μετρηθεί η αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου σε δύο τύπους καταλυτών: (α) Pd/CeO₂ και (β) Pd/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂, σε σχέση με την θερμοκρασία της αντίδρασης CO/O₂ για τη θερμοκρασιακή περιοχή 200 °C-500 °C [Σχήμα 1.2.6.3]. Στην περίπτωση του Pd/CeO₂, η ποσότητα του οξυγόνου που αποθηκεύεται (μmol-O/g_{cat}) αυξάνεται σε συνάρτηση με την θερμοκρασία και παρουσιάζει μέγιστη τιμή (200 μmol-O/g_{cat}) στους 500 °C, η οποία αντιστοιχεί σε πλήρη αναγωγή της επιφάνειας του οξειδίου. Στην περίπτωση όμως του Pd/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂, η ποσότητα OSC αυξάνεται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-500 °C. Στους 500 °C, η τιμή της ποσότητας οξυγόνου που αποθηκεύεται είναι σχεδόν ίση με 1000 μmol-O/g_{cat}, δηλαδή πέντε φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τον καταλύτη Pd/CeO₂.

Αυτή η μεγάλη αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα οφείλεται σε αναγωγή του εσωτερικού της δομής του μεικτού οξειδίου. Επομένως, ενώ στο οξείδιο του δημητρίου η αποθήκευση οξυγόνου περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια, στο μεικτό οξείδιο

$\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$ παρουσιάζεται διάχυση ατόμων οξυγόνου από την εσωτερική δομή προς τις κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια του οξειδίου [74].



Σχήμα 1.2.6.3: Τιμές OSC ($\mu\text{mol-O/g}_{\text{cat}}$) που λήφθηκαν στους καταλύτες Pd/CeO₂ (α) και Pd/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂ (β), για την αντίδραση CO/O₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-500 °C.

Μια πιθανή εξήγηση της αύξησης της αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου πιθανόν να είναι η αυξημένη κινητικότητα των ιόντων O⁻² μέσα στο πλέγμα του μεικτού οξειδίου Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂ [92]. Με την προσθήκη ιόντων Zr⁺⁴ στην κυβική ενδροκεντρωμένη (fcc) δομή του CeO₂ προκύπτει μια παραμορφωμένη δομή φθορίτη. Η αυξημένη κινητικότητα O⁻² μέσα στην συγκεκριμένη δομή, προκύπτει από το γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα του Zr⁺⁴ (0.84 Å) είναι μικρότερη από την ιοντική ακτίνα του Ce⁺⁴ (0.97 Å), γεγονός που διευκολύνει τη διάχυση των ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό της δομής του οξειδίου προς την επιφάνεια και αντίστροφα. Συνεπώς, το Ce⁺⁴ ανάγεται πιο εύκολα και γρήγορα με αποτέλεσμα να παρατηρείται αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα (OSC) του μεικτού οξειδίου CeO₂-ZrO₂ [76].

1.2.7 Επιφανειακή οξύτητα και βασικότητα στερεών

Αρκετά στερεά περιγράφονται ότι έχουν όξινες επιφάνειες που χαρακτηρίζουν την καταλυτική τους συμπεριφορά. Η οξύτητα τοποθετείται σε συγκεκριμένα όξινα κέντρα, έτσι είναι πιθανό να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα και την ποσότητα των κέντρων αυτών. Οι κυριότερες θεωρίες που αναφέρονται στην επιφανειακή οξύτητα και βασικότητα ενός στερεού υλικού είναι δύο: η θεωρία κατά Brønsted και η θεωρία κατά Lewis [93]. Υπάρχει συμφωνία ότι η ισχύς των κέντρων αυτών είναι ετερογενής, αλλά σχετικά με την ποιότητά τους, δηλαδή αν είναι τύπου Lewis ή Brønsted, σε πολλές μεθόδους καθορισμού οξύτητας αυτό δεν διαφαίνεται.

Ο Lewis [94] πρότεινε ένα ορισμό της συμπεριφοράς οξέων-βάσεων σε σχέση με την προσφορά και αποδοχή του ηλεκτρονιακού ζεύγους. Όρισε τις βάσεις ως δότες ηλεκτρονιακού ζεύγους και τα οξέα ως αποδέκτες. Ο ορισμός αυτός περιλαμβάνει αντιδράσεις στις οποίες δεν σχηματίζονται ιόντα και δεν λαμβάνει χώρα μεταφορά ιόντων υδρογόνου. Όλοι οι ορισμοί των οξέων και βάσεων, ορίζουν το οξύ σε σχέση με την προσφορά ενός θετικού είδους (ιόν H^+), ή με την αποδοχή ενός αρνητικού είδους (ζευγος ηλεκτρονίων), και την βάση ως δότη αρνητικού είδους και αποδέκτη θετικού είδους. Σύμφωνα με την κατά Lewis θεωρία, οξύ θεωρείται η οποιαδήποτε ένωση που διαθέτει κενά τροχιακά [95]. Σε μια οξεοβασική αντίδραση δημιουργείται δεσμός μεταξύ του μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων της βάσης (B) με το κενό τροχιακό του οξέος (A) με βάση την ακόλουθη αντίδραση [Εξ. 1.2.7.1]:



Σύμφωνα με την θεωρία κατά Brønsted [96], σε μια οξεοβασική αντίδραση εμφανίζεται μεταφορά πρωτονίου από το οξύ (HA) προς τη βάση (B^-), σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση [Εξ. 1.2.7.2]:



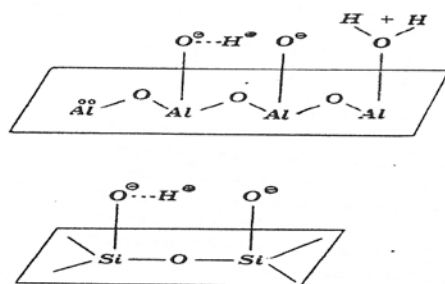
Το μέτρο της οξύτητας μπορεί να καθοριστεί ποιοτικά ως η τάση του οξέος να δώσει το πρωτόνιο του. Σε αντίθετη περίπτωση, το μέτρο της βασικότητας είναι η τάση που εμφανίζει η βάση να δέχεται πρωτόνιο.

1.2.8 Επιφανειακή οξύτητα και βασικότητα στερεών μεταλλοξειδίων

Πάνω στην επιφάνεια των καταλυτών υπάρχουν όξινες και βασικές θέσεις, που είτε μεμονωμένα είτε ανά ζεύγη συνιστούν τα ενεργά κέντρα [18]. Στην περίπτωση των αργλικών, πυριτικών ή αργιλοπυριτικών ενώσεων, οι όξινες θέσεις είναι είτε επιφανειακά H^+ , είτε θέσεις Lewis, δηλαδή άτομα που μπορούν να δεχθούν ζεύγη ηλεκτρονίων. Στις ενώσεις αυτές οι βασικές θέσεις είναι επιφανειακά $O^- \dots H^+$ ή O^- [Σχήμα 1.2.8.1].

Στην πλειοψηφία των μεταλλοξειδίων, ο δεσμός μετάλλου και οξυγόνου είναι κατά κύριο λόγο ιονικός [97, 98]. Σε μια ιδανική επιφάνεια υπάρχει βαθμός ακορεστότητας, δηλαδή η ένταξη των ιόντων είναι ασυμπλήρωτη. Τα κατιόντα (M^{n+}) και τα ανιόντα (O^{2-}) που βρίσκονται στην επιφάνεια μπορούν να αντιδρούν με το περιβάλλον αέριο.

Τα κατιόντα και ανιόντα δρουν ως οξέα και βάσεις, αντίστοιχα, σύμφωνα με την θεωρία Lewis.



Σχήμα 1.2.8.1: Όξινες και βασικές θέσεις των οξειδίων αργιλίου και πυριτίου.

Έτσι, τα ακόρεστα ως προς την ένταξή τους κατιόντα μπορούν να αλληλεπιδρούν με βασικά μόρια σχηματίζοντας καινούργιας ένταξης δεσμούς. Όσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη πόλωσης (φορτίο ως προς ακτίνα του ιόντος) ή το σθένος κατά Pauling του όξινου (κατά Lewis) κατιόντος και η βασικότητα του προσροφούμενου είδους, τόσο πιο ισχυρή θα είναι και η αλληλεπίδρασή τους. Έτσι, θα εμφανίζεται μεταφορά ηλεκτρονίων από τα βασικά είδη που προσροφούνται προς την καταλυτική επιφάνεια [99]. Αντίθετα, τα ακόρεστα ως προς την ένταξή τους ανιόντα οδηγούν στην αύξηση της βασικότητας (κατά Lewis) της επιφάνειας. Το γεγονός αυτό οδηγεί όξινα μοριακά είδη να αλληλεπιδρούν με αυτά τα κέντρα και να σχηματίζουν δεσμούς καινούργιας ένταξης. Με αυτόν τον τρόπο παρουσιάζεται μεταφορά ηλεκτρονίων από την καταλυτική επιφάνεια προς τα όξινα προσροφούμενα είδη.

Λόγω των όσων έχουν προαναφερθεί τα διάφορα μεταλλοξείδια χρησιμοποιούνται για την διεξαγωγή διαφόρων ετεροκυκλικών αντιδράσεων [18].

Για την μέτρηση της βασικότητας της καταλυτικής επιφάνειας χρησιμοποιείται το CO_2 (ασθενές οξύ κατά Lewis), το οποίο αλληλεπιδρά με βασικά κέντρα στην επιφάνεια του μεταλλοξειδίου [100]. Σ' αντίθεση με το CO_2 , η NH_3 ως βάση Lewis προσροφάται σε όξινα κέντρα της καταλυτικής επιφάνειας και χρησιμεύει στην μέτρηση της οξύτητάς της. Χαρακτηριστικό παράδειγμα των πιο πάνω αποτελεί η χημική προσρόφηση του νερού σε επιφάνειες βασικών μεταλλοξειδίων. Στο Σχήμα 1.2.8.1 παρουσιάζεται διαγραμματικά η διασπαστική χημική προσρόφηση του H_2O σε επιφάνεια οξειδίου του μαγνησίου (MgO). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2.8.1, το νερό διασπάται σε υδροξύλια (OH^-) και πρωτόνια (H^+). Τα OH^- λόγω του ότι είναι βασικά είδη σχηματίζουν δεσμό με τα όξινα κέντρα της επιφάνειας του MgO , δηλαδή τα κατιόντα μαγνησίου (Mg^{2+}). Από την άλλη, τα πρωτόνια λόγω της οξύτητας τους σχηματίζουν χημικό δεσμό με τα βασικά κέντρα της επιφάνειας του MgO που είναι τα οξυγόνα δομής (O^{2-}). Η ισχύς των χημικών δεσμών που σχηματίζονται είναι ανάλογη

του πραγματικού φορτίου των όξινων και βασικών κέντρων αντίστοιχα. Το τελευταίο υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση 1.2.8.1.

$$e^+ = Q^+ + \sum_i V_i \quad [1.2.8.1]$$

όπου $V_i = \frac{Q}{C}$, Q είναι το θεωρητικό φορτίο του ιόντος και C είναι ο αριθμός ένταξης του ιόντος.

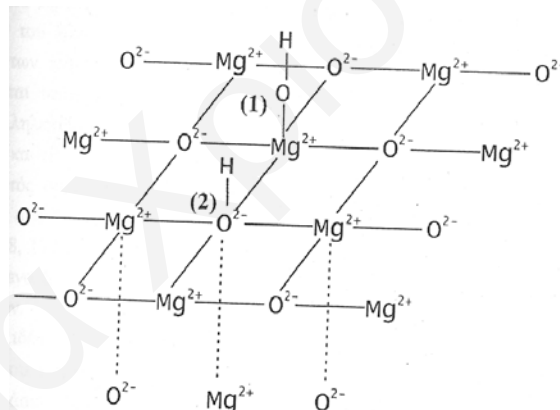
Εφαρμόζοντας την Εξ. 1.2.8.1 για τα κατιόντα Mg^{2+} και για τα οξυγόνα (1) και (2) όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.2.8.2 θα έχουμε:

$$e(Mg) = 2 - 5/3 = 1/3$$

$$e(O_2) = -2 + 1 + 5/3 = +2/3$$

$$e(O_1) = -2 + 1 + 1/3 = -2/3$$

Όπως φαίνεται από τα πιο πάνω το πραγματικό φορτίο των επιφανειακών ιόντων σε μια στερεή επιφάνεια δεν είναι σταθερό και διαφέρει ανάλογα με το χημικό τους περιβάλλον. Επομένως, η οξύτητα ή η βασικότητα ενός κέντρου όπως και η ισχύς των δεσμών που σχηματίζει με διάφορα προσροφημένα είδη επηρεάζεται άμεσα από το γειτονικό του περιβάλλον.



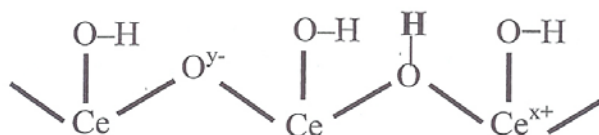
Σχήμα 1.2.8.2: Η διασπαστική χημική προσρόφηση του H_2O σε επιφάνεια οξειδίου του μαγνησίου.

1.2.9 Αλληλεπίδραση Οξειδικών Επιφανειών με Υδατικό Διάλυμα

Η επιφάνεια ενός οξειδίου μετάλλου ιοντικής φύσης συνίσταται από ανιόντα οξυγόνου και κατιόντα μετάλλου όπως έχει περιγραφεί. Όταν το οξείδιο εμβαπτιστεί σ'ένα υδατικό διάλυμα, οι ακόλουθες αντιδράσεις λαμβάνουν χώραν [Εξ.1.2.9.1-2] [101]:



Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικά και αρνητικά φορτισμένων ομάδων στην επιφάνεια του στερεού, η συγκέντρωση (moles/m^2) των οποίων μεταβάλλεται με το pH. Δηλαδή σε pH όξινο η επιφάνεια του στερεού φορτίζεται θετικά ενώ σε υψηλό pH (βασικό) φορτίζεται αρνητικά [Σχήμα 1.2.9.1].



Σχήμα 1.2.9.1: Επιφανειακή δομή οξειδίου του δημητρίου μέσα σε υδατικό διάλυμα.

Υπάρχει κάποια τιμή pH στην οποία τα θετικά φορτία είναι ίσα με τα αρνητικά και η επιφάνεια του στερεού εμφανίζεται ηλεκτρικά ουδέτερη. Το pH αυτό ονομάζεται σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, pzc) [59]. Η τιμή του pzc είναι χαρακτηριστική για ένα οξείδιο και σχετίζεται με την οξύτητα και την βασικότητα της επιφάνειας. Όταν ένα οξείδιο έχει την τάση να αποδεσμεύει πρωτόνια στο διάλυμα, τότε χρειάζεται ένα διάλυμα με υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου για να προκαλέσει μια εξισορρόπηση των θετικών και αρνητικών ομάδων. Επομένως, μια όξινη επιφάνεια χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή τιμή pzc ενώ μια βασική επιφάνεια συνδέεται με μια σχετικά υψηλή τιμή pzc.

Το pzc του οξειδίου του δημητρίου σ' ένα υδατικό διάλυμα είναι 6.75.

1.2.10 Η Σημασία της αντικατάστασης ιόντων Ce^{4+} από κάποιο άλλο μεταλλοκατιόν.

Η αντικατάσταση ιόντων δημητρίου με επιλεγμένα μεταλλοκατιόντα προκαλεί σημαντικές αλλαγές τόσο στη δομή τους όσο και στις επιφανειακές τους ιδιότητες [102].

Ο αριθμός των ιόντων που θ' αντικατασταθούν έχει μεγάλη σημασία γιατί καθορίζει τον αριθμό των όξινων ομάδων, τη δύναμή τους, και τον αριθμό των αρνητικών φορτίων που προκύπτουν στην επιφάνεια. Αν αντικατασταθεί Ce^{4+} με κάποιο μεταλλοκατιόν μικρότερης οξειδωτικής βαθμίδας (κάτι που ισχύει για όλα τα μεταλλοκατιόντα που επιλέγησαν ν' αντικατασταθούν στην παρούσα διατριβή), τότε έχουμε την δημιουργία αρνητικού φορτίου. Η ποσότητα των ιόντων που μπορούν να αντικατασταθούν είναι περιορισμένη και οι θέσεις οι οποίες καταλαμβάνουν είναι

τέτοιες, ώστε η ενέργεια πλέγματος να είναι η ελάχιστη δυνατή και οι αλληλεπιδράσεις με OH οι καλύτερες δυνατές.

Επίσης, ο αριθμός των ιόντων δημητρίου που θα αντικατασταθούν από τα διάφορα μεταλλοκατιόντα κυρίως στην επιφάνεια, καθορίζει το φορτίο της επιφάνειας, επομένως τον τρόπο συσσωμάτωσης των σωματιδίων και κατά συνέπεια τη δομή και τις επιφανειακές ιδιότητες των μεικτών στερεών.

Ακόμη, καθορίζει τον αριθμό και τη δύναμη των όξινων ομάδων της επιφάνειας των στερεών. Η οξύτητα μιας ομάδας καθορίζεται από το πόσο εύκολα ιονίζεται, δηλ. πόσο πολωμένος είναι ο δεσμός. Αυξανόμενης της ποσότητας μεταλλοκατιόντων με μικρότερη οξειδωτική βαθμίδα από το δημήτριο, M^{x+} , αυξάνονται οι όξινες ομάδες. Όμως, η δύναμή τους αυξάνεται μέχρι μιας οριακής τιμής. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι γιατί η πόλωση του M-O, εξαρτάται από την απόσταση M-M, δηλ. όσο απομακρυσμένα είναι τα 2M, τόσο πιο πολωμένος θα είναι ο δεσμός M-O, επομένως θα ιονίζεται πιο εύκολα το OH και συνεπώς θα καθίσταται πιο όξινη η ομάδα. Είναι πολύ σημαντικός ο αριθμός και η δύναμη των όξινων ομάδων μιας κι' αυτά αποτελούν τα ενεργά κέντρα στις διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις.

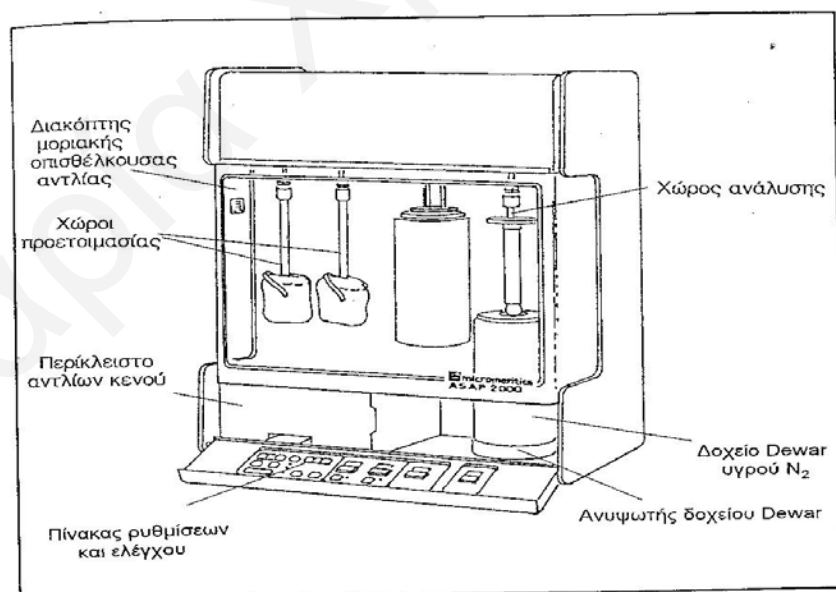
Κεφάλαιο 2: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

2.1 Ισοθερμική Ογκομετρική Προσρόφηση

Σε μελέτες ογκομετρικής προσρόφησης, το ποσό του αερίου που προσροφάται σε μια ορισμένη θερμοκρασία μετριέται ως συνάρτηση της πίεσης του αερίου, P , σε ισορροπία με το στερεό. Έτσι, λαμβάνονται διαδοχικά σημεία προσρόφησης με σταδιακή αύξηση της πίεσης. Συνεπώς, η γραφική παράσταση της ισοθέρμου μπορεί να κατασκευαστεί. Η εκρόφηση μελετάται με την αντίθετη διαδικασία. Συνήθως, το προσροφημένο ποσό εκφράζεται ως όγκος αερίου προσροφημένος ανά γραμμάριο προσροφητικού (cc STP/g).

Στην εργασία αυτή, οι μετρήσεις των ισοθέρων προσρόφησης έγιναν με τη βοήθεια του αυτόματου αναλυτή επιφάνειας Micromeritics ASAP 2010 (Accelerated Surface Area and Porosimetry). Το σύστημα αυτό δίνει την επιφάνεια BET και Langmuir των διαφόρων δειγμάτων, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις που έχουν δοθεί στη θεωρία προσρόφησης.

Το όργανο ASAP 2010 αποτελείται από τον αναλυτή, τον συντελεστή ελέγχου και τον διαμετωπικό ρυθμιστή, ο οποίος ρυθμίζει τις διάφορες αναλύσεις. Ο αναλυτής απεικονίζεται στο Σχήμα 2.1.1, όπου φαίνονται τα διάφορα εξαρτήματα από τα οποία αποτελείται.

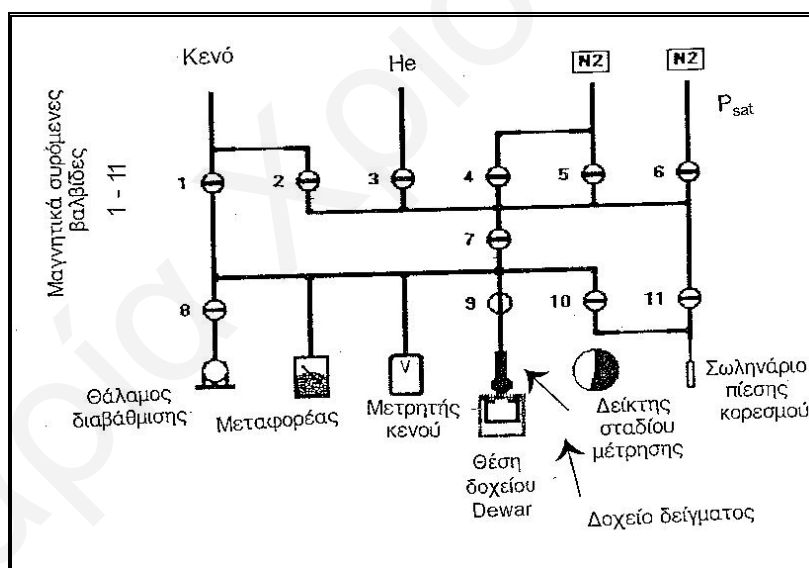


Σχήμα 2.1.1: Ο αναλυτής Micromeritics ASAP 2010.

Πριν από κάθε ανάλυση για μέτρηση της ισοθέρμου, είναι απαραίτητη η απαέρωση του δείγματος, για αφαίρεση φυσιοροφημένων και χημειοροφημένων

ουσιών όπως μορίων νερού και CO₂. Επομένως, η απαέρωση συντελεί στον καθαρισμό της επιφάνειας και την ενεργοποίησή της. Αυτό επιτυγχάνεται με την έκθεση του δείγματος σε χαμηλές πιέσεις (500mmHg) και θερμοκρασίες, οι οποίες κυμαίνονταν από τους 100-800 °C. Το δείγμα ακολούθως μεταφέρεται στο χώρο ανάλυσης ο οποίος βρίσκεται υπό κενό και έπειτα γεμίζει με το προσροφούμενο αέριο με τη βοήθεια κατάλληλων βαλβίδων στην διακλαδωμένη σωλήνωση (Σχήμα 2.1.2). Το προσροφούμενο που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη ήταν το αέριο άζωτο. Με τη μέτρηση του προσροφημένου ποσού στην ατμοσφαιρική πίεση, ξεκινά η εκκένωση του συστήματος. Συνεπώς, είναι δυνατή η κατασκευή της καμπύλης εκρόφησης από τα αποτελέσματα της οποίας υπολογίζεται η κατανομή του μεγέθους των πόρων στο δείγμα.

Στο ακόλουθο διάγραμμα (Σχήμα 2.1.2) φαίνεται το σύστημα της διακλαδωμένης σωλήνωσης, όπως παρουσιάζεται στην οθόνη του συστήματος ελέγχου. Η κατάσταση των μαγνητικών βαλβίδων, του μετρητή κενού, του σταδίου που βρίσκεται η μέτρηση, όπως επίσης και η θέση του δοχείου Dewar, φαίνονται με διάφορα γραφικά διακριτικά.

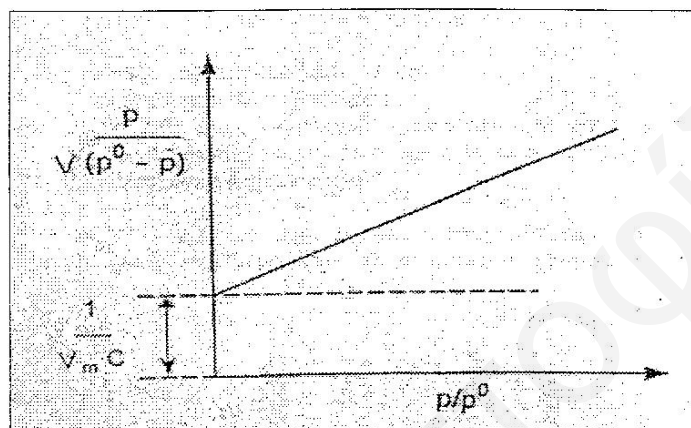


Σχήμα 2.1.2: Το σύστημα της διακλαδωμένης σωλήνωσης του ASAP 2010.

Οι μετρήσεις των ισοθέρμων προσρόφησης N₂ όλων των δειγμάτων στην παρούσα έρευνα έγιναν με τη βοήθεια του ASAP 2010 στη θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K).

Για προσδιορισμό της επιφάνειας BET [34, 103], χρησιμοποιήθηκε η ισόθερμος BET. Γνωρίζοντας το βάρος του εξεταζόμενου στερεού, τον όγκο του αερίου που προσροφήθηκε και την πίεση ισορροπίας, η επιφάνεια αυτή μπορεί να υπολογιστεί από την γραμμική μορφή της εξίσωσης BET (Σχήμα 2.1.3) [31].

Η σταθερά C και η τιμή V_m , δηλ. ο ισοδύναμος όγκος των μορίων για την κάλυψη του μονομοριακού στρώματος, μπορούν να εξαχθούν από την κλίση και την αποτέμνουσα της γραμμικής μορφής, με τη βοήθεια του αυτοματοποιημένου συστήματος που είναι ενσωματωμένο στο όργανο της προσρόφησης. Από την τιμή αυτή, θεωρώντας ότι τα μόρια του αζώτου βρίσκονται σε συμπαγή συσσώρευση πάνω στην επιφάνεια και ότι το καθένα καλύπτει 0.162 nm^2 το εμβαδόν επιφάνειας BET μπορεί να υπολογιστεί.



Σχήμα 2.1.3: Γραμμική μορφή της εξίσωσης BET.

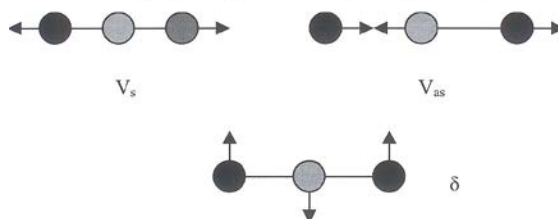
2.2 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

2.2.1 Εισαγωγή

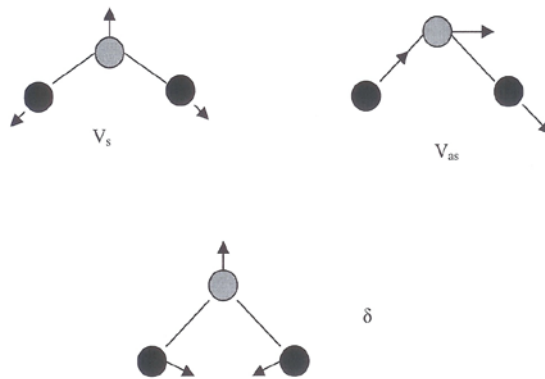
Ένα μόριο υφίσταται τρεις διαφορετικούς τύπους κίνησης: μπορεί να μεταφέρεται ολόκληρο στο χώρο με συγκεκριμένη συχνότητα (μεταφορική κίνηση), μπορεί να περιστρέφεται γύρω από ένα άξονα περιστροφής (περιστροφική κίνηση) ή μπορεί να δονείται. Υπάρχουν δύο είδη δονήσεων: δονήσεις κάμψης και δονήσεις τάσεως οι οποίες περιλαμβάνουν αυξομείωση του δεσμού μεταξύ των μορίων.

Ένα μή γραμμικό μόριο έχει $3N-6$ βαθμούς ελευθερίας για δόνηση και ένα γραμμικό έχει $3N-5$ βαθμούς ελευθερίας, όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων στο μόριο. Υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι δονήσεων: οι συμμετρικές (v_s), οι ασύμμετρες (v_{as}) και οι δονήσεις κάμψης (δ) όπως φαίνονται από το Σχήμα 2.2.1 [104].

- Για γραμμικό τριατομικό μόριο: (π.χ. $C=O=C$)



- Για μή γραμμικό τριατομικό μόριο: (π.χ. H₂O)



- Για γραμμικό διατομικό μόριο: (π.χ. H-Cl)



Σχήμα 2.2.1: Διάφοροι τύποι δονήσεων: οι συμμετρικές (ν_s), οι ασύμμετρες (ν_{as}) και οι δονήσεις κάμψης (δ).

Η συνολική ενέργεια ενός μορίου οφείλεται σε πυρηνικές (E_{nucl}) και ηλεκτρονιακές (E_{elec}) συνεισφορές [105-110]:

$$E_{tot} = E_{nucl} + E_{elec}$$

Η E_{nucl} απαρτίζεται από επιμέρους ενέργειες:

$$E_{nucl} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib}$$

Όπου:

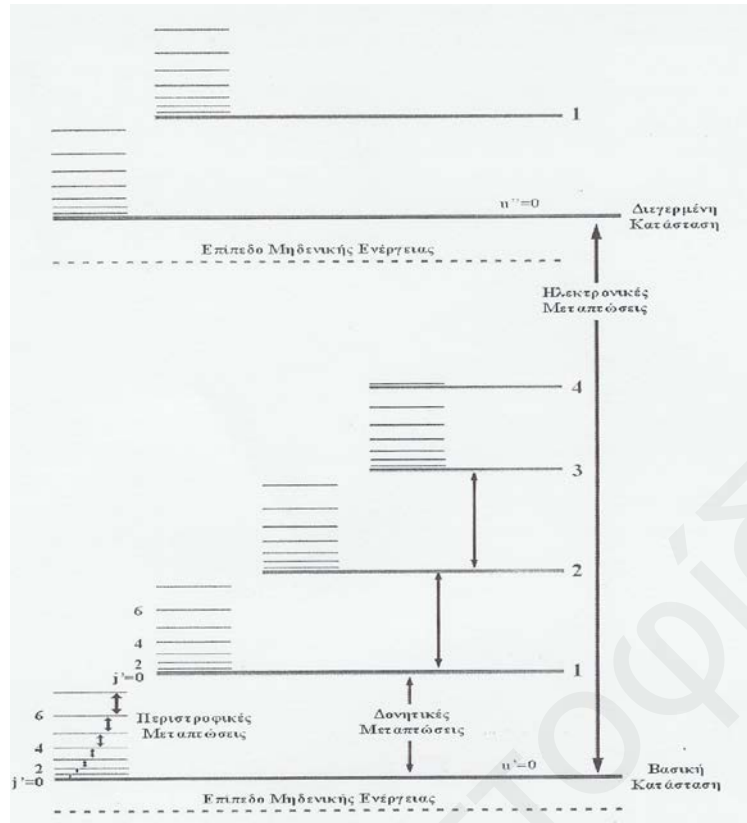
E_{trans} : Ενέργεια παράλληλης μετακίνησης του μορίου

E_{rot} : Ενέργεια περιστροφής

E_{vib} : Ενέργεια ταλάντωσης (δόνησης) μοριακών δεσμών στο μόριο

Όταν ένα μόριο βρεθεί σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, τότε γίνεται μεταφορά ενέργειας από το πεδίο στο μόριο όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bohr: $\Delta E = h \cdot \nu$, όπου ΔE : διαφορά ενέργειας δύο ενεργειακών καταστάσεων, h : σταθερά Planck, ν : συχνότητα ακτινοβολίας [105]

Κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη υποδιαιρείται σε στάθμες ταλαντώσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό ταλάντωσης u , ενώ κάθε στάθμη ταλάντωσης υποδιαιρείται σε στάθμες περιστροφής των οποίων η ενέργεια χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό j .



Σχήμα 2.2.2: Ενεργειακές στάθμες διατομικού μορίου

Οι ενεργειακές στάθμες λόγω περιστροφής του μορίου βρίσκονται κοντά μεταξύ τους επομένως οι μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών σταθμών γίνονται σε μικρές συχνότητες ή μεγάλα μήκη κύματος. Αυτές περιγράφουν τα φάσματα περιστροφής που μετριοούνται στην περιοχή μικροκυμάτων και άπω υπερύθρου 1cm^{-1} ($10^4 \mu\text{m}$)– 10^2cm^{-1} ($10^2 \mu\text{m}$).

Η απόσταση μεταξύ δονητικών ενεργειακών σταθμών είναι μεγαλύτερη μ'αποτέλεσμα οι σχετικές ενεργειακές μεταπτώσεις να λαμβάνουν χώραν σε μεγαλύτερες συχνότητες. Τα δονητικά φάσματα μετριοούνται συνήθως στην περιοχή 10^2cm^{-1} ($10^2 \mu\text{m}$) έως 10^4cm^{-1} ($1 \mu\text{m}$), δηλαδή στην περιοχή του υπερύθρου. Η μεγάλη ενεργειακή απόσταση μεταξύ ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών έχει ως αποτέλεσμα τα αντίστοιχα ηλεκτρονιακά φάσματα να μετριοούνται στην περιοχή 10^4cm^{-1} ($1 \mu\text{m}$) έως 10^5cm^{-1} ($0.1 \mu\text{m}$), δηλαδή την περιοχή ορατού υπεριώδους.

Τα φάσματα ταλάντωσης ή δονητικά φάσματα μετριοούνται πειραματικά ως φάσματα υπερύθρου και φάσματα Raman. Οι δύο αυτοί τύποι των δονητικών φασμάτων έχουν διαφορετική φυσική προέλευση. Ενώ τα φάσματα υπερύθρου προέρχονται από μεταπτώσεις μεταξύ δύο γειτονικών δονητικών ενεργειακών σταθμών του μορίου λόγω απορρόφησης ή εκπομπής υπερύθρου ακτινοβολίας, τα φάσματα

Raman οφείλονται στην σκέδαση ακτινοβολίας (συνήθως ορατού ή υπεριώδους) λόγω ηλεκτρονιακής πόλωσης του μορίου [105].

Το φάσμα υπέρυθρου είναι η γραφική παράσταση της εκατοστιαίας διαπερατότητας, ως προς την ενέργεια (συχνότητα) της υπέρυθρης ακτινοβολίας εκφρασμένης σε κυματαριθμό (cm^{-1}). Το γεγονός ότι το μόριο δονείται δεν μας εξασφαλίζει ότι το μόριο αυτό θα παρουσιάζει φάσμα στο υπέρυθρο. Για να γίνει αυτό πρέπει η δόνηση να προκαλεί αλλαγή στη διπολική ροπή του μορίου [104]. Μερικά όμως μόρια που δεν παρουσιάζουν μόνιμη διπολική ροπή, υπόκεινται σε δονήσεις που προκαλούν αλλαγή στη διπολική ροπή από την τιμή μηδέν σε μια μη μηδενική τιμή. Για παράδειγμα το CO_2 δεν έχει μόνιμη διπολική ροπή γιατί τα δίπολα στους δεσμούς εξουδετερώνονται. Στη δόνηση κάμψης όμως του μορίου η ροπή από μηδέν παίρνει μια μη μηδενική τιμή, έτσι το μόριο αυτό είναι ενεργό και παρουσιάζει φάσμα στο υπέρυθρο [104].

2.2.2. Υπέρυθρη Φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η ανάλυση Fourier είναι η διαδικασία κατά την οποία κάθε καμπύλη διαιρείται σε ένα άθροισμα σειρών ημιτόνων και συνημιτόνων οι οποίες καλούνται σειρές Fourier. Η καρδιά ενός φασματοφωτομέτρου FTIR είναι το συμβολόμετρο που σχεδιάστηκε από τον Albert Mitchelson το 1891 [111]. Το συμβολόμετρο Mitchelson αποτελείται από δύο κάθετα μεταξύ τους κάτοπτρα εκ των οποίων το ένα είναι κινητό και από ένα διαιρέτη δέσμης που παρεμβάλλεται μεταξύ των κατόπτρων σε γωνιά 45° .

Τα πλεονεκτήματα της ανάλυσης με μετασχηματισμό Fourier είναι:

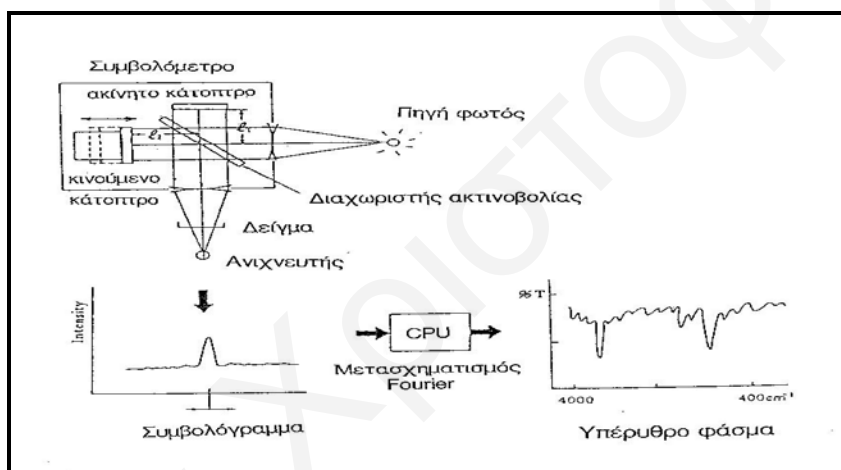
- Η ταχύτητα. Αρκούν μόνο λίγα δευτερόλεπτα για τη λήψη του φάσματος.
- Η βελτιωμένη αναλογία σήματος/θορύβου.
- Η δυνατότητα ενσωμάτωσης δεδομένων.

Η ποιότητα του φάσματος που λαμβάνεται μπορεί να βελτιωθεί με τη δυνατότητα συλλογής πολλών ιντερφερογραφημάτων (10 ή 100) και την εξαγωγή του μέσου όρου τους πριν από τον μετασχηματισμό. Με τον μετασχηματισμό Fourier το φασματοφωτόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας εκμεταλλεύεται όλες τις συχνότητες της πηγής ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά όπως γίνεται απουσία του μετασχηματισμού αυτού [111].

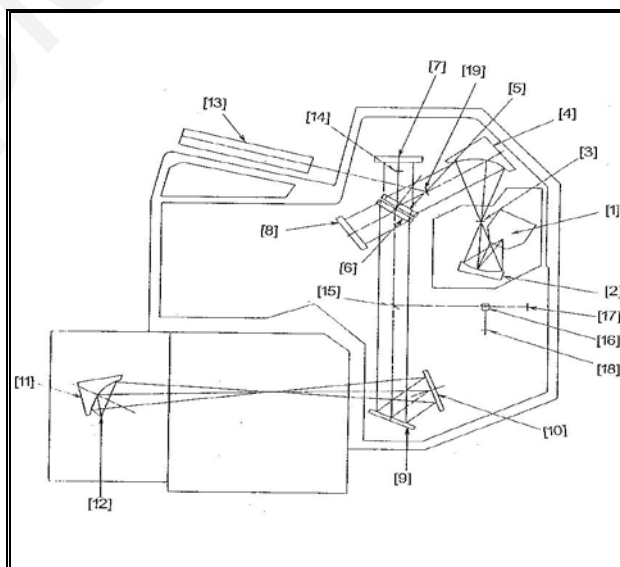
Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκε υπέρυθρο φασματοφωτόμετρο με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infra Red, FTIR) της εταιρείας Shimadzu (FTIR 8000 Series) [112]. Μια γενική εικόνα της δομής του φασματοφωτομέτρου FTIR παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα 2.2.2:

Το φασματοφωτόμετρο Shimadzu FTIR-8000 Series αποτελείται από την φασματοφωτομετρική μονάδα, τη μονάδα ελέγχου και τον υπολογιστή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2.3 και 2.2.4, η φασματοφωτομετρική μονάδα αποτελείται από την πηγή φωτός, το συμβολόμετρο, το χώρο δείγματος, τον ανιχνευτή και το Laser. Στην μονάδα ελέγχου, περιλαμβάνονται δύο ταμπλώ μονάδας επεξεργασίας CPU, οδηγός δίσκου, σκληρός δίσκος και γραφικός θερμικός εκτυπωτής.

Στην τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας δεν παρατηρείται κανένα σήμα απευθείας από τον ανιχνευτή, αλλά παράγεται μια συμβολή κυμάτων (συμβολόγραμμα), από τα κινούμενα κάτοπτρα του συμβολομέτρου. Το συμβολόγραμμα στη συνέχεια υποβάλλεται σε μετασχηματισμό Fourier, όπου μετατρέπεται στο φάσμα το οποίο ανιχνεύεται και καταγράφεται. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή.



Σχήμα 2.2.2: Γενική δομή υπέρυθρου φασματοφωτομέτρου με μετατροπή Fourier

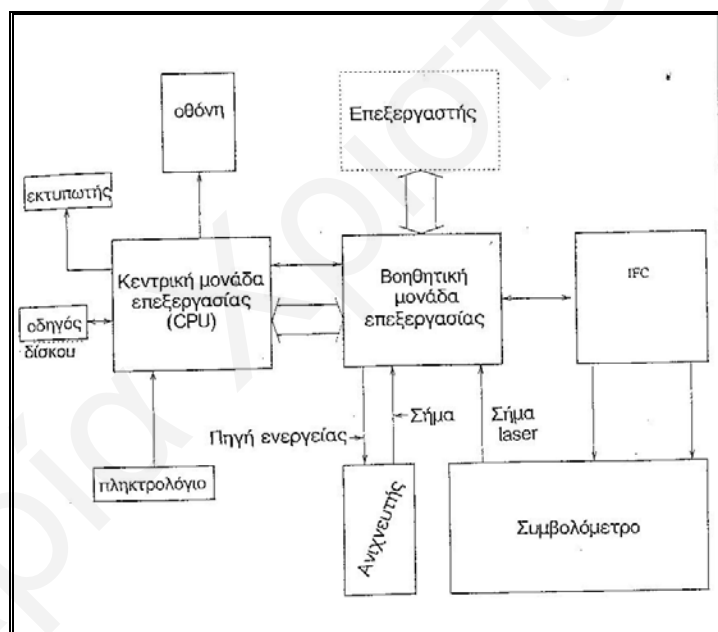


Σχήμα 2.2.3: Οπτικό σύστημα φασματοφωτομέτρου FTIR-8000 Series

Όπου:

[1] Πηγή φωτός, [2] Σφαιρικό κάτοπτρο, [3] Οπή, [4] Παραβολοειδές κάτοπτρο ευθυγράμμισης, [5] Διαχωριστής υπέρυθρης φασματοσκοπίας, [6] Ζυγός αιώρησης, [7] Αμετάβλητο κάτοπτρο, [8] Κινούμενο κάτοπτρο, [9] Κυλινδρικό κάτοπτρο, [10] Σφαιρικό κάτοπτρο, [11] Ελλειπτικό κάτοπτρο συλλογής, [12] Πυροηλεκτρικός ανιχνευτής, [13] Laser He-Ne, [14] Έλασμα 1/8λ μήκους κύματος, [15] Κάτοπτρο Laser He-Ne, [16] Πολωμένος διαχωριστής ακτινοβολίας, [17-18] Ανιχνευτής Laser He-Ne, [19] Κάτοπτρο εισαγωγής ακτίνας Laser He-Ne.

Η διαμόρφωση του συστήματος και ειδικά της μονάδας ελέγχου, απεικονίζεται στο Σχήμα 2.2.4. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής εκτελεί τον μετασχηματισμό Fourier για το συμβολόγραμμα που καταγράφεται στον ανιχνευτή και ρυθμίζει το κινούμενο κάτοπτρο, για να καταστεί δυνατή η παροχή σήματος όπως και η περισυλλογή του. Επίσης χρησιμοποιείται στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 2.2.4: Γενική εικόνα του συστήματος Shimadzu FTIR-8000 Series.

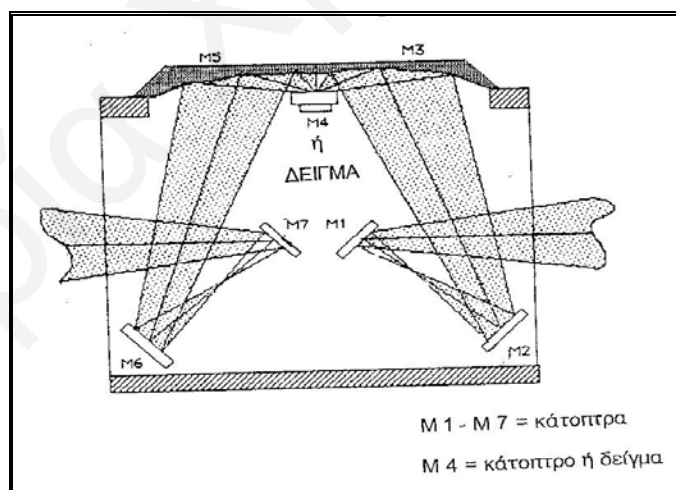
Το οπτικό σύστημα που υιοθετεί το φασματοφωτόμετρο FTIR-8000 Series είναι ένα σύστημα απλής δέσμης και παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.3. Η δέσμη εξέρχεται από τη θερμαινόμενη πηγή φωτός, διέρχεται μέσα από την οπή και ανακλάται στο κάτοπτρο ευθυγράμμισης, όπου μετατρέπεται σε παράλληλη δέσμη. Εισέρχεται τότε στο συμβολόμετρο και χωρίζεται στα δύο, από διαχωριστή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Η μια δέσμη ανακλάται πάνω στο κινούμενο κάτοπτρο, η άλλη στο ακίνητο και οι δύο μετά καταλήγουν πίσω στον διαχωριστή. Περαιτέρω ανάκλαση των δεσμών, ακολουθεί

πάνω στο κυλινδρικό και σφαιρικό κάτοπτρο, δημιουργώντας το είδωλο της οπής στο χώρο δείγματος. Η δέσμη φωτός η οποία περνά μέσα από το δείγμα, συλλέγεται στον ανιχνευτή από ένα κάτοπτρο. Κατά τη συλλογή των μετρήσεων χρησιμοποιείται laser.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου IR είναι πολύ χρήσιμη τεχνική, αφού μας δίνει πληροφορίες για τη δομή ενός στερεού και για το είδος προσροφημένων μορίων σε στερεή επιφάνεια. Η αρχή λειτουργίας της, στηρίζεται στο γεγονός ότι διαφορετικές ομάδες απορροφούν σε διαφορετικές συχνότητες στην περιοχή του υπέρυθρου φωτός, δίνοντας χαρακτηριστικές κορυφές που χρησιμεύουν στην ταυτοποίησή τους. Αυτές οι ταινίες απορρόφησης, εμφανίζονται σε συγκεκριμένα όρια, μπορεί όμως να παρατηρηθεί μετατόπιση, που οφείλεται κυρίως στη γεωμετρία του μορίου στο χώρο, στην ηλεκτρονικότητα γειτονικών ομάδων και στην αλληλεπίδραση δονητικών καταστάσεων [105, 113].

Στην τεχνική FTIR τα δείγματα φτιάχνονται με διασπορά της ένωσης σε KBr και ακολούθως μορφοποιούνται με συμπίεση κάτω από ψηλές πιέσεις σε μικρά ημιδιαφανή δισκία κατάλληλα για τη φασματοσκοπία.

Παράλληλα με τα φάσματα FTIR, μετρήθηκαν και υπέρυθρα φάσματα διάχυτης αντανάκλαστικότητας (Diffuse reflectance, **DRIFTS**) με τη χρήση της προσάρτησης διάχυτης αντανάκλαστικότητας Spectra-Tech Collector (Σχήμα 2.2.5) στο φασματοφωτόμετρο Shimadzu FTIR-8000 Series.



Σχήμα 2.2.5: Spectra-Tech Collector για μετρήσεις DRIFTS.

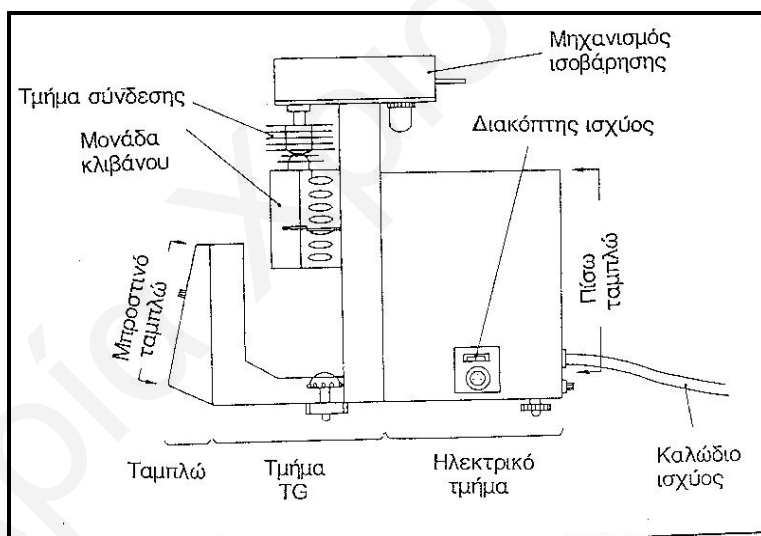
Αυτή η μέθοδος μετρά την ακτινοβολία η οποία διαπερνά μέσα στο κονιοποιημένο δείγμα, όπου κατόπιν ανακλάται και επανέρχεται στην επιφάνεια του στερεού. Η ανακλώμενη ακτινοβολία ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή. Η μετατόπιση που πιθανόν παρατηρείται στη συχνότητα απορρόφησης οφείλεται:

1) στην αποσύνθεση του δείγματος κατά τη μέτρηση, 2) σε μεταβολές στην κρυσταλλική δομή, 3) στο βαθμό ενυδάτωσης, 4) στο μέγεθος των κρυσταλλιτών. Τα φάσματα DRIFTS είναι πιο χρήσιμα για σκοπούς μελέτης επιφανειακής υφής σε σύγκριση με τα φάσματα FTIR λόγω του ότι η πρώτη μέθοδος είναι πιο ευαίσθητη για την επιφάνεια από την τελευταία.

2.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

Με την θερμοσταθμική ανάλυση, γίνεται ποσοτική μέτρηση για κάθε αλλαγή του βάρους του δείγματος που σχετίζεται με θερμικά επαγόμενη μεταβολή. Ο θερμοσταθμικός αναλυτής έχει την ικανότητα να καταγράφει τη μεταβολή του βάρους που υφίσταται το δείγμα, σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου. Το πιο πάνω επιτυγχάνεται όταν ο αναλυτής λειτουργεί κάτω από ισοθερμικές συνθήκες. Οι μεταβολές στο βάρος οφείλονται σε αφυδάτωση ή αποσύνθεση του δείγματος [114].

Οι θερμοσταθμικές μετρήσεις έγιναν με τη χρήση του θερμοσταθμικού αναλυτή TGA-50 της εταιρείας Shimadzu, ο οποίος φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 2.3.1.



Σχήμα 2.3.1: Θερμοσταθμικός αναλυτής TGA – 50 (Shimadzu).

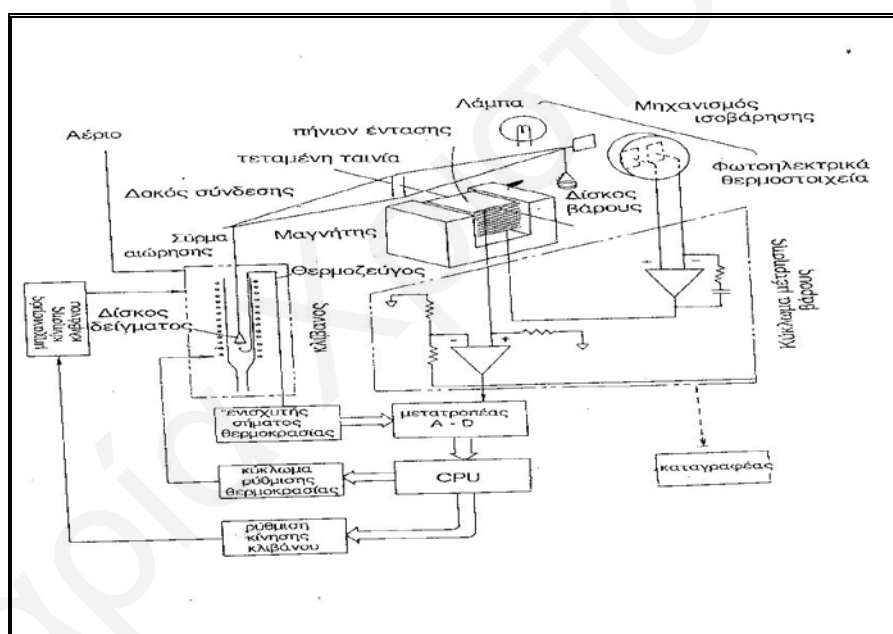
Η τεχνική TGA δίνει πληροφορίες για την ύπαρξη προσροφημένων μορίων, για δομικές διαρρυθμίσεις, για μετατροπές φάσεων και την ύπαρξη κρυσταλλικού ύδατος [115, 116]. Κατά την διεξαγωγή της ανάλυσης, το δείγμα θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό (ο οποίος ορίζεται από τον χρήστη), και καταγράφεται η απώλεια βάρους σε σχέση με την θερμοκρασία.

Η θερμοκρασία ανάλυσης κυμαίνεται μεταξύ θερμοκρασίας δωματίου-1000 °C και μετριέται από θερμοζεύγος το οποίο αποτελείται από κράμα χρωμίου/αργιλίου και

είναι συνδεδεμένο με την κυψελίδα πλατίνας, η οποία περιέχει το δείγμα. Το βάρος του δείγματος δεν πρέπει να ξεπερνά το 1g. Στην συγκεκριμένη μελέτη για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν με TGA ζυγίστηκαν περίπου 20 mg.

Το μηχάνημα λειτουργεί ως εξής:

Ισοδύναμα με το δείγμα βάρη τοποθετούνται στο δίσκο βάρους για να ισοβαρήσουν τη δοκό σύνδεσης. Με αύξηση της θερμοκρασίας, λαμβάνει χώραν αλλαγή στο βάρος και η δοκός αυτή παρουσιάζει μια κλίση, η οποία ανιχνεύεται από τα φωτοηλεκτρικά θερμοστοιχεία του οργάνου και το αντίστοιχο σήμα ενισχύεται. Το ρεύμα το οποίο παράγεται, δίνει ένα ενιαίο μαγνητικό πεδίο για ισορροπία της περιστροφικής ροπής που προκύπτει από την αλλαγή βάρους του δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο, η θέση της δοκού μένει σταθερή. Λόγω της ανάλογης σχέσης που έχουν η στρεπτική ροπή με το ρεύμα, οι μετρήσεις της αλλαγής βάρους γίνονται με συνεχή ρυθμό. Το σύστημα TGA-50 παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.2.



Σχήμα 2.3.2: Λειτουργία θερμοσταθμικού αναλυτή TGA-50 (Shimadzu).

2.4 Μέθοδος Προσδιορισμού Επιφανειακής Οξύτητας (Ογκομετρική Μέθοδος)

Η τεχνική αυτή στηρίζεται σε ιοντικές ανταλλαγές, όπου τα πρωτόνια της επιφάνειας αντικαθιστούνται από άλλα ένυδρα κατιόντα [117]. Βασίζεται στην επίτευξη ισορροπίας του στερεού δείγματος μ'ένα βασικό υδατικό διάλυμα γνωστής μοριακότητας και στην επακόλουθη τιτλοδότηση της επιφανειακής περισσειας υδροξυλίου.

Στην εφαρμογή αυτής της μεθόδου, 0.1g περίπου στερεού δείγματος προστέθηκαν σε 100ml 0.1 M NaOH. Αφού αναδεύτηκαν για 24h, το διάλυμα διηθήθηκε και στο διήθημα προστέθηκαν 100 ml 0.1 M HCl. Ακολούθησε ογκομέτρηση του διαλύματος με 0.1 M NaOH χρησιμοποιώντας φαινολοφθαλείνη για δείκτη.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέθοδος αυτή παρουσιάζει δύο μειονεκτήματα:

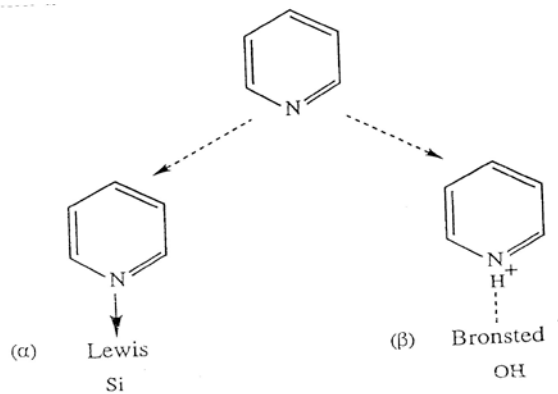
- Δεν μπορεί να ξεχωρίσει κανείς τις όξινες περιοχές διαφορετικής ισχύος και
- Η προσθήκη νερού δημιουργεί την πιθανότητα δημιουργίας καινούργιων όξινων περιοχών Brønsted στο σύστημα.

2.5 Μέθοδος Προσδιορισμού Επιφανειακής Οξύτητας (Προσρόφηση Πυριδίνης)

Η Υπέρυθρη φασματοσκοπία, επιτρέπει την μελέτη της αλληλεπίδρασης μιας βάσης (πυριδίνης) με τα όξινα κέντρα μιας επιφάνειας, γι' αυτό και θεωρείται η πιο κατάλληλη μέθοδος μέτρησης της επιφανειακής οξύτητας.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, τα ζεολιθικά δείγματα μελετήθηκαν με FTIR, (δισκία KBr) τα οποία εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα πυριδίνης. Η πυριδίνη μπορεί ν' αντιδράσει και με τις όξινες ομάδες Brønsted, και με τις όξινες ομάδες Lewis [118]. Η αντίδραση με το κέντρο οξύτητας Brønsted, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του ιόντος πυριδινίου, ενώ το μόριο της πυριδίνης σχηματίζει δεσμούς συντονισμού με τις όξινες ομάδες Lewis του ζεολίθου, μέσω του ζεύγους ηλεκτρονίων του αζώτου (βλ. Σχήμα 3.5.1). Η κορυφή που οφείλεται στο ιόν πυριδινίου, (όξινο κέντρο Brønsted) είναι στα 1545 cm^{-1} , ενώ η κορυφή στην περιοχή $1440\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στην προσρόφηση πάνω στις όξινες περιοχές Lewis, λόγω της δημιουργίας συντονισμένης πυριδίνης. Έτσι, είναι δυνατός ο διαχωρισμός των δύο ειδών όξινων περιοχών στα ζεολιθικά στερεά, καθώς επίσης η ένταση των κορυφών στα φάσματα, δίνει πληροφορίες για τον αριθμό των περιοχών αυτών. Παρόλα αυτά, η ισχύς της οξύτητας δεν μπορεί να προσδιορισθεί. Η εμφάνιση των κορυφών δείχνει, μόνο ότι υπάρχουν οι όξινες περιοχές με ικανοποιητικά υψηλή οξύτητα, τέτοια που να τους επιτρέπει ν' αντιδρούν με το μόριο της πυριδίνης.

Όλα τα δείγματα τα οποία εκτέθηκαν σε πυριδίνη παρουσιάζουν στα φάσματα FTIR μια οξεία κορυφή στα 700 cm^{-1} , η οποία είναι χαρακτηριστική του συντονισμένου μορίου της πυριδίνης με τις όξινες ομάδες Lewis του ζεολίθου.



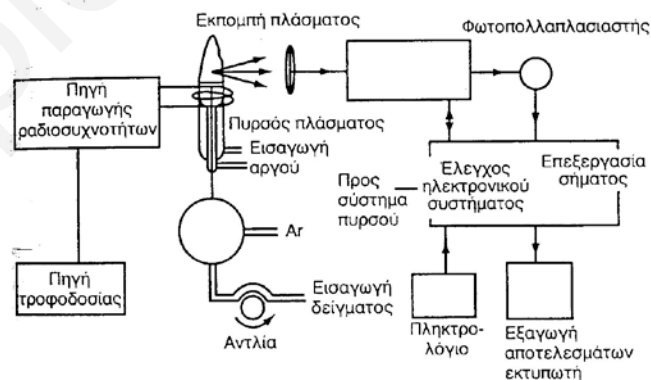
Σχήμα 2.5.1: Αντίδραση πυριδίνης με όξινες περιοχές (α) Lewis και (β) Brønsted

2.6 Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP-AES.

Η αρχή των ατομικών φασματοσκοπικών τεχνικών, περιλαμβάνει την ατομοποίηση του δείγματος σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων με μέτρηση της απορρόφησης, της εκπομπής ή του φθορισμού, στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του κάθε στοιχείου [111, 119].

Στη φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής για την ατομοποίηση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP: Inductively Coupled Plasma).

Το πλάσμα είναι ένα πολύ θερμό αέριο ή μίγμα αερίων, στο οποίο ένα σημαντικό ποσοστό ατόμων ή μορίων είναι ιονισμένα, με αποτέλεσμα όταν υπόκεινται σε ηλεκτρομαγνητικές επιδράσεις ν'αντιδρά ποικιλοτρόπως, όπως να συζεύγνυται επαγωγικά. Μια διάταξη ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου ICP-AES δίνεται στο Σχήμα 2.6.1.



Σχήμα 2.6.1: Διάταξη τυπικού φασματοφωτομέτρου ICP-AES.

Τα βασικά τμήματα από τα οποία αποτελείται η διάταξη είναι:

1. Η πηγή διέγερσης ICP που παράγει ένα φάσμα εκπομπής, χαρακτηριστικό για κάθε στοιχείο.

2. Το φασματοφωτόμετρο το οποίο συγκεντρώνει την ακτινοβολία από το πλάσμα και διαχωρίζει τα φάσματα των διαφόρων στοιχείων.
3. Ο ανιχνευτής (συνήθως φωτοπολλαπλασιαστής).
4. Το σύστημα ολοκλήρωσης και καταγραφής του σήματος.

Η Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής με πηγή διέγερσης Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP), είναι μια από τις καλύτερες μεθόδους για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό κύριων στοιχείων, δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε διάφορα δείγματα.

2.7 Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD)

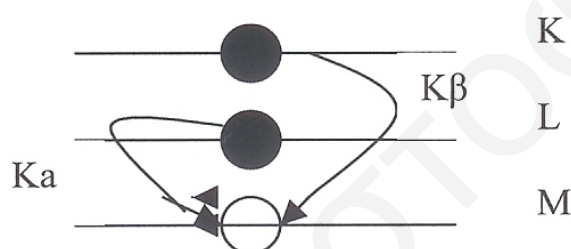
Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι είχαν σημαντικό ρόλο στη μελέτη της δομής των στερεών. Τα οριστικά όμως δεδομένα για την κρυσταλλική δομή λήφθηκαν από μεθόδους περίθλασης και συγκεκριμένα περίθλασης ακτίνων X. Με την έλευση της μεθόδου της περίθλασης ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD) επιτεύχθηκε η μελέτη της διευστάθισης των ατόμων σε κρυσταλλικά υλικά, σε μικροσκοπικό επίπεδο. Επομένως, με την μέθοδο αυτή έγινε η ανακάλυψη και η περιγραφή της κρυσταλλικής δομής. Η περίθλαση ακτίνων X είναι ένα σημαντικό εργαλείο στην επιστήμη των υλικών. Από την αποτελεσματική ερμηνεία των δεδομένων της μεθόδου μπορούμε να επιτύχουμε την περιγραφή πλεγμάτων, μοναδιαίων κυψελίδων και της κρυσταλλικής δομής. Λόγω του ότι κάθε κρυσταλλικό στερεό έχει χαρακτηριστικό φάσμα ακτίνων X, αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αποτύπωμα για την αναγνώριση μιας ένωσης [120, 121].

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν από τον W. C. Roentgen το 1895. Είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μήκους κύματος της τάξης του 1 Angstrom (10^{-10} cm), που είναι περίπου ίδιο με το μέγεθος ενός ατόμου. Στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα βρίσκονται μεταξύ των ακτίνων γ και του υπεριώδους [122, 123].

Επειδή η απόσταση των ατόμων των κρυστάλλων μεταξύ τους και η απόσταση d μεταξύ των διαδοχικών ατομικών επιπέδων είναι εξαιρετικά μικρή, της ίδιας τάξης μεγέθους με τα μήκη κύματος των ακτίνων X, τα ατομικά επίπεδα των κρυστάλλων περιθλούν τις ακτίνες X [124, 125].

Η παραγωγή ακτίνων X γίνεται με βομβαρδισμό ενός μεταλλικού στόχου (συνήθως Cu ή Mo), με δέσμη ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από ηλεκτρικά θερμαινόμενο νήμα. Η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων ionίζει ηλεκτρόνια από τη στοιβάδα K των ατόμων στόχων. Ακολούθως οι κενές θέσεις γεμίζουν από ηλεκτρόνια

τα οποία προέρχονται από τις στοιβάδες L ή M, οπότε προκύπτει εκπομπή ακτίνων X [126] χαρακτηριστικής ακτινοβολίας. Η χαρακτηριστική ακτινοβολία δημιουργείται μέσω της διέγερσης των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στοιβάδων K, L, M των ατόμων. Τις χαρακτηριστικές αυτές ακτινοβολίες που δημιουργούνται τις αποκαλούμε με το όνομα της σειράς τους. Από τη σειρά K διακρίνουμε τις γραμμές Kα και Kβ, ενώ από τη σειρά L διακρίνουμε τις $L\alpha_{1,2}$, $L\beta_1, \dots, L\gamma_1$. Η σειρά K είναι τουλάχιστον 10 φορές ισχυρότερη από την L με $K\alpha:K\beta=100:20$. Πιο συγκεκριμένα, η γραμμή Cu Kα με ενέργεια 8.04 keV και μήκος κύματος 0.154 nm προκύπτει όταν η κενή θέση ηλεκτρονίων στην Kστοιβάδα συμπληρώνεται με ηλεκτρόνια από την L στοιβάδα. Αντίστοιχα η Kβ ακτινοβολία εκπέμπεται όταν η κενή θέση στην K στοιβάδα συμπληρώνεται με ηλεκτρόνια της M στοιβάδας [119].

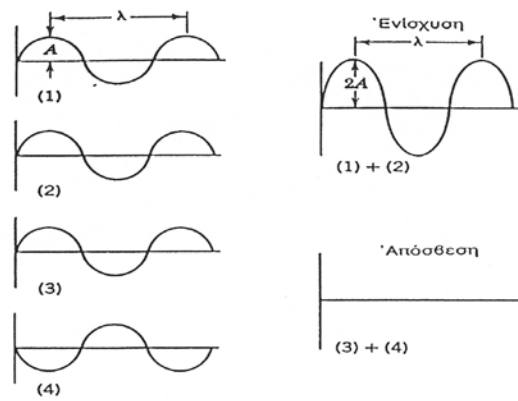


Σχήμα 2.7.1: Η Kα και Kβ ακτινοβολία.

Στην περίπτωση των κρυστάλλων, οι ακτίνες X σκεδάζονται ανελαστικά πάνω στα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Οι σκεδαζόμενες μονοχρωματικές ακτίνες X που βρίσκονται σε φάση αλληλεπιδρούν προσθετικά. Επίσης επειδή οι κρύσταλλοι αποτελούνται όχι από ένα, αλλά από πολλά ατομικά επίπεδα (τα επίπεδα αυτά προσδιορίζονται με τους δείκτες Miller) [127, 128], η συμβολή των ακτίνων που σκεδάζονται ενισχύεται από όλα τα ατομικά επίπεδα που είναι παράλληλα μεταξύ τους [125].

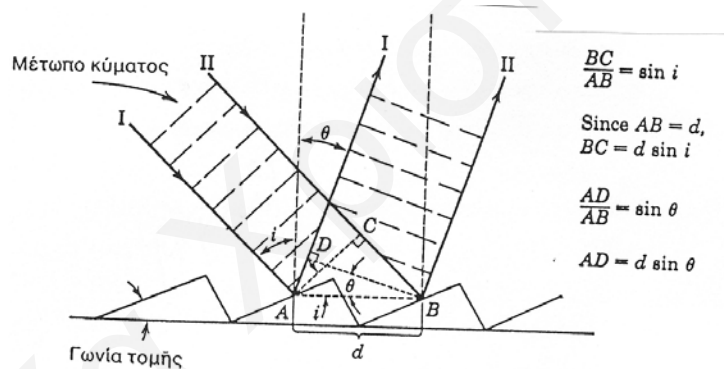
Στο Σχήμα 2.7.2, η δέσμη των ακτίνων X προσκρούοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο επίπεδο. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται η διαδικασία.

Απαραίτητη προϋπόθεση για να βλέπουμε την περίθλαση των ακτίνων X είναι η **συμβολή** των κυμάτων της ακτινοβολίας που προσπίπτουν πάνω στα κρυσταλλικά επίπεδα.



Σχήμα 2.7.2: Περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας με ενίσχυση και απόσβεση

Στο Σχήμα 2.7.2 τα κύματα ακτινοβολίας (1) και (2) είναι σε φάση (δηλαδή διασχίζουν τον άξονα με την ίδια διεύθυνση και στον ίδιο χρόνο). Αν υπερθέσουμε το (1) και (2), τα δύο κύματα ενισχύονται και έχουν πλάτος ίσο με το άθροισμα των δύο κυμάτων. Τα κύματα (3) και (4) έχουν διαφορά φάσης 180° και αν τα υπερθέσουμε, αλληλοεξουδετερώνονται. Το πλάτος του τελικού κύματος είναι μηδέν, φαινόμενο που ονομάζεται συμβολή με απόσβεση (destructive interference).



Σχήμα 2.7.3: Ενίσχυση μονοχρωματικής ακτινοβολίας

Η πολυχρωματική ακτινοβολία που εκπέμπεται από μια πηγή και ευθυγραμμίζεται από ένα φακό ή καθρέφτη, είναι συναφής, δηλαδή όλες οι ακτινοβολίες του ίδιου μήκους κύματος είναι σε φάση. Οι γραμμές I και II παριστάνουν τα όρια μιας ευθυγραμμισμένης συναφούς ακτίνας που έχει ένα μέτωπο κύματος κάθετο στη διεύθυνση της πορείας. Θεωρούμε την περίπτωση που η ακτίνα συναντά ένα φράγμα ανάκλασης με μια γωνία πρόσπτωσης i . Για να ενισχυθεί η ανακλώμενη ακτινοβολία, η διαφορά πορείας στις γραμμές I και II πρέπει να είναι ακέραιος αριθμός $(1, 2, 3, \dots, n)$ μηκών κύματος. Μια τέτοια ενίσχυση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ένα φράγμα περίθλασης απεικονίζεται στο Σχήμα 2.7.3. Η διαδρομή II είναι μεγαλύτερη από την I κατά την απόσταση $CB - AD$. Απο τη γεωμετρική κατασκευή των δύο ορθογώνιων τριγώνων ACB και ADB , είναι εύκολο να δούμε ότι

$CB-AD = d (\eta\mu\iota - \eta\mu\theta)$. Αλλά επειδή η θ θεωρείται αρνητική γωνία, η διαφορά είναι $d (\eta\mu\iota + \eta\mu\theta)$. Έτσι για ενίσχυση στην ανακλώμενη διαδρομή ισχύει:

$$n\lambda = d (\eta\mu\iota + \eta\mu\theta) \quad [2.7.1]$$

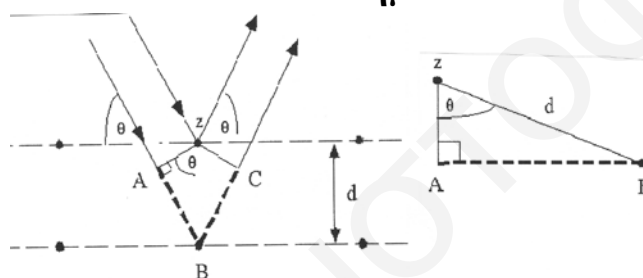
όπου n : ακέραιος αριθμός που ορίζει την τάξη της ακτινοβολίας. Από την πιο πάνω εξίσωση φαίνεται ότι ακτινοβολία μ'ένα ορισμένο μήκος κύματος, που συναντά ένα κρυσταλλικό επίπεδο με μια γωνιά ι μπορεί να υποστεί ενίσχυση σε διάφορες γωνίες θ οι οποίες εξαρτώνται από την τάξη.

Η απαίτηση για να έχουμε συμβολή εκφράστηκε πρώτα από τον Sir W.L.Bragg [123] και είναι γνωστή ως **εξίσωση του Bragg**:

$$AB + BC = n\lambda \quad [2.7.2]$$

$$AB = BC = d \eta\mu\theta \quad [2.7.3]$$

$$n\lambda = 2 d \eta\mu\theta \quad [2.7.4]$$



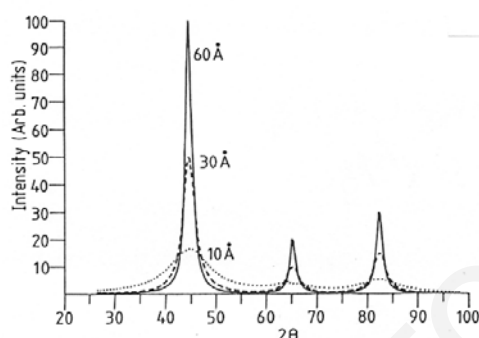
Σχήμα 2.7.4: Εφαρμογή της εξίσωσης Bragg

Τα περιθλαγράμματα των ακτίνων X μας δίνουν πολλές και χρήσιμες πληροφορίες. Πρώτα απ'όλα μας καθορίζουν αν ένας καταλύτης ή ένα συστατικό του είναι κρυσταλλικό, ημικρυσταλλικό ή άμορφο. Δεύτερον, μας δίνει προσεγγιστικά το μέγεθος των μικροκρυσταλλιτών που υπάρχουν, τρίτον, επειδή από τα περιθλαγράμματα XRD παίρνουμε πληροφορίες για τις αποστάσεις των επιπέδων d , και για τις διαστάσεις των κυψελίδων παίρνουμε και πληροφορίες για το ατομικό περιεχόμενο μιας κυψελίδας και τέλος από πειράματα in-situ μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για την επίδραση ενός μείγματος αερίων αντιδραστηρίων που εκτίθενται σε μια δομή καθώς επίσης και πληροφορίες για την κρυσταλλικότητα του καταλύτη. Έτσι, μη κρυσταλλικοί καταλύτες δεν εμφανίζουν λεπτές κορυφές περίθλασης αλλά πιο διευρυμένες κορυφές. Αυτό περιμένει κανείς από υλικά που δεν έχουν τάξη εμπέλειας. Μικροκρυσταλλίτες δίνουν κορυφές περίθλασης που είναι διευρυμένες επειδή όσο πιο λίγα είναι τα επίπεδα που περιθλούν την ακτινοβολία τόσο πιο διευρυμένη είναι η κορυφή περίθλασης. Γενικά, για κρυστάλλους μικρότερους από 100 nm, παρατηρείται διεύρυνση των κορυφών περίθλασης λόγω ατελούς αλληλοαναίρεσης των ανακλώμενων ακτίνων X που δεν είναι σε φάση [126].

Αν β είναι το πλάτος στο μισό ύψος της κορυφής, λ το μήκος κύματος των ακτίνων X και t το πάχος του κρυστάλλου σε κατεύθυνση κάθετη στα επίπεδα περίθλασης τότε ισχύει η εξίσωση Scherrer [126]:

$$t = K\lambda / \beta \cos\theta \quad [2.7.5]$$

όπου θ είναι η γωνία Bragg, και K είναι σταθερά που σε κάποιο βαθμό σχετίζεται με το σχήμα της κορυφής. Το επόμενο περιθλάγραμμα δείχνει την χρησιμότητα της πιο πάνω εξίσωσης (Σχήμα 2.7.5).



Σχήμα 2.7.5: περιθλάγραμμα ακτίνων X για σωματίδια α -Fe.

Το σχήμα των κορυφών για τα σωματίδια του α -Fe με διάμετρο 60, 30 και 10 Å έχει υπολογιστεί με την βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή από την προηγούμενη εξίσωση. Πιο εξειδικευμένες εφαρμογές της διέυρυνσης αυτής των κορυφών, μας παρέχουν την δυνατότητα να παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με την κατανομή μεγέθους των υποστηριζόμενων καταλυτών.

Από την εξίσωση Scherrer φαίνεται ακόμα ότι μετρήσεις με χρήση ακτινοβολίας χαμηλότερου μήκους κύματος δίνουν πιο οξείες κορυφές. Αυτό συμβαίνει όχι μόνο επειδή μειώνεται η τιμή του λ , αλλά γιατί και οι κορυφές μετακινούνται σε χαμηλότερες γωνίες περίθλασης (βλέπε εξ. Bragg, εξ. 2.7.4), γεγονός που ελαττώνει τον όρο $1/\cos\theta$ στην εξίσωση Scherrer (εξ. 2.7.5). Τα δύο αυτά φαινόμενα βοηθούν στην ελάττωση της διαπλάτυνσης των κορυφών περίθλασης [129].

Οι καλύτερες και οι πιο αξιόπιστες μέθοδοι για τον υπολογισμό του μεγέθους σωματιδίων από φάσματα XRD βασίζονται στην ανάλυση κορυφών με χρήση μετασχηματισμών Fourier [130]. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων υπολογίζεται από την πρώτη παράγωγο του παράγοντα του συνημιτόνου, ενώ η κατανομή του μεγέθους των κρυσταλλιτών υπολογίζεται από την δεύτερη παράγωγο. Η φασματοσκοπία XRD σε συνδυασμό με την πιο πάνω μεθοδολογία πλεονεκτεί σημαντικά σε σχέση με άλλες

τεχνικές, όπως για παράδειγμα την ηλεκτρονική μικροσκοπία, γιατί λαμβάνει υπόψη ένα μεγαλύτερο δείγμα από την καταλυτική επιφάνεια [131-133].

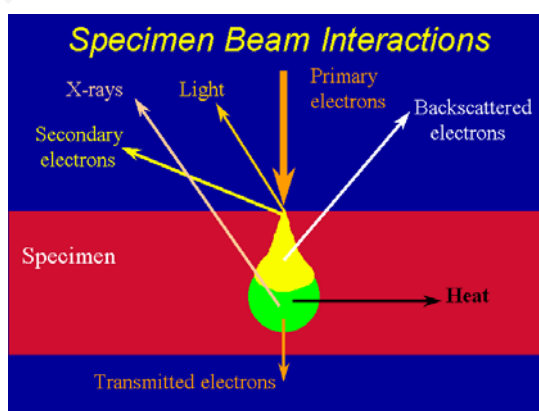
Τέλος, οι ακτίνες X είναι μια πολύ χρήσιμη τεχνική η οποία δίνει σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης των ατόμων στο χώρο (κρυσταλλογραφικό σύστημα), ενδοατομικές αποστάσεις στο πλέγμα, χημική σύσταση της στερεής φάσης, κ.α. Η φασματοσκοπία XRD χρησιμοποιείται επίσης για τον υπολογισμό του μεγέθους στερεών κρυστάλλων [134].

2.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – Μικροανάλυση Ακτίνων X (Scanning Electron Microscopy, SEM – Electron Diffraction X-Ray Analysis, EDX)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, (scanning electron microscope), χρησιμοποιείται ευρέως γιατί επιτρέπει την ταυτόχρονη μελέτη της μορφολογίας και της σύνθεσης τόσο βιολογικών όσο και φυσικών υλικών [135, 136].

Σ'ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, ένα λεπτό δίσκιο δείγματος ακτινοβολείται από μια δέσμη ηλεκτρονίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια τα οποία εκπέμπονται από μια πηγή (π.χ κάθοδος LaB₆). Η ενέργεια που έχουν τα ηλεκτρόνια κυμαίνεται από μερικά keV μέχρι 50keV [137].

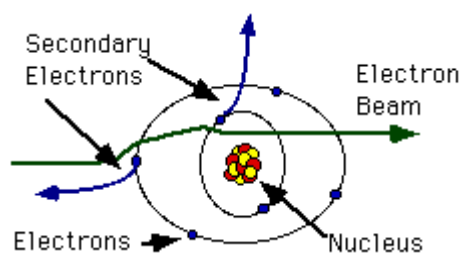
Μόλις η δέσμη ηλεκτρονίων κτυπήσει το δείγμα, η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το δείγμα παράγει μια πληθώρα από σήματα: Ανάλογα με το δείγμα, τα σήματα αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν δευτερογενή ηλεκτρόνια (αυτά προέρχονται από το δείγμα), τα ίδια ηλεκτρόνια της αρχικής δέσμης τα οποία σκεδάζονται από τα άτομα του δείγματος, ακτίνες X, φως, θερμότητα και ακόμη ηλεκτρόνια τα οποία διαπερνούν το δείγμα, Βλέπε Σχήμα 3.9.1 [138].



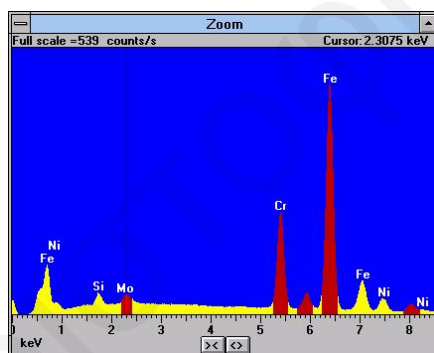
Σχήμα 2.8.1: Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα [138].

Συγκεκριμένα, μόλις η δέσμη ηλεκτρονίων κτυπήσει στην επιφάνεια του δείγματος, τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται από τα άτομα του δείγματος και συλλέγονται από ειδικούς ανιχνευτές.

Επίσης, είναι δυνατή η εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, Βλέπε Σχήμα 2.8.2 [139], από τα άτομα του δείγματος τα οποία εκπέμπονται σε τυχαίες κατευθύνσεις και συλλέγονται από πλευρικούς ανιχνευτές. Επειδή τα δευτερογενή ηλεκτρόνια κινούνται πολύ αργά και είναι αρνητικά φορτισμένα, μπορούν να συλλεγούν από έναν ανιχνευτή ο οποίος έχει θετικό φορτίο. Υπάρχουν τεχνικές που δείχνουν από πού προέρχονται τα ηλεκτρόνια δημιουργώντας χάρτες ηλεκτρονίων, από τους οποίους προκύπτουν τρισδιάστατες εικόνες. Έτσι παίρνουμε σημαντικές πληροφορίες για τη δομή του δείγματος.



2.8.2: Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων από το δείγμα [139].



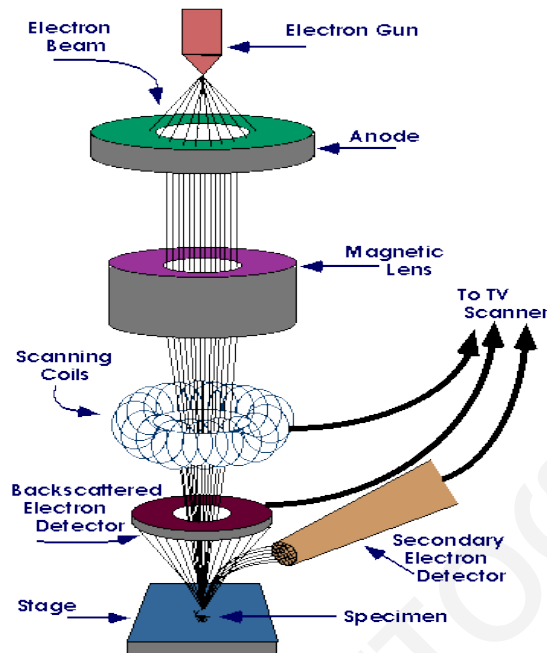
Σχήμα 2.8.3: Μικροανάλυση με ακτίνες X για το δείγμα που περιέχει Cr και Fe [140].

Αν η ενέργεια της δέσμης ηλεκτρονίων δεν είναι μεγάλη τότε προκαλείται διέγερση των ατόμων του δείγματος. Από την αποδιέγερση ενός μέρους του υλικού είναι δυνατή η λήψη φάσματος ακτίνων X το οποίο ανήκει σε συγκεκριμένα άτομα με συγκεκριμένες αναλογίες και είναι χαρακτηριστικά των στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα (Μικροανάλυση με Ακτίνες X, Σχήμα 2.8.3) [140].

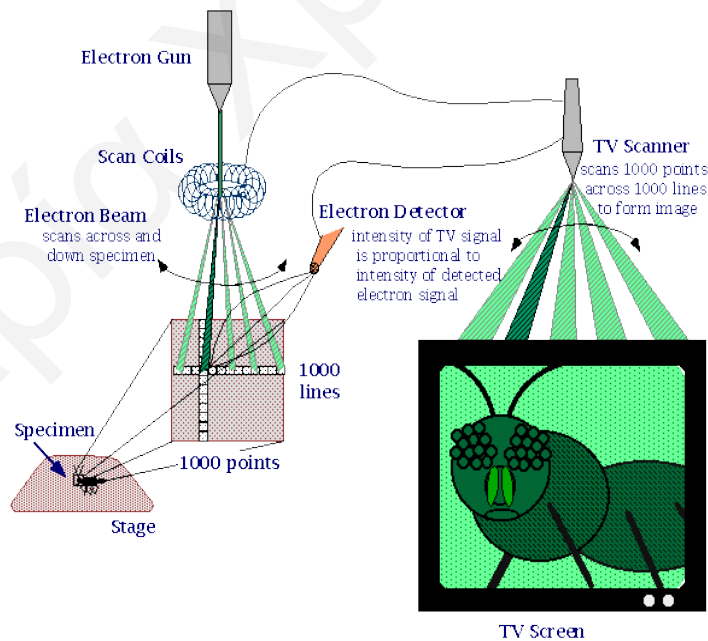
Το πώς λειτουργεί το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης φαίνεται στο Σχήμα 2.8.4.

Μια δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam) παράγεται στο πάνω μέρος του μικροσκοπίου με θέρμανση ενός μεταλλικού **filament** [141]. Η δέσμη ηλεκτρονίων ακολουθεί ένα παράλληλο μονοπάτι με τη στήλη του μικροσκοπίου. Περνά μέσα από ηλεκτρομαγνητικά πεδία (**lenses**) τα οποία κατευθύνουν τη δέσμη προς το δείγμα. Μόλις η δέσμη ηλεκτρονίων κτυπήσει στο δείγμα εκπέμπονται από το δείγμα τα ίδια ηλεκτρόνια της δέσμης τα οποία σκεδάζονται από τα άτομα του δείγματος, καθώς και δευτερογενή ηλεκτρόνια. Υπάρχουν ειδικοί ανιχνευτές οι οποίοι συλλέγουν τα

ηλεκτρόνια και τα μετατρέπουν σε σήμα το οποίο στέλλεται σε μια οθόνη παράγοντας εικόνα, Βλέπε Σχήμα 2.8.5 [142].



Σχήμα 2.8.4: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου [141].



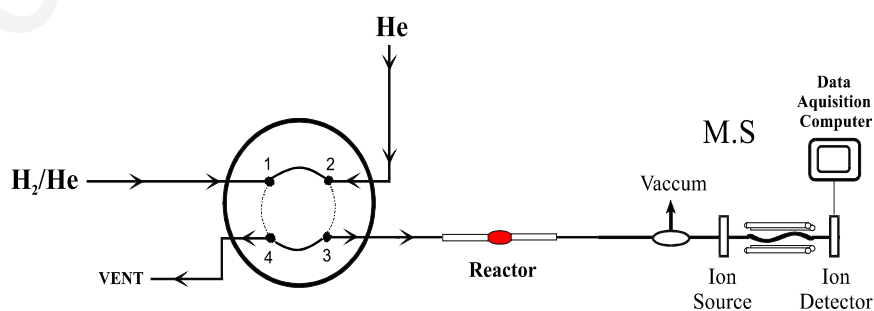
Σχήμα 2.8.5: Συλλογή ηλεκτρονίων από ειδικούς ανιχνευτές και μετατροπή τους σε σήμα το οποίο στέλλεται σε μια οθόνη παράγοντας εικόνα [142].

2.9 Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση Αερίου από Επιφάνεια (Temperature-Programmed Desorption, TPD)

Η τεχνική της εκρόφησης ενός αερίου από μια στερεή επιφάνεια με προγραμματισμό της θερμοκρασίας (Temperature Programmed Desorption) του στερεού, χρησιμοποιείται ευρύτατα στη μελέτη και το χαρακτηρισμό καταλυτικών επιφανειών. Οι πληροφορίες που λαμβάνει κανείς αναφέρονται α) στην ισχύ του χημικού δεσμού (kcal/mol) μεταξύ του προσροφημένου είδους και της στερεής επιφάνειας, β) στην ετερογένεια της επιφάνειας (αριθμός και είδος επιφανειακών ενεργών κέντρων) [143, 144].

- **Εφαρμογή της μεθόδου TPD περιλαμβάνει τα ακόλουθα πειραματικά στάδια:**

- 1) Ενεργοποίηση του καταλύτη (pretreatment). Σε αυτό το στάδιο απομακρύνονται όλες οι τυχόν προσροφημένες ουσίες από την επιφάνεια του καταλύτη.
- 2) Διαβίβαση αερίου πάνω από μια στερεή επιφάνεια σε χαμηλή θερμοκρασία, όπου το αέριο μπορεί να σχηματίσει χημικό δεσμό με τα άτομα της στερεής επιφάνειας (διεργασία χημικής προσρόφησης). Η στερεή επιφάνεια (καταλύτης) βρίσκεται τοποθετημένη σε ένα χημικό αντιδραστήρα.
- 3) Διαβίβαση αδρανούς αερίου (He) και γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας της στερεής επιφάνειας με ταυτόχρονη μέτρηση της συγκέντρωσης του εκροφούμενου αερίου. Σε κάποια κατάλληλη θερμοκρασία, ο χημικός δεσμός μεταξύ του προσροφημένου αερίου και της στερεής επιφάνειας εξασθενίζει και το αέριο ελευθερώνεται (εκροφάται) από την επιφάνεια και μεταφέρεται από το αδρανές αέριο (He) στον φασματογράφο μάζας για μέτρηση. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας ή περισσοτέρων κορυφών (peaks) οι οποίες αντανακλούν την ισχύ του χημικού δεσμού μεταξύ αερίου και στερεής επιφάνειας όπως επίσης και την ετερογένεια της επιφάνειας.



Σχήμα 2.9.1: Πειραματική Διαδικασία

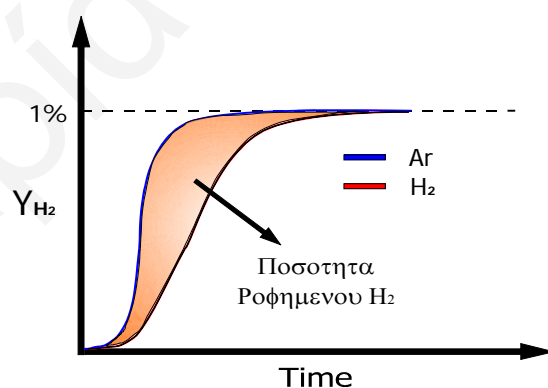
Ένα απλοποιημένο διάγραμμα το οποίο απεικονίζει την εκτέλεση πειραμάτων TPD φαίνεται στο Σχήμα 2.9.1. Αποτελείται από ένα σύστημα επιλογής ροής αερίου, τον αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης. Τα αέρια παρέχονται από φιάλες υψηλής πίεσης και η ροή τους ρυθμίζεται από ρυθμιστές ροής μάζας που προσφέρουν ακριβή και σταθερή ροή. Στην έξοδο των ρυθμιστών και πριν την μείξη των αερίων υπάρχουν βαλβίδες ελέγχου οι οποίες εμποδίζουν την αναστροφή της ροής.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9.1, με περιστροφή της χρωματογραφικής βαλβίδας V_1 ενώνονται οι δίοδοι $1 \rightarrow 2$ και οι δίοδοι $3 \rightarrow 4$. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το μείγμα του αερίου να διέρχεται μέσα από τον αντιδραστήρα ενώ το αδρανές αέριο να διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα. Αν στη συνέχεια περιστραφεί ξανά η βαλβίδα θα ενωθούν οι δίοδοι $1 \rightarrow 4$ και οι δίοδοι $2 \rightarrow 3$ και τότε το μείγμα του αερίου θα πηγαίνει στην ατμόσφαιρα ενώ το αδρανές αέριο στον αντιδραστήρα. Το αέριο αφού περάσει από τον αντιδραστήρα καταλήγει στο σύστημα ανάλυσης, δηλαδή τον φασματογράφο μάζας.

Ποσοτικά αποτελέσματα από την εφαρμογή της τεχνικής TPD:

- Ποσότητα προσροφούμενου αερίου π.χ. H_2

Στο Σχήμα 2.9.2 δίδεται η απόκριση στη συγκέντρωση υδρογόνου (με τη χρήση φασματογράφου μάζας) με το χρόνο προσρόφησης μετά από εναλλαγή της τροφοδοσίας από $1 \text{ mol}\% H_2/1 \text{ mol}\% Ar /98 \text{ mol}\% He$ σε He στην είσοδο του αντιδραστήρα.



Σχήμα 2.9.2 Δυναμική απόκριση του σήματος H_2 και Ar του φασματογράφου μάζας σε εναλλαγή της τροφοδοσίας $He \rightarrow 1\% Ar/1\% H_2/He$.

Το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη του Ar αντιπροσωπεύει την ποσότητα αερίου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις του συστήματος από την βαλβίδα V_1 μέχρι και την είσοδο στο φασματογράφο μάζας, συμπεριλαμβανομένου και του

αντιδραστήρα. Η καμπύλη του H_2 αντιπροσωπεύει το ποσό του υδρογόνου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις, ο αντιδραστήρας καθώς και το ποσό του υδρογόνου που **προσροφάται** στην επιφάνεια του καταλύτη. Επομένως, η διαφορά των εμβαδών των δύο καμπυλών, δηλαδή το γραμμοσκιασμένο μέρος του γραφήματος, μας δίνει την ποσότητα του υδρογόνου που προσροφήθηκε στον καταλύτη.

Δηλαδή,

$$A = \int F_T y_{Ar} dt \quad \text{ποσότητα } H_2 \text{ που μπήκε στον αντιδραστήρα} \quad [2.9.1]$$

$$B = \int F_T y_{H_2} dt \quad \text{ποσότητα } H_2 \text{ που βγήκε από τον αντιδραστήρα} \quad [2.9.2]$$

$$\rightarrow A - B = \int F_T (y_{Ar} - y_{H_2}) dt \quad [2.9.3]$$

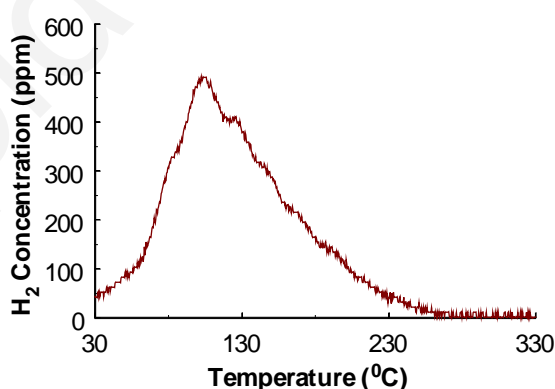
όπου: F_T : η μοριακή παροχή του μίγματος (mol/min)

y_i : το μοριακό κλάσμα του αερίου i .

A-B = ποσό υδρογόνου που προσροφήθηκε στην επιφάνεια (moles H_2)

- **Μελέτη της ετερογένειας της καταλυτικής επιφάνειας**

Πληροφορίες όσον αφορά την ετερογένεια της επιφάνειας (δηλαδή τον αριθμό των ειδών των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια) μπορούμε να έχουμε από το στάδιο της εκρόφησης του αερίου από την επιφάνεια του καταλύτη με προγραμματιζόμενη αύξηση της θερμοκρασίας του. Τυπικό αποτέλεσμα είναι η λήψη φάσματος εκρόφησης αερίου (Σχήμα 2.9.3) συναρτήσεως της θερμοκρασίας ή του χρόνου αντίδρασης.



Σχήμα 2.9.3: Φάσμα εκρόφησης H_2 από καταλύτη Rh/ Al_2O_3

Στο Σχήμα 2.9.3 φαίνεται το φάσμα εκρόφησης H_2 από καταλύτη Rh/ Al_2O_3 όπου αρχικά το υδρογόνο προσροφήθηκε στους $25^\circ C$. Το αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση μιας κορυφής **μή συμμετρικής** γύρω από το μέγιστο. Αυτό είναι δυνατό να φανερώσει την ύπαρξη ενός δεύτερου είδους κέντρου προσρόφησης με μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού

Rh-H (εκρόφηση υδρογόνου σε υψηλότερες θερμοκρασίες) σε σχέση με το πρώτο είδος (κορυφή στη θέση $T_M=95^\circ\text{C}$). Το σχήμα και η θέση της κορυφής εκρόφησης εξαρτάται άμεσα από την κινητική της εκρόφησης αερίου από τη στερεή επιφάνεια. Κινητική 1ης ή 2ης τάξης δίνουν διαφορετικά φάσματα εκρόφησης [124, 144]. Η θερμοκρασία εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής εξαρτάται άμεσα από την ισχύ του δεσμού του προσροφημένου είδους με την επιφάνεια. Το ποσό του υδρογόνου που εκροφάται δίδεται από τη σχέση:

$$F_T \int y_{\text{H}_2} dt = \text{ποσό H}_2 \text{ που εκροφάται} \quad [2.9.8]$$

Ο αριθμός των κορυφών που παρουσιάζονται στο φάσμα εκρόφησης χαρακτηρίζει την ετερογένεια της επιφάνειας. Οι κορυφές αντιστοιχούν σε διαφορετικά ενεργά κέντρα (διαφορετική θερμοκρασία εκρόφησης), επομένως σε διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση.

Η ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_d) δίδεται από την πιο κάτω σχέση [124, 144]:

$$\ln(T_M^2/\beta) = (E_d/R) \times (1/T_M) + \ln(E_d W H_s / 2 R A_d) \quad [2.9.9]$$

όπου: β = ρυθμός θέρμανσης ($^\circ\text{C}/\text{min}$), A_d = προεκθετικός παράγοντας της ειδικής ταχύτητας για εκρόφηση, k_d , R = παγκόσμια σταθερά αερίων και T_M = θερμοκρασία εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής.

Έτσι, κάνοντας το γράφημα $2 \ln T_M - \ln \beta = f(1/T_M)$, υπολογίζουμε από την κλίση την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_d) και από την αποτέμνουσα υπολογίζουμε τον προεκθετικό παράγοντα (A_d).

Τέλος υπολογίζοντας την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_d) και τον προεκθετικό παράγοντα (A_d), μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε και την κινητική σταθερά (k_d) της εκρόφησης σύμφωνα με την πιο κάτω σχέση:

$$k_d = A_d \exp(-E_d/RT) \quad [2.9.10]$$

Επομένως, η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου από στερεή επιφάνεια (TPD) είναι μια πολύ χρήσιμη τεχνική αφού εκτός από πληροφορίες που χαρακτηρίζουν την επιφάνεια προκύπτουν και σημαντικές κινητικές παράμετροι.

Ακόμη, από την τεχνική αυτή μπορούν να υπολογιστούν ο ρυθμός προσρόφησης και η διασποράς του μετάλλου σε μεταλλικούς υποστηριζόμενους καταλύτες.

2.10 Θερμοπρογραμματιζόμενη Επιφανειακή Αντίδραση Αερίου (Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR)

Εάν η αύξηση της θερμοκρασίας ενός στερεού, το οποίο διαθέτει προσροφημένα είδη στην επιφάνειά του, γίνει κάτω από μια μή-αδρανή ατμόσφαιρα αερίου (π.χ. H_2 , O_2 , CO κ.α.), τότε εκτός από εκρόφηση μπορούμε να έχουμε και επιφανειακή αντίδραση [124, 145]. Η αντίδραση αυτή συμβαίνει μεταξύ των προσροφημένων ειδών, στην επιφάνεια του στερεού και του αερίου που χρησιμοποιείται, είτε από την αέρια φάση είτε μετά από προσρόφηση του τελευταίου. Η τεχνική αυτή ονομάζεται γενικά θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση (Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR). Η παρακολούθηση των προϊόντων της επιφανειακής αντίδρασης γίνεται συνήθως με τη χρήση φασματογράφου μάζας.

Η τεχνική TPSR είναι σχετικά απλή, φθηνή και αρκετά ευαίσθητη, με αποτέλεσμα να βρίσκει τεράστια εφαρμογή τόσο στον τομέα της κατάλυσης, όσο και στον τομέα της χημείας επιφανειών. Η τεχνική αυτή μπορεί να δώσει σημαντικές μηχανιστικές πληροφορίες για μια αντίδραση, όπως είναι για παράδειγμα ο προσδιορισμός της δραστηριότητας διαφόρων προσροφημένων ειδών σε συγκεκριμένο αέριο (π.χ. H_2 , O_2 κ.α.). Η τεχνική αυτή είναι παρόμοια με την τεχνική TPD, μόνο που στην περίπτωση αυτή δεν έχουμε εκρόφηση κάποιου αερίου, αλλά επιφανειακή αντίδραση [146].

2.11 Πειραματική Τεχνική με παλμούς H_2/O_2 και CO/O_2 (Pulse Injection Technique) για την μέτρηση Ικανότητας Αποθήκευσης Οξυγόνου σε Στερεά.

Η γενική πειραματική μεθοδολογία που εφαρμόζεται για την μέτρηση της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου με πειράματα παλμών περιγράφεται ως εξής: αρχικά ο καταλύτης οξειδώνεται (χρήση O_2/He) για 30 min στη θερμοκρασία του πειράματος. Κατά το στάδιο αυτό ατομικό οξυγόνο αποθηκεύεται (χημειοροφάται) στο στερεό. Στη συνέχεια, το προσροφημένο οξυγόνο τιτλοδοτείται μέσω αντίδρασης με τη χρήση παλμών H_2 (ή και CO). Ακολούθως, γίνεται χρήση παλμών O_2 μέχρις ότου να μην υπάρχει περαιτέρω κατανάλωση οξυγόνου.

Το αποθηκευμένο οξυγόνο του καταλύτη ορίζεται ως το ποσό του H_2O ή CO_2 που παράγεται κατά την αντίδραση του H_2 ή CO αντίστοιχα. Επίσης, ορίζεται ως το ποσό που καταναλώνεται στο στάδιο της επανοξείδωσης του καταλύτη. Αυτό το ποσό O_2 αναφέρεται ως «Oxygen Storage Capacity Complete, OSCC». Με τη μέθοδο αυτή των παλμών το πιο ενεργό οξυγόνο του καταλύτη ορίζεται ως το ποσό του O_2 που αντιδρά

στον πρώτο παλμό H₂ ή CO. Αυτή η ποσότητα αναφέρεται ως «Oxygen Storage Capacity, OSC».

Η τεχνική της χρήσης παλμών [147] χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των ποσοτήτων OSC και OSCC των διαφόρων μεικτών καταλυτών CeO₂ με διάφορα μέταλλα καθώς και του αμιγούς CeO₂ που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσης έρευνας. Πριν από την εφαρμογή της τεχνικής αυτής, όλοι οι καταλύτες ενεργοποιήθηκαν με την διοχέτευση μείγματος 20% O₂/He για 2h στους 700 °C.

Η δημιουργία των παλμών και η κατάληξή τους στον αντιδραστήρα έγινε μέσω της χρωματογραφικής βαλβίδας V5 όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11.1. Αρχικά, δοχείο γνωστού όγκου (loop) το οποίο είναι συνδεδεμένο με τη χρωματογραφική βαλβίδα V5, γεμίζει με το επιθυμητό αέριο που πρέπει ν'αντιδράσει με τον καταλύτη που βρίσκεται μέσα στον μικροαντιδραστήρα. Στη συνέχεια τροφοδοτείται He μέσα από το loop. Με τον τρόπο αυτό το He παρασύρει τη συγκεκριμένη ποσότητα του αερίου πρώτα στην καταλυτική κλίνη για ν'αντιδράσει και μετά στον ανιχνευτή για τη μέτρηση του ποσού που αντέδρασε. Στο Σχήμα 2.11.2 παρουσιάζεται η δυναμική απόκριση του φασματογράφου μάζας για τον παλμό CO μέσα από τον αντιδραστήρα (through) και παρακάμπτοντάς τον (bypass). Με βάση το Σχήμα 2.11.2 και την εξίσωση Εξ.2.11.1 υπολογίζεται η αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου.

$$OSC (\mu\text{atoms-O/g}) = \frac{F_T}{W} \cdot \int_0^{t_f} (y_{CO}^{\text{bypass}} - y_{CO}^{\text{through}}) dt$$

[2.11.1]

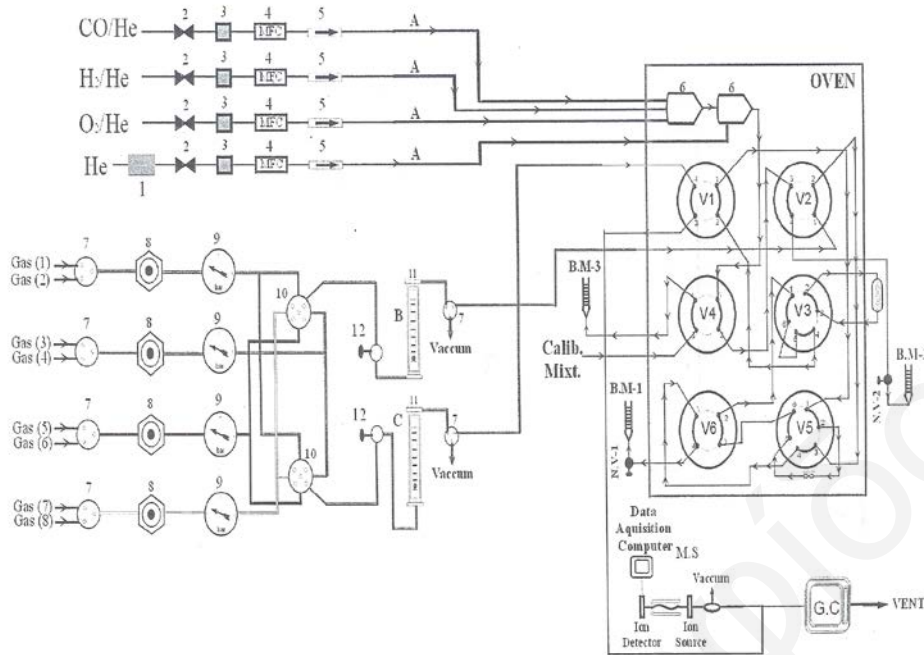
όπου:

F_T: η μοριακή ροή τροφοδοσίας (moles/sec)

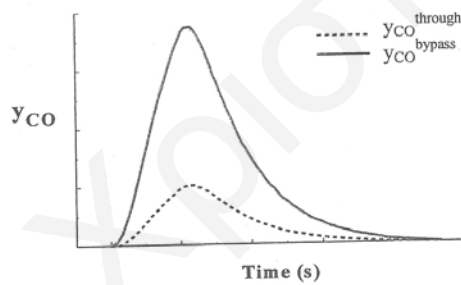
W: η ποσότητα του καταλύτη (g)

y_{CO}^{bypass}: το μοριακό κλάσμα του CO παρακάμπτοντας τον αντιδραστήρα

y_{CO}^{through}: το μοριακό κλάσμα του CO στην έξοδο του αντιδραστήρα



Σχήμα 2.11.1: Πειραματική διάταξη.



Σχήμα 2.11.2: Δυναμική απόκριση του φασματογράφου μάζας για το αέριο CO μέσα (through) και παρακάμπτοντας (bypass) τον αντιδραστήρα.

Ένας επιπλέον λόγος που χρησιμοποιούμε παλμούς είναι γιατί με συνεχή ροή CO/He δεν μπορούμε να μετρήσουμε με βάση το σήμα στο φασματογράφο μάζας το ποσό του οξυγόνου που καταναλώθηκε επειδή είναι μικρό.

Στο Σχήμα 2.11.3 περιγράφονται οι βηματικές μεταβολές στη ροή και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώραν, αντίστοιχα κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας μέτρησης της ποσότητας OSC με τη χρήση παλμών στους διάφορους καταλύτες. Τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα ακόλουθα:

1. Διοχετεύεται He και αυξάνεται η θερμοκρασία στη θερμοκρασία αντίδρασης (T_{osc}).
2. Οξειδωση του καταλύτη με μείγμα 20% O₂/He για 30 min στη θερμοκρασία της αντίδρασης. Αυτό που συμβαίνει εδώ είναι η πλήρωση των κενών θέσεων του

οξυγόνου των μεικτών οξειδίων που προέκυψαν από το στάδιο της προκατεργασίας των καταλυτών.

3. Διοχέτευση He για 2min για τον καθαρισμό της αέριας φάσης από τον αντιδραστήρα μέχρι το φασματογράφο μάζας από το αέριο O₂.
4. Ακολουθεί το στάδιο της αντίδρασης όπου στέλνεται *ένας παλμός* CO ή H₂ στην καταλυτική κλίνη. Στο στάδιο αυτό το CO ή το H₂ από την αέρια φάση αντιδρά με τα επιφανειακά οξυγόνα προς παραγωγή CO₂ ή H₂O, αντίστοιχα (υπολογισμός OSC).
5. Επιπλέον, ευκίνητο επιφανειακό ή υπο-επιφανειακό οξυγόνο των μεικτών οξειδίων είναι δυνατό να διαχυθεί προς την επιφάνεια και ν'αντιδράσει με το CO ή το H₂ (υπολογισμός OSCC).

Η πιο πάνω διαδικασία ακολουθήθηκε για τη μέτρηση των ποσοτήτων OSC και OSCC των υπό μελέτη καταλυτών σε τρεις θερμοκρασίες αντίδρασης (T_{OSC}) στη θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν 50mg.

2.12 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Σε μια συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Conventional Transmission Microscopy, TEM), ένα λεπτό δισκίο δείγματος ακτινοβολείται με μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκπομπής χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια που εκπέμπονται αλλά και περιθλούνται. Μια αρχική δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και πυκνότητας περνάει μέσα από ένα σύστημα συγκλίνοντων φακών για την παραγωγή παράλληλων ακτίνων οι οποίες στη συνέχεια προσκρούουν πάνω στο δείγμα.

Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την πηγή ηλεκτρονίων με θερμιονική εκπομπή. Η επιτάχυνση των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού. Το δυναμικό επιτάχυνσης στα συνήθη όργανα κυμαίνεται από 80-120 kV, ενώ τα όργανα μετρίου δυναμικού λειτουργούν στην περιοχή των 200-500 kV, για να παρέχουν καλύτερη εκπομπή και διακριτική ικανότητα. Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλού δυναμικού (HTEM) το δυναμικό επιτάχυνσης φτάνει τα 500-3 MV.

Ένα σύστημα συγκλίνοντων φακών, δύο ή τριών σταδίων, επιτρέπει τη μεταβολή της περιοχής φωτισμού του δείγματος. Η κατανομή της ηλεκτρονιακής έντασης πίσω από το δείγμα μετατρέπεται σε εικόνα πάνω σε μία οθόνη φθορισμού με τη βοήθεια

ενός συστήματος φακών τριών ή τεσσάρων σταδίων. Η εικόνα μπορεί να καταγραφεί με άμεση έκθεση ενός φωτογραφικού γαλακτώματος ή μίας φωτογραφικής πλάκας σε κενό, ή ψηφιακά μέσω μίας οθόνης φθορισμού σε συνδιασμό με μία πλάκα οπτικών ινών σε μια CCD κάμερα.

Ο μηχανισμός σχηματισμού της εικόνας περιλαμβάνει τόσο ελαστική όσο και ανελαστική σκέδαση, δηλαδή τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν ισχυρά με τα άτομα με ελαστική ή ανελαστική σκέδαση. Για το λόγο αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι πολύ λεπτό (της τάξης των 5-100 nm για ηλεκτρόνια των 100 keV), ανάλογα με την πυκνότητα και την στοιχειακή σύσταση του αντικειμένου, καθώς επίσης και την επιθυμητή διακριτική ικανότητα. Έτσι, καθίσταται απαραίτητη η εφαρμογή ειδικών τεχνικών προετοιμασίας του δείγματος ανάλογα με την εφαρμογή [148, 149].

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο η αντίθεση (contrast) εικόνας προέρχεται από: (α) την αντίθεση έντασης (οι φάσεις των εκπεμπόμενων και των περιθλώμενων δέσμων δεν επανασυνδιάζονται) και (β) την αντίθεση φάσης (οι εκπεμπόμενες και οι περιθλώμενες δέσμες επανασυνδυάζονται διατηρώντας τις εντάσεις και τις φάσεις τους). Για κρυσταλλικά δείγματα υπάρχει ένα επιπρόσθετο είδος αντίθεσης που προέρχεται από μία ισχυρά προτιμητέα σκέδαση Bragg σε προκαθορισμένες κατευθύνσεις. Το είδος αυτό ονομάζεται αντίθεση περίθλασης και αποτελεί ειδική περίπτωση της αντίθεσης έντασης.

Κεφάλαιο 3: Σύνθεση Δειγμάτων- Πειραματικό Μέρος

Η σύνθεση όλων των δειγμάτων που μελετήθηκαν σ' αυτή τη διατριβή έγινε με την μέθοδο της *αλκαλικής συγκαταβύθισης* αφού από προηγούμενες μελέτες που έχουν γίνει από την ομάδα Πορωδών Υλικών του Πανεπιστημίου Κύπρου [150], έχει διαπιστωθεί ότι με την συγκεκριμένη μέθοδο μπορούν να επιτευχθούν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά κυρίως το εμβαδόν της ειδικής επιφάνειας BET, και για να υπάρχει κοινή μεθοδολογία στην σύνθεση των δειγμάτων καθώς και ελεγχόμενες και επαναλήψιμες συνθήκες σύνθεσης. Για όλες τις παρασκευές των υπό μελέτη δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση δημητρίου, άλας εναμμώνιου νιτρικού δημητρίου, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, (Aldrich, 98%). Έχει μελετηθεί και η χρήση άλλων νιτρικών αλάτων δημητρίου και έχει αποδειχθεί ότι η συγκεκριμένη ένωση οδηγεί σε ψηλότερο εμβαδόν επιφάνειας [61-62].

3.1 Σύνθεση Αμιγούς διοξειδίου του δημητρίου CeO_2 .

3.1.1 Σύνθεση δειγμάτων αμιγούς CeO_2 (από διάλυμα συγκέντρωσης 0.005M και 0.001M) με NH_3 1M και σύνθεση δειγμάτων αμιγούς CeO_2 (από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M) με ανιλίνη 0.1M και 1M.

Αρχικά, έχει γίνει σύνθεση, χαρακτηρισμός και συστηματική μελέτη δειγμάτων αμιγούς CeO_2 από διάλυμα συγκέντρωσης 0.005M και 0.001M, τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH_3 1M και δειγμάτων αμιγούς CeO_2 από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M, τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με ανιλίνη 0.1M και 1M. Μ' αυτόν τον τρόπο μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος του διοξειδίου του δημητρίου όταν η συγκέντρωση της βάσης που χρησιμοποιείται είναι σταθερή (NH_3 1M). Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του είδους της βάσης που χρησιμοποιείται για την συγκαταβύθιση (ανιλίνη ή αμμωνία), καθώς και η συγκέντρωση της βάσης που χρησιμοποιείται για την συγκαταβύθιση (ανιλίνη 0.1M και 1M) [Πίνακας 3.1.1].

Για την παρασκευή των υπό μελέτη δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες άλας εναμμώνιου νιτρικού δημητρίου, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, (Aldrich, 98%) απεσταγμένο νερό, αμμωνία (NH_3) 1M και ανιλίνη ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) 0.1M και 1M. Για την αραίωση της ανιλίνης χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη (MeOH). Τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν χωρίς τη διεξαγωγή κάποιου ιδιαίτερου καθαρισμού.

Πίνακας 3.1.1: Παρασκευή αμιγών δειγμάτων CeO₂.

α/ α	Δείγμα	Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ (g)	H ₂ O (ml)	Βάση (ml)	Ποσότητα CeO ₂ που παράγεται (g)	Κωδικοί μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν (*)
1	0.005M Ce ^{IV}	1.625	592.8	592.8 NH₃, 1M	0.5	1, 3, 8
2	0.001M Ce ^{IV}	1.625	2965	2965 NH₃, 1M	0.5	1, 3, 8
3	0.01M Ce ^{IV}	3.250	592.8	592.8 C₆H₅NH₂, 0.1M	1	1, 3, 8
4	0.01M Ce ^{IV}	3.250	592.8	592.8 C₆H₅NH₂, 1M	1	1, 3, 8

(*): οι κωδικοί των μεθόδων βρίσκονται στο τέλος του κεφαλαίου, με την παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

Η ανιλίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν περιεκτικότητας 99% και πυκνότητας 1.022 g/m³. Για την αραιώσή της σε 0.1M χρειάστηκαν 4.6 ml πυκνής ανιλίνης τα οποία αραιώθηκαν σε 500 ml MeOH, ενώ για 1M ανιλίνη χρειάστηκαν 46 ml πυκνής ανιλίνης τα οποία αραιώθηκαν σε 500 ml MeOH.

3.1.2 Σύνθεση δειγμάτων αμιγούς CeO₂ από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M και 0.07M τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ 1M.

Για την καλύτερη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης έγινε χαρακτηρισμός δειγμάτων αμιγούς CeO₂, συγκέντρωσης **0.1M** και **0.07M** τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με **NH₃ 1M** [Πίνακας 3.1.2].

Για τη σύνθεση των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες άλας εναμμώνιου νιτρικού δημητρίου, Ce(NH₄)₂(NO₃)₆, (Aldrich, 98%), απεσταγμένο νερό και αμμωνία NH₃ 1M. Τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν χωρίς την διεξαγωγή κάποιου ιδιαίτερου καθαρισμού.

Πίνακας 3.1.2: Παρασκευή αμιγρών δειγμάτων CeO₂.

α/ α	Δείγμα	Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ (g)	H ₂ O (ml)	Βάση (ml) NH ₃ 1M	Ποσότητα CeO ₂ που παράγεται (g)	Κωδικοί μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν (*)
1	0.1M Ce ^{IV}	16.25	296	296	5	1, 6
2	0.07M Ce ^{IV}	6.37	166	166	5	1, 6

(*): οι κωδικοί των μεθόδων βρίσκονται στο τέλος του κεφαλαίου, με την παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

3.1.3 Σύνθεση δειγμάτων αμιγούς CeO₂ (από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M) τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ 1M, και πύρωσή τους σε διάφορες θερμοκρασίες.

Για την επίδραση της θερμοκρασίας στην δομή και στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών δειγμάτων CeO₂, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν δείγματα CeO₂ 0.1M τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ 1M [βλ. Πίνακα 3.1.3]. Τα δείγματα αυτά πυρώθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες για το ίδιο χρονικό διάστημα. Συγκεκριμένα, πυρώθηκαν στους 400 °C, 600 °C, 800 °C και 1000 °C για 2h.

Πίνακας 3.1.3: Παρασκευή αμιγρών δειγμάτων CeO₂.

α/ α	Δείγμα	Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ (g)	H ₂ O (ml)	Βάση (ml) NH ₃ 1M	Ποσότητα CeO ₂ που παράγεται (g)	Κωδικοί μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν (*)
1	0.1M Ce ^{IV}	16.25	296	296	5	1

(*): οι κωδικοί των μεθόδων βρίσκονται στο τέλος του κεφαλαίου, με την παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

3.1.4 Σύνθεση δειγμάτων αμιγούς CeO₂ (από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 M) τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ 1M, και πύρωσή τους στους 400 °C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα.

Για την καλύτερη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην δομή και στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών δειγμάτων CeO₂, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν δείγματα CeO₂ 0.1M τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ 1M [Πίνακας 3.1.4]. Τα δείγματα αυτά πυρώθηκαν στην ίδια θερμοκρασία για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Συγκεκριμένα, μετά την σύνθεση μέρος από το δείγμα πυρώθηκε στους 400 °C για: 3h, 4h, 5h και 7h.

Πίνακας 3.1.4: Παρασκευή αμιγρών δειγμάτων CeO₂.

α/ α	Δείγμα	Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ (g)	H ₂ O (ml)	Βάση (ml) NH ₃ 1M	Ποσότητα CeO ₂ που παράγεται (g)	Κωδικοί μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν (*)
1	0.1M Ce ^{IV}	16.25	296	296	5	1,7,9, 10, 11,

(*): οι κωδικοί των μεθόδων βρίσκονται στο τέλος του κεφαλαίου, με την παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

Όλα τα δείγματα μετά την συγκαταβύθιση, αφαίθηκαν σε ηρεμία για 24h και φυγοκεντρήθηκαν για 15 min. Αφού συλλέγηκε το ίζημα σε κάψες τοποθετήθηκαν σε φούρνο όπου ξηράνθηκαν στους 100 °C για 24h.

3.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός **μεικτών** δειγμάτων διοξειδίου του δημητρίου, CeO₂, με επιλεγμένα μεταλλοκατιόντα.

Στο δεύτερο και κυριότερο μέρος της Διατριβής μελετήθηκε η επίδραση της εισαγωγής διαφόρων μεταλλοιδόντων στις επιφανειακές ιδιότητες του διοξειδίου του δημητρίου. Συγκεκριμένα επιλέγησαν ιόντα με διαφορετική ακτίνα και φορτίο (Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, La³⁺), μέρος των οποίων εισήχθηκε στην επιφάνεια των υπό μελέτη δειγμάτων αντικαθιστώντας ιόντα Ce⁴⁺. Επιλέγησαν ιόντα με διαφορετικό φορτίο για να μελετηθεί η επίδραση τους στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών λόγω της αλλαγής στο φορτίο της επιφάνειας μιας και τα μεταλλοιδόντα αυτά συνεισφέρουν λιγότερα ηλεκτρόνια από το δημήτριο.

Για την παρασκευή των υπό μελέτη δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες άλας εναμμώνιου νιτρικού δημητρίου, Ce(NH₄)₂(NO₃)₆, (Aldrich, 98%), απεσταγμένο νερό, αμμωνία (NH₃) 1M, ένυδρος νιτρικός χαλκός, Cu(NO₃)₂·3H₂O (99.5%, MERCK), ένυδρο θειϊκό μαγγάνιο, MnSO₄·H₂O (BDH, 98%), ένυδρο νιτρικό νικέλιο [Ni(NO₃)₂·6H₂O (98.5%)] και ένυδρο χλωριούχο λανθάνιο, LaCl₃·H₂O, (99.9%). Για την παρασκευή των μεικτών οξειδίων με ιόντα **χαλκού, μαγγανίου, νικελίου και λανθανίου** ακολουθήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία: Αρχικά ζυγίστηκαν σε ποτήρι ζέσεως η κατάλληλη ποσότητα πρόδρομης ένωσης δημητρίου, Ce(NH₄)₂(NO₃)₆, (Aldrich, 98%), και πρόδρομης ένωσης του μεταλλοιδόντος που επιλέγηκε [Cu(NO₃)₂·3H₂O (Merck, 99.5%), MnSO₄·H₂O (BDH, 99%), Ni(NO₃)₂·6H₂O (98.5%), LaCl₃·H₂O, (99.9%)] (βλ. Πίνακες 3.2.1-4). Στην συνέχεια προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα H₂O έτσι ώστε η συγκέντρωση του

διαλύματος να είναι 0.1M και ίσος όγκος NH₃ 1M για την συγκαταβύθιση. Το ίζημα αναδεύτηκε για 2-3 min και αφέθηκε σε ηρεμία για 24 h. Στην συνέχεια αφού πρώτα μετρήθηκε το PH του διαλύματος, αποχύθηκε η άνω υγρή φάση και συλλέγηκε το ίζημα σε ειδικό δοχείο το οποίο τοποθετήθηκε σε φούρνο όπου ξηράνθηκε στους 100 °C για 24 h.

3.2.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μεικτών δειγμάτων διοξειδίου του δημητρίου με μεταλλοκατιόντα **χαλκού** : x% Cu²⁺-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃.

Παρασκευάστηκαν τα ακόλουθα προσμειγμένα δείγματα με χαλκό:

1. **2% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
2. **4% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
3. **6% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
4. **8% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
5. **10% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
6. **15% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
7. **20% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

Συγκεκριμένα για την παρασκευή 2g από το κάθε προσμειγμένο δείγμα χρειάστηκαν οι ποσότητες αντιδραστηρίων που φαίνονται στον Πίνακα 3.2.1. Τα δείγματα μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές οι κωδικοί των οποίων φαίνονται επίσης στον Πίνακα 3.2.1. Οι κωδικοί αυτοί αντιστοιχούν με τον αύξων αριθμό των μεθόδων που παρατήθενται στο τέλος του κεφαλαίου.

Πίνακας 3.2.1: Ποσότητες αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για παρασκευή 2g από το κάθε δείγμα.

α / α	ΔΕΙΓΜΑ	PH	Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ (Aldrich, 98%) (g)	Cu(NO₃)₂· 3H₂O (Merck,99.5%) (g)	NH₃ 1M (ml)	H₂O (ml)	Κωδικοί μεθόδων που χρησιμοπ. για την μελέτη των δειγμάτων (*)
1	2% Cu- 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	9.51	6.37	0.059	118.4	118.4	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12,
2	4% Cu- 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	9.53	6.37	0.121	125	125	1, 2, 3, 4, 5, 8
3	6% Cu - 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	9.55	6.37	0.186	127.7	127.7	1, 2, 3, 4, 5, 8,

5	8% Cu - 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	9.57	6.37	0.253	130.4	130.4	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12
6	10% Cu - 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	9.58	6.37	0.324	133.3	133.3	1, 2, 3, 4, 5, 8
7	15% Cu - 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	9.59	6.37	0.514	141.2	141.2	1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 11
8	20% Cu - 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	9.60	6.37	0.728	150	150	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12

(*): οι κωδικοί των μεθόδων βρίσκονται στο τέλος του κεφαλαίου, με την παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

3.2.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μεικτών δειγμάτων διοξειδίου του δημητρίου με μεταλλοκατιόντα **μαγγανίου** : x% Mn²⁺-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃.

Παρασκευάστηκαν τα ακόλουθα προσμειγμένα δείγματα με μαγγάνιο:

- 1. 2% Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
- 2. 20% Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
- 3. 30% Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

Συγκεκριμένα για την παρασκευή 2g από το κάθε δείγμα χρειάστηκαν οι ποσότητες αντιδραστηρίων που φαίνονται στον Πίνακα 3.2.2. Τα δείγματα μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές οι κωδικοί των οποίων φαίνονται επίσης στον Πίνακα 3.2.2.

Πίνακας 3.2.2: Ποσότητες αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για παρασκευή 2g από το κάθε δείγμα

α/α	ΔΕΙΓΜΑ	PH	Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ (Aldrich, 98%) (g)	Cu(NO₃)₂. 3H₂O (Merck, 99.5%) (g)	NH₃ 1M (ml)	H₂O (ml)	Κωδικοί μεθόδων που χρησιμοπ. για την μελέτη των δειγμάτων (*)
1	2% Mn- 0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃	9.63	6.37	0.042	122.5	122.5	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9

2	20% Mn- 0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃	9.72	6.37	0.517	150	150	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
3	30% Mn- 0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃	9.78	6.37	0.886	171.4	171.4	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9

(*): οι κωδικοί των μεθόδων βρίσκονται στο τέλος του κεφαλαίου, με την παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

3.2.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μεικτών δειγμάτων διοξειδίου του δημητρίου με μεταλλοκατιόντα νικελίου : x% Ni²⁺-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃.

Παρασκευάστηκαν τα ακόλουθα προσμειγμένα δείγματα με νικέλιο:

- 1. 2% Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
- 2. 20% Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
- 3. 30% Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

Συγκεκριμένα για την παρασκευή 2g από το κάθε δείγμα χρειάστηκαν οι ποσότητες αντιδραστηρίων που φαίνονται στον Πίνακα 3.2.3. Τα δείγματα μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές οι κωδικοί των οποίων φαίνονται επίσης στον Πίνακα 3.2.3.

Πίνακας 3.2.3: Ποσότητες αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για παρασκευή 2g από το κάθε δείγμα.

α / α	ΔΕΙΓΜΑ	PH	Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ (Aldrich, 98%) (g)	Cu(NO₃)₂. 3H₂O (Merck, 99.5%)(g)	NH₃ 1M (ml)	H₂O (ml)	Κωδικοί μεθόδων που χρησιμοπ. για την μελέτη των δειγμάτων (*)
1	2% Ni-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃	9.56	6.37	0.0712	122.5	122.5	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9
2	20% Ni-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃	9.65	6.37	0.872	150	150	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
3	30% Ni-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃	9.74	6.37	1.495	171.4	171.4	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9

(*): οι κωδικοί των μεθόδων βρίσκονται στο τέλος του κεφαλαίου, με την παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

3.2.4 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μεικτών δειγμάτων διοξειδίου του δημητρίου με μεταλλοκατιόντα λανθανίου : x% La³⁺-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃.

Παρασκευάστηκαν τα ακόλουθα προσμειγμένα δείγματα με λανθάνιο:

1. **2% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
2. **20% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
3. **30% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

Συγκεκριμένα για την παρασκευή 2g από το κάθε δείγμα χρειάστηκαν οι ποσότητες αντιδραστηρίων που φαίνονται στον Πίνακα 3.2.4. Τα δείγματα μελετήθηκαν με διάφορες τεχνικές οι κωδικοί των οποίων επίσης φαίνονται στον Πίνακα 3.2.4.

Πίνακας 3.2.4: Ποσότητες αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για παρασκευή 2g από το κάθε δείγμα

α/α	ΔΕΙΓΜΑ	PH	Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ (Aldrich, 98%) (g)	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O (Merck, 99.5%) (g)	NH ₃ 1M (ml)	H ₂ O (ml)	Κωδικοί μεθόδων που χρησιμοπ. για την μελέτη των δειγμάτων (*)
1	2% La- 0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃	9.47	6.37	0.060	122.5	122.5	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9
2	20% La- 0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃	9.55	6.37	0.737	150	150	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
3	30% La- 0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃	9.60	6.37	1.262	171.4	171.4	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9

(*): οι κωδικοί των μεθόδων βρίσκονται στο τέλος του κεφαλαίου, με την παρουσίαση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

3.2.5 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Για την μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι χαρακτηρισμού (όπου ο αύξων αριθμός αντιστοιχεί και στον κωδικό της μεθόδου σε όλους τους Πίνακες):

1) Ισόθερμη Ογκομετρική Προσρόφηση: Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας BET, του όγκου των πόρων κατά την προσρόφηση και εκρόφηση, και της μέσης διαμέτρου των πόρων έγινε με φυσική προσρόφηση αζώτου στους 77K (Μέθοδος BET). Η ειδική επιφάνεια των δειγμάτων δίνεται σε m^2/g και ο όγκος και η διάμετρος των πόρων σε cm^3/g και nm αντίστοιχα. Λήφθηκαν *οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου* μετά από απαέρωση όλων των δειγμάτων στους 100°C για 24h κάτω από πίεση 0.15 Pa, με την βοήθεια του αυτόματου αναλυτή επιφάνειας ASAP 2010 (Accelerated Surface Area and Porosimetry) της Micromeritics [31, 34, 103].

2) Για τον προσδιορισμό της πραγματικής περιεκτικότητας των μεταλλοκατιόντων που προστέθηκαν στα δείγματα ($\%M^{n+}$ κ.β.), χρησιμοποιήθηκε *φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής* με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, (ICP) [111, 119].

3) Υπέρυθρα φάσματα με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) μετρήθηκαν για τα υπό μελέτη δείγματα. Τα φάσματα λήφθηκαν υπό κλίμακα διαπερατότητας $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ και οι μετρήσεις έγιναν με την χρήση πεπιεσμένων δισκίων βρωμιούχου καλίου (KBr). Επίσης λήφθηκαν και τα *φάσματα αντανakλαστικότητας (DRIFTS)* για τα ίδια δείγματα [105, 112-113].

4) Με την *ογκομετρική μέθοδο* μετρήθηκε η επιφανειακή οξύτητα των δειγμάτων και εκφράστηκε σε $\text{mol [H}^+]/100\text{g δείγματος}$ και $\text{mol [H}^+]/\text{m}^2$ δείγματος [117].

5) Τα αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα *προσρόφησης πυριδίνης* [118]. *Φάσματα μετασχηματισμού Fourier (FTIR)* για τα δείγματα λήφθηκαν μετά από έκθεση των δειγμάτων σε *ατμόσφαιρα πυριδίνης* για μια εβδομάδα. Τα φάσματα μετρήθηκαν με τη χρήση πεπιεσμένων δισκίων βρωμιούχου καλίου και παρουσιάζονται υπό κλίμακα διαπερατότητας στην περιοχή $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$.

6) Η μελέτη της δομής των δειγμάτων για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων που τα αποτελούν, έγινε με *ακτίνες X* [124-125] στην περιοχή $20^\circ < 2\theta < 65^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$. Για την καταγραφή των *φασμάτων XRD* χρησιμοποιήθηκε περιθλασόμετρο SIEMENS Diffract 500 με πηγή ακτινοβολίας $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) με τη συνεργασία του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών (μ'αυτό μελετήθηκαν τα εξείς δείγματα: **2% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**, **8% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** και **20% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**). Η μελέτη της δομής των υπολοίπων δειγμάτων για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών

φάσεων που τα αποτελούν έγινε με *ακτίνες X* [124-125] στην περιοχή $20^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ με ταχύτητα σάρωσης $2^{\circ}/\text{min}$. Για την καταγραφή των *φασμάτων XRD* χρησιμοποιήθηκε περιθλασόμετρο XRD-6000 της εταιρείας SHIMADZU στην περιοχή $10^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ (Πανεπιστήμιο Κύπρου). Με την βοήθεια της *εξίσωσης Scherrer* [126] υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών.

7) Για την εξακρίβωση της υφής καθώς και της ομοιομορφίας στην σύσταση των σωματιδίων σε μερικά από τα δείγματα, χρησιμοποιήθηκε *ηλεκτρονική μικροσκοπία (TEM)* [148-149]. Η *ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)* είναι μια από τις καλύτερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον άμεσο προσδιορισμό του μεγέθους και της μορφολογίας κρυσταλλιτών. Με σκοπό την εύρεση του μεγέθους των κρυσταλλιτών, λήφθηκαν φωτογραφίες TEM για επιλεγμένα δείγματα στο Ινστιτούτο Γενετικής και Νευρολογίας στη Λευκωσία.

8) Η συμπεριφορά των στερεών σε σχέση με την αυξανόμενη θερμοκρασία πύρωσης έχει μελετηθεί με *θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)* [114], όπου φαίνεται η θερμική σταθεροποίηση του δείγματος από το ποσοστό βάρους που χάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Κατά την διάρκεια της ανάλυσης τα δείγματα θερμάνθηκαν με σταθερό ρυθμό ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) και οι απώλειες βάρους καταγράφηκαν ως συνάρτηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 800°C .

9) Η *τεχνική της χρήσης παλμών H_2* [147] χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των ποσοτήτων OSC και OSCC των διαφόρων μεικτών δειγμάτων CeO_2 , καθώς και του αμιγούς CeO_2 που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσης έρευνας. Πριν από την εφαρμογή της τεχνικής αυτής, όλοι οι καταλύτες ενεργοποιήθηκαν με την διοχέτευση μείγματος $20\%\text{O}_2/\text{He}$ για 2h στους 700°C . Τα βήματα που ακολουθούνται κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας μέτρησης της ποσότητας OSC με τη χρήση παλμών στους διάφορους καταλύτες παρουσιάζονται στο θεωρητικό μέρος. Οι μετρήσεις των ποσοτήτων OSC και OSCC όλων των προσμειγμένων καταλυτών CeO_2 , έγιναν με την βοήθεια της ομάδας Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου.

10) Για τη διεξαγωγή του *καταλυτικού πειράματος* που αφορά την αντίδραση μετατροπής του NO σε N_2 , χρησιμοποιήθηκε η *τεχνική TPSR* [124, 145- 146], αφού πρώτα τα δείγματα οξειδώθηκαν με $20\%\text{O}_2$ για 2h στους 400°C (pretreatment). Για τη διεξαγωγή της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε μείγμα αερίων που περιείχε μονοξείδιο του αζώτου, όπως φαίνεται στην σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας:

$20\%O_2/He$ (400 °C, 2h) \rightarrow He (400 °C, 5min) \rightarrow ψύξη υπό ροή He στους 200 °C
 (1) (2) (3)
 $\rightarrow 0.25\%NO/1\%H_2/5\%O_2/He$ (200 °C, 30min) \rightarrow TPSR (παραγωγή N_2 , φασματογράφος
 (4) (5) μάζας)
 \rightarrow ροή He \rightarrow αύξηση θερμοκρασίας \rightarrow (4)
 (6) (7)

Από το στάδιο (7) και μετά ακοκολουθήθηκε ξανά όλη η διαδικασία από το σημείο (3) και μετά, για τις εξείς θερμοκρασίες: 250, 300, 350, 400 και 450 °C. Στην συνέχεια υπολογίστηκε για τις διάφορες θερμοκρασίες η μετατροπή του NO σε N_2 σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο [3.1.1]:

$$X_{NO} = \frac{\text{ποσότητα NO που μετατρέπεται σε } N_2}{\text{αρχική ποσότητα NO}} \quad [3.1.1]$$

Επίσης, από την ποσότητα του NO που μετατράπηκε σε άζωτο, υπολογίστηκε η εκλεκτικότητα ως προς άζωτο για όλες τις θερμοκρασίες. Τα καταλυτικά πειράματα καθώς και τα πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO και NH_3 , που ακολουθούν, έχουν διεξαχθεί με την βοήθεια της ομάδας Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου.

11) Για τα αποτελέσματα *Θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO και NH_3* , η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ακόλουθη:

$20\%O_2/He$ (500 °C, 2h) \rightarrow He (500 °C, 5min) \rightarrow ψύξη υπό ροή He στους 25 °C
 (1) (2) (3)
 $\rightarrow 0.5\%NO/He$ (25 °C, 30min) \rightarrow He (25 °C, 5min) \rightarrow TPD σε He .
 ή NH_3 (4) (5) (6)

Από την τεχνική αυτή έχουν ληφθεί τα φάσματα εκρόφησης NO, (TPD NO), και NH_3 , (TPD NH_3), των υπό μελέτη δειγμάτων, από τα οποία λήφθηκαν πληροφορίες για την ετερογένεια της επιφάνειας τους [143, 144].

12) Για την εξακρίβωση της υφής καθώς και της ομοιομορφίας στην σύσταση των σωματιδίων για μερικά από τα υπό μελέτη δείγματα, (2%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$, 8%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$ και 20%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$), χρησιμοποιήθηκε *ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)* [135-138] σε συνδιασμό με μικροανάλυση ακτίνων-X σε συνεργασία με το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα και Συζήτηση για το αμιγές CeO₂

4.1 Χαρακτηρισμός δειγμάτων αμιγούς CeO₂, από διάλυμα συγκέντρωσης 0.005M, 0.001M και 0.1M, τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ συγκέντρωσης 1M και δειγμάτων αμιγούς CeO₂ από διάλυμα συγκέντρωσης 0.01M, τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με ανιλίνη συγκέντρωσης 0.1M και 1M.

• Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης

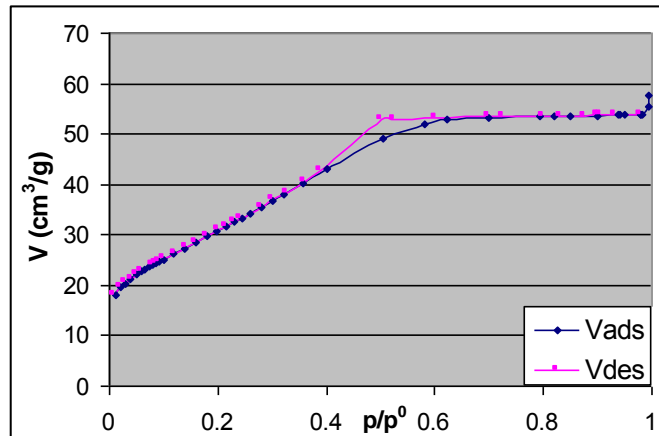
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την χρήση της τεχνικής αυτής παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.1 για τα ακόλουθα δείγματα τα οποία προηγουμένως πυρώθηκαν στους 400 °C για 2 ώρες.

- 0.005 M Ce^{IV}/1M NH₃
- 0.001 M Ce^{IV}/1M NH₃
- 0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃
- 0.01 M Ce^{IV}/0.1M Ανιλίνη
- 0.01 M Ce^{IV}/1M Ανιλίνη

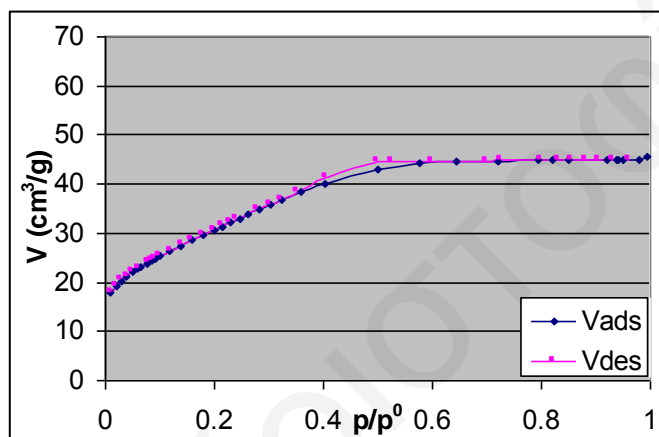
Πίνακας 4.1.1: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης.

α/ α	Δείγμα	Εμβαδόν Επιφάνειας BET (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g) σε p/p ⁰ =0.995	Μέση διάμετρος πόρων PD (nm)	Διάμετρος πόρων στην προσρόφηση PD _{ads} (nm)	Διάμετρος πόρων στην Εκρόφηση PD _{des} (nm)
1	0.005M Ce ^{IV} / 1M NH ₃	110	0.09	3.14	2.90	2.93
2	0.001M Ce ^{IV} / 1M NH ₃	109	0.07	2.59	2.62	2.57
3	0.1M Ce ^{IV} / 1M NH ₃	60	0.14	6.16	5.90	5.26
4	0.01M Ce ^{IV} / 0.1M Ανιλίνη	85	0.06	2.65	2.76	2.76
5	0.01M Ce ^{IV} / 1M Ανιλίνη	77	0.05	2.55	2.69	2.64

Οι ισόθερμοι προσρόφησης για τα δύο πρώτα δείγματα 1 και 2 (Πίνακας 4.1.1) παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.1.1 και 4.1.2.



Σχήμα 4.1.1: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.005M Ce^{IV}/1M NH₃.



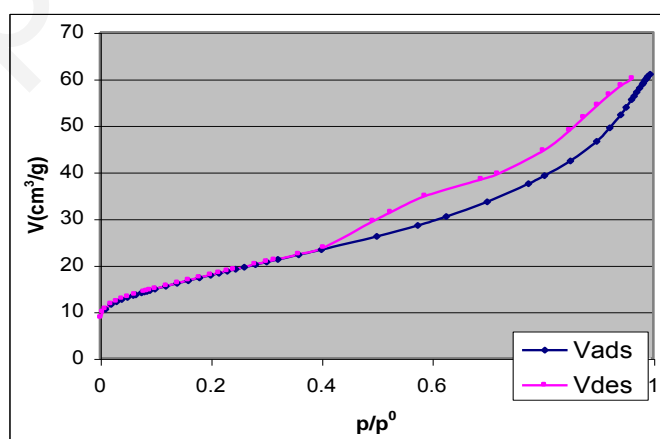
Σχήμα 4.1.2: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.001M Ce^{IV}/1M NH₃.

Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 4.1.1 και 4.1.2, οι ισόθερμοι είναι **τύπου IV** σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC [43], δηλαδή πρόκειται για μεσοπορώδη υλικά, με βρόχο υστέρησης **τύπου H2** [49] δηλαδή, για πόρους με σχήμα **μελανοδοχείου** [32, 151-152].

Παρατηρείται ότι στις πολύ χαμηλές πιέσεις δεν προκύπτουν σημαντικές αλλαγές στο σχήμα των ισόθερμων. Υπάρχει αλλαγή κλίσης που υποδηλώνει τη δημιουργία του πρώτου στρώματος, (μονοστρώματος) [28]. Η αλλαγή αυτή της κλίσης είναι πολύ μικρή, όμως υπάρχει. Μετά το σχηματισμό του μονοστρώματος, αρχίζει η πολυστρωματική προσρόφηση και έπειτα ακολουθεί η διαδικασία της τριχοειδούς συμπύκνωσης [46]. Η πολυστρωματική προσρόφηση λαμβάνει χώρα στους μεσοπόρους που δημιουργούνται κατά την συσσωμάτωση, καθώς και στην εξωτερική επιφάνεια. Στην περιοχή του βρόχου υστέρησης, δεν γίνεται μόνο προσρόφηση αερίου αζώτου αλλά και υγρού αζώτου λόγω συμπύκνωσης του. Επομένως, κατά την

εκρόφιση έχουμε απομάκρυνση του πολυστρώματος και στο τέλος απομάκρυνση του μονοστρώματος [28].

Από τα αποτελέσματα των ισοθέμων προσρόφησης, (Πίνακας 4.1.1), είναι εμφανές ότι τα δύο πρώτα δείγματα (1 και 2), έχουν πολύ όμοιο εμβαδόν επιφάνειας παρόλο που διαφέρει η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος της πρόδρομης ένωσης Ce^{IV} , (0.005M και 0.001M). Παρόλα αυτά όμως το δείγμα με την μικρότερη αρχική συγκέντρωση Ce^{IV} , στο διάλυμα παρουσιάζει μικρότερη διάμετρο πόρων. Αυτό είναι εμφανές και από το μέγεθος του βρόχου υστέρησης της ισοθέμου του εν λόγω δείγματος, (Σχήμα 4.1.2.), όπου το πλάτος του βρόχου υστέρησης είναι μικρότερο σε σχέση μ'αυτό της ισοθέμου του Σχήματος 4.1.1, κάτι που υποδεικνύει την μείωση της διαμέτρου των πόρων. Επίσης, χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι με μείωση της συγκέντρωσης της πρόδρομης ένωσης στο αρχικό διάλυμα, μειώνεται μόνο το μέγεθος των πόρων και δεν επέρχεται αλλαγή στο σχήμα τους μιας και ο βρόχος υστέρησης και στις δύο περιπτώσεις είναι τύπου H2 και εκτείνεται στις ίδιες σχετικές πιέσεις. Σε σχετικά ψηλές πιέσεις οι ισόθεμοι παρουσιάζουν ισοπέδωση, ένα πλατώ [152]. Η ύπαρξη αυτού του ορίου υποδεικνύει ότι οι μεσοπόροι έχουν γεμίσει και η προσρόφιση έχει σταματήσει. Έπειτα αρχίζει η εκρόφιση. Το οριακό σημείο στο τέλος του βρόχου υστέρησης υποδηλώνει την ύπαρξη πραγματικών μεσοπόρων [28, 32]. Για σκοπούς σύγκρισης έχει παρασκευαστεί ένα δείγμα αμιγούς διοξειδίου του δημητρίου από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M, το οποίο επίσης πυρώθηκε στους 400 °C για 2h. Τα αποτελέσματα από την μέτρηση της ισοθέμου προσρόφησης του εν λόγω δείγματος φαίνονται επίσης στον Πίνακα 4.1.1 (δείγμα με α/α 3). Η ισόθεμος προσρόφησης για το δείγμα 3 παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1.3.



Σχήμα 4.1.3: Ισόθεμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV} /1M NH_3 μετά από πύρωση στους 400 °C.

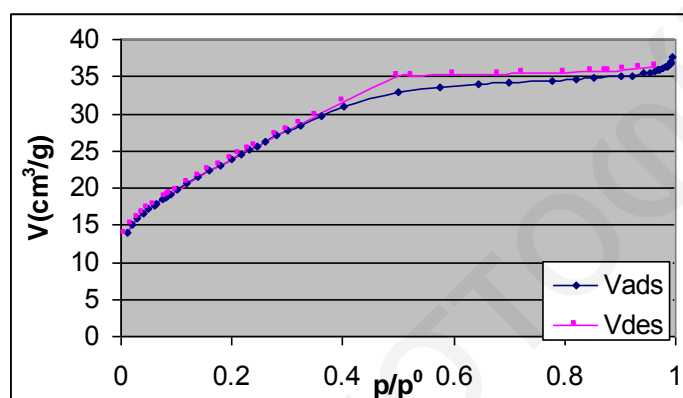
Συγκρίνοντας το δείγμα αυτό με τα δείγματα 1 και 2 του Πίνακα 4.1.1 παρατηρούμε ότι το δείγμα 3 έχει μικρότερη επιφάνεια BET, μεγαλύτερη διάμετρο πόρων και πολύ πιο μεγάλο όγκο πόρων. Συγκρίνοντας τα εν λόγω δείγματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι **με την μείωση της συγκέντρωσης του οξειδίου του δημητρίου στο αρχικό διάλυμα, αυξάνεται η επιφάνεια BET και μειώνεται η μέση διάμετρος των πόρων του στερεού**. Επίσης για αρχικές συγκεντρώσεις διοξειδίου του δημητρίου της ίδιας τάξης ($1 \cdot 10^{-3}$ και $5 \cdot 10^{-3}$) η ειδική επιφάνεια έχει την ίδια τιμή και αυτό που αλλάζει είναι το μέγεθος των πόρων του στερεού. Επομένως μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι σε μικρές συγκεντρώσεις δημητρίου (Ce^{IV}) στο αρχικό διάλυμα, επέρχονται αλλαγές στις επιφανειακές ιδιότητες του στερεού οι οποίες οδηγούν σε διαφορετική συσσωμάτωση των σωματιδίων και έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας BET, του όγκου των πόρων και την αύξηση της διαμέτρου των πόρων (πιο χαλαρά συσσωματώματα). Αυτό οφείλεται πιθανώς στο ότι γίνεται σχηματισμός μικρότερων σωματιδίων στα πιο αραιωμένα διαλύματα λόγω της διαφορετικής πυκνότητας φορτίου στην επιφάνεια.

Επίσης θα πρέπει να τονιστεί ότι τα δείγματα ήταν πυρωμένα στους $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, πράγμα που μπορεί να σημαίνει ότι με αύξηση της συγκέντρωσης δημητρίου στο αρχικό διάλυμα, δημιουργούνται μικροκρυσταλλίτες που με τη συσσωμάτωση οδηγούν σε στερεά τα οποία είναι πιο σταθερά στην συμύκνωση (μείωση των υδροξυλίων) που γίνεται σε ψηλές θερμοκρασίες ($400 \text{ }^{\circ}\text{C}$) και στην δημιουργία πιο κρυσταλλικών στερεών με μεγαλύτερους πόρους. Αυτό είναι εμφανές και από το σχήμα της ισοθέμου του δείγματος 3 (Σχήμα 4.1.3), το οποίο διαφέρει από το σχήμα των ισοθεμών των δειγμάτων 1 και 2 (Σχήματα 4.1.1 και 4.1.2). Το τελευταίο υποδεικνύει την διαφορετική συσσωμάτωση. Συγκεκριμένα αφορά επίσης μεσοπορώδες υλικό, αφού η ισόθεμος είναι **τύπου IV** [43], όμως το σχήμα των πόρων διαφέρει αφού σ' αυτή την περίπτωση πρόκειται για πόρους σχισμής του τύπου **H3** [49]. Επίσης η ισόθεμος αυτή δεν παρουσιάζει πλατώ στις ψηλές πιέσεις κάτι που υποδεικνύει και την ύπαρξη ψευδομεσοπόρων [152]. Το ότι η ισόθεμος στο τέλος δεν είναι μυτερή, αλλά παρουσιάζει μια πολύ μικρή στροφή προς τα δεξιά, υποδεικνύει ότι είναι ισόθεμος τύπου IV και όχι τύπου II. Επίσης μια άλλη πολύ σημαντική διαφορά που παρουσιάζουν τα δύο πρώτα δείγματα (1 και 2), σε σχέση με το τρίτο), είναι η πολύ πιο μεγάλη εξωτερική επιφάνεια, η οποία φαίνεται από την

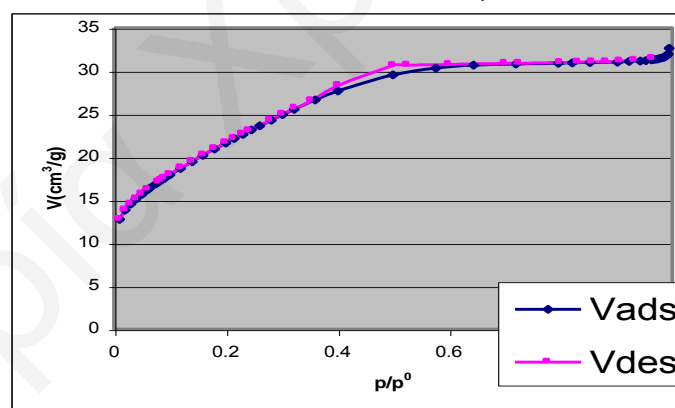
μεγάλη κλίση που παρουσιάζουν οι ισόθερμοι των δειγμάτων αυτών (Σχήματα 4.1.1 και 4.1.2), στην περιοχή σχετικών πιέσεων $p/p^0=0.2-0.4$.

Παρόμοιες επιδράσεις της αρχικής συγκέντρωσης του δημητρίου (Ce^{IV}) στην επιφάνεια του διοξειδίου του δημητρίου έχουν περιγραφεί και στην βιβλιογραφία [150]. Πρέπει επίσης να τονιστεί ότι τα δείγματα μελετήθηκαν αφού πυρώθηκαν γιατί στις περισσότερες καταλυτικές εφαρμογές το CeO_2 είναι εκτεθειμένο σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες οι οποίες επηρεάζουν τις ιδιότητες της επιφάνειας.

Οι ισόθερμοι προσρόφησης για τα δείγματα 4 και 5 παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.1.4 και 4.1.5.



Σχήμα 4.1.4: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.01M Ce^{IV} /0.1M ανιλίνη.



Σχήμα 4.1.5: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.01M Ce^{IV} /1M ανιλίνη.

Και σ' αυτή την περίπτωση πρόκειται για μεσοπορώδη υλικά αφού οι ισόθερμοι είναι **τύπου IV** [43] και μάλιστα το σχήμα των πόρων είναι τύπου μελανοδοχείου (βρόχος υστέρησης **τύπου H2**) [49]. Και εδώ ισχύουν αυτά που αναφέρθηκαν για τα δείγματα 1 και 2, ότι δηλαδή στις πολύ χαμηλές πιέσεις δεν προκύπτουν σημαντικές αλλαγές στο σχήμα της ισοθέμου, υπάρχει αλλαγή κλίσης που υποδηλώνει τη δημιουργία του μονοστρώματος και η αλλαγή αυτή της κλίσης είναι πολύ μικρή.

Μετά το σχηματισμό του μονοστρώματος, αρχίζει η πολυστρωματική προσρόφηση η οποία αντιπροσωπεύει την προσρόφηση στους μεσοπόρους και στην εξωτερική επιφάνεια, (η τελευταία είναι αρκετά μεγάλη αφού η κλίση της ισοθέρμου στην περιοχή σχετικών πιέσεων $p/p^0=0.2-0.4$ είναι αρκετά μεγάλη). Έπειτα ακολουθεί η διαδικασία της τριχοειδούς συμπίκνωσης στους μεσοπόρους [46].

Σύγκριση των ισοθερμών των δειγμάτων 4 και 5, δηλαδή των δειγμάτων αμιγούς διοξειδίου του δημητρίου που παρασκευάστηκαν με αρχική συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.01M και καταβυθίστηκαν με 0.1M και 1M ανιλίνη αντίστοιχα, δείχνει ότι στην πρώτη περίπτωση ο βρόχος υστέρησης είναι μεγαλύτερος και επεκτείνεται μέχρι την πίεση κορεσμού. Αυτό υποδεικνύει ότι τα συσσωματώματα που δημιουργούνται είναι πιο χαλαρά και οδηγούν στην δημιουργία μεγαλύτερων πόρων. Επίσης η ειδική επιφάνεια είναι μεγαλύτερη. Επομένως η συγκέντρωση της βάσης παίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες της επιφάνειας του δείγματος και στο μέγεθος των πόρων του δείγματος και συγκεκριμένα, *αύξηση της συγκέντρωσης της ανιλίνης οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων* (όγκου και διαμέτρου των πόρων).

- **Αποτελέσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας – FTIR**

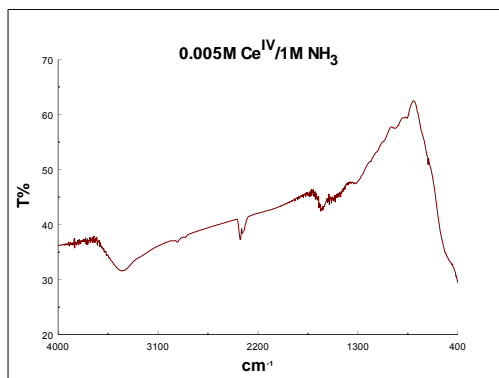
Με τη χρήση του μετασχηματισμού Fourier (FTIR) [105-113] μετρήθηκαν τα υπέρυθρα φάσματα των υπό μελέτη δειγμάτων μετά από *πύρωση τους στους 400 °C για 2h*. Για το δείγμα 0.01M $Ce^{IV}/1M C_6H_5NH_2$ έχει ληφθεί το υπέρυθρο φάσμα πριν και μετά από την πύρωση για συγκρητικούς σκοπούς.

Οι μετρήσεις των υπέρυθρων φασμάτων FTIR λήφθηκαν για τα ακόλουθα δείγματα:

- | | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 1) 0.005M $Ce^{IV}/1M NH_3$ | 3) 0.01M $Ce^{IV}/0.1M C_6H_5NH_2$ |
| 2) 0.001M $Ce^{IV}/1M NH_3$ | 4) 0.01M $Ce^{IV}/1M C_6H_5NH_2$ |

Στο Σχήμα 4.1.6 φαίνεται το φάσμα του δείγματος 0.005M $Ce^{IV}/1M NH_3$. Το φάσμα FTIR για το δείγμα 0.001M $Ce^{IV}/1M NH_3$ μετά από πύρωση στους 400 °C για 2h, είναι όμοιο μ' αυτό του προαναφερθέντος δείγματος.

Τα φάσματα FTIR των υπολοίπων δειγμάτων είναι πολύ όμοια με ελάχιστες διαφορές. Ο προσδιορισμός των κύριων κορυφών στα φάσματα των δειγμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.2.

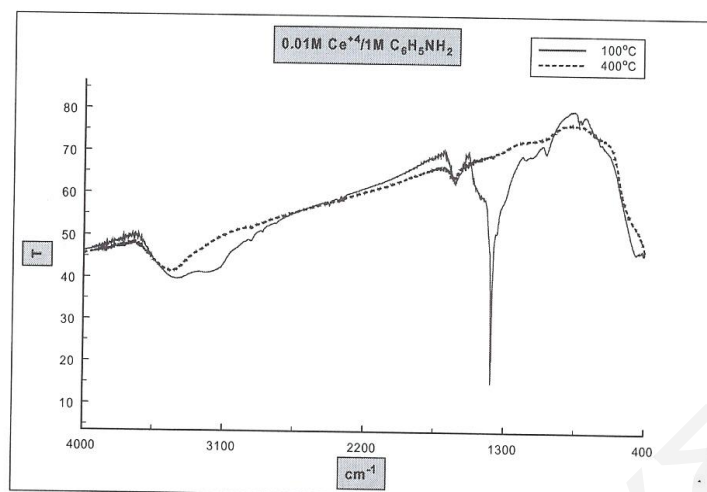


Σχήμα 4.1.6: FTIR φάσμα για το δείγμα 0.005M Ce^{IV}/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C για 2h.

Πίνακας 4.1.2: Οι κυριότερες κορυφές που παρουσιάζονται σ' όλα τα φάσματα (Βλέπε Σχήμα 4.1.6).

Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
3758	Δόνηση νερού H-O-H
3440	Παρουσία -OH
2300	Δόνηση CO ₂
1750-1405	Πλατιά κορυφή λόγω H ₂ O
1616	Δόνηση παραμόρφωσης μοριακού H-O-H
1090-880	Δονήσεις έκτασης Ce-O
910	Έκταση Ce-O-H
760	Συμμετρική δόνηση CeO ₂
740	Αντισυμμετρική δόνηση CeO ₂
700-500	Ταινία κρυσταλλικότητας
570-473	(CeO ₂) ₂

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR για το δείγμα 0.01M Ce^{IV}/1M NH₃, πριν και μετά από πύρωση στους 400 °C για 2h.



Σχήμα 4.1.7: FTIR φάσμα για το δείγμα 0.01M Ce^{IV}/1M C₆H₅NH₂ πριν και μετά από πύρωση στους 400 °C για 2h.

Ο προσδιορισμός των κύριων κορυφών στα φάσματα των δειγμάτων πριν και μετά την πύρωση φαίνεται στον Πίνακα 4.1.3.

Πίνακας 4.1.3: Πίνακας που αφορά το δείγμα 0.01M Ce^{IV}/1M C₆H₅NH₂ πριν και μετά την πύρωση.

Κυματαριθμός ν (cm ⁻¹) πρίν την πύρωση	Προσδιορισμός κορυφών	Κυματαριθμός ν (cm ⁻¹) μετά την πύρωση	Προσδιορισμός κορυφών
3366	Τάση δεσμού O-H: Δεν εμπλέκονται σε γέφυρες υδρογόνου [44]	3407	Οφείλεται στην σταθερή ύπαρξη νερού στη δομή
3151 3100	Εμπλέκονται με δεσμούς υδρογόνου [44]		
2425			
2313	CO ₂	2313	CO ₂
1607	Κάμψη H-O-H	1607	Κάμψη H-O-H
1474			
1359	Ce-O-Ce		
1381	Τάση Ce-OH		

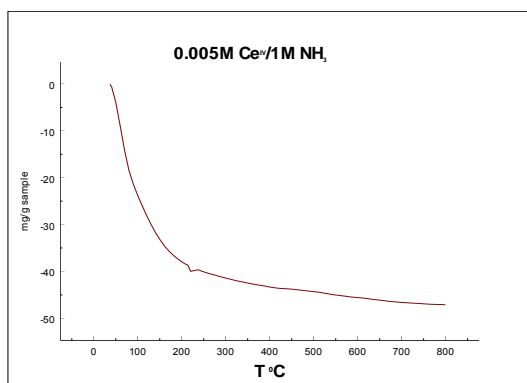
Οι γενικές παρατηρήσεις που σημειώνονται έχουν ως ακολούθως:

- Η σταθερή ύπαρξη νερού στη δομή των δειγμάτων υποστηρίζεται από τις χαρακτηριστικές κορυφές γύρω στα 3400 cm^{-1} λόγω της τάσης του δεσμού – O-H [44] και γύρω στα 1600 cm^{-1} λόγω της κάμψης του μοριακού H-O-H, οι οποίες παραμένουν σ'όλες τις θερμοκρασίες ακόμα και μετά την πύρωση των δειγμάτων όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.7 [153-155]. Μείωση της πλατιάς κορυφής στην περιοχή $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, η οποία αντιπροσωπεύει την απομάκρυνση του μοριακού ύδατος, παρατηρείται στο φάσμα του πυρωμένου δείγματος.
- Στην περιοχή γύρω στα 2300 cm^{-1} , υπάρχει μια διπλή κορυφή η οποία είναι ενδεικτική της παρουσίας διοξειδίου του άνθρακα, CO_2 .
- Στο Σχήμα 4.1.7 που παρουσιάζει το πυρωμένο στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ για 2h δείγμα $0.01\text{M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ και το απύρωτο δείγμα, φαίνεται μια κορυφή γύρω στα 1730 cm^{-1} , η οποία σχετίζεται με την ανιλίνη και είναι χαρακτηριστική για την ομάδα $-\text{NH}_2$ και γι'αυτό απουσιάζει από τα φάσματα των πυρωμένων δειγμάτων, αφού το σημείο ζέσεως της ανιλίνης είναι στους $184\text{ }^\circ\text{C}$. Επομένως εξακολουθεί να υπάρχει στους πόρους του στερεού μετά την ξήρανση αλλά φεύγει μετά την πύρωση.
- Στο Σχήμα 4.1.6 οι κορυφές γύρω στα 3400 cm^{-1} είναι πιο εξασθετισμένες.
- Με την πύρωση χάνεται η κορυφή γύρω στα 1381 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στην τάση Ce-OH, κάτι που είναι αναμενόμενο λόγω της απομάκρυνσης του προσροφημένου νερού.
- **Αποτελέσματα θερμοσταθμικής Ανάλυσης**

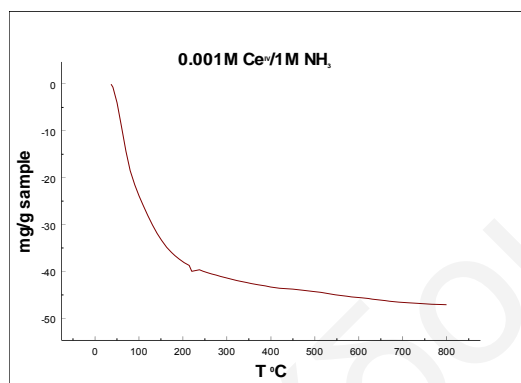
Η συμπεριφορά των στερεών σε σχέση με την αυξανόμενη θερμοκρασία πύρωσης έχει μελετηθεί με θερμοσταθμική ανάλυση [114], όπου φαίνεται η θερμική σταθεροποίηση του δείγματος από το ποσοστό βάρους που χάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έχει γίνει θερμοσταθμική ανάλυση των ακόλουθων πυρωμένων δειγμάτων:

1. $0.005\text{M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$
2. $0.001\text{M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$
3. $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$ (χωρίς και μετά από πύρωση για 2h στους $400\text{ }^\circ\text{C}$)
4. $0.01\text{M Ce}^{\text{IV}}/0.1\text{M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
5. $0.01\text{M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

Τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζουν την απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος (mg/g sample) σε σχέση με την θερμοκρασία (T°C): Σχήματα 4.1.8 έως 4.1.13.

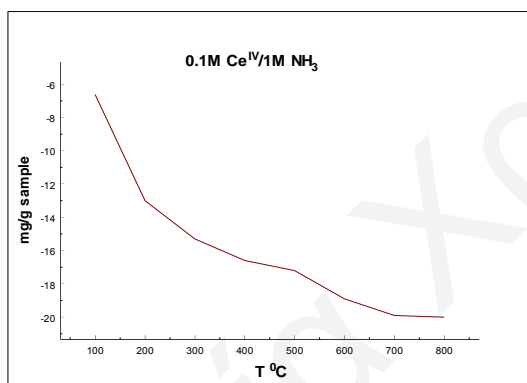


Σχήμα 4.1.8: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος 0.005M Ce^{IV}/ 1M NH₃, προς την θερμοκρασία.

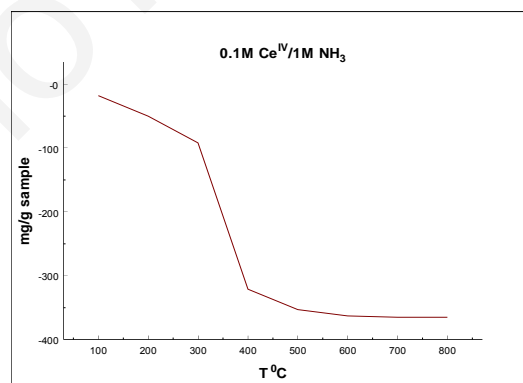


Σχήμα 4.1.9: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος 0.001M Ce^{IV}/ 1M NH₃, ως προς την θερμοκρασία.

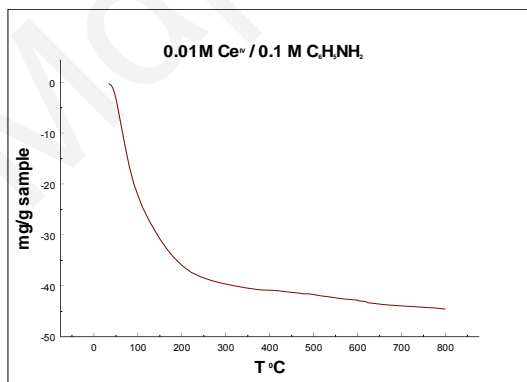
Με βάση τα δεδομένα της θερμοσταθμικής ανάλυσης προκύπτουν οι ακόλουθοι πίνακες (Πίνακες 4.1.3 και 4.1.4), στους οποίους φαίνονται οι ποσοστιαίες απώλειες βάρους των δειγμάτων σε σχέση με την θερμοκρασία.



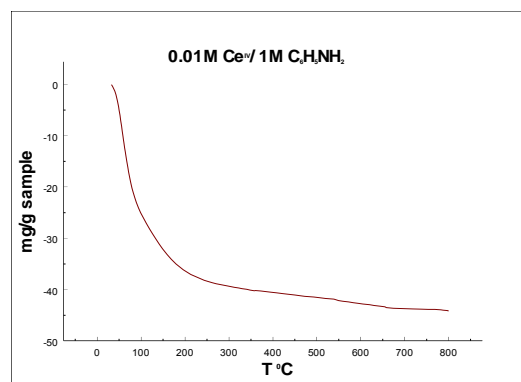
Σχήμα 4.1.10: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος 0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃, (πυρωμένου), ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 4.1.11: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος 0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃, (χωρίς πύρωση), ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 4.1.12: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος 0.01M Ce^{IV}/ 0.1M C₆H₅NH₂, ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 4.1.13: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος 0.01M Ce^{IV}/ 1M C₆H₅NH₂, ως προς την θερμοκρασία.

Οι θερμοσταθμικές αναλύσεις των δειγμάτων έδειξαν *εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου [116], αλλά δεν φαίνεται να υπάρχει μεγάλη εξάρτηση της απώλειας βάρους με την συγκέντρωση της βάσης που χρησιμοποιείται για την καταβύθιση*, μιας και οι απώλειες βάρους των δύο δειγμάτων των οποίων η καταβύθιση έγινε με ανιλίνη, ήταν παραπλήσιες. Σ' αυτό που παίζει ρόλο τόσο η αρχική συγκέντρωση του Ce^{IV} , όσο και η συγκέντρωση της βάσης είναι στο μέγεθος των πόρων και στον τρόπο συσσωμάτωσης (βλέπε υποκεφάλαιο 4.1), που οδηγεί στην δημιουργία μεγαλύτερων ή μικρότερων πόρων αναλόγως και επομένως στην κατακράτηση περισσότερου ή λιγότερου ύδατος αντίστοιχα.

Από τον Πίνακα 4.1.3 στον οποίο φαίνονται οι ποσοστιαίες απώλειες βάρους, φαίνεται ότι το δείγμα με συγκέντρωση δημητρίου 0.005M του οποίου η καταβύθιση έγινε με αμμωνία 1M, κατακρατεί στους πόρους του την μεγαλύτερη ποσότητα προσροφημένου ύδατος, ενώ το δείγμα με την μικρότερη συγκέντρωση δημητρίου 0.001M του οποίου επίσης η καταβύθιση έγινε με αμμωνία 1M, εμφανίζει μειωμένη την περιεκτικότητα αυτή.

Πίνακας 4.1.3: Εκατοστιαίες απώλειες βάρους (% κ.β.), σε σχέση με την θερμοκρασία (τα δείγματα μελετήθηκαν αφού πρώτα πυρώθηκαν στους 400 °C για 2h).

T °C	Δείγμα 0.005M $Ce^{IV}/1M NH_3$	Δείγμα 0.001M $Ce^{IV}/1M NH_3$	Δείγμα 0.01M $Ce^{IV}/$ 0.1M $C_6H_5NH_2$	Δείγμα 0.01M $Ce^{IV}/$ 1M $C_6H_5NH_2$
100	4.36	2.59	2.74	2.78
200	6.6	4.14	4.4	4.0
300	7.05	4.52	4.85	4.33
400	7.29	4.73	4.99	4.46
500	7.44	4.83	5.1	4.58
600	7.56	4.95	5.24	4.71
700	7.69	5.07	5.36	4.82
800	7.74	5.11	5.43	4.86

Στα δείγματα στα οποία η καταβύθιση έγινε με ανιλίνη συγκεκριμένα στο δείγμα 0.01M $Ce^{IV}/0.1M C_6H_5NH_2$ και 0.01M $Ce^{IV}/1M C_6H_5NH_2$ η απώλεια βάρους αυξανόμενης της θερμοκρασίας κυμαίνεται στις ίδιες τιμές. Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται μια απότομη απώλεια βάρους στους 100-200 °C γεγονός που υποδεικνύει την απώλεια ύδατος [115]. Η ομοιότητα στις θερμοκρασίες που παρατηρούνται αυτές οι απώλειες, οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια ύδατος είναι

προσροφημένα με την ίδια περίπου ισχύ στα διάφορα δείγματα και αυτό που διαφέρει είναι η ποσότητα του προσροφημένου ύδατος η οποία σχετίζεται με το εμβαδόν της επιφάνειας και την διάμετρο των πόρων. Συγκεκριμένα το δείγμα 0.005M Ce^{IV}/1M NH₃ έχει μεγαλύτερη κατακράτηση ύδατος μιας και έχει την μεγαλύτερη επιφάνεια BET (110 m²/g) και την μεγαλύτερη μέση διάμετρο πόρων (3.14 nm) και όγκο πόρων (0.09 m³/g) σε σχέση με το δείγμα 0.001M Ce^{IV}/1M NH₃ το οποίο έχει περίπου ίδια επιφάνεια BET (109 m²/g), αλλά μικρότερη μέση διάμετρο πόρων (2.59 nm) και όγκο πόρων (0.07 m³/g). Όσον αφορά τα δείγματα στα οποία η καταβύθιση έγινε με ανιλίνη, 0.01M Ce^{IV}/0.1M C₆H₅NH₂, (επιφ. BET: 85 m²/g, όγκος πόρων: 0.06 m³/g και μέση διάμετρος πόρων: 2.65 nm) και 0.01M Ce^{IV}/1M C₆H₅NH₂, (επιφ. BET: 77 m²/g, όγκος πόρων: 0.05 m³/g και μέση διάμετρος πόρων: 2.55 nm), οι απώλειες βάρους κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα γιατί το μέγεθος των πόρων και οι επιφάνειες BET των δύο δειγμάτων επίσης κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα.

Πίνακας 4.1.4: Εκατοστιαίες απώλειες βάρους (%κ.β.), σε σχέση με την θερμοκρασία για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, χωρίς πύρωση και μετά από πύρωση στους 400 °C για 2h.

T °C	0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Χωρίς πύρωση)	0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, (400 °C, 2h)
100	1.8	0.66
200	5.0	1.3
300	9.2	1.53
400	32.1	1.66
500	35.3	1.72
600	36.3	1.89
700	36.5	1.99
800	36.5	2.0

Από τον Πίνακα 4.1.4, όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα TGA για το αμιγές δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ χωρίς πύρωση και μετά από πύρωση, είναι εμφανές ότι με πύρωση του δείγματος για 2h στους 400 °C, φεύγει σχεδόν όλη η ποσότητα του προσροφημένου νερού από τους πόρους του στερεού, μιας και μετά από την θερμοσταθμική ανάλυση του πυρωμένου δείγματος οι συνολικές απώλειες βάρους σε σχέση με την θερμοκρασία κυμαίνονται γύρω στο 2%. Αντίθετα, η συνολική απώλεια βάρους του απύρωτου δείγματος κυμαίνεται γύρω στο 37%.

Τέλος, είναι φανερό σε όλα τα δείγματα ότι η μεγαλύτερη ποσότητα προσροφημένου νερού αφαιρείται μέχρι τους 500 °C, αφού με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 500 °C οι απώλειες νερού είναι πολύ μικρές.

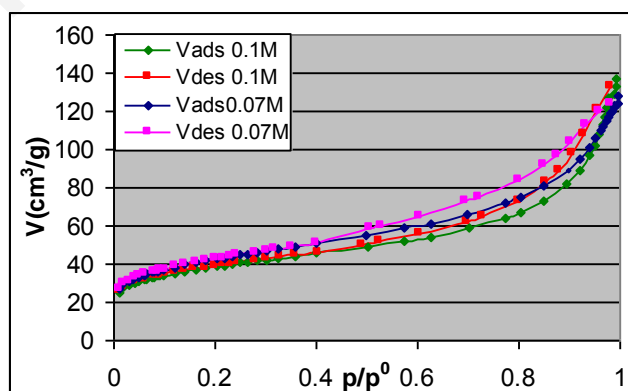
4.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων αμιγούς CeO₂, από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M και 0.07M τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ 1M.

- Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης

Για να γίνει πιο κατανοητή η επίδραση της συγκέντρωσης του δημητρίου στο αρχικό διάλυμα παρασκευάστηκαν δείγματα αμιγούς CeO₂ από διαλύματα δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων Ce^{IV}: **0.1M** και **0.07M** τα οποία καταβυθίστηκαν με **NH₃ 1M**. Τα δείγματα αυτά μελετήθηκαν χωρίς να πυρωθούν. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την Ισόθερμη Ογκομετρική Προσρόφηση φαίνονται στον Πίνακα 4.2.1 και οι ισόθερμοι των δειγμάτων στο Σχήμα 4.2.1.

Πίνακας 4.2.1: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης.

α/ α	Δείγμα	Εμβαδόν Επιφάνειας BET (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g) σε p/p ⁰ =0.995	Μέση διάμετρος πόρων PD (nm)	Διάμετρος πόρων στην προσρόφηση PD _{ads}	Διάμετρος πόρων στην Εκρόφηση PD _{des}
1	0.07M Ce ^{IV} /1M NH ₃	151	0.19	5.02	6.45	6.13
2	0.1M Ce ^{IV} /1M NH ₃	137	0.20	5.83	8.13	7.77



Σχήμα 4.2.1: Ισόθερμοι Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ και 0.07M Ce^{IV}/1M NH₃.

Από τα αποτελέσματα της μέτρησης της επιφάνειας BET είναι εμφανές ότι με μείωση της συγκέντρωσης του οξειδίου του δημητρίου στο αρχικό διάλυμα, αυξάνεται η επιφάνεια BET και μειώνεται η μέση διάμετρος των πόρων, οπότε επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα του υποκεφαλαίου 4.1. Αυτό οφείλεται στην διαφορετική συσσωμάτωση η οποία προκύπτει πιθανώς από το σχηματισμό μικρότερων σωματιδίων στα πιο αραιωμένα διαλύματα λόγω της διαφορετικής πυκνότητας φορτίου στην επιφάνεια. Επίσης, τα δείγματα παρουσιάζουν ισοθέρμους **τύπου II** με βρόχο υστέρησης H3 [43, 49], δηλαδή είναι ψευδομεσοπόροι με σχήμα σχισμής [32, 152]. Αυτό δεν παρατηρήθηκε και στο δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 4.1.3) το οποίο πυρώθηκε για 2h στους 400 °C, ούτε στα δείγματα 0.005 M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 4.1.1) και 0.001 M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 4.1.2) τα οποία παρουσιάζουν ισοθέρμους τύπου IV με βρόχο υστέρησης τύπου H3 και H2 αντίστοιχα, δηλαδή μεσοπόρους με σχήμα σχισμής και μελανοδοχείου. Επίσης οι ισοθέρμοι των δύο τελευταίων δειγμάτων παρουσιάζουν πλατώ σε ψηλές πιέσεις κάτι που υποδεικνύει την ύπαρξη πραγματικών μεσοπόρων [32, 152]. Η διαφορά στις ισοθέρμους του δείγματος 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 4.1.3) το οποίο πυρώθηκε για 2h στους 400 °C, με το απύρωτο που φαίνεται στο Σχήμα 4.2.1, είναι στο σχήμα των ισοθέρμων στις πολύ ψηλές πιέσεις όπου το απύρωτο δείγμα (Σχήμα 4.2.1), παρουσιάζει συνεχή άνοδο στην προσρόφηση χωρίς οριακό σημείο, σ' αντίθεση με το πυρωμένο που παρουσιάζει οριακό σημείο. *Αυτό που συμβαίνει είναι ότι το απύρωτο δείγμα δημιουργεί κατά την συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών, κενά της τάξης των μεσοπόρων, τα οποία δεν έχουν σταθερό μέγεθος (ψευδομεσοπόροι) αλλά μεταβαλλόμενο ανάλογα με την ποσότητα του προσροφημένου αζώτου (χαλαρά συσσωματώματα). Κατά την πύρωση στους 400 °C, αφαιρούνται μόρια ύδατος από τους κρυσταλλίτες και από τα κενά μεταξύ των συσσωματωμάτων, έτσι, τα δείγματα να γίνονται πιο κρυσταλλικά και τα συσσωματώματα διαμορφώνουν μια πιο συμπαγή διευθέτηση, μ'αποτέλεσμα να παραμένουν οι πραγματικοί μεσοπόροι (εμφάνιση οριακού σημείου).*

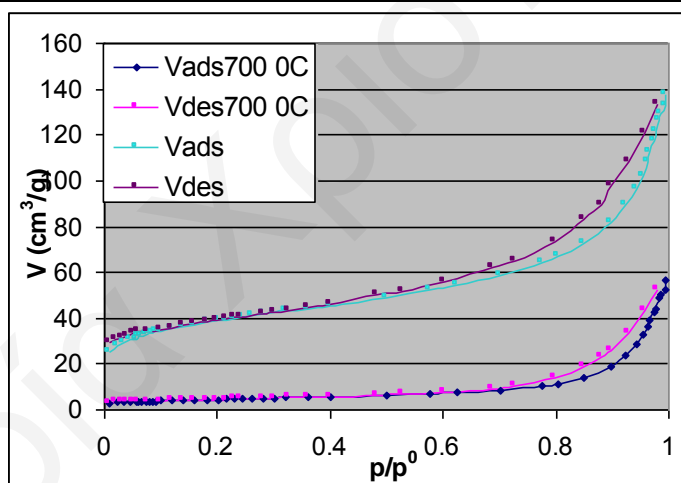
Ακολούθως μέρος του δείγματος 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ πυρώθηκε στους 700 °C για 2h και λήφθηκαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 4.2.2 καθώς και οι ισοθέρμοι προσρόφησης (Σχήμα: 4.2.2). Στον Πίνακα 4.2.2 παρουσιάζονται ξανά και τα αποτελέσματα του πυρωμένου δείγματος στους 400 °C για σκοπούς σύγκρισης.

Από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης φαίνεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης του δείγματος προκαλείται μείωση της ειδικής

επιφάνειας BET και του όγκου των πόρων και πολύ μεγάλη αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων.

Πίνακας 4.2.2: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης.

α / α	Δείγμα	Εμβαδόν Επιφάνειας BET (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g) σε p/p ⁰ =0.995	Μέση διάμετρος πόρων PD (nm)	Διάμετρος πόρων στην προσρόφηση PD _{ads} (nm)	Διάμετρος πόρων στην Εκρόφηση PD _{des} (nm)
1	0.1M Ce ^{IV} / 1M NH ₃	137	0.20	5.83	8.13	7.77
2	0.1M Ce ^{IV} / 1M NH ₃ Πύρωση στους 400 °C για 2h	60	0.14	6.16	5.90	5.26
3	0.1M Ce ^{IV} / 1M NH ₃ Πύρωση στους 700 °C για 2h	16	0.08	20.5	18.8	17.4



Σχήμα 4.2.2: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ α) χωρίς πύρωση και β) μετά από πύρωση στους 700 °C.

Χαρακτηριστικό είναι το σχήμα της ισοθέρμου προσρόφησης για το δείγμα το οποίο πυρώθηκε στους 700 °C, όπου στις σχετικές πιέσεις μέχρι και p/p⁰=0.4 παρουσιάζει μια οριζόντια γραμμή τόσο για την προσρόφηση όσο και για την εκρόφηση. Αυτό υποδεικνύει την έλλειψη δημιουργίας μονοστρώματος και πολυστρωματικής προσρόφησης, κάτι που δείχνει βασικά την έλλειψη πραγματικών μεσοπόρων και εξωτερικής επιφάνειας [28, 32, 152]. Το τελευταίο φαίνεται και από τις πολύ μεγάλες

τιμές που βρέθηκαν από την Ισόθερμη Ογκομετρική Προσρόφηση για το μέγεθος των πόρων.

Σε σχετικές πιέσεις $p/p^0=0.7-1.0$ εμφανίζεται ένας βρόχος υστέρησης τύπου H3 δηλ. χαρακτηριστικός για μεσοπόρους με σχήμα σχισμής [49]. Επομένως αυτό που συμβαίνει είναι ότι με την πύρωση στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ οι μικροκρυσταλλίτες του αρχικού δείγματος χάνουν απότομα ποσότητα ύδατος. Στη συνέχεια λόγω της μείωσης των μορίων ύδατος, αλλάζει το φορτίο στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών μ'αποτέλεσμα την απότομη συσσωμάτωση των μικροκρυσταλλιτών σε μεγαλύτερους [150]. *Στην πραγματικότητα αυτό που συμβαίνει με την πύρωση σε ψηλές θερμοκρασίες, είναι η απότομη εκρόφηση ποσροφημένου ύδατος μέσα από τους σχηματιζόμενους πόρους. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων (στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$), και ο σχηματισμός ενός στερεού το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων. Μεταξύ αυτών των μεγάλων κρυσταλλιτών παραμένουν κάποια κενά της τάξης των μεσοπόρων (ψευδομεσοπόροι) και ατέλειες δομής στα οποία οφείλεται ο βρόχος υστέρησης.*

Στην περίπτωση του αρχικού δείγματος πριν την πύρωση παρατηρείται από την ισόθερμη δημιουργία μονοστρώματος, όπου στη συνέχεια με μικρή αλλαγή της κλίσης αρχίζει η πολυστρωματική προσρόφηση τόσο στους μεσοπόρους όσο και στην εξωτερική επιφάνεια και τέλος επέρχεται η τριχοειδής συμπύκνωση [46]. Στις ψηλές πιέσεις ο βρόχος υστέρησης δεν παρουσιάζει πλατώ κάτι που υποδηλώνει την δημιουργία ψευδομεσοπόρων (κενά μεταξύ συσσωματωμάτων) [152]. Ο βρόχος υστέρησης είναι τύπου H3 επομένως αναφέρεται σε μεσοπόρους με σχήμα σχισμής [49] και οι ισόθερμοι προσρόφησης είναι τύπου II. Δηλαδή, οι κρυσταλλίτες είναι μακροπορώδη υλικά που κατά την συσσωμάτωσή τους αφήνουν κενά της τάξης των μεσοπόρων (ψευδομεσοπόροι).

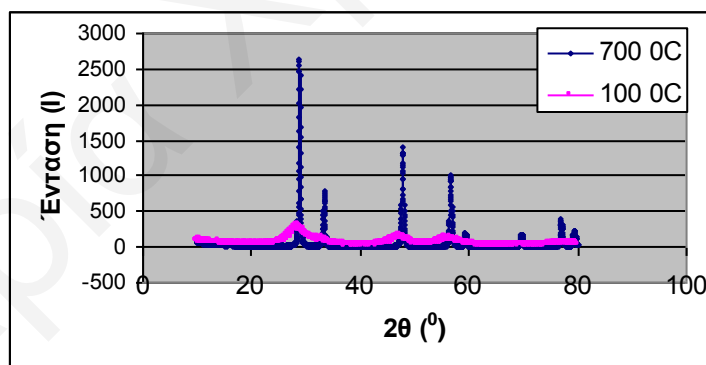
Η συσσωμάτωση των μικροκρυσταλλιτών με αύξηση της θερμοκρασίας στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ και η δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων επαληθεύεται και από τα αποτελέσματα από το XRD που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

• Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

Με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X μελετήθηκαν τόσο το πυρωμένο στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ όσο και το μη πυρωμένο δείγμα (Σχήμα 4.2.3). Αρχικά παρατηρούμε από τα φάσματα XRD των δειγμάτων ότι έχουμε την χαρακτηριστική δομή CeO_2 , που έχει δομή φθορίτη με κυβική ενδροκεντρωμένη συσώρευση [156]. Συγκρίνοντας τις

θέσεις των κορυφών στα φάσματα του πυρωμένου και μή πυρωμένου δείγματος δεν παρατηρούμε ουσιαστικές μετατοπίσεις των κορυφών. Επομένως, και μετά την πύρωση έχουμε δομή φθορίτη. Παρατηρούμε ακόμη, ότι στο μή πυρωμένο δείγμα οι κορυφές είναι πιο ευρείες, ενώ στο πυρωμένο δείγμα οι κορυφές είναι πιο έντονες και πιο οξείες. Είναι γνωστό από την θεωρία (Εξίσωση Debye-Scherrer) [126], ότι όσο πιο μικρό εύρος έχουν οι κορυφές τόσο πιο μεγάλο μέγεθος έχουν τα κρυσταλλικά σωματίδια. Η πιο πάνω επισήμανση συμφωνεί με τις παρατηρήσεις μας όπου στο πυρωμένο δείγμα έχουμε πιο οξείες κορυφές γιατί οι κρυσταλλίτες είναι πιο μεγάλοι, ενώ στο μή πυρωμένο δείγμα οι κορυφές είναι πιο ευρείες γιατί οι κρυσταλλίτες είναι πιο μικροί. Με βάση αυτό καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι κατά την πύρωση έχουμε συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών με αποτέλεσμα να αυξάνεται το μέγεθός τους και το δείγμα να γίνεται πιο κρυσταλλικό. Η τελευταία παρατήρηση συμφωνεί και από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης, όπου με την πύρωση του δείγματος παρατηρήθηκε μείωση της επιφάνειας BET και αύξηση της διαμέτρου των πόρων.

Με την βοήθεια των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X και με χρήση της εξίσωσης Debye-Scherrer [126] υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών του πυρωμένου στους 700 °C και του μή πυρωμένου δείγματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.3



Σχήμα 4.2.3: XRD φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ α) πυρωμένο στους 700 °C και β) μή πυρωμένο.

Πίνακας 4.2.3: Αποτελέσματα των υπολογισμών του μεγέθους των σωματιδίων του δείγματος 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ α) πυρωμένο στους 700 °C και β) μή πυρωμένο.

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ <L> (nm)	
	Χωρίς πύρωση	Πύρωση στους 700 °C
0.1M Ce ^{IV} /1M NH ₃	cosθ=0.9691, β=0.055	cosθ=0.9685, β=0.0054
	<L>=2.60	<L>=26.60

4.3 Χαρακτηρισμός δειγμάτων αμιγούς CeO₂, από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ 1M και πυρώθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

- **Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης**

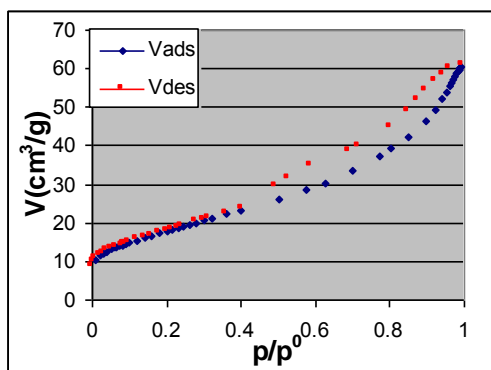
Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου λήφθηκαν μετά από απαέρωση στους 100 °C για 24h κάτω από πίεση 0.15 Pa για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ πυρωμένο για 2h σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.1 και οι ισόθερμοι προσρόφησης για όλα τα δείγματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.3.1 έως και 4.3.4.

Όπως φαίνεται από το σχήμα των δύο πρώτων ισοθέμων προσρόφησης (Σχήμα 4.3.1 και 4.3.2), οι ισόθερμοι είναι τύπου IV (λόγω οριακού σημείου στις ψηλές πιέσεις) σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC [43], δηλαδή πρόκειται για μεσοπορώδη υλικά, με βρόχο υστέρησης τύπου H3 δηλαδή, για πόρους με σχήμα σχισμής [32, 49].

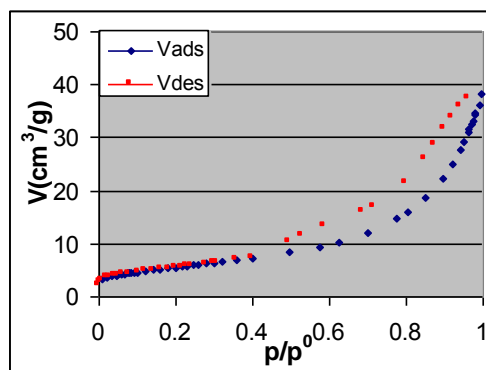
Είναι εύκολο να δει κανείς ότι παρουσιάζονται διαφορές στο ποσό του αζώτου που προσροφήθηκε στην περιοχή σχετικών πιέσεων μέχρι 0.4 p/p⁰. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται διαφορές στο ποσό του αζώτου που χρειάζεται για την δημιουργία πρώτα του μονοστρώματος και στη συνέχεια του πολυστρώματος μέσα στους μεσοπόρους των δειγμάτων καθώς και στην εξωτερική επιφάνεια.

Πίνακας 4.3.1: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης.

α/ α	Δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ Πυρωμένο για 2h στους:	Εμβαδόν Επιφάνειας BET (m²/g)	Όγκος πόρων (cm³/g) σε p/p⁰=0.995	Μέση διάμετρος πόρων PD (nm)	Διάμετρος πόρων στην προσρόφηση PD_{ads} (nm)	Διάμετρος πόρων στην Εκρόφηση PD_{des} (nm)
1	400 °C	60	0.09	6.2	5.9	5.3
2	600 °C	19	0.05	12	9.9	7.6
3	800 °C	2.5	0.01	22.5	24.9	14.6
4	1000 °C	0.4	0.002	21.6	103.8	34.4



Σχήμα 4.3.1: Ισοθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ πυρωμένο στους 400 °C για 2h .

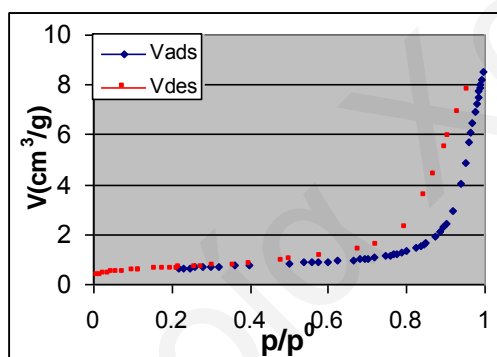


Σχήμα 4.3.2: Ισοθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ πυρωμένο στους 600 °C για 2h.

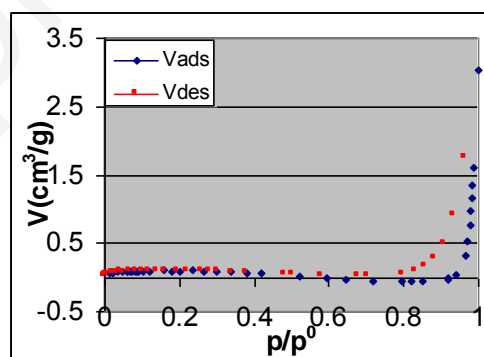
Στην περιοχή σχετικών πιέσεων μεταξύ 0.4 και 1.0 σχηματίζεται βρόχος υστέρησης λόγω δημιουργίας σταθερού μηνίσκου κατά την συμπύκνωση του προσροφημένου αερίου σε υγρό [157]. Ο βρόχος υστέρησης του δείγματος που πυρώθηκε στους 600 °C έχει περίπου το ίδιο σχήμα μ'αυτόν του δείγματος που πυρώθηκε στους 400 °C. Επομένως πρόκειται και στις δύο περιπτώσεις για μεσοπόρους με σχήμα σχισμής [49], αλλά αυτό που αλλάζει είναι το μέγεθος του βρόχου, το οποίο αυξάνεται με την θερμοκρασία πύρωσης, το ίδιο και η διάμετρος των πόρων. Ακόμη, διαφέρουν και οι κλίσεις των ισοθερμών στις περιοχές 0.2-0.4 p/p^0 κάτι που φανερώνει διαφορετικές εξωτερικές επιφάνειες και επομένως διαφορετική συσσωμάτωση των σωματιδίων στα δείγματα. Το τελευταίο, ενισχύεται και από το γεγονός ότι, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης, μειώνεται η επιφάνεια BET και ο όγκος των πόρων και αυξάνεται η διάμετρος τους (Πίνακας 4.3.1). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμική επεξεργασία οδηγεί στην αλλαγή των επιφανειακών ιδιοτήτων που έχει ως αποτέλεσμα την συσσωμάτωση των μικρών κρυσταλλιτών σε μεγαλύτερους και επομένως την μείωση της επιφάνειας και του ολικού όγκου των πόρων και την αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων τους. Το τελευταίο, μπορεί να υποστηριχθεί από παλαιότερες μελέτες που έχουν γίνει στο XRD σε δείγματα καθαρού δημητρίου [150], καθώς και απο παρατηρήσεις που έχουν γίνει στα φάσματα XRD δειγμάτων αυτής της έρευνας πυρωμένων και μή (βλ. Υποκεφάλαιο 4.2). Υπάρχει ενδιαφέρον για τέτοιες μελέτες γιατί στις περισσότερες καταλυτικές εφαρμογές το CeO₂ είναι εκτεθειμένο σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες επηρεάζουν τις ιδιότητες της επιφάνειας όπως περιγράφηκε.

Στην συνέχεια έγινε περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στις επιφανειακές ιδιότητες του αμιγούς CeO_2 με πύρωση του για 2h στους 800°C και 1000°C .

Στους 800°C η επιφάνεια του στερεού μειώνεται πολύ περισσότερο και το σχήμα της ισοθέριμου αλλοιώνεται (Σχήμα 4.3.3). Είναι αξιοπρόσεκτο το γεγονός ότι το ποσό που προσροφάται από την εξωτερική επιφάνεια είναι ελάχιστο, μιας και η κλίση είναι πολύ μικρή (περιοχή $p/p^0=0-0.5$). Αυτό υποδηλώνει ότι οι μικροκρυσταλλίτες έχουν συσσωματωθεί σε πολύ μεγάλους μ'αποτέλεσμα η εξωτερική επιφάνεια να είναι πολύ μικρή. Χαρακτηριστικό είναι το σχήμα της ισοθέριμου προσρόφησης του δείγματος το οποίο πυρώθηκε στους 1000°C , όπου στις σχετικές πιέσεις μέχρι και $p/p^0=0.4$ παρουσιάζει μια οριζόντια γραμμή τόσο για την προσρόφηση όσο και για την εκρόφηση. Αυτό υποδεικνύει την έλλειψη δημιουργίας μονοστρώματος και πολυστρωματικής προσρόφησης, κάτι που δείχνει βασικά την έλλειψη πραγματικών μεσοπόρων και εξωτερικής επιφάνειας [28, 32, 152]. Το τελευταίο φαίνεται και από τις πολύ μεγάλες τιμές που βρέθηκαν από την Ισόθερμη Ογκομετρική Προσρόφηση για το μέγεθος των πόρων. Σε σχετικές πιέσεις $p/p^0=0.7-1.0$ εμφανίζεται ένας βρόχος υστέρησης τύπου H3 δηλ. χαρακτηριστικός για πόρους με σχήμα σχισμής [49].



Σχήμα 4.3.3: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$ πυρωμένο στους 800°C για 2h .



Σχήμα 4.3.4: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$ πυρωμένο στους 1000°C για 2h.

Στην πραγματικότητα ο βρόχος αυτός, οφείλεται στο γεγονός ότι μικρή ποσότητα μορίων αζώτου εισχωρεί σε περιοχές σφαλμάτων σε κάποια δεδομένη σχετική πίεση μ'αποτέλεσμα την παραμόρφωση της δομής του προσροφητή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα μόρια αυτά να μην μπορούν ν'αφαιρεθούν κατά την εκρόφηση κάτω από τις ίδιες πιέσεις. Συνήθως χρειάζονται μεγαλύτερες πιέσεις για να σπρωχθούν τα μόρια αυτά μακριά από την επίρροια των σφαλμάτων και συνεπώς δημιουργείται βρόχος υστέρησης [32].

Επομένως αυτό που συμβαίνει με την πύρωση σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες (>700 °C), είναι η απότομη εκρόφηση ύδατος λόγω της ψηλής θερμοκρασίας μέσα από τους πόρους. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων και ο σχηματισμός ενός στερεού το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων (Πίνακας 4.3.1).

4.4 Χαρακτηρισμός δειγμάτων αμιγούς CeO₂, από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ 1M και πυρώθηκαν στους 400 °C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα.

- **Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης**

Οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου λήφθηκαν για τα ακόλουθα δείγματα: 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ πυρωμένο στους 400 °C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα: 2h, 3h, 4h, 5h, και 7h. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.1 και οι ισόθερμοι προσρόφησης των δειγμάτων στα Σχήματα 4.4.1 έως 4.4.6.

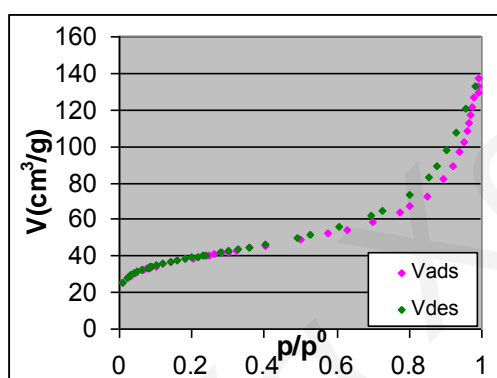
Από τα αποτελέσματα στον Πίνακα 4.3.1 φαίνεται ότι με πύρωση του αμιγούς δείγματος στους 400 °C για 2h το εμβαδόν της επιφάνειας μειώνεται από 137 m²/g σε 60 m²/g. Από τον Πίνακα 4.4.1 φαίνεται ότι με πύρωση για 3 ώρες η επιφάνεια συνεχίζει και μειώνεται στα 23 m²/g, στις 4 ώρες στα 15 m²/g, στις 5 ώρες στα 14 m²/g και τέλος στις 7 ώρες στα 12 m²/g.

Όπως έχει ξαναειπωθεί με την πύρωση των δειγμάτων προκαλείται συσσωμάτωση των μικροκρυσταλλιτών σε μεγαλύτερους με αποτέλεσμα την μείωση της ειδικής επιφάνειας BET, του ολικού όγκου των πόρων και στην αύξηση της μέσης διάμετρου των πόρων του στερεού. Αυτό το φαινόμενο είναι έντονο όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης και ο χρόνος πύρωσης είναι σταθερός. Το ίδιο φαίνεται να συμβαίνει και όταν η θερμοκρασία είναι η ίδια και αλλάζει ο χρόνος πύρωσης.

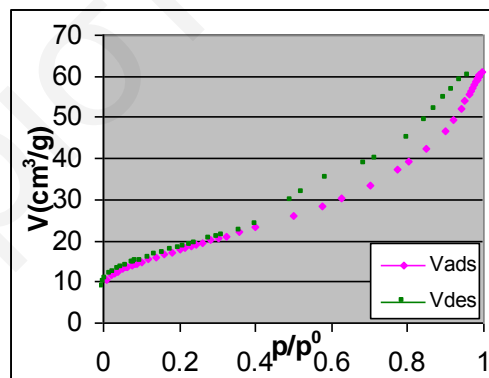
Βέβαια, στην προκειμένη περίπτωση με πύρωση πάνω από 4 ώρες οι αλλαγές υπάρχουν είναι όμως πάρα πολύ μικρές γι'αυτό θα μπορούσαμε να πούμε ότι με πύρωση πάνω από 4 ώρες στην συγκεκριμένη θερμοκρασία (400 °C), η επιφάνεια του στερεού σταθεροποιείται. Στα Σχήματα 4.4.1-4.4.6, φαίνονται οι ισόθερμοι προσρόφησης των πυρωμένων για τα διάφορα χρονικά διαστήματα δειγμάτων. Η σταθεροποίηση της επιφάνειας φαίνεται και από το γεγονός ότι το σχήμα των ισοθέμων των δειγμάτων τα οποία πυρώθηκαν περισσότερο από 4h μοιάζει, (Σχήματα 4.4.4, 4.4.5 και 4.4.6), σ'αντίθεση μ'αυτά των δειγμάτων τα οποία πυρώθηκαν για λιγότερες από 4h (Σχήματα 4.4.2 και 4.4.3).

Πίνακας 4.4.1: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης.

α	Δείγμα	Επιφ. Οξύτητα	Εμβαδόν	Όγκος	Μέση	Διάμετρος	Διάμετρος
/	0.1M	mol [H⁺]/	Επιφ.	πόρων	διάμετρος	πόρων	πόρων
α	Ce^{IV}/1M	100g	BET	(cm³/g)	πόρων	στην	στην
	NH₃		(m²/g)	σε	PD	προσρό-	Εκρόφηση
	Πυρωμένο			p/p⁰=	(nm)	φηση	PD_{des}
	στους			0.995		PD_{ads}	
	400 °C για:						
1	(Χωρίς	3.70	137	0.20	5.83	8.13	7.77
	πύρωση)						
2	2h	----	60	0.09	6.2	5.9	5.3
3	3h	3.53	23	0.018		3.3	3.7
4	4h	3.46	15	0.012	3.15	3.3	3.4
5	5h	3.65	14	0.011		4.0	3.5
6	7h	3.32	12	0.010	3.5	3.9	3.6



Σχήμα 4.4.1: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ χωρίς πύρωση.

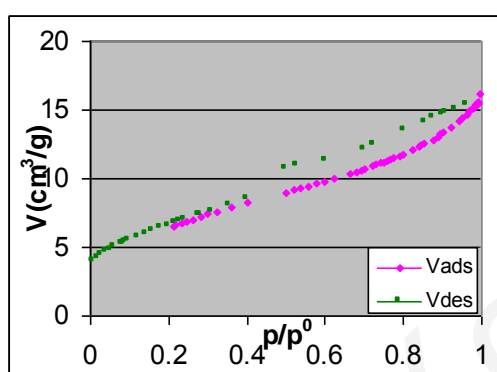


Σχήμα 4.4.2: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ πυρωμένο στους 400 °C για 2h.

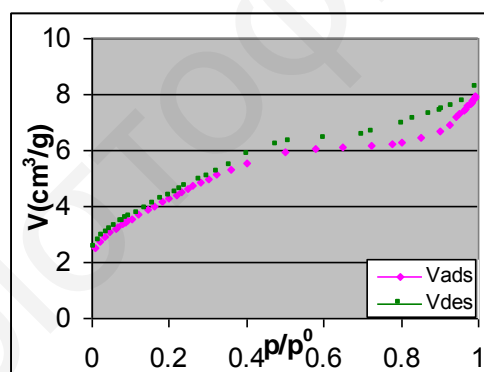
Η προσρόφηση του αζώτου στην επιφάνεια όλων των δειγμάτων τα οποία πυρώθηκαν για τα διάφορα χρονικά διαστήματα, έχει χαρακτήρα τύπου IV σύμφωνα με την ταξινόμηση IUPAC [43], (η ισόθερμος παρουσιάζει οριακό σημείο) σε αντίθεση με την ισόθερμο για το απύρωτο δείγμα που είναι τύπου II. Αυτή η διαφορά στο πυρωμένο και στο απύρωτο δείγμα έχει εξηγηθεί στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Αυτό που παρατηρείται με την παραταταμένη πύρωση, είναι η διαφορά που παρουσιάζεται στον βρόχο υστέρησης των ισοθέρμων των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, ο βρόχος υστέρησης είναι τύπου H3 [49] για τα δείγματα που είναι πυρωμένα μέχρι και 3h, και H4 [49] για τα δείγματα που είναι πυρωμένα από 4h-7h. Αυτό υποδεικνύει

το γεγονός ότι υπάρχουν αλλαγές στις επιφανειακές ιδιότητες κατά την παρατεταμένη πύρωση στην ίδια θερμοκρασία (400 °C), οι οποίες οδηγούν στην δημιουργία μεσοπόρων με σχήμα σχισμής (τύπου H4) για τα δείγματα τα οποία είναι πυρωμένα για μεγάλα χρονικά διαστήματα πύρωσης (>3h), οι οποίοι διαφέρουν από αυτούς των δειγμάτων που είναι πυρωμένα για μικρά χρονικά διαστήματα, (<3h, τύπου H3).

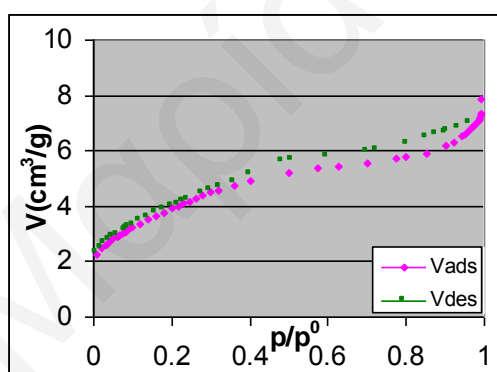
Από το σχήμα των ισοθέμων στις χαμηλές πιέσεις παρατηρείται μια απότομη προσρόφηση η οποία είναι ενδεικτική της παρουσίας μεσοπόρων όπου γίνεται στοιχειώδης πλήρωση και στην συνέχεια παρατηρείται μια κλίση στην καμπύλη η οποία είναι ενδεικτική της ύπαρξης εξωτερικής επιφάνειας. Είναι εύκολο να δει κανείς ότι παρουσιάζονται διαφορές στα αποτελέσματα που λήφθηκαν στην περιοχή σχετικών πιέσεων μέχρι 0.4 p/p^0 .



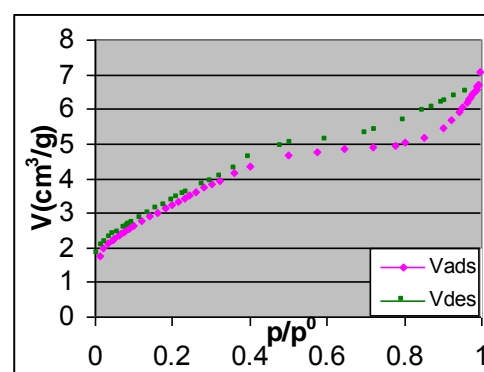
Σχήμα 4.4.3: Ισόθεμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ πυρωμένο στους 400 °C για 3h .



Σχήμα 4.4.4: Ισόθεμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ πυρωμένο στους 400 °C για 4h.



Σχήμα 4.4.5: Ισόθεμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ πυρωμένο στους 400 °C για 5h .



Σχήμα 4.4.6: Ισόθεμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ πυρωμένο στους 400 °C για 7h.

Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο χρονικό διάστημα είναι πυρωμένο το δείγμα τόσο πιο μικρή είναι και η ποσότητα του αζώτου που προσροφάται από τους μεσοπόρους. Ακόμη διαφέρουν και οι κλίσεις των ισοθέμων στις περιοχές 0.2-0.4 p/p^0 κάτι που

φανερώνει διαφορετικές εξωτερικές επιφάνειες και επομένως διαφορετική συσσωμάτωση των σωματιδίων στα διάφορα δείγματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την παρατεταμένη πύρωση των δειγμάτων αφαιρούνται συνεχώς προσροφημένα μόρια ύδατος μ'αποτέλεσμα να αλλάζει το φορτίο της επιφάνειας και επομένως και η συσσωμάτωση. Το τελευταίο φαίνεται και από τα πειράματα XRD που έχουν γίνει (βλ. Σχήμα 4.2.3, υποκεφάλαιο 4.2) για το μή πυρωμένο αμιγές δείγμα και το πυρωμένο στους 700 °C όπου φάνηκε ότι στο πυρωμένο δείγμα έχουμε πιο οξείες κορυφές γιατί οι κρυσταλλίτες είναι πιο μεγάλοι, ενώ στο μή πυρωμένο δείγμα οι κορυφές είναι πιο ευρείες γιατί οι κρυσταλλίτες είναι πιο μικροί. Με βάση αυτό καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι κατά την πύρωση έχουμε διαφορετική συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του στερεού με αποτέλεσμα να δημιουργείται οξείδιο με μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων και το δείγμα να γίνεται πιο κρυσταλλικό.

Από τα αποτελέσματα της επιφανειακής οξύτητας που φαίνονται στον Πίνακα 4.4.1 είναι φανερό ότι τα πυρωμένα δείγματα αν επαναενυδατωθούν αποκτούν την αρχική τους δομή μιας και η επιφανειακή οξύτητα είναι περίπου ίδια για όλα τα δείγματα.

4.5 Καταλυτικά αποτελέσματα

Χρησιμοποιήθηκε αμιγές διοξείδιο του δημητρίου, 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ ως καταλύτης για την μετατροπή του NO σε N₂. Το πείραμα αυτό έγινε για μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην αντίδραση μετατροπής του NO σε N₂ [εξ. 4.5.1], (Πίνακας 4.5.1).



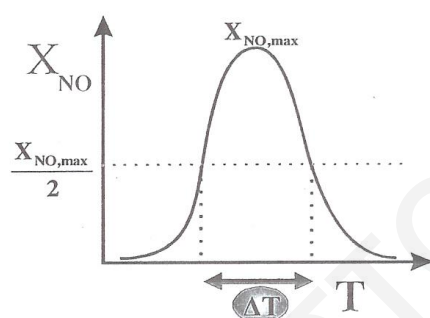
Πίνακας 4.5.1: Μετατροπή του NO σε N₂ σε σχέση με την θερμοκρασία.

X_{NO} %	T °C
9.15	200
23.17	250
34.97	300
35.82	350
26.36	400
30.58	450

Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας [158]. Ως παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας ορίζεται η θερμοκρασιακή περιοχή

(ΔT) στην οποία ο καταλύτης παρουσιάζει μετατροπή NO (X_{NO}) μεγαλύτερη ή ίση από το μισό της μέγιστης μετατροπής όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5.1 για $X_{NO} \geq X_{NO,max}/2$.

Το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας αποτελεί σημαντική παράμετρο για την αξιολόγηση ενός καταλύτη αφού στις περισσότερες βιομηχανικές καταλυτικές διεργασίες η θερμοκρασία της καταλυτικής κλίνης δεν είναι σταθερή αλλά μεταβάλλεται σε μια θερμοκρασιακή περιοχή. Για τον λόγο αυτό είναι σημαντικό ένας καταλύτης να διατηρεί την ενεργότητά του σε όσο το δυνατό μεγαλύτερη θερμοκρασιακή περιοχή.

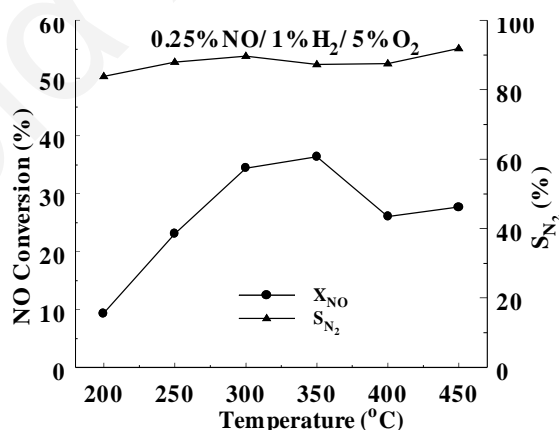


Σχήμα 4.5.1: Θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας για την καταλυτική αντίδραση NO/H₂/O₂.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλύτη 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ είναι αρκετά μεγάλο αφού για όλες σχεδόν τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, (T °C > 250 °C), η μετατροπή του NO σε N₂, (X_{NO}), είναι μεγαλύτερη από το μισό της μέγιστης μετατροπής, >18%. Το τελευταίο πιθανότατα να οφείλεται στη δημιουργία του είδους Ce-NO^{δ+}, η παρουσία του οποίου έχει αποδειχθεί σε επιφάνεια CeO₂ από τα αποτελέσματα άλλων ερευνών, όπου επίσης εξακριβώθηκε ότι η παρουσία του διευρύνει το παράθυρο εκλεκτικότητας [158]. Να σημειωθεί ότι η δημιουργία του μερικού θετικού φορτίου (δ^+) στο μόριο του προσροφημένου NO προέρχεται από την μεταφορά ηλεκτρονίων από το NO προς το μεταλλοκατιόν Ce. Σύμφωνα με την θεωρία του Paulling [158] για την βασικότητα και οξύτητα μεταλλοξειδίων, τα μεταλλοκατιόντα των όξινων μεταλλοξειδίων παρουσιάζουν αυξημένο θετικό φορτίο (δ^+) σε σχέση με τα λιγότερο όξινα ή βασικά μεταλλοξείδια. Σύμφωνα με τη θεωρία του Paulling, θα αναμένεται ότι ο σχηματισμός του είδους M-NO^{δ+} θα ευνοείται στην περίπτωση των όξινων παρά των βασικών επιφανειών, κάτι που ισχύει στην περίπτωση του CeO₂.

Από τη διεξαγωγή του πειράματος αυτού φάνηκε ότι η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην μετατροπή του NO σε N₂ [19]. Συγκεκριμένα, υπάρχει βέλτιστη θερμοκρασία οι 350 °C, όπου έχουμε μέγιστη μετατροπή του NO 36%. Το τελευταίο φαίνεται και από το διάγραμμα X_{NO}% vs T⁰C (Σχήμα 4.5.2). Αυτό συμβαίνει γιατί για να γίνει η καταλυτική αντίδραση πρέπει να προηγηθεί το φαινόμενο της χημικής προσρόφησης το οποίο είναι ενεργοποιημένη διεργασία. Επίσης, για να παραχθεί N₂ πρέπει πρώτα να διασπασθεί το NO στην επιφάνεια, κάτι που επίσης απαιτεί ενέργεια. Όλα αυτά γίνονται για την συγκεκριμένη αντίδραση στην βέλτιστη θερμοκρασία των 350 °C όπου έχουμε την μέγιστη μετατροπή. Η θερμοκρασία είναι σημαντικός παράγοντας στη διεξαγωγή της αντίδρασης γιατί όπως έχει αποδειχθεί επιδρά και στη φύση του καταλύτη. Συγκεκριμένα με αύξηση της θερμοκρασίας αλλάζει η συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών μ'αποτέλεσμα την δημιουργία μεγαλύτερων σωματιδίων με μικρότερη ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων, επομένως και με λιγότερα ενεργά κέντρα. Αυτό συμβαίνει με πύρωση του στερεού στους 400 °C και σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως έχει περιγραφεί στα προηγούμενα υποκεφάλαια. Γι'αυτό τον λόγο για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 350 °C (βέλτιστη θερμοκρασία) η μετατροπή αρχίζει να μειώνεται (αλλάζει η δομή του καταλύτη) [7].

Επίσης, παράλληλα με την μέτρηση της μετατροπής του NO σε N₂ σε διαφορετικές θερμοκρασίες μετρήθηκε και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N₂ στις διάφορες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα η εκλεκτικότητα βρέθηκε ότι παραμένει περίπου σταθερή (90%) σε σχέση με την θερμοκρασία (Σχήμα 4.5.2).



Σχήμα 4.5.2: Μέτρηση της μετατροπής και εκλεκτικότητας του NO σε N₂ σε διάφορες θερμοκρασίες.

Η εκλεκτικότητα ως προς άζωτο ορίζεται ως το πηλίκο του ρυθμού παραγωγής προϊόντος, (N₂), ως προς τον ρυθμό κατανάλωσης του αντιδρώντος, (NO). Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκλεκτικότητα είναι: (1) η πίεση (Ρολ), (2) η

θερμοκρασία, (3) η σύσταση της τροφοδοσίας, (4) η μετατροπή του αντιδρώντος και (5) η φύση του καταλύτη [7]. Στην δεδομένη περίπτωση εφόσον η σύσταση της τροφοδοσίας και η πίεση παραμένουν σταθερά, αυτό που επηρεάζει την εκλεκτικότητα είναι η θερμοκρασία, η μετατροπή και η φύση του καταλύτη. Τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν με το επιχείρημα ότι η θερμοκρασία έχει την ίδια επίδραση στον ρυθμό κατανάλωσης του NO και στον ρυθμό παραγωγής του αζώτου, μ'αποτέλεσμα το πηλίκο τους να παραμένει σταθερό. Το ίδιο και η εκλεκτικότητα. Επίσης η δομή του καταλύτη μεταβάλλεται με την θερμοκρασία όπως έχει εξηγηθεί, συγκεκριμένα με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η ειδική επιφάνεια BET και επομένως και τα ενεργά κέντρα. Αυτό όμως δεν επηρεάζει την εκλεκτικότητα γιατί μειώνει εξίσου τόσο τον ρυθμό παραγωγής αζώτου όσο και τον ρυθμό κατανάλωσης του NO έτσι ώστε το πηλίκο τους να παραμένει σταθερό.

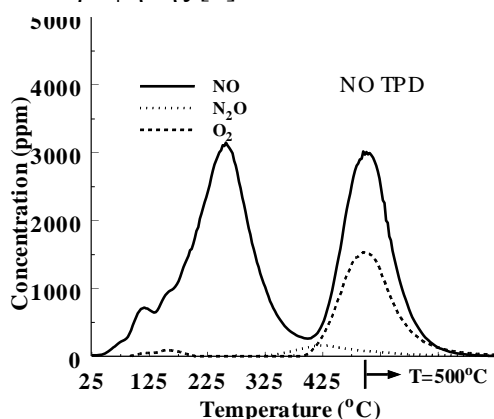
Ακολούθως, χρησιμοποιήθηκε καταλύτης $0.1\text{M CeO}_2/\text{NH}_3$ 1M, ο οποίος μελετήθηκε με την μέθοδο της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου NO και NH_3 , από την στερεή επιφάνεια (**T**emperature **P**rogrammed **D**esorption). Και στις δύο περιπτώσεις λήφθηκαν τα φάσματα εκρόφησης του NO, (TPD NO) και της NH_3 , (TPD NH_3), αντίστοιχα με την θερμοκρασία, τα οποία καταγράφηκαν στον φασματογράφο μάζας. Στα Σχήματα 4.5.3 και 4.5.4 παρουσιάζονται τα φάσματα εκρόφησης NO, και NH_3 αντίστοιχα, για θερμοκρασία προσρόφησης τους $25\text{ }^\circ\text{C}$. Από αυτά είναι δυνατόν να πάρουμε πληροφορίες για την ετερογένεια της επιφάνειας, δηλαδή τον αριθμό και τα είδη των ενεργών κέντρων (ή προσροφημένων ειδών) ως προς την προσρόφηση NO και NH_3 αντίστοιχα, στην επιφάνεια.

Αρχικά στο φάσμα εκρόφησης του NO (Σχήμα 4.5.3), παρατηρούμε ότι το NO εκροφάται στην θερμοκρασιακή περιοχή $25\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$. Συγκεκριμένα, υπάρχουν δύο μεγάλες κορυφές με μέγιστο στους $230\text{ }^\circ\text{C}$ και $450\text{ }^\circ\text{C}$ αντίστοιχα, και μια μικρότερη με μέγιστο στους $125\text{ }^\circ\text{C}$. Αυτό είναι δυνατόν να φανερώνει την ύπαρξη 3 ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του καταλύτη ή την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου και τριών διαφορετικά προσροφημένων μορίων NO [7]. Είναι γνωστό ότι η χημειορρόφηση του NO σε μεταλλοξειδία προχωρεί μέσω συμμετοχής **ανιόντων οξυγόνου**, **μεταλλοκατιόντων** και **κενοτήτων οξυγόνου**, σχηματίζοντας διάφορα είδη νιτρωδών και νιτρικών δομών. Το τελευταίο γεγονός εξηγεί τις διάφορες κορυφές εκρόφησης που λήφθηκαν στα φάσματα NO TPD. Η εξακρίβωση των διαφόρων ειδών γίνεται με πειράματα *in situ* DRIFTS μετά από προσρόφηση NO.

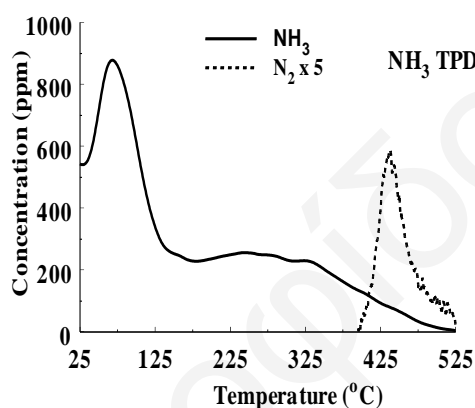
Στην συγκεκριμένη μελέτη αυτό δεν έχει μελετηθεί. Μερικά από τα πιθανά προσροφημένα είδη που μπορεί να έχουμε στην επιφάνεια είναι [4.5.2][159]:



Το σχήμα και η θέση των κορυφών εξαρτάται άμεσα από την κινητική εκρόφησης του αερίου από την επιφάνεια. Κινητική 1^{ης} ή 2^{ης} τάξης δίνει διαφορετικά φάσματα εκρόφησης [7].



Σχήμα 4.5.3: TPD NO για το αμιγές CeO₂.



Σχήμα 4.5.4: TPD NH₃ για το αμιγές CeO₂.

Η θερμοκρασία εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής εξαρτάται άμεσα από την ισχύ του δεσμού του προσροφημένου είδους με την επιφάνεια. Ο αριθμός των κορυφών που παρουσιάζονται στο φάσμα εκρόφησης χαρακτηρίζει την ετερογένεια της επιφάνειας. Οι κορυφές αντιστοιχούν σε διαφορετικά ενεργά κέντρα (διαφορετική θερμοκρασία εκρόφησης), επομένως σε διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση. Από το φάσμα εκρόφησης φαίνεται ότι το περισσότερο NO εκροφάται γύρω στους 230 °C και το υπόλοιπο γύρω στους 450 °C καθώς επίσης και μια πολύ μικρή ποσότητα εκροφάται στους 125 °C. Επίσης παρατηρείται εκρόφηση οξυγόνου γύρω στους 500 °C, το οποίο προέρχεται από εκρόφηση οξυγόνου από από το CeO₂. Το τελευταίο ενισχύεται από τα αποτελέσματα OSC και OSCC της παρούσης έρευνας τα οποία θα παρουσιαστούν στην συνέχεια.

Αν ανατρέξουμε στο καταλυτικό πείραμα που έγινε που αφορά την μετατροπή του NO σε N₂, βλέπουμε ότι υπάρχει μέγιστη μετατροπή του NO σε N₂ στην βέλτιστη θερμοκρασία των 350 °C που όμως είναι σχετικά χαμηλή (36%). Αυτό συμβαίνει γιατί όπως φαίνεται από το πείραμα TPD NO για το δείγμα αυτό, ένα μεγάλο μέρος του προσροφημένου NO πάνω στα δύο είδη ενεργών κέντρων, (T_M=230 °C και T_M=125 °C), εκροφάται πριν τους 350 °C, που είναι η βέλτιστη θερμοκρασία της αντίδρασης. Επομένως η μέγιστη αυτή μετατροπή δεν οφείλεται στα δύο αυτά είδη των ενεργών κέντρων μιας και το προσροφημένο NO εκροφάται πριν προλάβει να

διασπαστεί και στη συνέχεια ν'αντιδράσει προς άζωτο (η διάσπαση του NO γίνεται σε θερμοκρασίες ψηλότερες των 400 °C [158]).

Το φάσμα εκρόφησης των N₂O και N₂ είναι αποτέλεσμα επιφανειακών αντιδράσεων του προσροφημένου NO στην επιφάνεια. Ένας πιθανός μηχανισμός της όλης διεργασίας περιγράφεται πιο κάτω (Εξ. 4.5.3-7) [160-163]:



Με την βοήθεια του φάσματος εκρόφησης του NO (Σχήμα 4.5.3), και του πιο πάνω προτεινόμενου μηχανισμού, μπορεί να εξηγηθούν καλύτερα τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.5.1, τα οποία φαίνονται παραστατικά στο Σχήμα 4.5.2. Από το φάσμα εκρόφησης του NO (Σχήμα 4.5.3), είναι φανερό ότι υπάρχουν 3 κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε 3 είδη ενεργών κέντρων προσρόφησης του NO, δηλαδή σε 3 δεσμούς s-NO με διαφορετική ισχύ. Για να μετατραπεί το NO σε N₂, πρέπει πρώτα να διασπαστεί στην επιφάνεια δημιουργώντας προσροφημένα άτομα αζώτου και οξυγόνου (s-N και s-O) και στην συνέχεια δύο τέτοια γειτονικά προσροφημένα άτομα αζώτου αντιδρούν προς παραγωγή αερίου αζώτου. Κατά όμοιο τρόπο ένα προσροφημένο άτομο αζώτου, s-N, μπορεί ν'αντιδράσει μ'ένα γειτονικό προσροφημένο μόριο NO, s-NO, προς παραγωγή N₂O. Η ισχύς του δεσμού s-NO επηρεάζει την ισχύ του δεσμού N-O. Συγκεκριμένα, όσο πιο μεγάλη είναι η ισχύς του δεσμού s-NO τόσο πιο μικρή είναι η ισχύς του δεσμού N-O, επομένως γίνεται πιο εύκολα η διάσπαση του NO στην επιφάνεια και κατά συνέπεια η μετατροπή του σε N₂. Αντίθετα, όσο πιο ασθενής είναι ο δεσμός s-NO τόσο πιο δύσκολα γίνεται η διάσπαση (1^ο και 2^ο ενεργό κέντρο). Από το TPD NO έχουμε εκρόφηση του NO στους 125 °C και 230 °C, επομένως για να μπορέσουν να είναι χρήσιμα αυτά τα κέντρα στην συγκεκριμένη αντίδραση πρέπει η διάσπαση του NO να γίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή της εκρόφησης του, πράγμα δύσκολο. Έτσι τα συγκεκριμένα ενεργά κέντρα πιθανόν να μὴν είναι χρήσιμα γι'αυτή την αντίδραση. Αντίθετα, παρατηρείται ένα τρίτο ενεργό κέντρο στους 450 °C, που πιθανόν σ'αυτό να οφείλεται και η μέγιστη μετατροπή του NO σε N₂ (36% στους 350 °C). Από την θερμοκρασία εκρόφησης (TM=450 °C), είναι φανερό ότι η ισχύς του δεσμού με τον οποίο είναι προσροφημένο το NO (s-NO), είναι μεγάλη, επομένως η ισχύς N-O είναι

ασθενέστερη. Έτσι, επέρχεται η διάσπαση πιο εύκολα και ακολούθως η αντίδραση προς N_2 . Βέβαια, παρατηρείται και εκρόφηση N_2O (σχετικά μικρή ποσότητα) που είναι επίσης αποτέλεσμα της αντίδρασης γειτονικά προσροφημένου NO (s- NO), και αζώτου (s- N) που προκύπτει από την διάσπαση. Επομένως η μέγιστη μετατροπή N_2 , πιθανόν να οφείλεται από την διάσπαση και ακολούθως την αντίδραση των γειτονικών N-s που προκείπουν από τα μόρια του προσροφημένου NO , η ποσότητα του οποίου είναι η διαφορά στο εμβαδόν της καμπύλης εκρόφησης του NO του 3^{ου} ενεργού κέντρου προσρόφησης NO ($T_M=450$ °C), από αυτή της καμπύλης εκρόφησης N_2O που παράγεται.

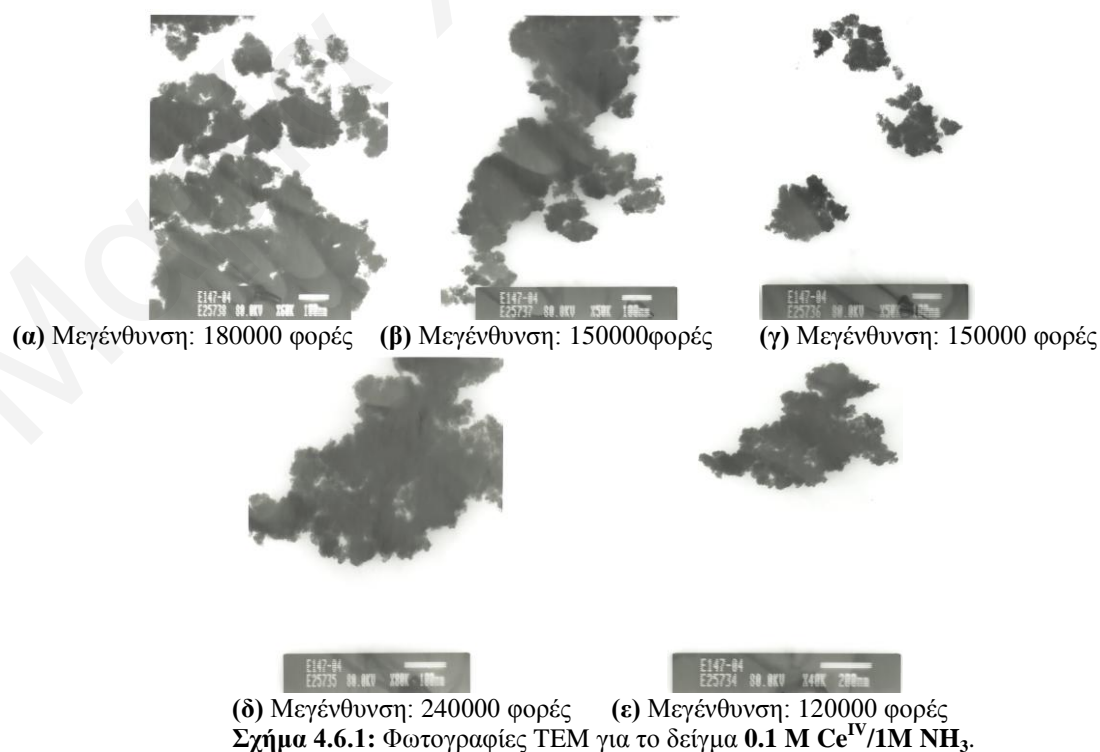
Όσον αφορά το φάσμα εκρόφησης της αμμωνίας, Σχήμα 4.5.4, είναι εμφανές ότι εκροφάται αμμωνία από τους 25 °C. Επίσης η μεγαλύτερη εκρόφηση αμμωνίας γίνεται στους 75 °C. Από τους 125 °C έως τους 325 °C συνεχίζει να εκροφάται ένα σταθερό ποσό NH_3 . Η εκρόφηση NH_3 ολοκληρώνεται στους 525 °C. Επίσης παρατηρείται η εκρόφηση πολύ μικρής ποσότητας N_2 στους 450 °C. Αυτό είναι δυνατό γιατί η NH_3 που προσροφήθηκε στα όξινα κέντρα των δειγμάτων, έχει τη δυνατότητα ν'αντιδράσει με τα "ευκίνητα" άτομα οξυγόνου του CeO_2 προς σχηματισμό NO (αντίδραση οξειδωσης της αμμωνίας). Αξίζει να σημειωθεί ότι η εκρόφηση της NH_3 γίνεται σε πολύ πιο χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με την οξειδωσή της προς σχηματισμό NO και H_2O . Αυτό σημαίνει ότι για τη διάσπαση του χημικού δεσμού μεταξύ του στερεού και της αμμωνίας απαιτείται λιγότερη ενέργεια ενεργοποίησης από ότι στην περίπτωση αντίδρασης με την προσροφημένη αμμωνία (γ'αυτό και η ποσότητα του αζώτου που εκροφάται είναι πολύ μικρή). Τέλος, η εκρόφηση του αζώτου ίσως υποδεικνύει την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου του οποίου η ισχύς του δεσμού NO -s (το NO παράγεται από την οξειδωση της αμμωνίας) είναι αρκετά μεγάλη, μ'αποτέλεσμα την διάσπασή του και την παραγωγή του N_2 .

Πάντως το μεγαλύτερο ποσό προσροφημένης NH_3 εκροφάται στους 75 °C περίπου και έτσι θα μπορούσαμε να καταλήξουμε στο ότι η επιφάνεια διαθέτει ένα είδος ενεργού κέντρου για προσρόφηση της NH_3 όπου η ισχύς του δεσμού μεταξύ κέντρου (s) και NH_3 (s- NH_3) είναι πολύ μικρή και ένα με δύο ενεργά κέντρα στην θερμοκρασιακή περιοχή των 200-350 °C, η ισχύς των οποίων είναι αρκετά μεγαλύτερη. Επίσης, ένα μέρος από το ποσό αμμωνίας που εκροφάται πιθανόν να οφείλεται σε αμμωνία που προσροφήθηκε στο στερεό κατά την συγκαταβύθιση των δειγμάτων.

Τέλος, η μέθοδος θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αμμωνίας από στερεές επιφάνειες χρησιμοποιείται για μέτρηση της οξύτητας της καταλυτικής επιφάνειας των στερεών. *Η παρουσία κορυφών NH₃ στα φάσματα επιβεβαιώνει την ύπαρξη όξινων κέντρων στις επιφάνειες των δειγμάτων.* Οι διαφορές στην θερμοκρασία στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές NH₃, μαρτυρεί ότι υπάρχουν διαφορετικής ισχύος όξινα κέντρα στην επιφάνεια του στερεού.

4.6 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Με σκοπό την εύρεση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του αμιγούς δείγματος 0.1M Ce^{IV}/1MNH₃, λήφθηκαν φωτογραφίες TEM, (διάφορες μεγενθύνσεις), [148-149] σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής και Νευρολογίας στη Λευκωσία (Σχήμα 4.6.1). Στην συγκεκριμένη περίπτωση τα σωματίδια έχουν σπογγώδη υφή, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη πολύ μικρών κρυσταλλιτών οι οποίοι συσσωματώνονται δημιουργώντας μεγαλύτερα σπογγώδη σωματίδια. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται και από τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X που λήφθηκαν για το ίδιο δείγμα (Σχήμα 4.2.3) όπου οι κορυφές XRD για το μή πυρωμένο δείγμα, εμφανίστηκαν να είναι αρκετά διευρυμένες, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών. Επιπλέον, όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες TEM του Σχήματος 4.6.1, τα σωματίδια δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος. Αντίθετα παρατηρείται μια μεγάλη κατανομή μεγεθών από 50-188 nm.



Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα και Συζήτηση Μεικτών Οξειδίων του Δημητρίου

5.1 Χαρακτηρισμός μεικτών δειγμάτων CeO₂ από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M με ιόντα Χαλκού (Cu²⁺) τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ συγκέντρωσης 1M.

- Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης

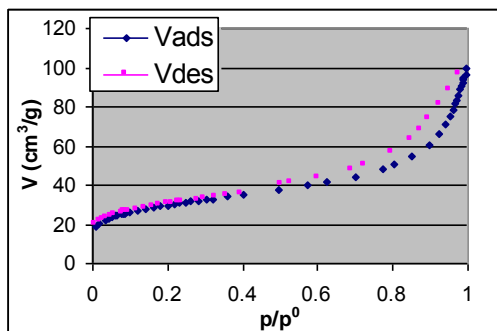
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την επιφάνεια BET, τον όγκο και διάμετρο των πόρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.1 για τα ακόλουθα μεικτά δείγματα:

1. **2%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
2. **4%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
3. **6%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
4. **8%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
5. **10%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
6. **15%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
7. **20%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

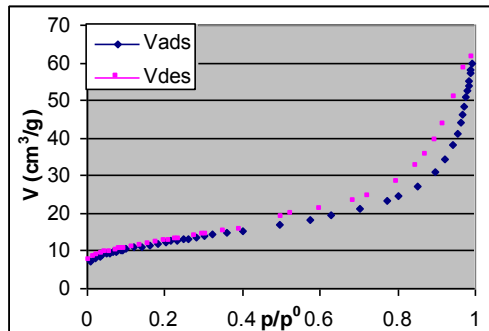
Πίνακας 5.1.1: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης για τα μεικτά δείγματα x% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ (χωρίς πύρωση).

%mol Cu ²⁺ {Θεωρητική τιμή}	Μετρήσεις στο ICP {Πραγματική τιμή}		Επιφανειακή Οξύτητα mol [H ⁺]/g	S _{BET} (m ² /g)	Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Διαμ. Πόρων (nm)		Μέση Διαμ. Πόρων (nm)
	% κ.β. Cu ²⁺	% mol Cu ²⁺				Ads	Des	
2% Cu	0.34	0.91	1.73	105	0.14	7.7	7.4	5.4
4% Cu	0.58	1.56	1.69	44	0.085	9.87	8.67	7.8
6% Cu	1.0	2.68	1.58	52	0.125	11.2	10.5	9.6
8% Cu	1.34	3.69	1.60	65	0.13	9.7	8.7	7.8
10% Cu	1.46	3.92	1.50	54	0.10	9.0	8.3	7.4
15% Cu	2.37	6.36	1.36	66	0.12	9.0	8.8	7.4
20% Cu	2.97	7.97	1.66	54	0.11	9.9	9.3	8.5

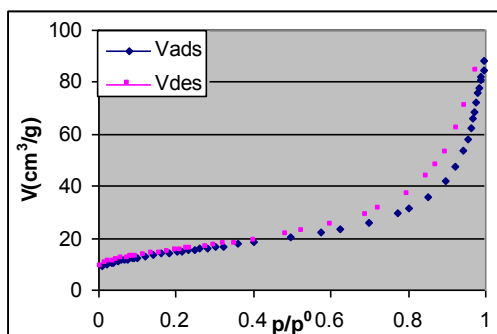
Στα Σχήματα 5.1.1 έως 5.1.7 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου για τα μεικτά δείγματα x% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ (χωρίς πύρωση) και στο Σχήμα 5.1.8 γίνεται μια σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε χαλκό (x% Cu κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας BET (m²/g).



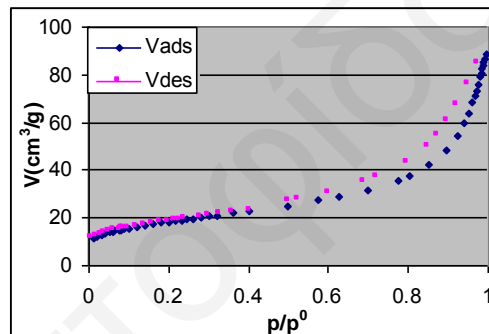
Σχήμα 5.1.1: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2%Cu/1M NH₃



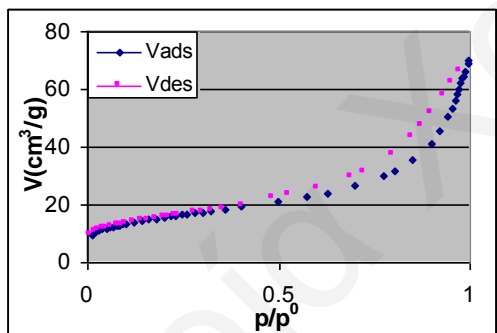
Σχήμα 5.1.2: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-4%Cu/1M NH₃



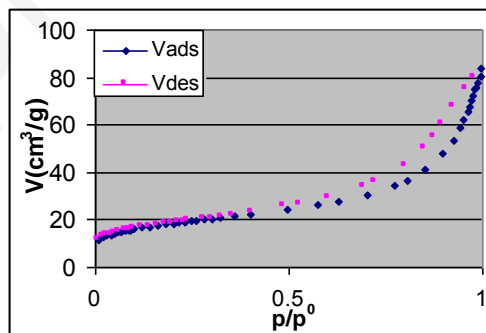
Σχήμα 5.1.3: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-6%Cu/1M NH₃



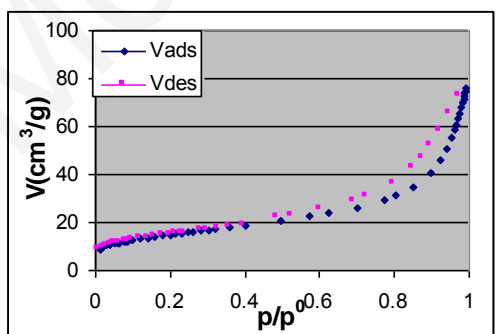
Σχήμα 5.1.4: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-8%Cu/1M NH₃



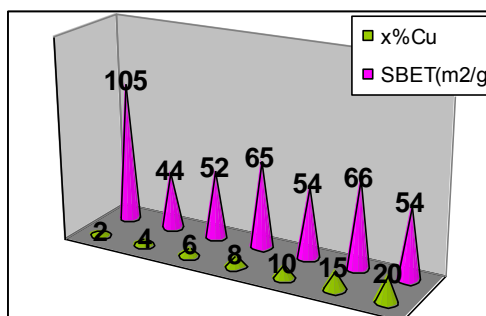
Σχήμα 5.1.5: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-10%Cu/1M NH₃



Σχήμα 5.1.6: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-15%Cu/1M NH₃



Σχήμα 5.1.7: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20%Cu/1M NH₃



Σχήμα 5.1.8: Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την θεωρητική περιεκτικότητα σε χαλκό (mol%) και το εμβαδόν της επιφάνειας (m²/g).

Στον Πίνακα 5.1.1 παρουσιάζονται επίσης και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ογκομετρική μέθοδο για την μέτρηση της επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων. Επίσης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από το ICP που φανερώνουν την πραγματική περιεκτικότητα (% κ.β. και % mol) σε Cu^{2+} των δειγμάτων στα διάφορα δείγματα αλλά αυτά θα σχολιαστούν σε επόμενο υποκεφάλαιο.

Οι ισόθερμοι των δειγμάτων είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης H3 [43, 49]. Επομένως αφορούν μεσοπορώδη υλικά με πόρους που έχουν σχήμα σχισμής [28, 32]. Παρατηρούμε ότι κατά την προσρόφηση η ισόθερμος μοιάζει με την ισόθερμο τύπου II. Αρχικά, παρατηρείται προσρόφηση μέχρι την δημιουργία του πρώτου στρώματος (μονόστρωμα), όπου παρατηρείται κάποια αλλαγή κλίσης [28]. Η αλλαγή αυτή της κλίσης είναι πολύ μικρή, όμως υπάρχει. Μετά το σχηματισμό του μονοστρώματος, αρχίζει η πολυστρωματική προσρόφηση η οποία λαμβάνει χώρα στους μεσοπόρους που δημιουργούνται κατά την συσσωμάτωση, καθώς και στην εξωτερική επιφάνεια. Η πολυστρωματική προσρόφηση συνεχίζεται μέχρι μια συγκεκριμένη πίεση, ($p/p^0=0.45$ περίπου), όπου παρατηρείται απότομη αύξηση του προσροφητικού υλικού μέχρι τον κορεσμό. Το σημείο αυτό είναι το σημείο στο οποίο αρχίζει το φαινόμενο της **τριχοειδούς συμπίκνωσης**, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα το γέμισμα των πόρων και παρατηρείται σε συγκεκριμένη πίεση όπου η ακτίνα του μηνίσκου του προσροφητικού υλικού που δημιουργείται, είναι σταθερή. Πάνω από αυτή την πίεση, σύμφωνα με την εξίσωση Kelvin [46], η ακτίνα του μηνίσκου δεν είναι σταθερή, μ'αποτέλεσμα να παρατηρείται το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπίκνωσης και το απότομο γέμισμα των πόρων (απότομη αλλαγή κλίσης). Το γεγονός ότι οι ισόθερμοι δεν παρουσιάζουν πλατώ στις πολύ ψηλές πιέσεις υποδεικνύει και την ύπαρξη ψευδομεσοπόρων, δηλ χαλαρών συσσωματωμάτων της τάξης των μεσοπόρων, ή ατελειών δομής. Κατά την εκρόφηση έχουμε αρχικά απομάκρυνση του πολυστρώματος και στη συνέχεια απομάκρυνση του μονοστρώματος. Παρατηρούμε, την ύπαρξη βρόχου υστέρησης που φανερώνει ότι, η εκρόφηση ακολουθεί διαφορετική οδό από την προσρόφηση. Αυτό συμβαίνει, γιατί η ακτίνα του πόρου κατά την εκρόφηση διαφέρει από την ακτίνα που παρατηρείται κατά την προσρόφηση λόγω σχήματος των πόρων (πόροι τύπου H3, τύπου σχισμής).

Επίσης, δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές στο σχήμα των ισοθερμών και του βρόχου υστέρησης με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό. Όσον αφορά το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}-2\%\text{Cu}/1\text{M NH}_3$, προσροφά πολύ πιο μεγάλη ποσότητα αζώτου στους μεσοπόρους του καθώς επίσης και στην εξωτερική επιφάνεια σε σχέση με τα

υπόλοιπα προσμειγμένα δείγματα. Αυτό είναι εμφανές στην διαφορά του ποσού του αζώτου που προσροφάται για την δημιουργία του μονοστρώματος, καθώς επίσης και στην διαφορά που έχει η κλίση της ισόθερμου του δείγματος αυτού (Σχήμα 5.1.1) στις περιοχές σχετικής πίεσης 0.2-0.4 p/p^0 , σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα (Σχήματα 5.1.2-5.1.7). Η πιο πάνω διαπίστωση επαληθεύεται και από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης τα οποία φαίνονται στον Πίνακα 5.1.1. Από τα αποτελέσματα αυτά είναι εμφανές ότι το δείγμα 0.1M Ce^{IV} -2%Cu/1M NH_3 , παρουσιάζει την μεγαλύτερη επιφάνεια BET και τον μεγαλύτερο όγκο πόρων, καθώς επίσης και την μικρότερη μέση διάμετρο πόρων.

Αυτό που παρατηρείται από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης είναι ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε Cu^{2+} πάνω από 2%, επέρχεται σημαντική μείωση της επιφάνειας BET. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην δημιουργία δευτέρας φάσης (μικροφάσης), οξειδίου του χαλκού, το οποίο πιθανόν να εναποτίθεται στους πόρους και να τους φράσσει. Παρόλα αυτά όμως ο όγκος των πόρων παραμένει περίπου ο ίδιος για όλα τα δείγματα και επομένως είναι ανεξάρτητος της περιεκτικότητας του μετάλλου. Επίσης είναι σημαντικά μικρότερος από αυτόν που παρατηρείται στο αμιγές CeO_2 (0.2 cm^3/g). Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι το απύρωτο αμιγές δείγμα παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφάνεια BET απ'όλα τα προσμειγμένα δείγματα με χαλκό (Πίνακας 4.2.1).

Η σημαντική διαφοροποίηση στο πορώδες και το εμβαδόν της επιφάνειας τόσο μεταξύ των προσμειγμένων δειγμάτων όσο και σε σχέση με το αμιγές δείγμα, οφείλεται στην *μερική αντικατάσταση του Ce^{4+} από Cu^{2+} . Αυτό οδηγεί στην αλλαγή της πόλωσης των δεσμών Ce-O-Ce με την παρεμβολή δεσμών Cu-O-Ce και Cu-OH. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του επιφανειακού φορτίου που οδηγεί σε διαφορετική συσσωμάτωση και μέγεθος κρυσταλλιτών, επομένως σε παραμόρφωση της δομής του φθορίτη.*

Επομένως, *σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του πορώδους και της επιφάνειας BET, παίζει εκτός από το είδος του μεταλλοϊόντος και η ποσότητα που θα ενταχθεί στην επιφάνεια, για την οποία υπάρχει όπως έχει φανεί βέλτιστη τιμή, που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι το 2%*. Αυτό ισχύει γιατί η απόσταση που έχουν τα εισερχόμενα ιόντα χαλκού επηρεάζει την πόλωση του δεσμού Cu-O, μ'αποτέλεσμα να επηρεάζει την επιφανειακή οξύτητα της επιφάνειας και τον τρόπο συσσωμάτωσης. Συγκεκριμένα, όσο πιο απομακρυσμένα είναι τα δύο μεταλλοϊόντα Cu, τόσο πιο

πολωμένος θα είναι ο δεσμός Cu-O, επομένως θα ιονίζεται πιο εύκολα το OH και συνεπώς θα καθίσταται πιο όξινη η ομάδα.

Όπως έχει αναφερθεί το CeO_2 παρουσιάζει μια συνεχή σειρά μη στοιχειομετρικών φάσεων μεταξύ του CeO_2 (Ce^{IV}) και του Ce_2O_3 (Ce^{III}) [24]. Στην κατάσταση αυτή το CeO_2 είναι ημιαγωγός *p-τύπου*. Με πρόσμειξη ενός μετάλλου το οποίο έχει μικρότερη οξειδωτική βαθμίδα, όπως ο χαλκός (Cu^{2+}), το στοιχείο αυτό έχει 2 ηλεκτρόνια περισσότερα από το Ce^{4+} . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εύκολη μετάβαση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας κάτι που συνεισφέρει βέβαια στην αγωγιμότητα. Οι προσμείξεις του είδους αυτού ονομάζονται δότες ηλεκτρονίων. Οι ημιαγωγοί που περιέχουν τέτοιου είδους προσμείξεις ονομάζονται n-τύπου [18]. Στόχος της παρούσης διατριβής είναι οι προσμείξεις αυτές να βρίσκονται κυρίως στην επιφάνεια των στερεών έτσι ώστε να μεταβάλλεται το φορτίο της επιφάνειας και επομένως οι επιφανειακές ιδιότητες. Από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης φαίνεται ότι έχει επιτευχθεί ο στόχος, μιας και υπάρχουν σημαντικές αλλαγές τόσο στην επιφάνεια όσο και στη διάμετρο των πόρων.

Επίσης σημαντικό ρόλο στο εμβαδόν της επιφάνειας και στη διάμετρο των πόρων παίζει και το μέγεθος των ιόντων. Στην δεδομένη περίπτωση το ιόν του Ce^{4+} έχει ιοντική ακτίνα 111 pm και το ιόν του Cu^{2+} 87 pm. Επομένως, αφού η ιοντική ακτίνα του χαλκού είναι μικρότερη από του δημητρίου, θα ανέμενε κανείς να αυξάνεται η επιφάνεια. Αυτό όμως δεν συμβαίνει, αντίθετα, η επιφάνεια μειώνεται αισθητά και μάλιστα όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε χαλκό η επιφάνεια μειώνεται ακόμη περισσότερο. Ο λόγος είναι ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων χαλκού είναι πολύ μικρές για να μπορέσουν να επιφέρουν σημαντική αλλαγή στον όγκο των πόρων. Αυτό που συμβαίνει είναι αυτό που προαναφέρθηκε, ότι δηλαδή με την εισαγωγή των ιόντων του χαλκού, επέρχεται διαφοροποίηση στο φορτίο της επιφάνειας μ' αποτέλεσμα η συσσωμάτωση των σωματιδίων του στερεού να διαφοροποιείται. Το τελευταίο έχει ως επακόλουθο την παραμόρφωση της δομής του φθορίτη. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό μειώνεται ακόμη περισσότερο η επιφάνεια BET. Πιθανή αιτιολόγηση της συμπεριφοράς αυτής είναι ότι **το μεικτό οξείδιο $\text{Ce}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_2$, παύει να είναι ομοιογενές για συγκεντρώσεις πάνω από 2%**, κάτι που διαφοροποιεί το επιφανειακό φορτίο [74]. Αυτό είναι εμφανές και από την τιμή που παίρνει η επιφάνεια BET για θεωρητικές συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 2%. Συγκεκριμένα, για συγκεντρώσεις από 4% έως και 20% η επιφάνεια BET είναι περίπου $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, δηλαδή περίπου η μισή από

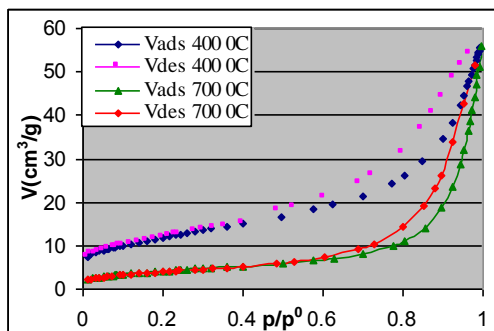
αυτή του οξειδίου που περιέχει 2% Cu²⁺, (επιφ. BET=105 m²/g) και πολύ μικρότερη από του αμιγούς δείγματος (επιφ. BET=137 m²/g).

Μετά από πύρωση των δειγμάτων για 2 ώρες στους 400 °C και 700 °C προέκυψαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 5.1.2:

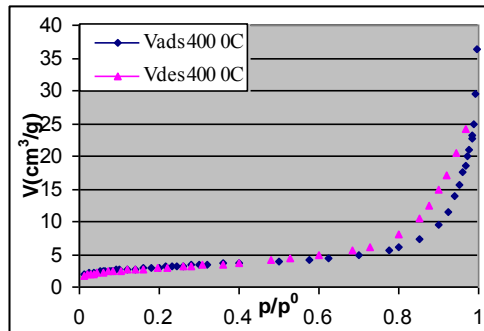
Πίνακας 5.1.2: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης για τα μεικτά δείγματα x% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ (μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C για 2h).

%mol Cu ²⁺ {Θεωρητική τιμή}	% κ.β. Cu ²⁺ στο στερεό από μετρήσεις στο ICP	S _{BET} (m ² /g)	Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Διαμ. Πόρων (nm)		Μέση Διαμ. Πόρων (nm)
				Ads	Des	
2% Cu πύρωση στους 400°C	0.34	42	0.083	8.3	7.5	7.8
2% Cu πύρωση στους 700°C	0.34	14	0.079	19.5	16.9	21.5
4% Cu πύρωση στους 400°C	0.58	11	0.039	19.6	19.4	14.3
6% Cu πύρωση στους 400°C	1.0	41	0.102	10.2	9.3	9.9
8% Cu πύρωση στους 400°C	1.34	47	0.117	10.3	9.7	9.9
8% Cu πύρωση στους 700°C	1.34	19	0.105	19.5	16.6	20.9
10% Cu πύρωση στους 400°C	1.46	17	0.055	16.8	15.8	13.0
15% Cu πύρωση στους 400°C	2.37	35	0.087	10.0	9.16	9.9
20% Cu πύρωση στους 400°C	2.97	23	0.066	12.4	11.1	11.7
20% Cu πύρωση στους 700°C	2.97	16	0.079	19.5	17.6	20.2

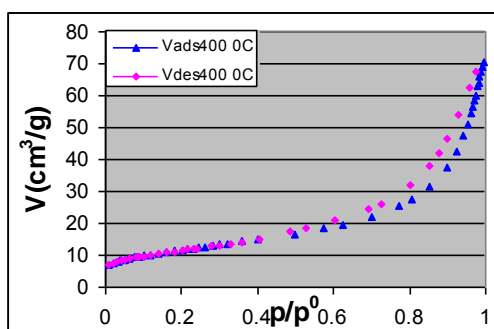
Στα Σχήματα 5.1.9 έως 5.1.16 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου για τα μεικτά δείγματα x% Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ και το αμιγές CeO₂, μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C και στο Σχήμα 5.1.17 γίνεται μια σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε χαλκό (x% Cu κ.β) και το εμβαδόν της επιφάνειας BET (m²/g) στους 400 °C και 700 °C.



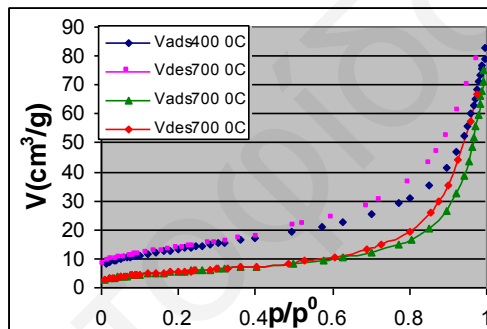
Σχήμα 5.1.9: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2%Cu/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C.



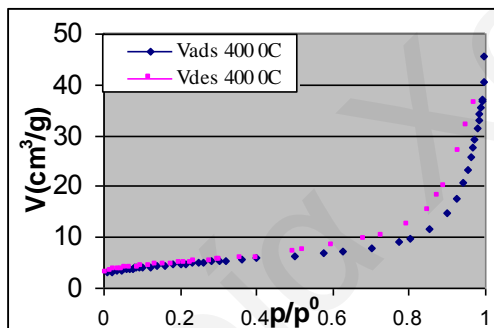
Σχήμα 5.1.10: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-4%Cu/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.



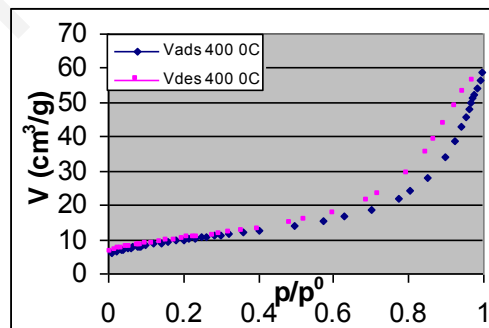
Σχήμα 5.1.11: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-6%Cu/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.



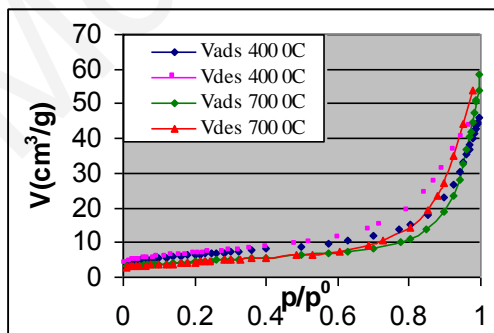
Σχήμα 5.1.12: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-8%Cu/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C.



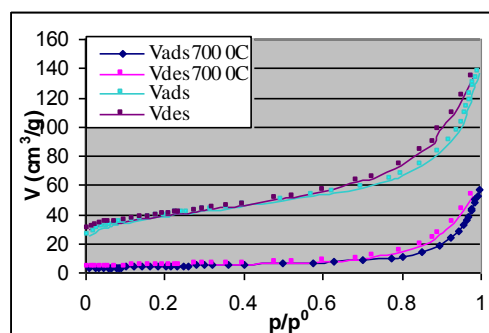
Σχήμα 5.1.13: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-10%Cu/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.



Σχήμα 5.1.14: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-15%Cu/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.



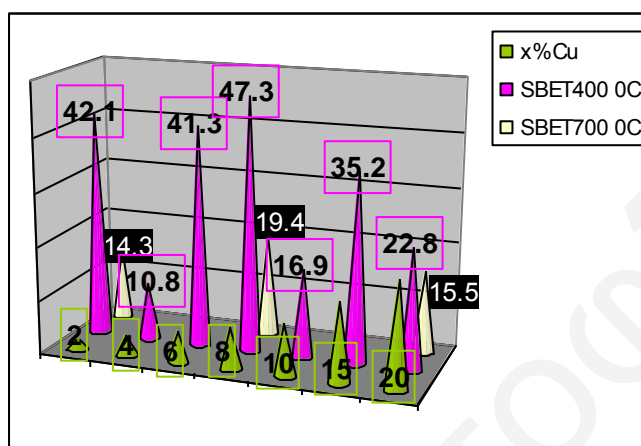
Σχήμα 5.1.15: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20%Cu/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C.



Σχήμα 5.1.16: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το αμιγές δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ χωρίς πύρωση και μετά από πύρωση στους 700 °C.

Από τον Πίνακα 5.1.2 φαίνεται η σημαντική απώλεια της επιφάνειας BET με πύρωση των δειγμάτων για 2 ώρες στους 400 °C και 700 °C.

Όπως έχει ξαναειπωθεί για το αμιγές CeO₂, με την πύρωση των δειγμάτων αλλάζει η συσσωμάτωση των σωματιδίων μ'αποτέλεσμα τη δημιουργία μεσοπόρων με μικρότερη επιφάνεια BET. Το φαινόμενο φαίνεται να είναι πιο έντονο όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης [150].



Σχήμα 5.1.17: Σχηματική Αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε χαλκό και το εμβαδόν της επιφάνειας (m²/g) στους 400 °C και 700 °C.

Το είδος των ισοθέρμων είναι τύπου IV για τα δείγματα που είναι πυρωμένα για 2h στους 400 °C και τύπου II γι'αυτά που πυρώθηκαν στους 700 °C. Όσον αφορά τον βρόχο υστέρησης είναι για όλα τα δείγματα τύπου H3, αφορά δηλαδή πόρους με σχήμα σχισμής [49]. Το χαρακτηριστικό της ισοθέρμου τύπου IV, είναι ότι σε ψηλές μερικές πιέσεις σταματά η προσρόφηση αζώτου [29] με αύξηση της πίεσης. Η διαφορά στις ισοθέρμους των δειγμάτων τα οποία πυρώθηκαν για 2h στους 700 °C, με αυτά που πυρώθηκαν στους 400 °C, είναι στο σχήμα των ισοθέρμων στις ψηλές πιέσεις όπου στην πρώτη περίπτωση οι ισοθερμοί παρουσιάζουν συνεχή άνοδο στην προσρόφηση χωρίς οριακό σημείο, σ'αντίθεση με την δεύτερη περίπτωση όπου υπάρχει μια πολύ μικρή αλλαγή της κλίσης (οριακό σημείο). Μετά βέβαια, ξαναπαρουσιάζεται αλλαγή κλίσης κάτι που μαρτυρά την ύπαρξη και ψευδομεσοπόρων που δημιουργούνται κατά την συσσωμάτωση.

Αν πάρουμε το δείγμα 2% Cu, το οποίο έχει την μεγαλύτερη επιφάνεια BET (105 m²/g), και συγκρίνουμε τις ισοθέρμους του πυρωμένου δείγματος στους 400 °C (42.1 m²/g) και στους 700 °C (14.3 m²/g), παρατηρούμε σημαντικές αλλαγές. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στην ποσότητα του αζώτου που προσροφάται για τη δημιουργία τόσο του μονοστρώματος, όσο και από την

εξωτερική επιφάνεια, κάτι που δηλώνει ότι η πύρωση προκαλεί διαφορετική συσσωμάτωση και επομένως διαφορετική εξωτερική επιφάνεια (διαφορετική κλίση στις σχετικές πιέσεις $p/p^0=0.2-0.4$) [32]. Χαρακτηριστικό είναι το σχήμα της ισοθέρμου προσρόφησης για το δείγμα το οποίο πυρώθηκε στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, όπου στις σχετικές πιέσεις μέχρι και $p/p^0=0.4$ παρουσιάζει μια οριζόντια γραμμή τόσο για την προσρόφηση όσο και για την εκρόφηση. Αυτό υποδεικνύει την έλλειψη δημιουργίας μονοστρώματος και πολυστρωματικής προσρόφησης, κάτι που δείχνει βασικά την έλλειψη πραγματικών μεσοπόρων και εξωτερικής επιφάνειας [28, 32, 152]. Αυτό είναι εμφανές και από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης (Πίνακας 5.1.2), όπου φαίνεται ότι η επιφάνεια του πυρωμένου δείγματος στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ μειώνεται περισσότερο από το μισό (-60%) σε σχέση με το μη πυρωμένο δείγμα και η επιφάνεια του πυρωμένου δείγματος στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ μειώνεται κατά -86% σε σχέση με το μη πυρωμένο δείγμα. Εκείνο όμως που πραγματικά διαφέρει είναι το σχήμα του βρόχου υστέρησης, όπου στην περίπτωση του πυρωμένου δείγματος στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, είναι πιο στενός και πιο κατακόρυφος (πιο απότομη κλίση). Βέβαια, είναι και εδώ τύπου H3 [49], όμως στην περίπτωση αυτή οι πόροι έχουν πολύ πιο μεγάλη διάμετρο, γι' αυτό και ο βρόχος παίρνει αυτή τη μορφή. Επίσης, με την πύρωση στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, παρατηρούμε ότι στις ψηλές σχετικές πιέσεις ($p/p^0=1$) ο βρόχος όχι μόνο δεν παρουσιάζει πλατώ (ισοπέδωση), αλλά γίνεται κατακόρυφος (ισόθερμος τύπου II).

Επομένως αυτό που συμβαίνει είναι ότι με την πύρωση σε θερμοκρασίες $<400\text{ }^{\circ}\text{C}$, οι μικροκρυσταλλίτες του αρχικού δείγματος αρχίζουν να χάνουν ποσότητα ύδατος. Στη συνέχεια λόγω της μείωσης των μορίων ύδατος, αλλάζει το φορτίο στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών μ'αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση των μικροκρυσταλλιτών σε μεγαλύτερους [150]. Μεταξύ αυτών των μεγάλων κρυσταλλιτών παραμένουν κάποια κενά της τάξης των μεσοπόρων (ψευδομεσοπόροι, έλλειψη πλατώ) και σ' αυτά οφείλεται η άνοδος στο τέλος του βρόχου υστέρησης.

Σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες, αυτό που πραγματικά συμβαίνει κατά την πύρωση είναι η απότομη εκρόφηση προσροφημένου ύδατος μέσα από τους πόρους. Συγκεκριμένα κατά την πύρωση σε τόσο ψηλή θερμοκρασία ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$), επέρχεται απότομη εξάτμιση του νερού. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων (στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$), και ο σχηματισμός ενός στερεού το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων. Μεταξύ αυτών των μεγάλων κρυσταλλιτών παραμένουν κάποια κενά της τάξης των μεσοπόρων (ψευδομεσοπόροι) και σ' αυτά οφείλεται ο βρόχος υστέρησης. Η συσσωμάτωση των

μικροκρυσταλλιτών με αύξηση της θερμοκρασίας στους 700 °C και η δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων επαληθεύεται και από τα αποτελέσματα από το XRD που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Επίσης το CeO₂ λόγω της ιδιαιτερότητάς του να έχει κενές θέσεις οξυγόνου (επιφάνεια και εσωτερική δομή) [7, 67], παρουσιάζει μια σειρά μη στοιχειομετρικών σταθερών φάσεων, CeO_{2-x}, μεταξύ του CeO₂ (Ce⁴⁺) και Ce₂O₃ (Ce⁺³). Με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, αυξάνεται η κινητικότητα του ευκίνητου οξυγόνου (αυτό αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα της τεχνικής OSC και OSCC που θα παρουσιαστούν στην συνέχεια), μ'αποτέλεσμα τη διάχυση ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό της δομής προς κενές θέσεις της επιφάνειας, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα την αναγωγή του εσωτερικού της δομής του μεικτού οξειδίου και την αλλαγή του επιφανειακού φορτίου, κάτι που οδηγεί τελικά σε διαφορετική συσσωμάτωση. Το τελευταίο ενισχύεται και από το γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα του Cu²⁺ (87 pm) είναι μικρότερη από του Ce⁴⁺ (111 pm) κάτι που διευκολύνει τη διάχυση των ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό. Η αναγωγή του Ce⁴⁺ σε Ce³⁺ οδηγεί σε αύξηση της ιοντικής ακτίνας (r_{Ce4+}=111 pm, r_{Ce3+}=128.3 pm). Όπως είναι γνωστό η αύξηση της οξειδωτικής βαθμίδας για δεδομένο μέταλλο έχει ως αποτέλεσμα την συρρίκνωσή του, όχι μόνο γιατί το ιόν γίνεται μικρότερο καθώς χάνει ηλεκτρονιακή πυκνότητα, αλλά και γιατί το αυξανόμενο κατιονικό φορτίο έλκει πιο κοντά τα ιόντα [65]. Εδώ συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο, το οποίο οδηγεί σε παραμόρφωση της δομής του φθορίτη. Αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο στους 700 °C σε σχέση με τους 400 °C και θ'αποδεικτεί στην συνέχεια από τα αποτελέσματα OSC.

Όλα όσα αναφέρθηκαν για το δείγμα με περιεκτικότητα 2% Cu, ισχύουν και για τα υπόλοιπα πυρωμένα δείγματα για τις διάφορες περιεκτικότητες χαλκού. Βέβαια οι αλλαγές αυτές διαφέρουν για τις διάφορες περιεκτικότητες χαλκού, γιατί όπως έχει ξαναειπωθεί, με την προσθήκη των ιόντων αυτών προκαλούνται αλλαγές στο επιφανειακό φορτίο, ανάλογες της ποσότητας του μετάλλου που έχει εισαχθεί στην επιφάνεια.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας BET (m²/g), μαζί με την απώλεια της ειδικής επιφάνειας (%) στους 400 και 700 °C, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.3.

Πίνακας 5.1.3: Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας BET(m²/g), στο αμιγές CeO₂ και στα μεικτά οξειδία (Ce_xCu_{1-x}O₂), και της απώλειας που παρουσιάζουν (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης.

%mol Cu ²⁺ {Θεωρητική τιμή}	S _{BET} (m ² /g) (χωρίς πύρωση)	S _{BET} (m ² /g)		Απώλεια BET (%)	
		Πύρωση στους 400 °C(2h)	Πύρωση στους 700 °C(2h)	Πύρωση στους 400 °C(2h)	Πύρωση στους 700 °C(2h)
Αμιγες CeO ₂ 0% Cu	137	60	16	-56	-89
2% Cu	105	42	14	-60	-86
4% Cu	44	11	----	-75	----
6% Cu	52	41	----	-21	----
8% Cu	65	47	19	-27	-70
10% Cu	54	17	----	-69	----
15% Cu	66	35	----	-47	----
20% Cu	54	23	15.5	-58	-71

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.1.3, με προσθήκη ιόντων χαλκού σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 2% (από 6-20% Cu, με εξαίρεση το 4% και 10% Cu), παρατηρείται μια θερμική σταθεροποίηση της επιφάνειας μιας και οι εκατοστιαίες απώλειες επιφάνειας είναι μικρότερες από του αμιγούς δείγματος. Την μεγαλύτερη θερμική σταθεροποίηση παρουσιάζουν τα δείγματα 6% Cu (-21%) και 8% Cu (-27%), τα οποία παρουσιάζουν την μικρότερη απώλεια επιφάνειας στους 400 °C. Το δείγμα 8% Cu πυρώθηκε και στους 700 °C και παρουσίασε και εκεί μειωμένη απώλεια επιφάνειας σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα που πυρώθηκαν στην θερμοκρασία αυτή. Επομένως θα μπορούσαμε να πούμε ότι με προσθήκη ιόντων χαλκού και με αύξηση της περιεκτικότητας του, επέρχεται μείωση της επιφάνειας BET, όμως η επιφάνεια που σχηματίζεται είναι θερμικά λίγο πιο σταθερή, και παρουσιάζει βέλτιστη σταθερότητα στους 400 °C και 700 °C για περιεκτικότητες χαλκού 6-8%.

- **Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Ατομικής Εκπομπής με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP-AES**

Από τη χρήση της τεχνικής αυτής *προσδιορίστηκαν οι πραγματικές ποσότητες των ιόντων Cu²⁺ που προστέθηκαν στη δομή του CeO₂*. Τα αποτελέσματα της τεχνικής αυτής συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1.4 μαζί με τις επιφάνειες BET των δειγμάτων.

Πίνακας 5.1.4: Αποτελέσματα τεχνικής ICP για τα δείγματα με Cu^{2+} [111, 119].

% mol Cu^{2+}/ 100 mol Θεωρητική τιμή	% mol Cu^{2+}/ 100 mol Πραγματική τιμή	% mol Cu^{2+}/ 100g	% Cu^{2+} κ.β	S_{BET} (m^2/g)
2	0.91	$5.35 \cdot 10^{-3}$	0.34	105
4	1.56	$9.13 \cdot 10^{-3}$	0.58	44
6	2.68	0.016	1.0	52
8	3.69	0.021	1.34	65
10	3.92	0.023	1.46	54
15	6.36	0.037	2.37	66
20	7.97	0.047	2.97	54

Παρατηρούμε ότι οι θεωρητικές ποσότητες χαλκού διαφέρουν από τις πραγματικές [18, 59]. Η ποσότητα ιόντων που δεν εισχώρησε στο πλέγμα, κατά την παρασκευή των δειγμάτων, παρέμεινε στο υπερκείμενο υπέρκορο διάλυμα το οποίο χύθηκε για να μπορέσει να απομακρυνθεί το ίζημα και να ξηραθεί. Παρόλα αυτά όσο αυξάνεται η θεωρητική τιμή αυξάνεται και η πραγματική (αυτή που μετρήθηκε από το ICP). Από τα αποτελέσματα στον Πίνακα 5.1.4, είναι φανερό ότι την μεγαλύτερη επιφάνεια BET την έχει το δείγμα με την μικρότερη περιεκτικότητα χαλκού. Καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα χαλκού η επιφάνεια BET μειώνεται σημαντικά. Οι λόγοι που οδηγούν στην πιο πάνω διαπίστωση έχουν αναλυθεί στο προηγούμενο υποκεφάλαιο της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης.

Η ποσότητα των ιόντων Ce^{4+} που μπορούν να αντικατασταθούν από ιόντα Cu^{2+} , είναι περιορισμένη και οι θέσεις οι οποίες καταλαμβάνουν τα ιόντα Cu^{2+} είναι τέτοιες, ώστε η ενέργεια πλέγματος να είναι η ελάχιστη δυνατή και οι αλληλεπιδράσεις με $-\text{OH}$ οι καλύτερες δυνατές [102].

Επίσης, κατά την διάρκεια της παρασκευής τα δείγματα αναδεύονται συνεχώς έτσι ώστε να επιτευχθεί όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη κατανομή των ιόντων χαλκού.

Για να μπορέσει μια στερεή φάση να αποχωριστεί από ένα διάλυμα πρέπει αυτό να καταστεί υπέρκορο, δηλαδή να βρεθεί σε μια θερμοδυναμικά ασταθή κατάσταση. Ο υπερκορεσμός είναι η πιο σημαντική παράμετρος που επιτρέπει τη ρύθμιση του ιζήματος. Όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός τόσο αυξάνεται ο ρυθμός πυρογένεσης και τόσο μειώνεται η κρίσιμη ακτίνα των πυρήνων. Ακόμη, όσο αυξάνεται ο υπερκορεσμός τόσο αυξάνεται ο λόγος «αριθμός πυρογένεσης/ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης» [18]. Αξιοσημείωτο είναι το ότι όταν ο ρυθμός πυρογένεσης είναι

εξαιρετικά ψηλός οι δομικές μονάδες δεν προλαμβάνουν συνήθως να τακτοποιηθούν, έτσι το σχηματιζόμενο κolloειδές ίζημα είναι άμορφο και όχι κρυσταλλικό.

Οι διάφοροι τρόποι για να καταστεί ένα διάλυμα υπέρκορο είναι: με μεταβολή του διαλύτη ή του PH ή της θερμοκρασίας ή με χρήση ουσιών που σχηματίζουν σύμπλοκα. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το PH του διαλύματος του δείγματος 2% Cu ήταν 9.51, του δείγματος 8% Cu ήταν 9.57 και του δείγματος 20% Cu ήταν 9.60. Επομένως, αυτό που άλλαζε κάθε φορά ήταν η αυξανόμενη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης που περιείχε τα ιόντα χαλκού. Επίσης, η ποσότητα του διαλύτη (H_2O) και της βάσης (NH_3 1M) ήταν τέτοια, έτσι ώστε η επιθυμητή συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης δημητρίου να είναι 0.1M.

Η ακρίβεια της συγκέντρωσης της βάσης επιδρά σημαντικά στη δομή των πόρων. Η παραμικρή μεταβολή έχει επίδραση στο χρόνο που απαιτείται για να γίνει η καταβύθιση. Αυτό το σημείο αντιστοιχεί στην έναρξη του σχηματισμού του ιζήματος. Επιπλέον, και η παρασκευή ομογενούς ιζήματος είναι αρκετά δύσκολη επειδή και στην περίπτωση αυτή πρέπει να επιτευχθούν υψηλές τιμές υπερκορεσμού. Όλες αυτές οι δυσκολίες για επίτευξη υπέρκορου διαλύματος σε συνδιασμό με τις αλλαγές στο επιφανειακό φορτίο που επιφέρει η αυξανόμενη εισδοχή ιόντων χαλκού οδήγησαν στο σχηματισμό κρυσταλλικών στερεών με διαφορετική παραμόρφωση στη δομή του φθορίτη και επομένως με διαφορές τόσο στο εμβαδόν της επιφάνειας όσο και στον όγκο και την διάμετρο των πόρων.

- **Αποτελέσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας – FTIR & DRIFT**

Οι μετρήσεις των υπέρυθρων φασμάτων FTIR και DRIFTS [105, 112, 113] λήφθηκαν για τα ακόλουθα δείγματα και απεικονίζονται στα Σχήματα: 5.1.18-5.1.29:

1. **2%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**
2. **8%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**
3. **10%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**
4. **15%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**
5. **20%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**

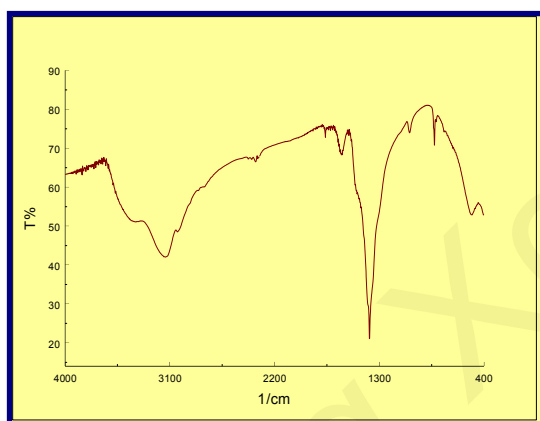
Εκτός από τα φάσματα FTIR και DRIFTS των υπό μελέτη δειγμάτων φαίνεται και η ταυτοποίηση των κορυφών τους (Πίνακες 5.1.5-5.1.10) καθώς επίσης και το φάσμα FTIR του αμιγούς διοξειδίου του δημητρίου για σκοπούς σύγκρισης (Σχήμα 5.1.30).

Τα υπέρυθρα φάσματα που λήφθηκαν βοήθησαν στην καλύτερη κατανόηση της δομής της επιφάνειας των στερεών. Συγκεκριμένα, τα φάσματα FTIR και DRIFT δεν έδειξαν χαρακτηριστικές κορυφές οξειδίων του χαλκού πράγμα που δηλώνει ότι δεν

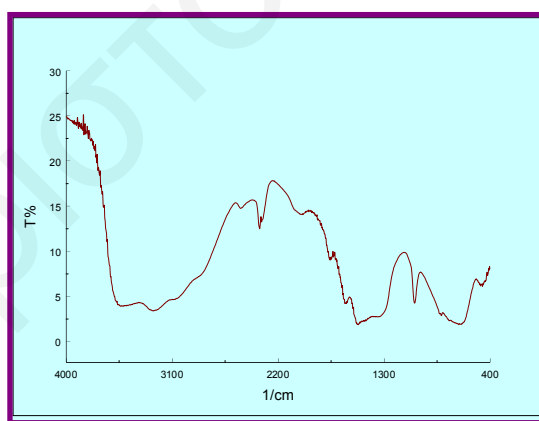
υπάρχουν ξεχωριστές φάσεις. Αντίθετα αν συγκρίνει κανείς τα φάσματα FTIR όλων των δειγμάτων με το φάσμα FTIR του αμιγούς διοξειδίου του δημητρίου, παρατηρεί ότι έχουν ακριβώς τις ίδιες κορυφές αλλά με διαφορετική ένταση και ελαφρώς μετατοπισμένες.

Οι σημαντικότερες διαφορές στα φάσματα FTIR των προσμειγμένων δειγμάτων με χαλκό, σε σχέση με το αμιγές δείγμα, ήταν στις συχνότητες έκτασης του OH, όπου στο φάσμα του αμιγούς CeO_2 παρατηρείται μια πλατιά κορυφή στα 3400cm^{-1} - 3100cm^{-1} στην οποία μπορούν να διακριθούν τα δύο είδη υδροξυλίων όχι όμως τόσο εύκολα όπως στην περίπτωση των μεικτών δειγμάτων [61, 164], όπου παρατηρούνται 3 ευδιάκριτες κορυφές, περίπου στα 3020 , 3130 , και 3400cm^{-1} . Οι εντάσεις μάλιστα των κορυφών διαφέρουν ανάλογα με την περιεκτικότητα σε χαλκό.

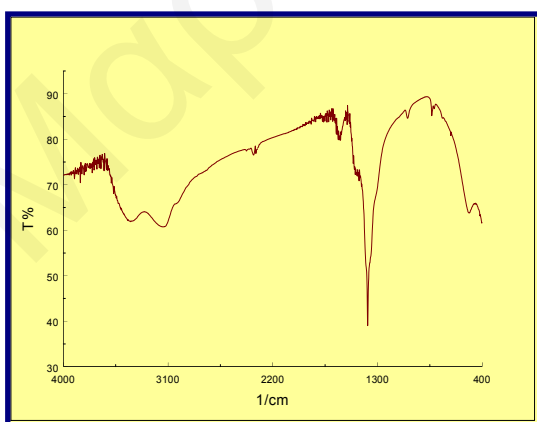
- **Φάσματα FTIR και DRIFT που αφορούν τα μεικτά δείγματα διοξειδίου του δημητρίου με χαλκό.**



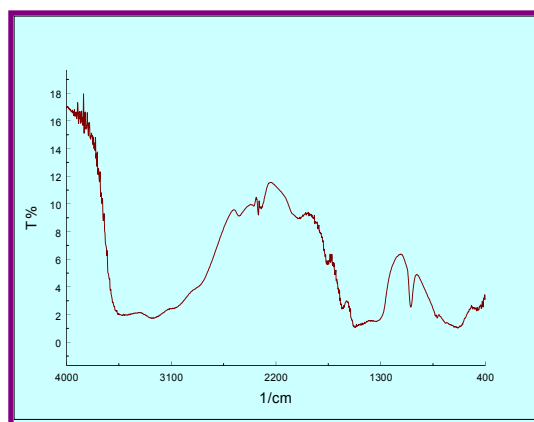
Σχήμα 5.1.18: FTIR φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}\text{-}2\% \text{Cu}/1\text{M NH}_3$.



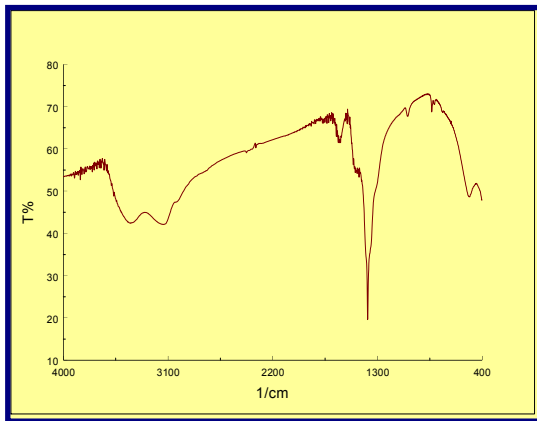
Σχήμα 5.1.19: DRIFT φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}\text{-}2\% \text{Cu}/1\text{M NH}_3$.



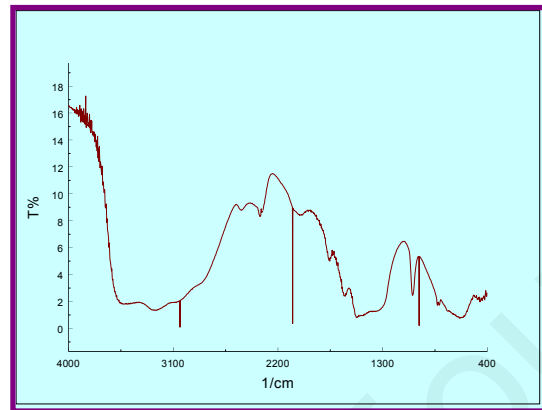
Σχήμα 5.1.20: FTIR φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}\text{-}8\% \text{Cu}/1\text{M NH}_3$.



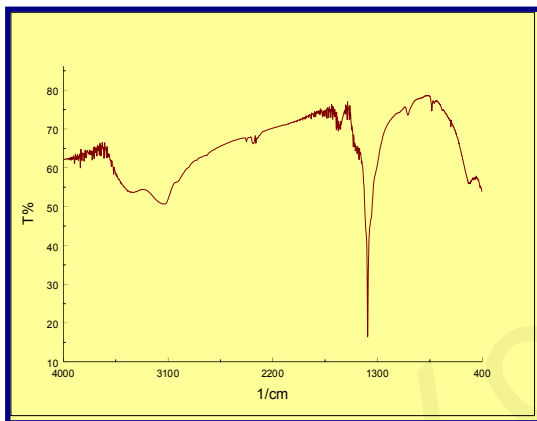
Σχήμα 5.1.21: DRIFT φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}\text{-}8\% \text{Cu}/1\text{M NH}_3$.



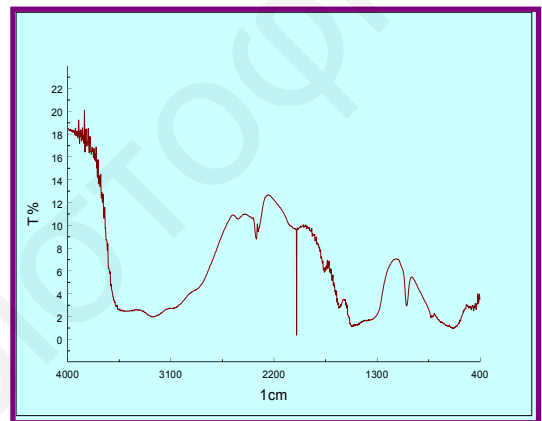
Σχήμα 5.1.22: FTIR φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-10%Cu/1M NH₃.



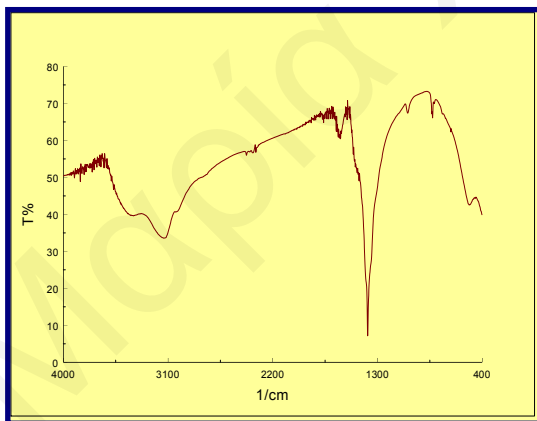
Σχήμα 5.1.23: DRIFT φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-10%Cu/1M NH₃.



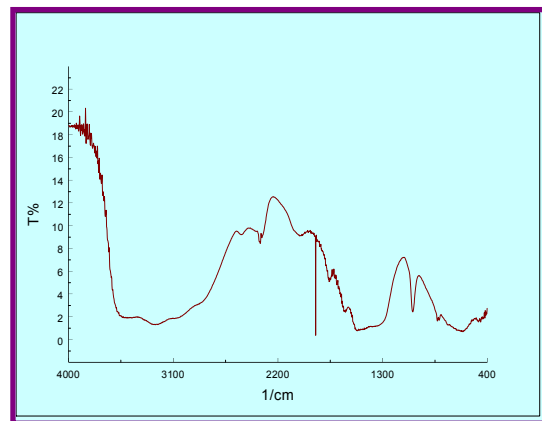
Σχήμα 5.1.24: FTIR φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-15%Cu/1M NH₃.



Σχήμα 5.1.25: DRIFT φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-15%Cu/1M NH₃.



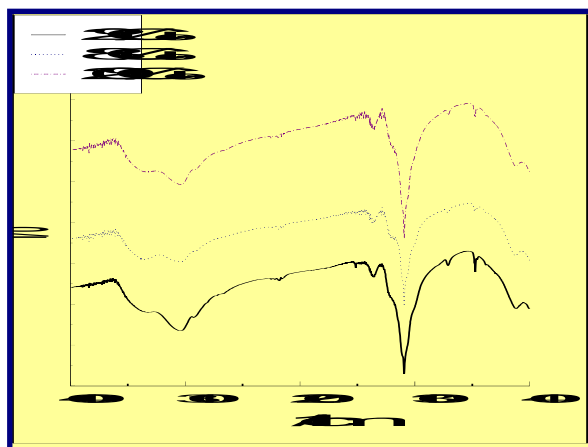
Σχήμα 5.1.26: FTIR φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20%Cu/1M NH₃.



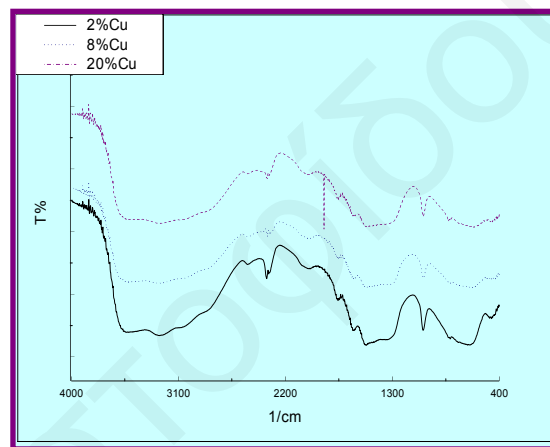
Σχήμα 5.1.27: DRIFT φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20%Cu/1M NH₃.

Το Σχήμα 5.1.28 παρουσιάζει τα φάσματα FTIR για τα δείγματα CeO₂ που περιέχουν 2%, 8% και 20% Cu και το Σχήμα 5.1.29 παρουσιάζει τα φάσματα DRIFT για τα ίδια δείγματα. Από την παρουσίαση των τριών αυτών δειγμάτων μαζί, φαίνεται ότι έχουμε ακριβώς τις ίδιες κορυφές, με μόνη διαφορά ότι είναι ελαφρώς

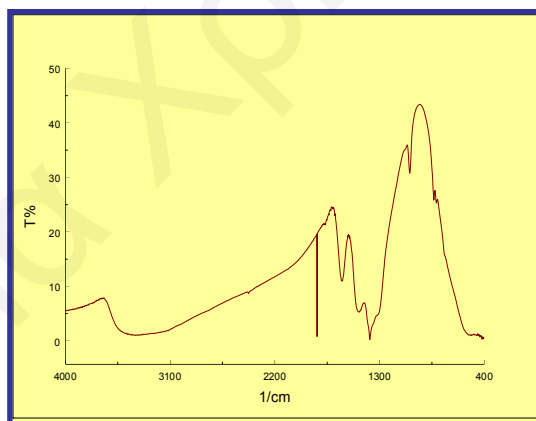
μετατοπισμένες και υπάρχει διαφορά στην έντασή τους κυρίως στην περιοχή των $3100-3400\text{ cm}^{-1}$ (που οφείλεται στις δονήσεις τάσης των υδροξυλίων) και 1380 cm^{-1} (δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH). Από το γεγονός αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι έχουμε δομή φθορίτη όπου με την εισδοχή διαφορετικής περιεκτικότητας χαλκού στην επιφάνεια, προκαλείται όπως έχει επανειλημμένα ειπωθεί διαφοροποίηση στο επιφανειακό φορτίο με αποτέλεσμα την διαφορετική συσσωμάτωση και την παραμόρφωση της φθοριτικής δομής.



Σχήμα 5.1.28: FTIR φάσμα για τα δείγματα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}$ -2%, 8% και 20% Cu/ 1M NH_3 .



Σχήμα 5.1.29: DRIFT φάσμα για τα δείγματα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}$ -2%, 8% και 20% Cu/ 1M NH_3 .



Σχήμα 5.1.30: FTIR φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$ (αμιγές)

Γενικά, τα φάσματα CeO_2 είτε του αμιγούς, είτε με προσμείξεις χαλκού, έχουν τρία χαρακτηριστικά: ένα σύμπλεγμα πλατιών κορυφών γύρω στα $3400-3100\text{cm}^{-1}$, δεύτερο μια κορυφή στα 1630 cm^{-1} που αποδίδεται στην κάμψη H-O-H και υποδεικνύει την παρουσία ύδατος, και τέλος μια στενή κορυφή γύρω στα 1383 cm^{-1} που έχει αποδοθεί στο δονισμό Ce-OH και περιβάλλεται από μια πλατιά κορυφή (περίπου 1480cm^{-1}), που έχει αποδοθεί στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του CeO_2 (φθορίτης)) [61, 164].

Πίνακας 5.1.5 : Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}	3440	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3150-3100	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1634	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1474-1359	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη)[61,164]
	1381	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Σύγκριση του φάσματος FTIR αμιγούς και προσμειγμένων CeO₂ δείχνει ότι η κορυφή στα 1383 cm⁻¹ για το πρώτο έχει διαφορετικό πλάτος, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία προσμείξεων προκαλεί παραμόρφωση της φθοριτικής δομής του CeO₂ [61].

Το γεγονός ότι η ένταση για την κάμψη H-O-H που αφορά την κορυφή στα 1640 cm⁻¹ ήταν πολύ παρόμοια στο αμιγές και προσμειγμένα οξείδια, υποδεικνύει ότι οι διαφορές στο αμιγές και μεικτά οξείδια, οφείλονταν στα επιφανειακά -OH και τις ομάδες Cu-OH, και μπορεί να υποδεικνύουν ότι τα ετεροάτομα είναι διεσπαρμένα με μορφή μικροφάσης μέσα στους πόρους του CeO₂.

Σε όλα τα φάσματα, είναι εμφανής η παρουσία δύο ειδών υδροξυλίων, στην περιοχή 3400cm⁻¹-3100cm⁻¹. Με βάση τις διάφορες μελέτες στη βιβλιογραφία που αφορούν τις κορυφές των υδροξυλικών ομάδων [165], οι δύο ομάδες δονήσεων που παρατηρούνται στα φάσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.6 και αφορούν τα **δομικά υδροξύλια** που αποτελούν μέρος της δομής και τα **ελεύθερα υδροξύλια**, που είναι προσροφημένα στο δείγμα. Οι δονήσεις τάσης των δομικών υδροξυλίων εμφανίζονται στην περιοχή 3350-3100cm⁻¹, (Δονήσεις έκτασης ομάδων O-H με δεσμούς υδρογόνου [44]), ενώ οι αντίστοιχες για τα ελεύθερα υδροξύλια εμφανίζονται γύρω στα 3400 cm⁻¹(Δονήσεις έκτασης ομάδων O-H που δεν εμπλέκονται σε γέφυρες υδρογόνου[44]). Η κορυφή στην περιοχή αυτή είναι πλατιά.

Πίνακας-5.1.6-: Χαρακτηριστικές κορυφές των υδροξυλικών ομάδων.

Κυματαριθμός v/cm⁻¹	Προσδιορισμός κορυφών
3600-3350	Δονήσεις έκτασης ομάδων O-H δεν εμπλέκονται σε γέφυρες υδρογόνου[44]
3400 3500	Συμπεριλαμβάνουν (α) απομονωμένα OH, (β) ακραία OH [εσωτερικά ή εξωτερικά]
3350-3100	Δονήσεις έκτασης ομάδων O-H με δεσμούς υδρογόνου [44]
3250 3150	(εσωτερικά και εξωτερικά)

Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτός ο διαχωρισμός σχετίζεται επίσης με την ισχύ των όξινων περιοχών που χαρακτηρίζουν το δείγμα. Η οξύτητα εξαρτάται από την συχνότητα των δονήσεων έκτασης, όπου παρατηρείται μείωση της ισχύος του δεσμού O-H με την μείωση των συχνοτήτων αυτών [165]. Επομένως, οι κορυφές που βρίσκονται στις χαμηλότερες συχνότητες μεταξύ 3250-3000cm⁻¹ παρουσιάζουν αυξημένη ισχύ οξύτητας και συνεπώς περισσότερο όξινες περιοχές αφού τα πρωτόνια μπορούν ν' αφαιρεθούν πιο εύκολα.

Στην συνέχεια ακολουθούν οι Πίνακες ταυτοποίησης των κορυφών των μεικτών με χαλκό δειγμάτων (Πίνακες 5.1.7-5.1.11).

Η μεγάλη αφθονία των υδροξυλίων που υπάρχει σε όλα τα δείγματα, προκαλείται εκτός από την παρουσία των διαφόρων ιόντων στην δομή των δειγμάτων και από την παρουσία δομικών αταξιών, οι οποίες εγείρουν τη δημιουργία υδροξυλομάδων στην επιφάνεια των στερεών. Ατέλειες στις δομές συμπεριλαμβάνουν την παρουσία ρηγμάτων των επιπέδων (fault planes) και/ή στοιβάδων (stacking faults) [112].

Πίνακας 5.1.7: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}-2% Cu.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}-2%Cu	3400 (3416)	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3250-3000 (3128-3020)	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1624	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1505-1432 (1491)	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη) [61, 164]
	1383	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Πίνακας 5.1.8: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}-8% Cu.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}-8%Cu	3425	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3138-3011	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1624	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1487	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη) [61, 164]
	1383	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Πίνακας 5.1.9: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M CeIV-10% Cu.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός V (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}-2%Cu	3420	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3125-3005	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1630	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1487	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη) [61, 164]
	1383	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Πίνακας 5.1.10: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M CeIV-15% Cu.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός V (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}-2%Cu	3420	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3130-3015	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1630	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1490	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη) [61, 164]
	1383	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Πίνακας 5.1.11: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M CeIV-20% Cu.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυριαταριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}-20%Cu	3435	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3138-3020	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1630	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1487	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη) [61, 164]
	1383	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

- **Αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας**

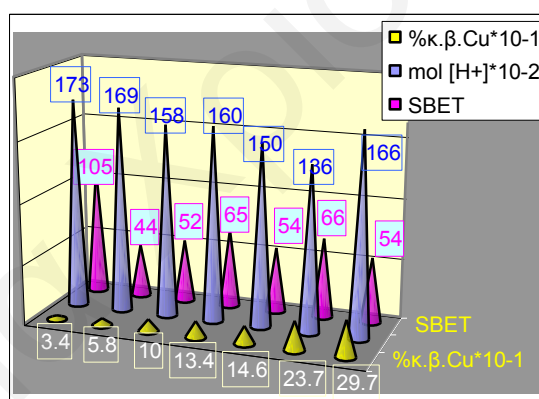
Η ογκομετρική μέθοδος [117] η οποία χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της οξύτητας των δειγμάτων έδειξε ότι η οξύτητα για το κάθε δείγμα ξεχωριστά αν εκφραστεί σε mol [H⁺]/100g_{δείγματος} και mol [H⁺]/m²_{δείγματος} έχει ως εξής (Πίνακας 5.1.12):

Πίνακας 5.1.12: Αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας.

%mol Cu²⁺ {Θεωρητική τιμή}	S_{BET} (m²/g) (χωρίς πύρωση)	% κ.β. Cu²⁺ από μετρήσεις στο ICP	Επιφανειακή Οξύτητα	
			mol [H⁺]/ 100g	mol [H⁺]/ m² (*10⁻²)
Αμιγές CeO₂ 0% Cu	137	----	3.70	0.0270
2% Cu	105	0.34	1.73	0.0165
4% Cu	44	0.58	1.69	0.0384
6% Cu	52	1.0	1.58	0.0304
8% Cu	65	1.34	1.60	0.0246
10% Cu	54	1.46	1.50	0.0278
15% Cu	66	2.37	1.36	0.0206
20% Cu	54	2.97	1.66	0.0307

Παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη επιφανειακή οξύτητα σε $\text{mol}[\text{H}^+]/100\text{g}_{\text{δείγματος}}$ παρουσιάζει το αμιγές διοξείδιο του δημητρίου, ενώ με προσθήκη ιόντων χαλκού μειώνεται η συνολική επιφανειακή οξύτητα. Αυτό συμβαίνει γιατί το αμιγές δείγμα έχει κατά πολύ πιο μεγάλη επιφάνεια BET σε σχέση με όλα τα προσμειγμένα δείγματα και επομένως συνολικά έχει πολύ περισσότερα όξινα κέντρα (Πίνακας 5.1.12, Σχήμα 5.1.31). Όσον αφορά τα προσμειγμένα δείγματα την μεγαλύτερη επιφανειακή οξύτητα (βλ. Πίνακα 5.1.12, $\text{mol}[\text{H}^+]/100\text{g}_{\text{δείγματος}}$), παρουσιάζει το δείγμα που περιέχει 2% Cu, ενώ με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό παρατηρείται μείωση της οξύτητας αυτής. Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα που περιέχει 20% Cu. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το δείγμα το οποίο περιέχει 2% Cu έχει πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια BET σε σχέση με τα υπόλοιπα προσμειγμένα δείγματα και επομένως συνολικά περισσότερα όξινα κέντρα.

Εκφράζοντας τα αποτελέσματα σε $\text{mol} [\text{H}^+]/\text{m}^2$, θα μπορούσαμε να έχουμε μια καλύτερη εικόνα της ποσότητας των όξινων κέντρων που έχουμε ανά τετραγωνικό μέτρο της επιφάνειας. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας διαμορφώνονται όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1.12.



Σχήμα 5.1.31: Σχηματική Αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε χαλκό %κ.β., το εμβαδόν της επιφάνειας (m^2/g) και την επιφανειακή οξύτητα $\text{mol}[\text{H}^+]/100\text{g}$.

Είναι εμφανές ότι αν εκφράσουμε τα αποτελέσματα στην μορφή $\text{mol} [\text{H}^+]/\text{m}^2$, βλέπουμε την ποσότητα των όξινων κέντρων που έχουμε σε 1m^2 της επιφάνειας των δειγμάτων και όχι την συνολική ποσότητα των όξινων κέντρων που έχουμε σ'όλη την επιφάνεια η οποία διαφέρει από δείγμα σε δείγμα (Πίνακας 5.1.12, Σχήμα 5.1.32). Επομένως έχουμε ένα κοινό μέτρο σύγκρισης την επιφανειακή οξύτητα σε εμβαδόν επιφάνειας 1m^2 . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα TPD NH_3 τα οποία θα παρουσιαστούν στην συνέχεια, η παρουσία της κορυφής NH_3 στα φάσματα TPD επιβεβαιώνει την ύπαρξη όξινων κέντρων στις επιφάνειες των δειγμάτων [166]. Οι διαφορές στην

θερμοκρασία στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές NH_3 στα διάφορα δείγματα, μαρτυρεί ότι οι επιφάνειες έχουν διαφορετικής ισχύος όξινα κέντρα.

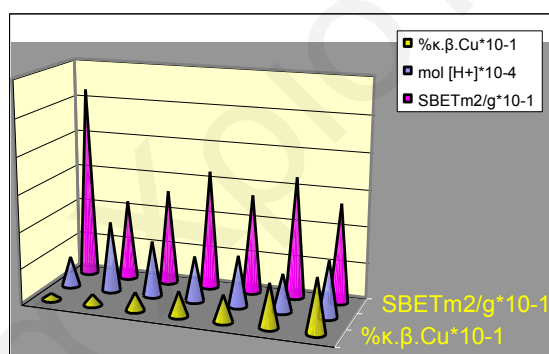
Με βάση τα αποτελέσματα των ογκομετρικών μετρήσεων, παρατηρούμε γενικά ότι η επιφανειακή οξύτητα στην μορφή $\text{mol} [\text{H}^+]/\text{m}^2$, αυξάνεται ελάχιστα με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό σε σχέση με το αμιγές δείγμα, με εξαίρεση 3 δείγματα: 2%, 8%, και 15% Cu, όπου η επιφανειακή οξύτητα είναι λίγο μικρότερη (Πίνακας 5.1.12). Σε γενικές γραμμές όμως η επιφανειακή οξύτητα κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα.

Μια λογική εξήγηση, είναι ότι, κάθε μεταλλοκατιόν χαλκού (οξειδωτική βαθμίδα 2^+) που αντικαθιστά ένα μεταλλοκατιόν δημητρίου (οξειδωτική βαθμίδα 4^+) που βρίσκεται στην επιφάνεια, δημιουργεί μια πιθανή ενεργή περιοχή λόγω του αρνητικού φορτίου που προκύπτει. Δημιουργείται έτσι, ένα ηλεκτροστατικό πεδίο μέσα στο δίκτυο λόγω της διαφοράς φορτίου με αποτέλεσμα την πόλωση των γειτονικών υδροξυλικών ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια (Ce-OH). Συνεπώς συμβαίνει αυτό που αναμενόταν λογικά, η αύξηση της επιφανειακής οξύτητας. Όσον αφορά τα 3 δείγματα στα οποία η επιφανειακή οξύτητα δεν αυξάνεται ανά τετραγωνικό μέτρο με αύξηση της περιεκτικότητας χαλκού, αυτό που συμβαίνει είναι ότι, *τα μεταλλοκατιόντα χαλκού πιθανόν να είναι κατανεμημένα με μορφή μικροφάσης οξειδίου του χαλκού στην επιφάνεια, μ'αποτέλεσμα η επίδραση που έχουν στην οξύτητα των γειτονικών υδροξυλικών ομάδων (Ce-OH) όπως έχει περιγραφεί να είναι πολύ πιο μικρή σε σχέση με την επίδραση που θα αναμενόταν αν όλα τα ιόντα χαλκού αντικαθιστούσαν ιόντα δημητρίου της επιφάνειας.*

Γενικά παρατηρείται ότι η επιφανειακή οξύτητα εκφρασμένη σε $\text{mol} [\text{H}^+]/\text{m}^2$, για όλα τα δείγματα κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, κάτι που υποδεικνύει ότι τα περισσότερα ιόντα χαλκού των δειγμάτων (και κυρίως για τις μεγάλες συγκεντρώσεις χαλκού), δεν ενσωματώθηκαν στην επιφάνεια των στερεών, αλλά στο εσωτερικό της δομής τους με την μορφή μικροφάσεων οξειδίου του δημητρίου (νήσοι δομής). Αυτό ενισχύεται και από τα αποτελέσματα από την ισόθερμη ογκομετρική προσρόφηση, όπου είναι εμφανές ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό (κυρίως για τα δείγματα με θεωρητική περιεκτικότητα χαλκού μεγαλύτερη από 2%), οι επιφάνειες BET των δειγμάτων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα.

Ακόμη, η ποσότητα των ιόντων χαλκού που βρίσκονται στην επιφάνεια, καθορίζει τον αριθμό και τη δύναμη των όξινων ομάδων της επιφάνειας. Αυξανόμενης της ποσότητας χαλκού, αυξάνονται και οι όξινες ομάδες. Όμως, η δύναμή τους αυξάνεται

μέχρι μιας οριακής τιμής, από όπου αρχίζει να μειώνεται. *Είναι καλύτερα να έχουμε τέτοια αναλογία χαλκού, έτσι ώστε να έχουμε τη βέλτιστη ποσότητα όξινων ομάδων και την επιθυμητή δύναμη.* Ο λόγος που ο χαλκός σχετίζεται με τη δύναμη των όξινων ομάδων είναι γιατί η πόλωση του Cu-O, εξαρτάται από την απόσταση Cu-Cu, δηλ. όσο πιο απομακρυσμένα είναι τα δύο ιόντα Cu, τόσο πιο πολωμένος θα είναι ο δεσμός Cu-O, επομένως θα ιονίζεται πιο εύκολα το OH και συνεπώς θα καθίσταται πιο όξινη η ομάδα. Επομένως, όσον αφορά τις μεγάλες περιεκτικότητες χαλκού, σημαντικό ρόλο παίζει στην ισχύ των όξινων ομάδων η απόστασή μεταξύ τους. Δηλ. μπορεί στις περιπτώσεις αυτές, τα περισσότερα ιόντα χαλκού να βρίσκονται στην επιφάνεια κι όχι υπό μορφή μικροφάσεων όπως έχει προταθεί προηγουμένως, όμως, η απόσταση μεταξύ τους να μην είναι η ιδανική μ'αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μειωμένη ισχύς σε σχέση με την αναμενόμενη. Βέβαια, αυτή η εκδοχή είναι πιο απομακρυσμένη από την πρώτη, μιας και από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης, οι επιφάνειες των δειγμάτων μειώνονται με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό.

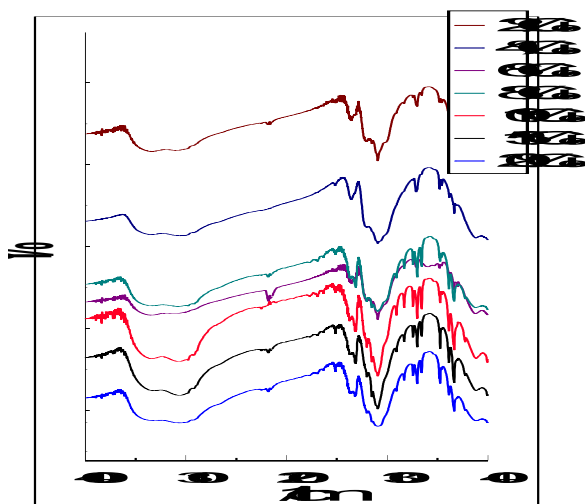


Σχήμα 5.1.32: Σχηματική Αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε χαλκό %κ.β., το εμβαδόν της επιφάνειας (m^2/g) και την επιφανειακή οξύτητα $mol[H^+]/m^2$.

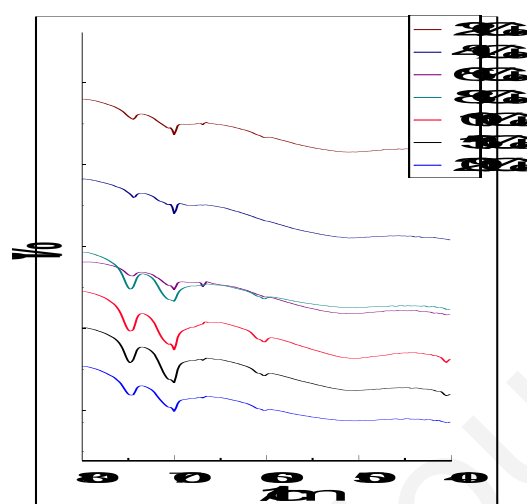
- **Αποτελέσματα Προσρόφησης Πυριδίνης**

Τα αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα προσρόφησης πυριδίνης [112, 167].

Φάσματα μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για τα δείγματα όλων των περιεκτικότητων χαλκού (2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 15% και 20% Cu, θεωρητική περιεκτικότητα), μετρήθηκαν μετά από έκθεση των δειγμάτων σε ατμόσφαιρα πυριδίνης για μια εβδομάδα. Τα φάσματα παρουσιάζονται υπό κλίμακα διαπερατότητας στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα 5.1.33) και $800-400\text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα 5.1.34).



Σχήμα 5.1.33: FTIR φάσμα για όλα τα δείγματα με προσμείξεις χαλκού στην περιοχή $4000-400\text{cm}^{-1}$, μετά από έκθεση σε πυριδίνη.



Σχήμα 5.1.34: FTIR φάσμα για όλα τα δείγματα με προσμείξεις χαλκού στην περιοχή $800-400\text{cm}^{-1}$, μετά από έκθεση σε πυριδίνη.

Μετά την έκθεση των δειγμάτων σε ατμόσφαιρα πυριδίνης για μια εβδομάδα, παρατηρείται μια οξεία κορυφή στα 700 cm^{-1} , η οποία είναι χαρακτηριστική του συντονισμένου μορίου της πυριδίνης με τις όξινες ομάδες Lewis των δειγμάτων. Η εμφάνιση των κορυφών δείχνει, μόνο ότι υπάρχουν οι όξινες περιοχές με ικανοποιητικά υψηλή οξύτητα τέτοια που να τους επιτρέπει ν'αντιδρούν με το μόριο της πυριδίνης (Σχήμα 5.1.34). Οι διαφορές στην ένταση των κορυφών μαρτυρούν την διαφορετική ποσότητα όξινων κέντρων στα διάφορα δείγματα. Παρόλα αυτά η ισχύς της οξύτητας δεν μπορεί να προσδιορισθεί.

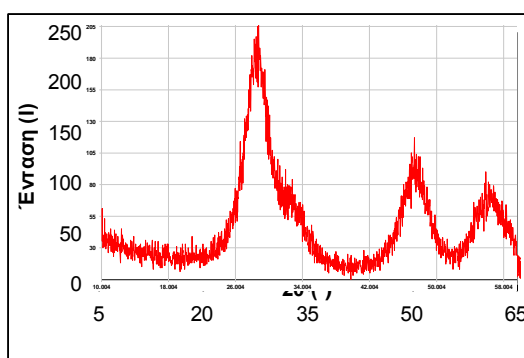
Επομένως, αφού όλα τα δείγματα τα οποία εκτέθηκαν σε πυριδίνη παρουσιάζουν όπως έχει προαναφερθεί στα φάσματα FTIR, την οξεία κορυφή στα 700 cm^{-1} , προκύπτει ότι η οξύτητα στα δείγματα με προσμείξεις χαλκού είναι κατά κύριο λόγο οξύτητα Lewis [118].

Τέλος, είναι δυνατό ομάδες Brønsted να είναι παρούσες, αλλά να μην είναι αρκετά δυνατές να ροφήσουν πυριδίνη. Το τελευταίο ενισχύεται από τα αποτελέσματα της τεχνικής TPD NH_3 , όπου σε μερικά από τα φάσματα εκρόφησης αμμωνίας παρουσιάζονται περισσότερες από μία κορυφές, κάτι που υποδηλώνει την ύπαρξη διαφορετικών ειδών όξινων κέντρων. Επίσης, οι διαφορές στις θερμοκρασίες που εμφανίζονται οι κορυφές, μαρτυρούν την διαφορετική ισχύ των όξινων κέντρων. Όλα αυτά θα παρουσιαστούν στην συνέχεια στο αντίστοιχο Υποκεφάλαιο με τίτλο: Αποτελέσματα Θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NH_3 , (TPD NH_3).

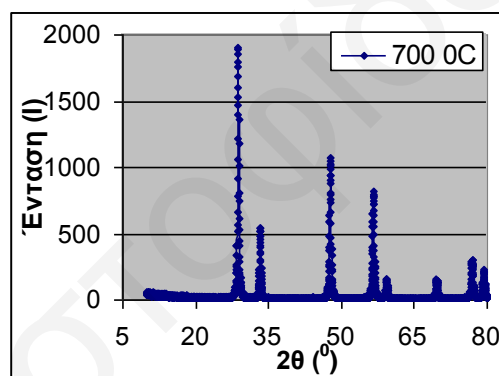
- **Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)**

Με την μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X [119-134] μελετήθηκαν τα ακόλουθα δείγματα, τα φάσματα των οποίων φαίνονται στα Σχήματα 5.1.35-5.1.44:

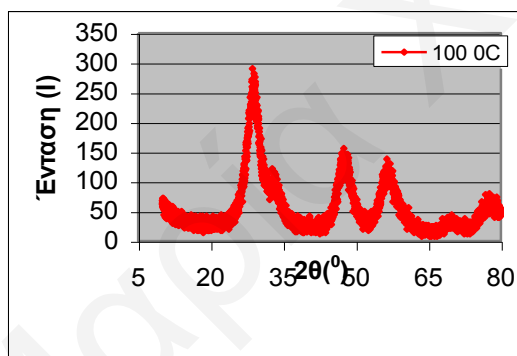
1. **2%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πυρωση στους 700 °C).
2. **4%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
3. **6%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
4. **8%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πυρωση στους 700 °C).
5. **10%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
6. **20%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πυρωση στους 700 °C).



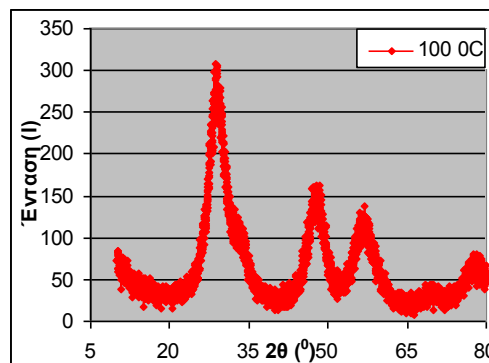
Σχήμα 5.1.35: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων X για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2%Cu/1M NH₃ (χωρίς πυρωση).



Σχήμα 5.1.36: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων X για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2%Cu/1M NH₃ (μετά από πυρωση στους 700 °C).



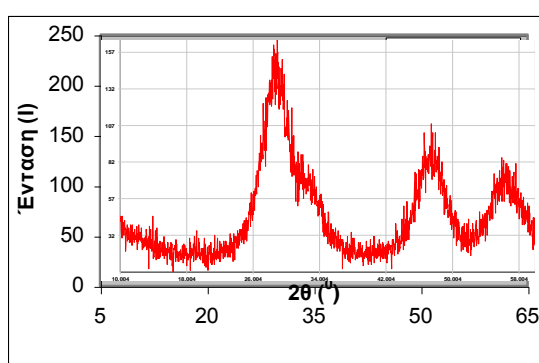
Σχήμα 5.1.37: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων X για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-4%Cu/1M NH₃ (χωρίς πυρωση).



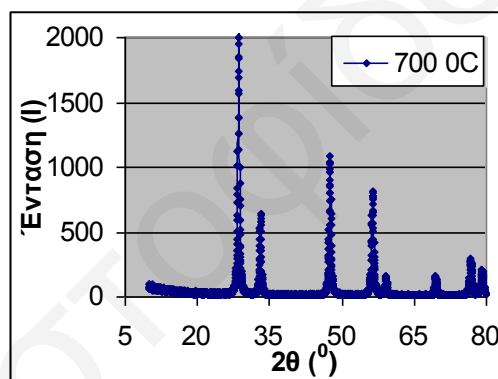
Σχήμα 5.1.38: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων X για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-6%Cu/1M NH₃ (χωρίς πυρωση).

Όπως φαίνεται από τα φάσματα σχεδόν όλων των δειγμάτων, *εκτός από ένα*, (Σχήματα 5.1.35-5.1.44), *η μόνη φάση που ανιχνεύτηκε στα υπό μελέτη δείγματα είναι η φάση του οξειδίου του δημητρίου (CeO₂)*, Σχήμα 5.1.44. Συγκρίνοντας τα φάσματα των δειγμάτων παρατηρείται η παρουσία οκτώ διαφορετικών κορυφών, οι οποίες εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα χωρίς σημαντικές μετατοπίσεις και είναι χαρακτηριστικές κορυφές που παρουσιάζονται σ'ένα φάσμα XRD του CeO₂. Οι

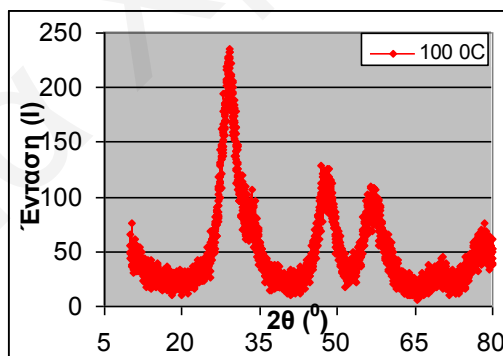
κορυφές αυτές εμφανίζονται τόσο στα φάσματα των μη πυρωμένων δειγμάτων όσο και στα φάσματα των πυρωμένων δειγμάτων όπου οι κορυφές είναι πιο ευκρινείς και πιο οξείες. Αντίθετα, στα φάσματα των απύρωτων δειγμάτων οι κορυφές είναι πιο πλατιές. Συγκρίνοντας τις θέσεις των κορυφών στα φάσματα των πυρωμένων και μη πυρωμένων δειγμάτων δεν παρατηρούμε μετατοπίσεις των κορυφών. Αυτό δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχει παραμόρφωση της δομής των δειγμάτων (όπως έχει προταθεί με βάση τα αποτελέσματα της Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης), αντίθετα *η παραμόρφωση υπάρχει είναι όμως μικρής εμβέλειας μ'αποτέλεσμα να μὴν είναι ορατή στο XRD.*



Σχήμα 5.1.39: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων X για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-8%Cu/1M NH₃ (χωρίς πύρωση).



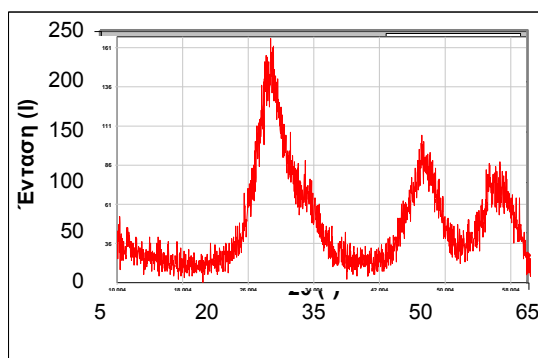
Σχήμα 5.1.40: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων X για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-8%Cu/1M NH₃ (μετά από πύρωση στους 700 °C).



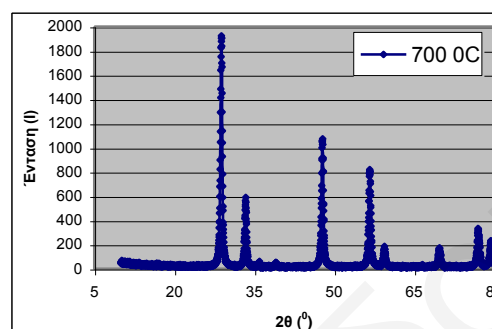
Σχήμα 5.1.41: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων X για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-10%Cu/1M NH₃ (χωρίς πύρωση).

Αν προσέξει κανείς το φάσμα XRD του δείγματος με περιεκτικότητα χαλκού 20% μετά από πύρωση στους 700 °C, (Σχήμα 5.1.43), μπορεί να διακρίνει επιπλέον κορυφές από τις οκτώ που χαρακτηρίζουν το αμιγές οξειδίο. Αυτές πιθανόν να οφείλονται στην δημιουργία μικροφάσεων οξειδίου του χαλκού (βλ. Σχήμα 5.1.44.(2)). Βέβαια, οι κορυφές αυτές μόλις που διακρίνονται όμως υπάρχουν στο

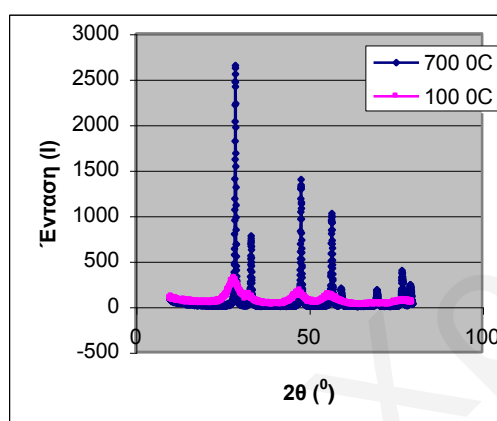
συγκεκριμένο δείγμα και επιβεβαιώνουν τις υποθέσεις που έγιναν για την ύπαρξή τους στις ψηλές συγκεντρώσεις, σε προηγούμενα υποκεφάλαια.



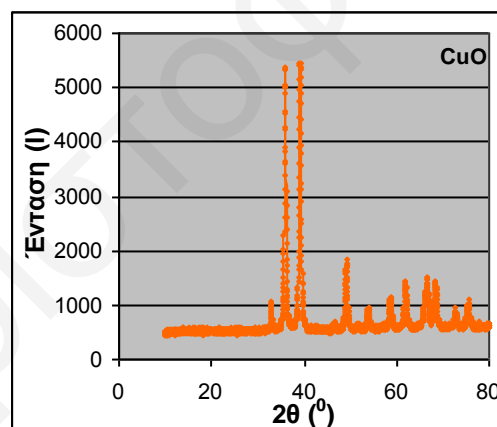
Σχήμα 5.1.42: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20%Cu/1M NH₃ (χωρίς πύρωση).



Σχήμα 5.1.43: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20%Cu/1M NH₃ (μετά από πύρωση στους 700 °C).



(1)



(2)

Σχήμα 5.1.44:1) Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ α) πυρωμένο στους 700 °C και β) μη πυρωμένο 2) Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ CuO.

Γενικά, η απουσία επιπλέον κορυφών στο ίχνος XRD για τα προσμειγμένα δείγματα CeO₂ με Cu, και συγκεκριμένα κορυφών που θα αποδίδονταν σε φάση CuO (βλ. Σχήμα 5.1.44, 2), σε συνδιασμό με τις αρκετά μεγάλες επιφάνειες BET δείχνουν ότι παράγεται μια μόνο φάση με παρόμοιες παραμέτρους κυψελίδας για το καθαρό και τα προσμειγμένα με μικρές συγκεντρώσεις Cu²⁺ δείγματα (εξαιρέση αποτελεί το δείγμα με θεωρητική περιεκτικότητα χαλκού 20%). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι οι ποσότητες Cu²⁺ που έχουν βρεθεί από το ICP ήταν πιο μικρές από αυτές που θεωρητικά αναμένονταν με μέγιστο το 2.97 % κ.β. (Σημειώνεται ότι το όριο ανίχνευσης μιας φάσης με την τεχνική XRD είναι συνήθως 1% κ.β. [168].

Όπως είναι γνωστό το CeO₂ μπορεί εύκολα να προσροφήσει στην επιφάνειά του CO₂ από την ατμόσφαιρα και να σχηματίσει ανθρακικό δημήτριο μιας και τα

φάσματα περίθλασης ακτίνων-X για όλα τα δείγματα λήφθηκαν σε ατμόσφαιρα αέρα, (φαίνεται σε κάποια από τα φάσματα FTIR όπου παρουσιάζει κορυφή μεταξύ 2200-2600cm⁻¹). Παρόλα αυτά η αντίδραση αυτή φαίνεται να έχει χαμηλό ρυθμό στους 25 °C και να μην προχωρεί ουσιαστικά στο εσωτερικό της δομής του στερεού, αλλά να περιορίζεται στην επιφάνειά του. Έτσι, στο περιθλασόγραμμα δεν βλέπουμε κορυφές που οφείλονται στο Ce₂(CO₃)₃, αφού η τεχνική XRD χαρακτηρίζει την δομή και όχι την επιφάνεια ενός στερεού.

Με τη βοήθεια των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X και με τη χρήση της εξίσωσης *Debye-Scherrer* [126] υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών τόσο στα πυρωμένα, όσο και στα μή πυρωμένα δείγματα που μελετήθηκαν. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.13.

Πίνακας 5.1.13: Αποτελέσματα των υπολογισμών του μεγέθους των σωματιδίων των δειγμάτων x%Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ α) μή πυρωμένου και β) πυρωμένο στους 700 °C.

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ <L> (nm)	
	Χωρίς πύρωση	Πύρωση στους 700 °C
2% Cu -0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	Δεν υπολογίστηκε	cosθ=0.9686, β=0.005
		<L>=26.99
4% Cu -0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	cosθ=0.9685, β=0.050	Δεν λήφθηκε το φάσμα XRD
	<L>=2.88	
6% Cu -0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	cosθ=0.9688, β=0.068	Δεν λήφθηκε το φάσμα XRD
	<L>=2.11	
8% Cu -0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	Δεν υπολογίστηκε	cosθ=0.9691, β=0.006
		<L>=22.54
10% Cu -0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	cosθ=0.9681, β=0.057	Δεν λήφθηκε το φάσμα XRD
	<L>=2.53	
20% Cu -0.1M Ce^{IV}/1M NH₃	Δεν υπολογίστηκε	cosθ=0.9685, β=0.007
		<L>=20.24

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.1.13 παρατηρούμε ότι τα μή πυρωμένα δείγματα παρουσιάζουν πολύ μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών από τα πυρωμένα. Αυτό αποδεικνύεται και από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X όπου είναι εμφανές ότι στα μή πυρωμένα δείγματα οι κορυφές είναι πιο ευρείες, ενώ στα πυρωμένα δείγματα οι κορυφές είναι πιο έντονες και πιο οξείες. Όπως γνωρίζουμε από την

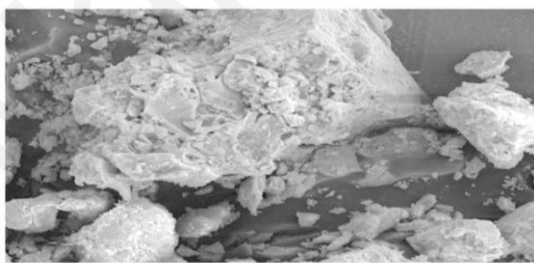
εξίσωση Debye-Scherrer [126] οι πιο μεγάλοι κρυσταλλίτες δίνουν πιο οξείες κορυφές, αντίθετα οι πιο μικροί κρυσταλλίτες δίνουν πιο ευρείες κορυφές στα φάσματά τους. Η πιο πάνω επισήμανση συμφωνεί με τις παρατηρήσεις μας. Με βάση αυτό καταλήγουμε στο συμπέρασμα που βγήκε από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης: **με την πύρωση έχουμε συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών με αποτέλεσμα να αυξάνεται το μέγεθός τους** (η διάμετρός τους, το χαρακτηριστικό μήκος L), και το δείγμα γίνεται πιο κρυσταλλικό. Παρόλο όμως που αυξάνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών μετά την πύρωση, εξακολουθεί να είναι μικρό, άρα τα δείγματα αποτελούνται σχετικά από μεγάλους κρυσταλλίτες, όμως έχουν τέλεια κρυσταλλική δομή. Αυτό υποδεικνύεται και από τις ισοθέρμους προσρόφησης όπου τα δείγματα παρουσιάζουν σχετικά μεγάλη επιφάνεια BET.

Τελειώνοντας, αξίζει να αναφερθεί ότι η μέθοδος περίθλασης ακτίνων X είναι μια πολύ χρήσιμη μέθοδος για το χαρακτηρισμό της δομής των δειγμάτων. Στη συγκεκριμένη μελέτη με τη μέθοδο αυτή έγινε **ταυτοποίηση της δομής του CeO_2 και υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών**.

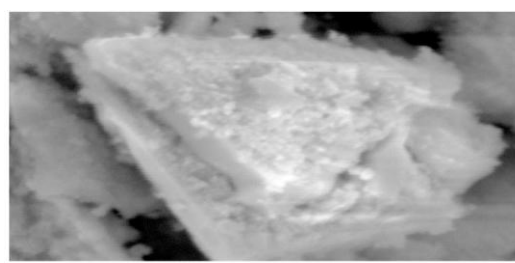
- **Αποτελέσματα SEM-EDS**

Για την εξακρίβωση της υφής καθώς και της ομοιομορφίας στην σύσταση των σωματιδίων για μερικά από τα υπό μελέτη δείγματα, (**2%Cu-, 8%Cu- και 20%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**), χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) [135-142] σε συνδιασμό με μικροανάλυση ακτίνων-X, σε συνεργασία με το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.1.45 έως 5.1.53. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.1.45 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM χρησιμοποιώντας διαφορετική μεγένθυση για το δείγμα **2%Cu-0.1M $Ce^{IV}/1M NH_3$** .



(α) Μεγένθυση: 100 μm



(β) Μεγένθυση: 6 μm

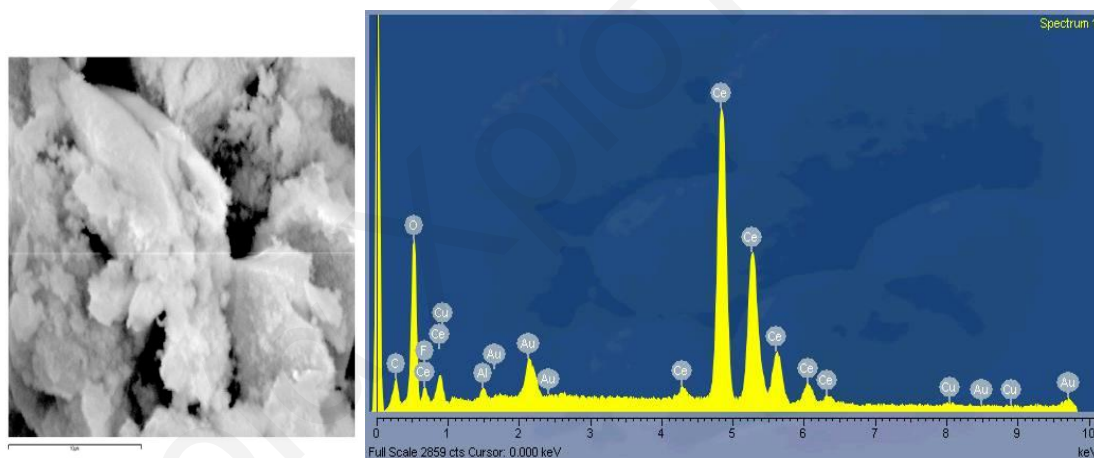
Σχήμα 5.1.45: Μικρογραφίες SEM για το δείγμα **2%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$** .

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1.45, τα σωματίδια του δείγματος **2%Cu-0.1M $Ce^{IV}/1M NH_3$** έχουν **σπογγώδη υφή**, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη πολύ

μικρών κρυσταλλιτών. Οι μικροί κρυσταλλίτες συσσωματώνονται δημιουργώντας τα μεγαλύτερα σπογγώδη σωματίδια [169]. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X που λήφθηκαν για το ίδιο δείγμα (Σχήμα 5.1.35). Συγκεκριμένα, οι κορυφές XRD εμφανίστηκαν να είναι αρκετά διευρυμένες, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών [126]. Επιπλέον, όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.1.45 *τα σωματίδια δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος. Αντίθετα παρατηρείται μια αρκετά μεγάλη κατανομή μεγεθών.*

Στο Σχήμα 5.1.46 παρουσιάζεται το φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων X που λήφθηκε σε επιλεγμένα τμήματα σωματιδίων του δείγματος **2%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**. Στο ίδιο Σχήμα, παρουσιάζεται επίσης η ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) η οποία παρουσιάζει την περιοχή όπου έγινε μικροανάλυση ακτίνων X.

Η σύσταση των σωματιδίων είναι πρακτικά ανεξάρτητη του μεγέθους τους και της περιοχής που επιλέγεται για μικροανάλυση. Η μικροανάλυση έδειξε ότι τα σωματίδια αποτελούνται από CeO₂ στο οποίο υπάρχει και χαλκός.



(α) Μεγένθυση: 10 μm

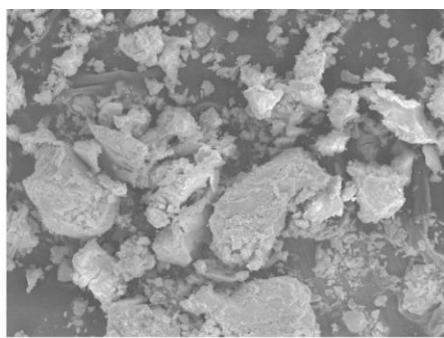
(β)

Σχήμα 5.1.46: Ηλεκτρονική Μικρογραφία σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων X σωματιδίων του δείγματος **2%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (β).

Στο Σχήμα 5.1.47 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM [135-142] διαφόρων μεγενθύνσεων για το δείγμα **8%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**. Και στην περίπτωση του δείγματος αυτού τα σωματίδια έχουν επίσης σπογγώδη υφή, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη πολύ μικρών κρυσταλλιτών οι οποίοι συσσωματώνονται δημιουργώντας μεγαλύτερα σπογγώδη σωματίδια [169]. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται επίσης από τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X που λήφθηκαν για το ίδιο δείγμα (Σχήμα 5.1.37) όπου οι κορυφές XRD εμφανίστηκαν να είναι αρκετά διευρυμένες [126].

Επιπλέον, όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.1.47 τα σωματίδια δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος. Αντίθετα παρατηρείται μια αρκετά μεγάλη κατανομή μεγεθών.

Γενικά, στην περίπτωση αυτή τα σωματίδια όπως δείχνουν οι εικόνες SEM [135-142] φαίνεται να είναι μεγαλύτερα, σε σχέση μ'αυτά του δείγματος 2% Cu-0.1 M $\text{Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$, κάτι που επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα XRD.

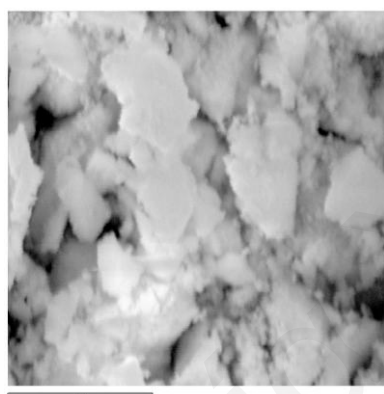


(α) Μεγένθυση: 100 μm

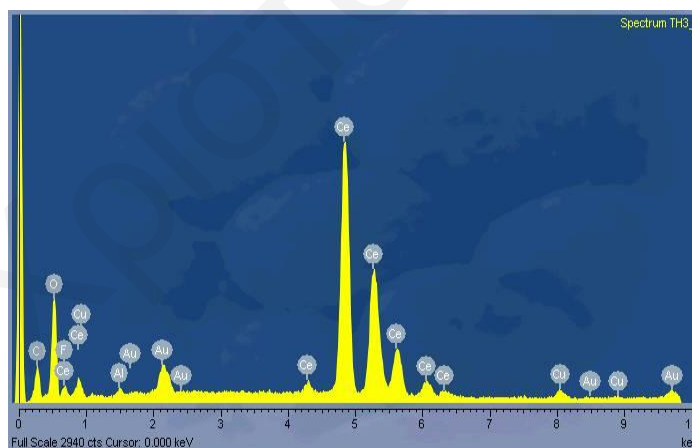


(β) Μεγένθυση: 10 μm

Σχήμα 5.1.47: Μικρογραφίες SEM για το δείγμα **8%Cu-0.1 M $\text{Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$.**



(α) Μεγένθυση: 10 μm



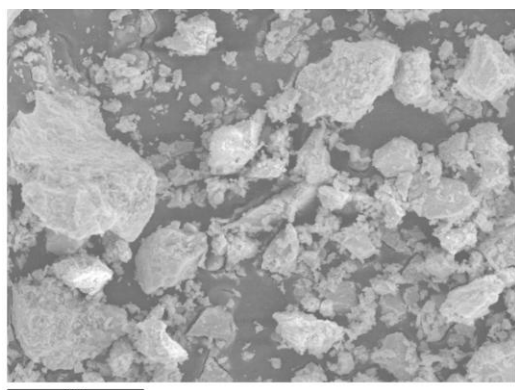
(β)

Σχήμα 5.1.48: Ηλεκτρονική Μικρογραφία σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων X σωματιδίων του δείγματος **8%Cu-0.1 M $\text{Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$, (β).**

Όσον αφορά την μικροανάλυση έδειξε ότι τα σωματίδια αποτελούνται από CeO_2 στο οποίο υπάρχει και χαλκός. Ακόμη μπορεί να προσέξει κανείς ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στον χαλκό είναι μεγαλύτερη σ'αυτή την περίπτωση σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα, γεγονός που επαληθεύει την σύνθεση. Επίσης, έχει βρεθεί ότι η σύσταση των σωματιδίων του δείγματος είναι πρακτικά ανεξάρτητη της περιοχής που επιλέγεται για μικροανάλυση.

Στο Σχήμα 5.1.49 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM [135-142] χρησιμοποιώντας διαφορετική μεγένθυση για το δείγμα **20%Cu-0.1 M $\text{Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$.**

Και σ' αυτή την περίπτωση ισχύουν όσα αναφέρθηκαν για τις περιπτώσεις των δύο προηγούμενων δειγμάτων **2%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** και **8%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** και γενικά παρατηρείται από τις φωτογραφίες SEM των δειγμάτων ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε χαλκό αυξάνεται και το μέγεθος των κρυσταλλιτών των δειγμάτων.

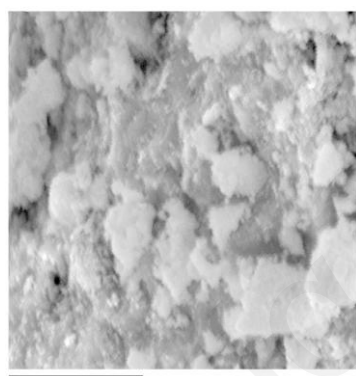


(α) Μεγένθυση: 100 μm

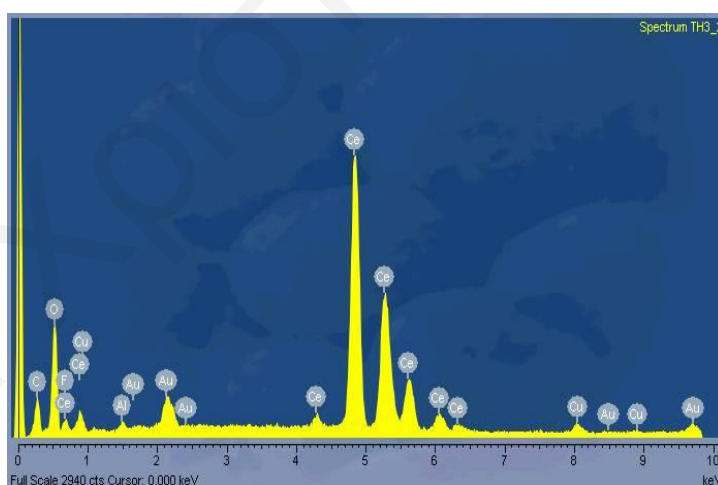


(β) Μεγένθυση: 8 μm

Σχήμα 5.1.49: Μικρογραφίες SEM για το δείγμα **20%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**.



(α) Μεγένθυση: 10 μm



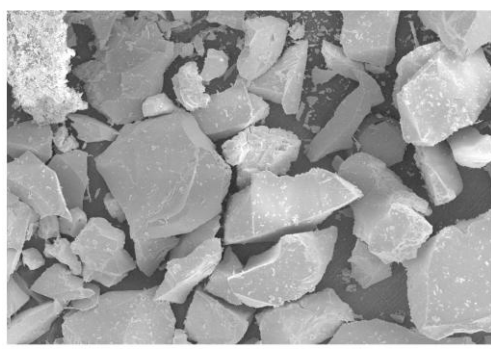
(β)

Σχήμα 5.1.50: Ηλεκτρονική Μικρογραφία σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων X σωματιδίων του δείγματος **20%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**, (β).

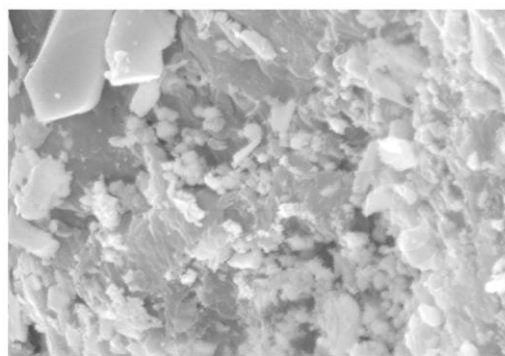
Απο την μικροανάλυση ακτίνων X του δείγματος **20%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** επαληθεύεται η σύνθεση του εν λόγω δείγματος μιας και υπάρχει μια ευκρινής κορυφή που οφείλεται στον χαλκό. Μάλιστα η κορυφή αυτή είναι αρκετά μεγαλύτερη από τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις πράγμα που υποδηλώνει ότι το δείγμα αυτό περιέχει όντως μεγαλύτερη περιεκτικότητα χαλκού. Γενικά, και στην περίπτωση αυτή ισχύουν όλα όσα αναφέρθηκαν για τα δύο προηγούμενα δείγματα.

Όσον αφορά το **αμιγές δείγμα** το οποίο μελετήθηκε αφού πυρώθηκε στους 400 °C για 2h, τα αποτελέσματα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης σε

συνδιασμό με μικροανάλυση ακτίνων X παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.1.51 και 5.1.52. Όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες SEM [135-142], στην περίπτωση αυτή τα σωματίδια είναι πιο μεγάλα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα, με μικρότερη κατανομή μεγέθους, κάτι που υποδεικνύει ότι η πύρωση των δειγμάτων οδηγεί σε συσσωμάτωση των μικροκρυσταλλιτών σε μεγαλύτερους και ότι το δείγμα είναι πιο κρυσταλλικό.



(α) Μεγένθυση: 100 μm



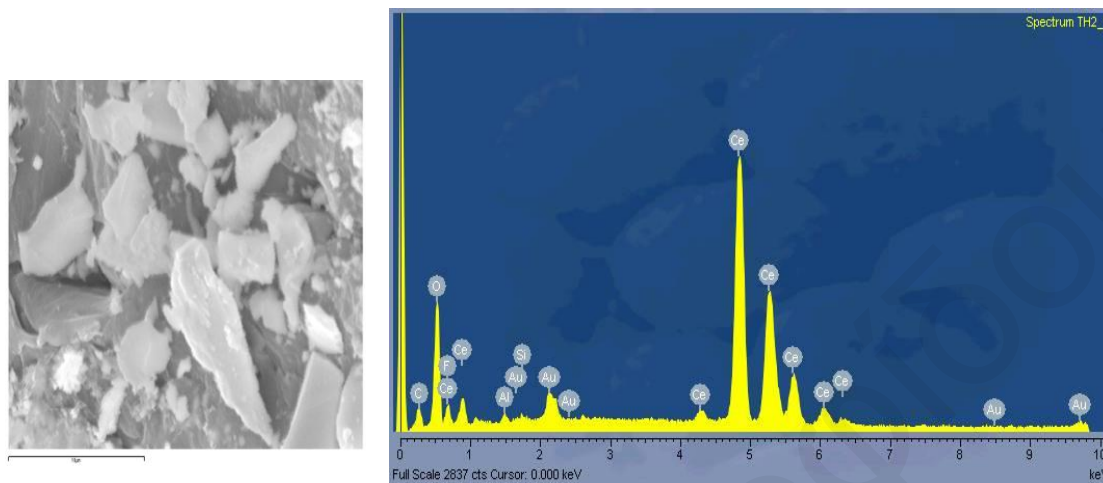
(β) Μεγένθυση: 10 μm

Σχήμα 5.1.51: Μικρογραφίες SEM για το δείγμα $0.1 \text{ M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$ πυρωμένο στους $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Το τελευταίο είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που εξήχθησαν, τόσο από την ισόθερμη ογκομετρική προσρόφηση, όσο και από τα αποτελέσματα από το XRD. Επίσης, επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της τεχνικής TEM [148-149], για το απύρωτο δείγμα $0.1 \text{ M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$, όπου επίσης φαίνεται ότι τα σωματίδια έχουν σπογγώδη υφή και αποτελούνται από πολύ μικρούς κρυσταλλίτες. Οι κρυσταλλίτες αυτοί, συσσωματώνονται, δημιουργώντας μεγαλύτερα σπογγώδη σωματίδια, τα οποία είναι μικρότερα από αυτά του πυρωμένου δείγματος (όπως φαίνεται από την τεχνική SEM). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X που λήφθηκαν για το ίδιο δείγμα (Σχήμα 4.2.3) όπου οι κορυφές XRD για το μη πυρωμένο δείγμα, εμφανίστηκαν να είναι αρκετά διευρυμένες, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών. Επιπλέον, όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες TEM του Σχήματος 4.6.1, τα σωματίδια δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος, αλλά παρατηρείται μια μεγάλη κατανομή μεγεθών σ' αντίθεση με το πυρωμένο δείγμα το οποίο παρουσιάζει μικρότερη κατανομή μεγέθους.

Γενικά τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί από αυτή την μέθοδο, δείχνουν ότι *η σύσταση των σωματιδίων των στερεών είναι πρακτικά ανεξάρτητη της περιοχής που επιλέγεται για μικροανάλυση και γενικά τα στερεά που έχουν παρασκευαστεί έχουν ομοιόμορφη σύσταση. Το τελευταίο συνηγορεί υπέρ της ύπαρξης μιάς*

φάσης, της μεικτής φάσης $Ce_xCu_{1-x}O_2$. Επιπλέον, τα σωματίδια δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος αλλά παρατηρείται μια κατανομή μεγεθών. Εάν συγκριθούν με πυρωμένο δείγμα αμιγούς CeO_2 φαίνεται καθαρά ότι το πυρωμένο δείγμα είναι πιο κρυσταλλικό (Σχήμα 5.1.51-5.1.52).



(α) Μεγένθυση: 10 μm

(β)

Σχήμα 5.1.52: Ηλεκτρονική Μικρογραφία σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων X σωματιδίων του δείγματος 0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$, (β).

- **Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)**

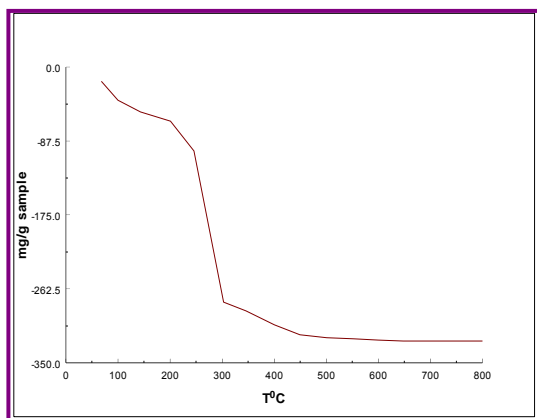
Η συμπεριφορά των στερεών σε σχέση με την αυξανόμενη θερμοκρασία πύρωσης έχει μελετηθεί με θερμοσταθμική ανάλυση [114], όπου φαίνεται η θερμική σταθεροποίηση του δείγματος από το ποσοστό βάρους που χάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έχει γίνει θερμοσταθμική ανάλυση των ακόλουθων δειγμάτων:

1. **2%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**
2. **4%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**
3. **6%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**
4. **8%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**
5. **10%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**
6. **15%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**
7. **20%Cu-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$**

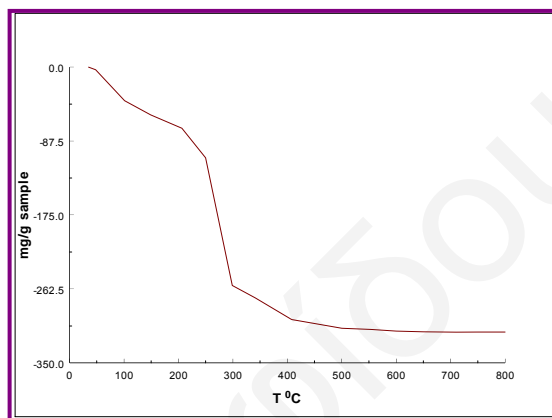
Τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζουν αυτήν την απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος (mg/g sample) σε σχέση με την θερμοκρασία ($T^{\circ}C$), (Σχήματα 5.1.53-5.1.60).

Με βάση τα δεδομένα της θερμοσταθμικής ανάλυσης προκύπτει ο Πίνακας 5.1.14, στον οποίο φαίνονται οι εκατοστιαίες απώλειες βάρους σε σχέση με την θερμοκρασία. Οι θερμοσταθμικές αναλύσεις των δειγμάτων δείχνουν εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του χαλκού, μιας και οι ολικές απώλειες βάρους των δειγμάτων δεν ήταν παραπλήσιες [116]. Πάνω από 30% του

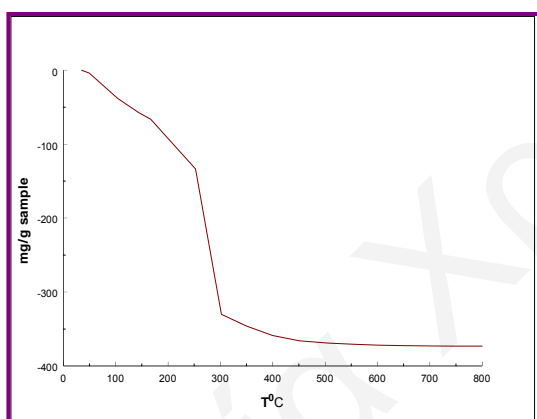
βάρους των δειγμάτων χάνεται μέχρι τους 800 °C, λόγω εξάτμισης του προσροφημένου νερού [115]. Αυτό οφείλεται στις διαφορετικές συγκεντρώσεις των μεταλλικών ιόντων χαλκού που εισήχθησαν στην επιφάνεια των δειγμάτων, παρόλο που ήταν πολύ πιο μικρές από τις θεωρητικές (βλ. Αποτελέσματα από το ICP).



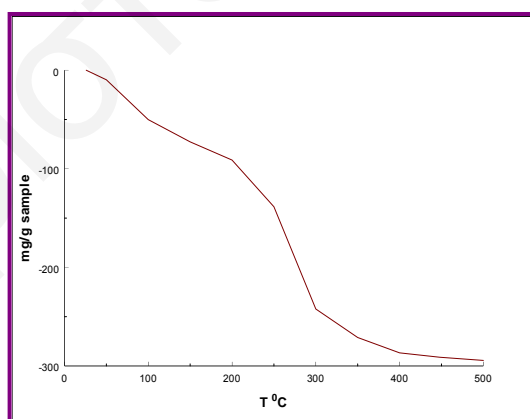
Σχήμα 5.1.53: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **2%Cu-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.



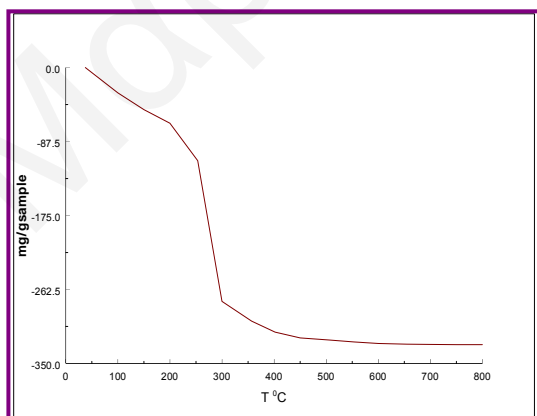
Σχήμα 5.1.54: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **4%Cu-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.



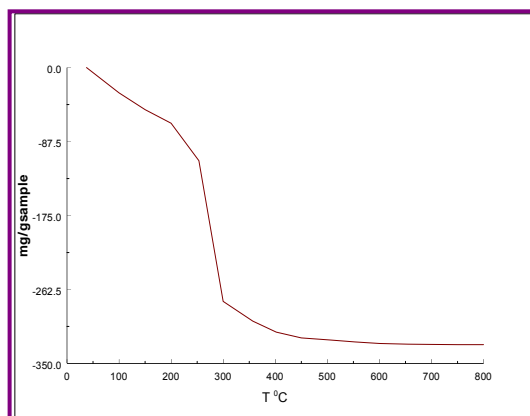
Σχήμα 5.1.55: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **6%Cu-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 5.1.56: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **8%Cu-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.

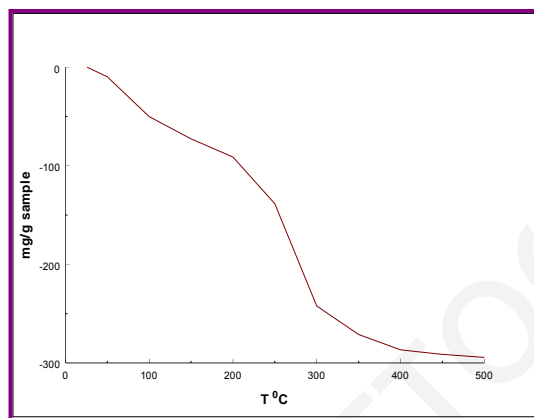


Σχήμα 5.1.57: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **10%Cu-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.

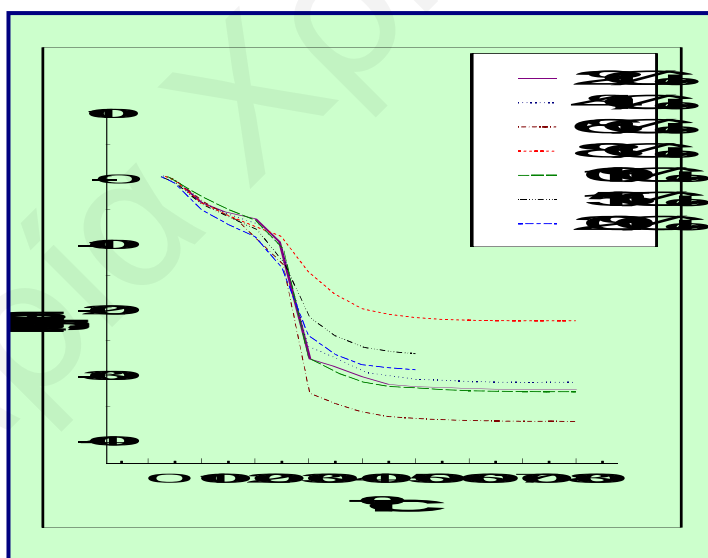


Σχήμα 5.1.58: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **15%Cu-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.

Σ' αυτό που παίζει ρόλο η αρχική συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του Cu^{2+} , είναι στην διαφοροποίηση του επιφανειακού φορτίου από την εισαγωγή των ιόντων. Το τελευταίο, έχει ως αποτέλεσμα τον διαφορετικό τρόπο συσσωμάτωσης των σωματιδίων, που οδηγεί σε διαφορετικές επιφάνειες BET, διάμετρο και όγκο πόρων (βλέπε αποτελέσματα ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης) και κατ' επέκταση στην δημιουργία μεγαλύτερων ή μικρότερων πόρων αναλόγως και επομένως στην κατακράτηση περισσότερου ή λιγότερου νερού αντίστοιχα.



Σχήμα 5.1.59: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος 20%Cu-0.1M Ce^{IV} / 1M NH_3 , ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 5.1.60: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος (mg/g sample), για όλα τα δείγματα μαζί x%Cu-0.1M Ce^{IV} /1M NH_3 , ως προς την θερμοκρασία (T °C).

Επίσης, πρέπει να τονιστεί ότι η διαφοροποίηση στο επιφανειακό φορτίο του διοξειδίου του δημητρίου από την εισαγωγή ιόντων χαλκού και οι συνέπειες της, είναι εμφανή με σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης των προσμειγμένων δειγμάτων με αυτά του αμιγούς δείγματος (βλ. Πίνακα 4.1.4). Από

τον Πίνακα 4.1.4, φαίνεται ξεκάθαρα ότι *το αμιγές δείγμα παρουσιάζει διαφορετικές απώλειες νερού στις διάφορες θερμοκρασίες σε σχέση με όλα τα προσμειγμένα δείγματα*. Η πιο έντονη διαφορά, είναι ότι στο αμιγές δείγμα παρουσιάζεται μια απότομη απώλεια νερού μεταξύ 300-400 °C, ενώ στα προσμειγμένα δείγματα η απώλεια αυτή παρουσιάζεται μεταξύ 200-300 °C. Αυτό φανερώνει ότι *η ισχύς του δεσμού του προσροφημένου νερού με τις επιφάνειες των δειγμάτων μειώνεται με την προσθήκη ιόντων χαλκού*, αφού στα προσμειγμένα δείγματα η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού εκροφάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Από τον Πίνακα 5.1.14 φαίνεται ότι την μεγαλύτερη κατακράτηση ύδατος παρουσιάζει το δείγμα που περιέχει 6% Cu, ενώ την μικρότερη το δείγμα που περιέχει 8% Cu. Αυτό θα μπορούσε να δικαιολογηθεί, μιας και το δείγμα που θεωρητικά περιέχει 6% Cu, έχει την μεγαλύτερη μέση διάμετρο πόρων (9.6 nm) και όγκο πόρων (0.13 cm³/g), επομένως αφού έχει μεγαλύτερους πόρους κατακρατά περισσότερη ποσότητα ύδατος. Όσον αφορά το δείγμα που περιέχει θεωρητικά 8% Cu παρόλο που έχει τον ίδιο συνολικό όγκο πόρων, έχει πολύ πιο μικρή μέση διάμετρο πόρων και σ' αυτό οφείλεται η κατακράτηση μικρότερης ποσότητας ύδατος.

Από τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης φαίνεται καθαρά η επίδραση που έχει στην συσσωμάτωση η πολύ μικρή συγέντρωση επιφανειακή εισαγωγή ιόντων του χαλκού. Συγκεκριμένα, βλέπουμε ότι με εισαγωγή ιόντων χαλκού από 0.34-2.97% κ.β. (σύμφωνα με τα αποτελέσματα από το ICP), δημιουργούνται παραμορφωμένες δομές φθορίτη οι οποίες κατακρατούν διαφορετικές ποσότητες ύδατος. Αυτό ενισχύεται και από τα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, όπου παρατηρούνται διαφορετικής έντασης κορυφές στην περιοχή 3100-3400 cm⁻¹ [44] που αφορούν δονήσεις τάσης των υδροξυλίων και είναι ελαφρώς μετατοπισμένες για τα διάφορα δείγματα. Ακόμη αυτό μαρτυρά την διαφορετική ποσότητα όξινων κέντρων των στερεών εκτός από την διαφορετική κατακράτηση μορίων ύδατος.

Μέχρι τους 200 °C παρατηρείται για όλα τα δείγματα μια βαθμιαία απώλεια βάρους, ενώ από τους 200 °C μέχρι τους 300 °C παρατηρείται μια απότομη απώλεια η οποία συνεχίζεται με πιο ομαλό ρυθμό μέχρι τους 500 °C. Πιο συγκεκριμένα, μεταξύ 200-300 °C, παρατηρείται η μεγαλύτερη και η πιο απότομη απώλεια ύδατος για όλα τα δείγματα: έτσι για το δείγμα 2% Cu, η απώλεια αυτή είναι το 66% της συνολικής απώλειας ύδατος, για το δείγμα 4% Cu το 59% κ.β. της συνολικής, για το δείγμα 6% Cu το 70% κ.β. της συνολικής, για το δείγμα 8 % Cu το 31% κ.β. της συνολικής, για το δείγμα 10% Cu το 64% κ.β. της συνολικής, για το δείγμα 15% Cu το 50% κ.β.

της συνολικής και για το δείγμα 20% Cu το 51% κ.β. της συνολικής απώλειας ύδατος. Επίσης είναι φανερό σε όλα τα δείγματα το γεγονός ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του προσροφημένου νερού αφαιρείται μέχρι τους 500 °C, αφού με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 500 °C οι απώλειες νερού είναι πολύ μικρές. Επομένως, μεταξύ 200 °C και 300 °C έχουμε την μεγαλύτερη απώλεια ύδατος για όλα τα δείγματα, η οποία σχεδόν ολοκληρώνεται μέχρι τους 500 °C.

Πίνακας 5.1.14: Εκατοστιαίες απώλειες βάρους (%κ.β.), σε σχέση με την θερμοκρασία.

T °C	2%Cu	4%Cu	6%Cu	8%Cu	10%Cu	15%Cu	20%Cu
100	3.92	3.97	3.82	3.99	2.98	4.15	5.01
200	6.39	7.23	6.62	7.36	6.58	8.00	9.11
300	27.81	25.83	32.92	13.89	27.66	21.42	24.22
400	30.49	29.87	35.86	19.24	31.30	26.05	28.66
500	32.01	30.89	36.89	20.54	32.23	26.98	29.43
600	32.30	31.22	37.18	20.94	32.64	----	----
700	32.40	31.36	37.29	21.02	32.75	----	----
800	32.41	31.40	37.31	21.03	32.78	----	----

Η ομοιότητα στις θερμοκρασίες που παρατηρούνται αυτές οι απώλειες βάρους στα προσμειγμένα δείγματα, οφείλεται στο γεγονός ότι τα περισσότερα μόρια ύδατος που εκροφούνται μέχρι αυτή την θερμοκρασία είναι προσροφημένα με την ίδια ισχύ στα διάφορα δείγματα. Το μόνο που διαφέρει είναι η ποσότητά τους.

- **Καταλυτικά αποτελέσματα**

Για την μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας των προσμειγμένων δειγμάτων με ιόντα χαλκού, στην αντίδραση μετατροπής του NO σε N₂, χρησιμοποιήθηκαν τα εξείς δείγματα: 2%-, 8%-, 15%- και 20%-Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃. Τα πειράματα έγιναν για μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην αντίδραση [5.1.1]:



Συγκεκριμένα, τα εν λόγω δείγματα έχουν μελετηθεί στην θερμοκρασιακή περιοχή των 200-500 °C. Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.15. Επίσης μετρήθηκε η εκλεκτικότητα ως προς άζωτο της συγκεκριμένης αντίδρασης στην πιο πάνω θερμοκρασιακή περιοχή (Πίνακας 5.1.16).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1.15, τα τρία από τα τέσσερα προσμειγμένα δείγματα με χαλκό παρουσιάζουν μέγιστη μετατροπή NO στους 400 °C ενώ το τέταρτο στους 500 °C. Στην περίπτωση του αμιγούς CeO₂, η μέγιστη μετατροπή του NO σε N₂ ήταν γύρω στο 36% και παρατηρήθηκε στους 350 °C, *ενώ στην περίπτωση όλων των προσμειγμένων με χαλκό δειγμάτων η μετατροπή του NO είναι πολύ πιο μικρή για όλες τις θερμοκρασίες*. Συγκεκριμένα, η μέγιστη μετατροπή του NO σε N₂ για τα δείγματα 2% Cu, 8% Cu και 15% Cu παρατηρείται στους 400 °C και είναι 15.9%, 14.3% και 19.1% αντίστοιχα. Η μέγιστη μετατροπή του NO σε N₂ για το δείγμα 20% Cu είναι 15.3% και παρατηρείται στους 500 °C.

Όσον αφορά το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας [158] του καταλύτη 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (αμιγές δείγμα), είναι αρκετά μεγάλο αφού για T > 250 °C η μετατροπή του NO (X%_{NO}), είναι μεγαλύτερη από το μισό της μέγιστης μετατροπής, >18% (βλ. Υποκεφάλαιο 4). Αντίθετα, *για τα προσμειγμένα δείγματα το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας είναι πολύ πιο μικρό*. Συγκεκριμένα, για το δείγμα 2% Cu είναι μεταξύ 350-450 °C, για το 8% Cu μεταξύ 300-400 °C, για το 15% Cu μεταξύ 300-500 °C και για το 20% Cu είναι μόνο μεταξύ 450-500 °C.

Πίνακας 5.1.15: Καταλυτική συμπεριφορά των προσμειγμένων δειγμάτων x% Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ για την αντίδραση NO/H₂/O₂^a.

T °C	Αμιγές CeO₂- X_{NO} %	2%Cu - X_{NO} %	8%Cu - X_{NO} %	15%Cu - X_{NO} %	20%Cu - X_{NO} %
200	9.15	3.70	2.94	2.41	1.25
250	23.17	4.62	6.25	3.57	4.35
300	34.97	7.81	13.33	9.26	3.14
350	35.82	12.60	13.79	13.58	5.06
400	26.36	15.87	14.29	19.14	5.73
450	30.58	15.20	4.35	17.18	11.46
500	----	4.96	5.00	12.88	15.29

^a: W=0.185g, Τροφοδοσία: 0.25%NO, 1%H₂, 5%O₂, GHSV h⁻¹.

Επομένως, παρατηρείται *αύξηση της θερμοκρασίας εμφάνισης της μέγιστης μετατροπής και πολύ πιο μικρές μετατροπές για τα προσμειγμένα δείγματα σε σχέση με το αμιγές δείγμα*. Επίσης, *το εύρος του θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας μειώνεται δραματικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό*. Έτσι, *τα προσμειγμένα δείγματα δεν είναι ιδανικοί καταλύτες (στην*

θερμοκρασιακή περιοχή 200-500 °C), για την συγκεκριμένη αντίδραση, αν συγκριθούν με το αμιγές δείγμα.

Οι λόγοι για τους οποίους πιθανόν να οφείλονται τα προαναφερθέντα είναι οι ακόλουθοι:

(α) Όπως έχει ήδη αναφερθεί, με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό, αλλάζει το επιφανειακό φορτίο στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών, μ' αποτέλεσμα να προκαλείται διαφορετική συσσωμάτωση και παραμόρφωση της δομής του φθορίτη. Έτσι, δημιουργούνται **διαφορετικά ενεργά κέντρα** στις επιφάνειες των δειγμάτων σε σχέση με το αμιγές δείγμα.

(β) Είναι γνωστό ότι η χημειορόφηση του NO σε μεταλλοξειδία προχωρεί μέσω συμμετοχής **ανιόντων οξυγόνου, μεταλλοκατιόντων και κενωτήτων οξυγόνου**, σχηματίζοντας διάφορα είδη νιτρωδών και νιτρικών δομών. Το τελευταίο γεγονός εξηγεί τις διάφορες κορυφές εκρόφησης που λήφθηκαν στα φάσματα NO TPD που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια. Από τα καταλυτικά αποτελέσματα των προσμειγμένων με χαλκό δειγμάτων φαίνεται ότι, η εισαγωγή χαλκού έχει αλλάξει σημαντικά την ισχύ του δεσμού και την δραστικότητα των διαφόρων ειδών NO_x τα οποία πιθανόν να βρίσκονται προσροφημένα στην επιφάνεια. Αυτό μπορεί να γίνεται μέσω κάποιου είδους ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων κοντινής απόστασης (short-range).

(γ) Ακόμη, η φάση CeO₂, είναι δυνατό να παρουσιάζει οξειδωαναγωγικές ιδιότητες αφού το Ce είναι γνωστό ότι μπορεί να μεταπίπτει από την οξειδωαναγωγική κατάσταση +4 στην +3. Η δυνατότητα μεταβολής του σθένους του Ce αναμένεται να έχει επίδραση και στο ηλεκτρονιακό περιβάλλον των μεταλλοκατιόντων Cu.

(δ) Ακόμη, για μεγάλες περιεκτικότητες χαλκού π.χ. 20% Cu, πιθανόν να δημιουργείται μικροφάση οξειδίου του χαλκού, (νήσοι δομής/islands of structure), όπως έχει φανεί από τα αποτελέσματα της τεχνικής XRD, η οποία οδηγεί σε μείωση των ενεργών κέντρων και διαφοροποίηση της ενεργότητας τους για την εν'λόγω αντίδραση. Γι'αυτό και η μέγιστη μετατροπή του συγκεκριμένου δείγματος παρατηρείται σε πιο υψηλή θερμοκρασία σε σχέση με των υπολοίπων.

(ε) Με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης προκαλείται συσσωμάτωση των μικροκρυσταλλιτών σε μεγαλύτερους (όπως έχει αποδειχθεί από τα αποτελέσματα ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης των δειγμάτων τα οποία έχουν πυρωθεί στους 400 και 700 °C και έχει επιβεβαιωθεί από τα αποτελέσματα από το XRD). Αυτό οδηγεί σε μείωση των ενεργών κέντρων που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού αναγωγής του NO στους μεγάλους σε σχέση με τους μικρούς κρυσταλλίτες

[169-173]. Η επίδραση αυτή της θερμοκρασίας είναι διαφορετική στα διάφορα δείγματα και εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους σε χαλκό.

Όσον αφορά το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας, στην περίπτωση του αμιγούς δείγματος είναι αρκετά διευρυμένο πιθανότατα από την ύπαρξη του είδους $Ce-NO^{\delta+}$, όπως έχει προταθεί στο υποκεφάλαιο 4.5 (σύμφωνα με άλλες μελέτες που έχουν γίνει) [158]. Η δημιουργία αυτού του είδους εννοείται στα περισσότερα **όξινα** μεταλλοξειδία όπως το CeO_2 . Με την αντικατάσταση ιόντων Ce^{4+} με μεταλλοκατιόντα Cu^{2+} δημιουργούνται πιο βασικά κέντρα, μ'αποτέλεσμα να μην εννοείται ο σχηματισμός του είδους $Ce-NO^{\delta+}$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δραματική **μείωση** του θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας των προσμειγμένων δειγμάτων σε σχέση με το αμιγές.

Από την διεξαγωγή του πειράματος αυτού φάνηκε ότι η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην μετατροπή των βλαβερών αερίων όπως το NO σε αβλαβή (N_2) [19]. Συγκεκριμένα υπάρχει βέλτιστη θερμοκρασία, όπου έχουμε μέγιστη μετατροπή του NO διαφορετική για κάθε δείγμα, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Το τελευταίο φαίνεται και από το συγκριτικό διάγραμμα $X_{NO}\%$ vs $T^{\circ}C$ (Σχήμα 5.1.61). Ο λόγος που συμβαίνει αυτό έχει εξηγηθεί και στην περίπτωση του αμιγούς δείγματος και οφείλεται στο ότι για να γίνει η καταλυτική αντίδραση πρέπει να προηγηθεί το φαινόμενο της χημικής προσρόφησης το οποίο είναι ενεργοποιημένη διεργασία [7, 18, 70]. Επίσης, για να παραχθεί N_2 πρέπει πρώτα να διασπασθεί το NO στην επιφάνεια, κάτι που επίσης απαιτεί ενέργεια. Όλα αυτά γίνονται για την συγκεκριμένη αντίδραση στην βέλτιστη θερμοκρασία όπου έχουμε την μέγιστη μετατροπή. Η θερμοκρασία είναι σημαντικός παράγοντας στη διεξαγωγή της αντίδρασης γιατί όπως έχει αποδειχθεί επιδρά και στη φύση του καταλύτη (μείωση ενεργών κέντρων λόγω συσσωμάτωσης). Γι'αυτό τον λόγο για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την βέλτιστη η μετατροπή αρχίζει να μειώνεται [7].

Παράλληλα με την μέτρηση της μετατροπής του NO σε N_2 σε διαφορετικές θερμοκρασίες μετρήθηκε και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N_2 στις ίδιες θερμοκρασίες για τα συγκεκριμένα προσμειγμένα δείγματα με χαλκό. Συγκεκριμένα η εκλεκτικότητα βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 75-97% σε σχέση με την θερμοκρασία (Σχήμα 5.1.62). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 5.1.16.

Παρατηρούμε μάλιστα ότι η εκλεκτικότητα ως προς το N_2 για το δείγμα 2% Cu, είναι πολύ υψηλή μεταξύ 300-500 $^{\circ}C$ και μάλιστα υψηλότερη από αυτή του αμιγούς

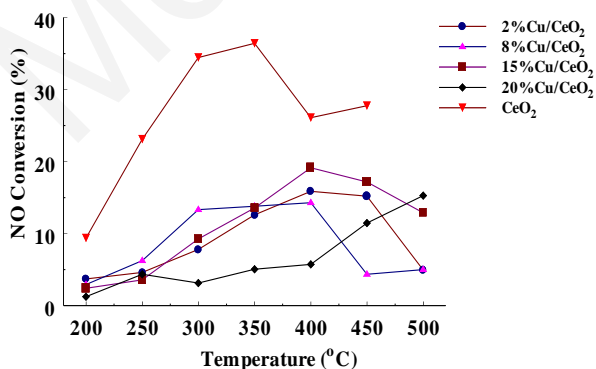
δείγματος και φτάνει μέχρι το 96.5%. Γενικά η εκλεκτικότητα του συγκεκριμένου δείγματος είναι ψηλότερη από του αμιγούς σε όλες σχεδόν τις θερμοκρασίες.

Πίνακας 5.1.16: Εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N₂ σε σχέση με την θερμοκρασία για τα υπό μελέτη δείγματα.

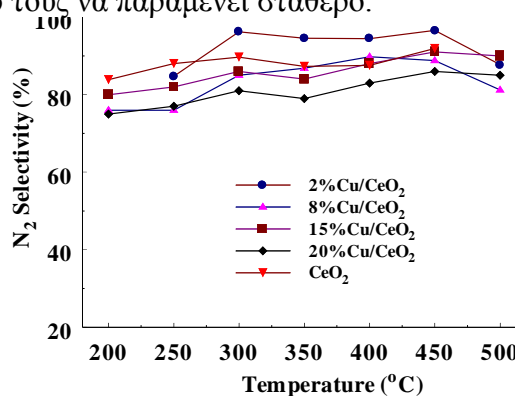
T °C	Αμιγές CeO ₂ - S _{N2} %	2%Cu – S _{N2} %	8%Cu - S _{N2} %	15%Cu - S _{N2} %	20%Cu - S _{N2} %
200	83.9	----	76.0	80.0	75.0
250	88.0	84.8	76.0	82.0	77.0
300	89.7	96.2	85.0	86.0	81.0
350	87.3	94.5	86.80	84.0	79.0
400	87.5	94.4	89.8	88.0	83.0
450	91.9	96.6	88.8	91.0	86.0
500	----	87.8	81.2	90.0	85.0

Η εκλεκτικότητα ως προς άζωτο ορίζεται ως το πηλίκο του ρυθμού παραγωγής προϊόντος (N₂), ως προς τον ρυθμό κατανάλωσης του αντιδρώντος (NO), όπως έχει αναφερθεί. Από τον Πίνακα 5.1.16, φαίνεται ότι η εκλεκτικότητα είναι αρκετά υψηλή και κυμαίνεται για όλα τα δείγματα στα ίδια επίπεδα σε όλες τις θερμοκρασίες.

Αυτό που επηρεάζει την εκλεκτικότητα είναι η θερμοκρασία, η μετατροπή και η φύση του καταλύτη [7, 18]. Η θερμοκρασία έχει την ίδια επίδραση στον ρυθμό κατανάλωσης του NO και στον ρυθμό παραγωγής του αζώτου μ'αποτέλεσμα το πηλίκο τους να παραμένει σταθερό. Το ίδιο και η εκλεκτικότητα. Επίσης η δομή του καταλύτη μεταβάλλεται με την θερμοκρασία όπως έχει εξηγηθεί, συγκεκριμένα με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η ειδική επιφάνεια BET και το ίδιο συμβαίνει και στα ενεργά κέντρα. Αυτό όμως, όπως φαίνεται, δεν επηρεάζει την εκλεκτικότητα γιατί μειώνει εξίσου τόσο τον ρυθμό παραγωγής αζώτου όσο και τον ρυθμό κατανάλωσης του NO έτσι ώστε το πηλίκο τους να παραμένει σταθερό.

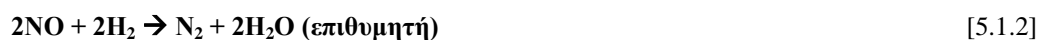


Σχήμα 5.1.61: Μετατροπή NO σε N₂ με χρήση καταλυτών x% Cu/CeO₂.



Σχήμα 5.1.62 : Εκλεκτικότητα αντίδρασης σε N₂ με χρήση καταλυτών x% Cu/CeO₂.

Η εξάρτηση της μετατροπής του NO σε σχέση με την θερμοκρασία αντίδρασης μπορεί να εξηγηθεί ως ακολούθως: Για το παρόν καταλυτικό σύστημα οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι εξείς [5.1.2-5.1.4]:



Η ύπαρξη μεγίστου στο βαθμό μετατροπής οφείλεται στην επίδραση δύο συναρτήσεων, μιας φθίνουσας και μιας αύξουσας, στην εξίσωση του κινητικού ρυθμού.

Είναι γνωστό ότι ο ρυθμός R της αντίδρασης (moles/min.g) μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση [5.1.5]:

$$R_{\text{NO}} = k(T) \cdot P_{\text{H}_2}^X \cdot P_{\text{NO}}^Y \cdot P_{\text{O}_2}^\Omega \quad [5.1.5]$$

Όπου X, Y και Ω είναι οι τάξεις της αντίδρασης ως προς το H₂, NO και O₂, αντίστοιχα.

Με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης ο εκθετικός παράγοντας $k = k_0 \cdot \exp(-E/RT)$, όπου k η φαινόμενη ειδική ταχύτητα της αντίδρασης, αυξάνει ενώ επέρχεται ταυτόχρονα σημαντική μείωση της μερικής πίεσης των αντιδρώντων H₂ και O₂ λόγω της αντίδρασης καύσης (Εξ. 5.1.3). Το τελευταίο έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, θεωρώντας ότι οι τάξεις της αντίδρασης X και Ω είναι θετικές. Στην περίπτωση όπου παρουσιάζεται $X > 0$ και $\Omega < 0$, τότε ο όρος $P_{\text{H}_2}^X \cdot P_{\text{O}_2}^\Omega$ πρέπει να μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι, με αύξηση της θερμοκρασίας το γινόμενο των δύο παραγόντων που προαναφέρθηκαν στην συνάρτηση του ρυθμού, όπου ο ένας αυξάνεται και ο άλλος μειώνεται, δημιουργεί την **εμφάνιση μεγίστου** [174].

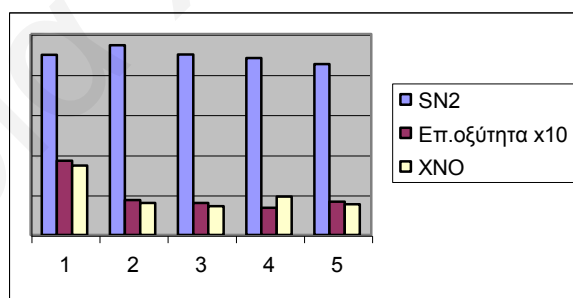
Στον Πίνακα 5.1.17, αναφέρονται οι τιμές της μέγιστης μετατροπής του NO ($X_{\text{NO,max}}$) καθώς και της αντίστοιχης εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N_2}) που μετρήθηκαν στα προαναφερθέντα υλικά, όπως επίσης και η αντίστοιχη θερμοκρασία εμφάνισης μεγίστου στη μετατροπή του NO. Επίσης, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα επιφανειακής οξυότητας των δειγμάτων.

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα για την επιφανειακή οξυότητα, που έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενη ενότητα για τα εν λόγω δείγματα, είναι ενδιαφέρον να εξετάσει κανείς την συσχέτιση της επιφανειακής οξυότητας στην καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων.

Πίνακας 5.1.17: Καταλυτική συμπεριφορά των προσμειγμένων δειγμάτων x%Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ για την αντίδραση NO/H₂/O₂.

ΔΕΙΓΜΑ	Επιφανειακή Οξύτητα		T _{max} (°C)	X _{NO,max} (%)	SN ₂ (%)
	mol [H ⁺]/ 100g	mol [H ⁺]/ m ² (*10 ⁻²)			
Αμιγές CeO ₂ 0%Cu	3.70	0.0269	300	34.5	89.7
2%Cu	1.73	0.0165	400	15.9	94.4
8%Cu	1.60	0.0246	400	14.3	89.8
15%Cu	1.36	0.0206	400	19.1	88
20%Cu	1.66	0.0307	500	15.3	85

Συγκεκριμένα, από τον Πίνακα 5.1.17 και το Σχήμα 5.1.63, φαίνεται ότι με μείωση της επιφανειακής οξύτητας, mol [H⁺]/100g, των προσμειγμένων δειγμάτων σε σχέση με το αμιγές, μειώνεται η μετατροπή του NO σε N₂. Έτσι θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι τα όξινα κέντρα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην κινητική αναγωγής των προσροφημένων NO_x στην επιφάνεια των δειγμάτων και ότι με την προσθήκη των μεταλλοϊόντων χαλκού στην επιφάνεια των δειγμάτων δημιουργούνται επιφάνειες διαφορετικής οξύτητας καθώς και διαφορετικών ειδών ενεργά κέντρα ως προς την αντίδραση αυτή τα οποία είναι λιγότερο δραστικά, αλλά ταυτόχρονα το ίδιο ή πιο εκλεκτικά ως προς το N₂.



Σχήμα 5.1.63: Συσχέτιση ενεργότητας και εκλεκτικότητας των στερεών με την επιφανειακή οξύτητα. Στο Σχήμα όπου 1: αμιγές δείγμα, 2:2%Cu, 3:8%Cu, 4:15%Cu και 5:20%Cu.

Η εκλεκτικότητα ως προς N₂ είναι εμφανής από το Σχήμα 5.1.63 ότι είναι αρκετά υψηλή σε όλες τις περιπτώσεις με μέγιστη αυτή του δείγματος 2%Cu.

Εν κατά κλείδι, μπορεί τα προσμειγμένα δείγματα να μην είναι ιδανικότεροι καταλύτες για την συγκεκριμένη αντίδραση, έχουν όμως αρκετά μεγάλη εκλεκτικότητα ως προς N₂, που στην περίπτωση μάλιστα του δείγματος με

περιεκτικότητα 2%Cu, είναι ψηλότερη από του αμιγούς σε όλες σχεδόν τις θερμοκρασίες.

- **Αποτελέσματα Θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO (TPD NO).**

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης του NO με την καταλυτική επιφάνεια των υπο μελέτη δειγμάτων, έγινε με πειράματα εκλεκτικής χημικής προσρόφησης NO σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούμενα από πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου (TPD) υπό ροή He.

Στο Σχήμα 5.1.64, παρουσιάζονται τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) NO, για τα εξείς υπό μελέτη δείγματα: 2%-, 8%-, 15%- και 20%-Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃.

Το φάσμα εκρόφησης για το NO του δείγματος 2%Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 5.1.64), παρουσιάζει μια έντονη ευδιάκριτη κορυφή γύρω στους 500 °C και μια πλατιά κορυφή που ξεκινά από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (25 °C) και καταλήγει στους 325 °C και περιλαμβάνει δύο μικρές κορυφές οι οποίες αλληλεπικαλύπτονται στους 75 °C και 100 °C. Από τα καταλυτικά αποτελέσματα μετατροπής του NO σε N₂ έχει βρεθεί ότι η μέγιστη μετατροπή παρουσιάζεται στους 400 °C και είναι περίπου 16%. Επομένως, η μετατροπή αυτή πιθανότατα να οφείλεται στα ενεργά κέντρα με μεγαλύτερη ισχύ δεσμού μεταξύ ενεργού κέντρου και προσροφημένου NO (ενεργά κέντρα που αντιστοιχούν στην κορυφή γύρω στους 500 °C), αφού όπως έχει ειπωθεί για να μετατραπεί το NO σε N₂ πρέπει πρώτα να διασπαστεί. Η διασπαστική αυτή αντίδραση γίνεται σε ψηλότερες θερμοκρασίες, επομένως και η μέγιστη μετατροπή που παρουσιάζεται στους 400 °C θα οφείλεται σ'αυτά τα ενεργά κέντρα. Η εξήγηση αυτή ισχύει και για τα καταλυτικά αποτελέσματα των υπολοίπων δειγμάτων.

Το φάσμα εκρόφησης για το NO του δείγματος 8%Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 5.1.64), παρουσιάζει δύο έντονες ευδιάκριτες κορυφές σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, στους 50 °C και στους 150 °C, καθώς και μια πολύ μικρότερη και πλατιά κορυφή στους 425 °C. Η τελευταία περιβάλλεται από μικρότερες κορυφές που εμφανίζονται δεξιά και αριστερά της κύριας κορυφής. Από τα καταλυτικά αποτελέσματα μετατροπής του NO σε N₂ έχει βρεθεί ότι η μέγιστη μετατροπή παρουσιάζεται στους 400 °C και είναι περίπου 14%. Επομένως, η μετατροπή αυτή πιθανότατα να οφείλεται και σ'αυτήν την περίπτωση κυρίως στα ενεργά κέντρα με μεγαλύτερη ισχύ δεσμού μεταξύ ενεργού κέντρου και προσροφημένου NO (ενεργά

κέντρα που αντιστοιχούν στην κορυφή γύρω στους 425 °C). Η κορυφή αυτή, είναι η μικρότερη σε σχέση με τις αντίστοιχες των υπολοίπων δειγμάτων. Έτσι, εξηγείται το γεγονός ότι η μετατροπή του εν λόγω δείγματος είναι η μικρότερη σε σχέση με αυτές που παρατηρούνται για τα υπόλοιπα δείγματα.

Το φάσμα εκρόφησης για το NO του δείγματος 15%Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 5.1.64), παρουσιάζει μια κύρια έντονη ευδιάκριτη κορυφή γύρω στους 200 °C, η οποία περιλαμβάνει δύο μικρότερης έντασης κορυφές, στους 75 °C και στους 125 °C και μια μικρότερης έντασης κορυφή στους 425 °C. Από τα καταλυτικά αποτελέσματα μετατροπής του NO σε N₂ έχει βρεθεί ότι η μέγιστη μετατροπή παρουσιάζεται στους 400 °C και είναι περίπου 19%. Επομένως, η μετατροπή αυτή πιθανότατα να οφείλεται και σ' αυτήν την περίπτωση κυρίως στα ενεργά κέντρα με μεγαλύτερη ισχύ δεσμού μεταξύ ενεργού κέντρου και προσροφημένου NO (ενεργά κέντρα που αντιστοιχούν στην κορυφή γύρω στους 425 °C).

Τέλος, το φάσμα εκρόφησης για το NO του δείγματος 20%Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 5.1.64), παρουσιάζει δύο έντονες ευδιάκριτες κορυφές στους 200 °C και 425 °C καθώς και μια πιο μικρή κορυφή (ώμος) στους 100 °C. Από τα καταλυτικά αποτελέσματα μετατροπής του NO σε N₂ έχει βρεθεί ότι η μέγιστη μετατροπή παρουσιάζεται στους 500 °C και είναι περίπου 15%. Επομένως, η μετατροπή αυτή πιθανότατα να οφείλεται και σ' αυτήν την περίπτωση κυρίως στα ενεργά κέντρα με μεγαλύτερη ισχύ δεσμού μεταξύ ενεργού κέντρου και προσροφημένου NO (ενεργά κέντρα που αντιστοιχούν στην κορυφή γύρω στους 425 °C).

Η παρουσία όλων αυτών των κορυφών στα φάσματα εκρόφησης NO (TPD NO) των δειγμάτων, αποδεικνύει την ετερογένεια της επιφάνειάς τους. Δηλαδή, μόρια NO προσροφούνται στην επιφάνεια των υπό μελέτη δειγμάτων με σχηματισμό χημικού δεσμού διαφορετικής ισχύος. Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη διαφορετικών ειδών ενεργών κέντρων προσρόφησης για το NO. Θα μπορούσε ακόμη να υποδεικνύει την ύπαρξη διαφορετικών ειδών προσροφημένου NO (π.χ. NO₃⁻, NO₂⁻) σ' ένα είδος ενεργού κέντρου της επιφάνειας. Όσο πιο μεγάλη είναι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η κορυφή, τόσο πιο ισχυρός είναι και ο δεσμός του NO με το ενεργό κέντρο, μιας και απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για να εκροφηθεί [7].

Είναι γνωστό ότι η χημειορόφηση του NO σε μεταλλοξείδια προχωρεί μέσω συμμετοχής ανιόντων οξυγόνου, μεταλλοκατιόντων και κενοτήτων οξυγόνου, σχηματίζοντας διάφορα είδη νιτρωδών και νιτρικών δομών [175]. Το τελευταίο

γεγονός εξηγεί τις διάφορες κορυφές εκρόφησης που λήφθηκαν στα φάσματα NO TPD των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

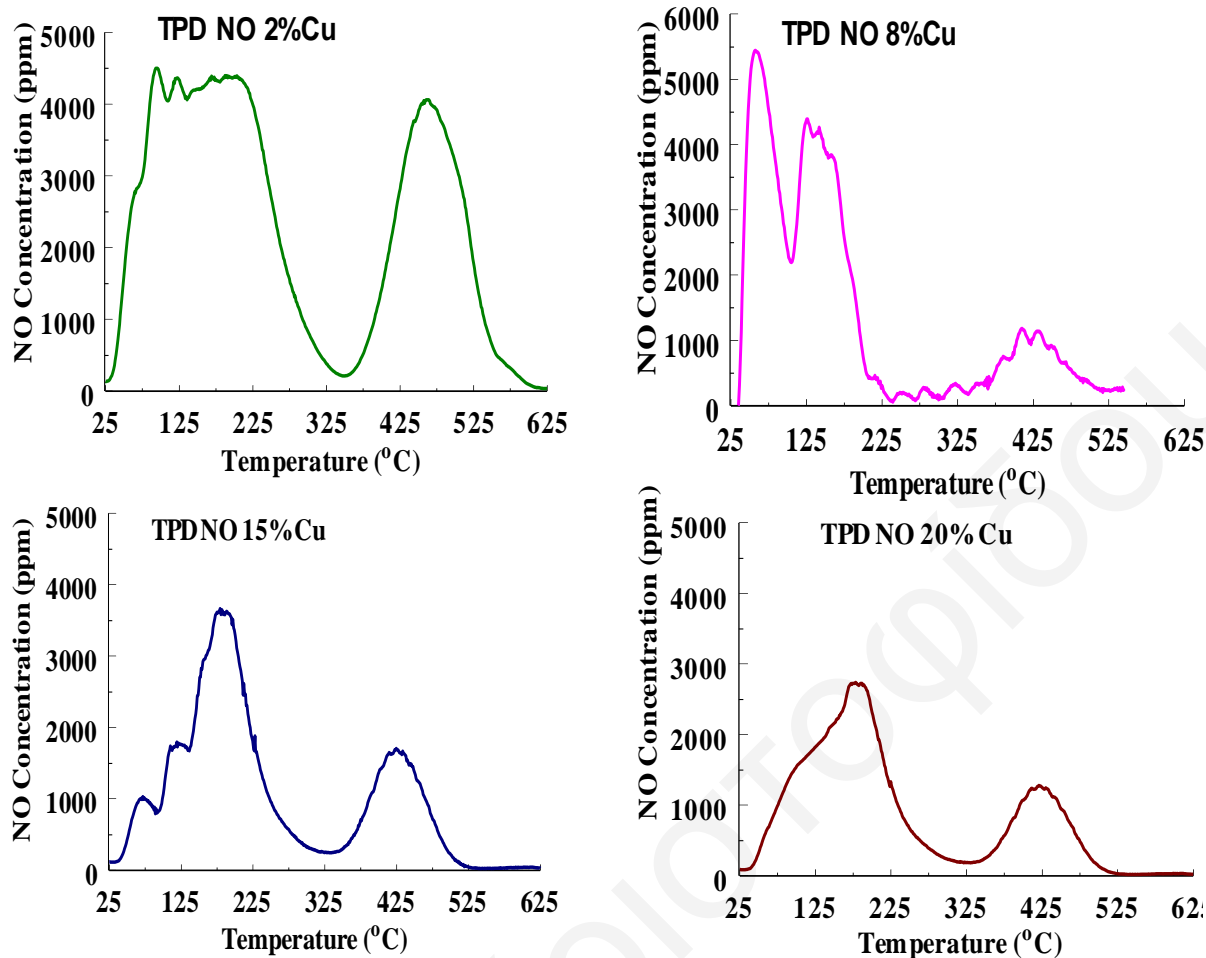
Από τα φάσματα TPD NO των προσμειγμένων δειγμάτων (Σχήμα 5.1.64) φαίνεται καθαρά ότι το μεγαλύτερο ποσό του προσροφημένου NO εκροφάται σε χαμηλές θερμοκρασίες και ένα μικρότερο ποσό σε ψηλότερες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες στις οποίες εμφανίζονται οι κορυφές εκρόφησης του NO στα φάσματα έχουν αναφερθεί προηγουμένως.

Αντίθετα, παρατηρώντας το φάσμα TPD NO του αμιγούς δείγματος (Σχήμα: 5.5.3) παρατηρούμε εκρόφηση ενός αρκετά μεγάλου ποσού NO σε χαμηλές θερμοκρασίες αλλά και εκρόφηση ενός εξίσου μεγάλου ποσού σε ψηλότερη θερμοκρασία.

Από τα προαναφερθέντα μπορούμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι *στα προσμειγμένα με χαλκό δείγματα η μεγαλύτερη ποσότητα προσροφημένου NO εκροφάται χωρίς να διασπαστεί σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα οι καταλύτες αυτοί να είναι λιγότερο ενεργοί όσον αφορά την διάσπαση του NO σε σχέση με το αμιγές δείγμα. Το τελευταίο ίσως να αποτελεί έναν από τους λόγους για τους οποίους τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν χαμηλότερη ενεργότητα για την αντίδραση μετατροπής του NO σε N₂, από το αμιγές CeO₂*. Όπως έχει αναφερθεί για το αμιγές δείγμα η παραγωγή N₂ και N₂O μπορεί να περιγραφεί από κάποια κοινώς αποδεκτά στοιχειώδη μηχανιστικά βήματα [5.1.6-5.1.10], [176].



Απο τα βήματα αυτά φαίνεται ότι για να παραχθεί N₂, απαιτείται αρχικά διάσπαση του προσροφημένου NO προς προσροφημένα άτομα N-s και O-s και στη συνέχεια αντίδραση μεταξύ δύο κοντινών προσροφημένων ατόμων N-s για να παραχθεί το N₂. Το γεγονός όμως της εκρόφησης του μεγαλύτερου ποσού του προσροφημένου NO σε χαμηλές θερμοκρασίες χωρίς να διασπαστεί, υποδεικνύει ότι η σχάση του δεσμού N-O είναι κατά πάσα πιθανότητα το αργό βήμα του μηχανισμού και ότι απαιτεί ενέργεια για να γίνει.



Σχήμα 5.1.64: TPD NO x%Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃.

Με βάσει αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στις επιφάνειες των δειγμάτων υπάρχουν σύμφωνα με τον αριθμό των κορυφών στα φάσματα TPD, αρκετά είδη ενεργών κέντρων προσρόφησης NO, όμως μόνο σ'αυτά που βρίσκονται σε υψηλές θερμοκρασίες οφείλεται η παραγωγή του N₂. Αυτά βέβαια είναι μειωμένα σε σχέση με το αμιγές δείγμα (μικρότερες κορυφές), επομένως παρατηρείται και μικρότερη ενεργότητα.

Τέλος, το γεγονός ότι στα προσμειγμένα δείγματα η μεγαλύτερη ποσότητα του ροφημένου NO εκροφάται σε αρκετά πιο χαμηλή θερμοκρασία σε σχέση με το αμιγές δείγμα, οφείλεται στην παρουσία του χαλκού στην επιφάνεια των δειγμάτων και στην διαφοροποίηση του επιφανειακού φορτίου που επιφέρει. Συγκεκριμένα, η εισαγωγή μεταλλοϊόντων χαλκού έχει προκαλέσει εξασθένιση του δεσμού NO με την επιφάνεια. Έχει μεταβάλει την ηλεκτρονιακή δομή των κέντρων προσρόφησης NO ή σχηματισμού NO_x προς την κατεύθυνση ελάττωσης της ισχύος του δεσμού του NO με την επιφάνεια.

- **Αποτελέσματα Θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NH₃ (TPD NH₃).**

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης της NH₃ με την καταλυτική επιφάνεια των υπο μελέτη δειγμάτων (2%, 8%, 15% και 20%Cu), έγινε με πειράματα εκλεκτικής χημικής προσρόφησης NH₃ σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούμενα από πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αερίου, (TPD) υπό ροή He. Επαναλήφθηκε η προηγούμενη διαδικασία, με την διαφορά ότι αντί NO χρησιμοποιήθηκε 0.5% NH₃/He.

Η μέθοδος θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αμμωνίας από στερεές επιφάνειες χρησιμοποιείται για μέτρηση της οξύτητας της καταλυτικής επιφάνειας των στερεών. Στο Σχήμα 5.1.65 παρουσιάζονται τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NH₃ [166] για τα υπό μελέτη δείγματα, μετά από χημική προσρόφηση NH₃ σε θερμοκρασία δωματίου.

Το φάσμα εκρόφησης για το δείγμα 2%Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 5.1.65), παρουσιάζει μια μόνο κορυφή NH₃, με μέγιστο περίπου τους 100 °C και μια πλατιά κορυφή NO γύρω στους 300 °C.

Το φάσμα εκροφησης NH₃ για το δείγμα 15%Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 5.1.65), παρουσιάζει μια έντονη κορυφή NH₃ με μέγιστο στους 130 °C και μια έντονη κορυφή NO στους 400 °C, η οποία παρουσιάζει μια κατά πολύ μικρότερη κορυφή (ώμο) στους 230 °C.

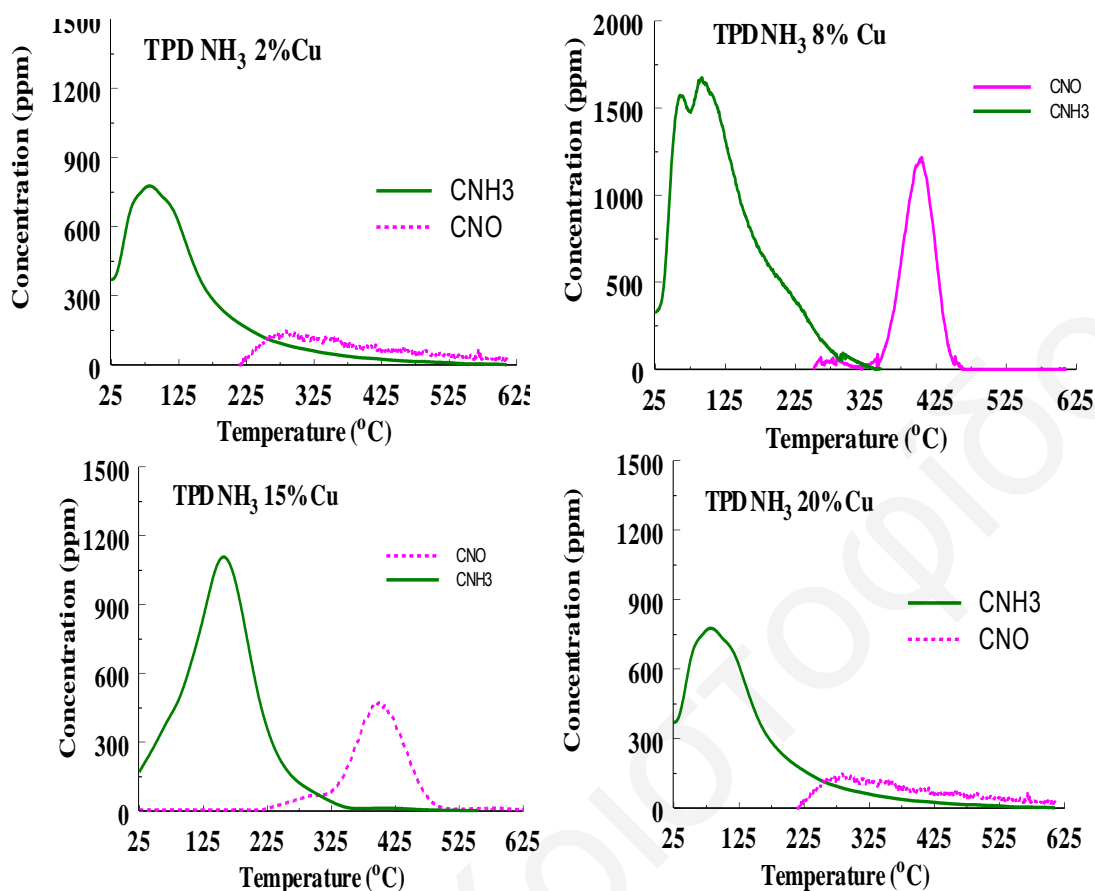
Τέλος το φάσμα εκρόφησης για το δείγμα 20%Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 5.1.65), παρουσιάζει μια μόνο κορυφή NH₃, με μέγιστο περίπου τους 100 °C και μια πλατιά κορυφή NO γύρω στους 300 °C (ακριβώς όπως και το δείγμα 2%Cu).

Η παρουσία της κορυφής NH₃ στα φάσματα επιβεβαιώνει την ύπαρξη όξινων κέντρων στις επιφάνειες των δειγμάτων, ο ποσοτικός προσδιορισμός των οποίων έγινε με την ογκομετρική μέθοδο και παρουσιάστηκε σε προηγούμενη ενότητα.

Οι διαφορές στην θερμοκρασία στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές NH₃ στα διάφορα δείγματα, μαρτυρεί ότι οι επιφάνειες έχουν διαφορετικής ισχύος όξινα κέντρα. Στο φάσμα εκρόφησης NH₃ του δείγματος 8%Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Σχήμα 5.1.65), παρουσιάζονται δύο κορυφές NH₃, κάτι που μαρτυρεί την ύπαρξη δύο ειδών όξινων κέντρων, με διαφορετική ισχύ.

Τα φάσματα FTIR των δειγμάτων μετά από προσρόφηση πυριδίνης, έδειξαν την ύπαρξη όξινων κέντρων Lewis [118]. Η παρουσία του δεύτερου είδους όξινου κέντρου στο φάσμα του δείγματος 8% Cu ίσως να μαρτυρεί την ύπαρξη και όξινων

κέντρων *Brønsted*, τα οποία δεν προσροφούν ισχυρά την πυριδίνη γι'αυτό δεν φαίνονται στα FTIR φάσματα.



Σχήμα 5.1.65: TPD NH₃ x% Cu-0.1M Ce^{IV}/1MNH₃.

Η παρουσία της κορυφής του NO σ'όλα τα φάσματα εκρόφησης NH₃ μπορεί να εξηγηθεί ως εξής. Με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα [75, 166, 177-178], είναι γνωστό ότι το CeO₂ διαθέτει σημαντικό αριθμό ευκίνητων επιφανειακών και υποεπιφανειακών ατόμων οξυγόνου. Η NH₃ που προσροφήθηκε στα όξινα κέντρα των δειγμάτων, έχει τη δυνατότητα ν'αντιδράσει με αυτά τα "ευκίνητα" άτομα του CeO₂ προς σχηματισμό NO (αντίδραση οξειδωσης της αμμωνίας), το οποίο εκροφάται σύμφωνα με το πιο κάτω μηχανιστικό σχήμα [5.1.11-5.1.15]:



Αξίζει να σημειωθεί ότι η εκρόφηση της NH₃ γίνεται σε πολύ πιο χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με την οξειδωσή της προς σχηματισμό NO και H₂O. Αυτό

σημαίνει ότι για τη διάσπαση του χημικού δεσμού μεταξύ του στερεού και της αμμωνίας απαιτείται λιγότερη ενέργεια ενεργοποίησης από ότι στην περίπτωση αντίδρασης με την προσροφημένη αμμωνία.

- **Πειράματα Μέτρησης Ικανότητας Αποθήκευσης Οξυγόνου με χρήση Παλμών H₂/O₂.**

Η μελέτη της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου για το ενεργό (OSC) και συνολικό οξυγόνο (OSCC) [147, 178] έγινε για τα πιο κάτω δείγματα:

- **0.1M Ce^{IV}/1M NH₃**
- **2%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃,**
- **8%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ και**
- **20%Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων OSC και OSCC χρησιμοποιώντας παλμούς H₂/O₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.18.

Η ποσότητα του οξυγόνου η οποία τιτλοδοτείται με τη χρήση παλμών H₂/O₂ είναι αποτέλεσμα της επίδρασης της κινητικής διαφόρων φαινομένων κάτω από τις δυναμικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος. Με αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται μεγαλύτερος ρυθμός διάχυσης οξυγόνου από το εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος προς την επιφάνεια του στερεού (CeO₂), όπου υπάρχει σημαντική συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου (στάδιο οξειδωσης του στερεού).

Πίνακας 5.1.18: Αποτελέσματα μέτρησης OSC και OSCC με χρήση παλμών H₂/O₂ σε μερικά από τα δείγματα (0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2% 8% και 20% Cu) στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C.

ΔΕΙΓΜΑ	T °C	OSCH₂(μatoms/g)	OSCCH₂(μatoms/g)
0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Αμυγές δείγμα)	450	12.58	28.18
	550	64.15	97.4
	650	111.1	180.36
2%Cu	450	91.20	104.5
	550	99.05	125.41
	650	128.55	190.05
8%Cu	450	210.06	231.47
	550	213.22	246.80
	650	241.10	347.47

20%Cu	450	369.8	401.05
	550	395.13	445.36
	650	430.09	532.39

Κατά το στάδιο της τιτλοδότησης του οξυγόνου το οποίο αποθηκεύτηκε στην επιφάνεια του στερεού κατά την διάρκεια της οξειδωσης, ο ρυθμός παραγωγής H₂O (παλμοί H₂) θα εξαρτάται τόσο από το ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου από το εσωτερικό του CeO₂ στην επιφάνεια όσο και από τον ρυθμό αντίδρασης του οξειδίου. Ο ρυθμός της αντίδρασης στα προσμειγμένα οξείδια αναμένεται να εξαρτάται από την κινητική σταθερά k₁ και την κάλυψη του H (Θ_H) στο μέταλλο. Αναμένεται η κινητική σταθερά k₁ να αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, με την προϋπόθεση ότι οι μηχανισμοί της διάχυσης και της αντίδρασης όπως και η φύση του αργού βήματος είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας

Ο ρυθμός της αντίδρασης οξειδωσης του H₂ προς H₂O θα περιγράφεται ως εξής:

$$R_{H_2O} = k_1 * \Theta_O * \Theta_H \quad [5.1.16]$$

- **Επίδραση Cu²⁺ στην Αποθηκευτική Ικανότητα Οξυγόνου**

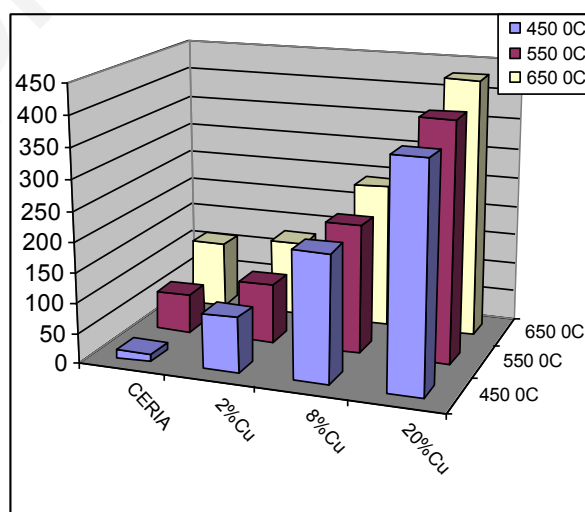
Σκοπός της παρούσης εργασίας ήταν και η μελέτη της επίδρασης της εισαγωγής Cu²⁺ στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου. Στα Σχήματα 5.1.66 και 5.1.67 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων OSC και OSCC (μatoms-O/g_{cat}), αντίστοιχα για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2%-, 8%- και 20%- Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ με χρήση παλμών H₂/O₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C. Αρχικά, και στα τέσσερα δείγματα παρατηρείται μια **αύξηση των τιμών OSC και OSCC με αύξηση της θερμοκρασίας** γεγονός το οποίο είναι λογικό και αναμενόμενο, όπως έχει εξηγηθεί προηγουμένα. Κάτι εξίσου αναμενόμενο που παρατηρείται, συγκρίνοντας τα Σχήματα 5.1.66 και 5.1.67, είναι ότι σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που έγιναν οι μετρήσεις **οι τιμές της συνολικής αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου (OSCC) είναι μεγαλύτερες από τις τιμές του πιο ενεργού οξυγόνου (OSC) που έχει μετρηθεί**. Συγκρίνοντας όλα τα δείγματα παρατηρείται ότι **οι τιμές OSC που έχουν μετρηθεί για το αμιγές δείγμα είναι πολύ πιο χαμηλές σε σχέση με όλα τα προσμειγμένα δείγματα. Μάλιστα η ικανότητα αποθήκευσης ενεργού οξυγόνου (OSC), αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό**. Το ίδιο ισχύει και για την ικανότητα αποθήκευσης συνολικού οξυγόνου (OSCC). Μεγαλύτερη διαφορά στην αποθηκευτική ικανότητα των δειγμάτων

παρατηρείται στις πιο ψηλές θερμοκρασίες (550 και 650 °C). Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στις τιμές OSCC αλλά με εντονότερες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων.

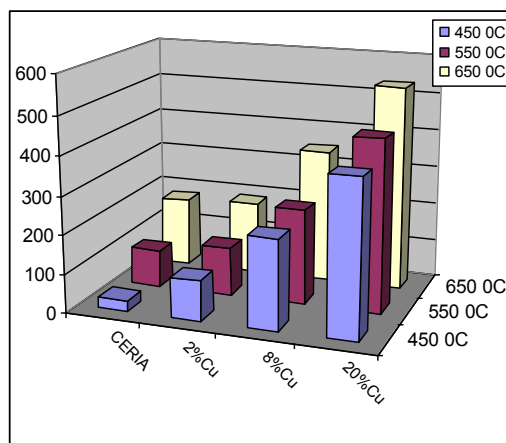
Από τα πιο πάνω αποτελέσματα είναι φανερό ότι η εισαγωγή ιόντων Cu^{2+} στη δομή των στερεών ευνοεί την αποθήκευση οξυγόνου και μάλιστα το φαινόμενο αυτό ενισχύεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό.

Αυτή η μεγάλη αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα οφείλεται σε αναγωγή του εσωτερικού της δομής των μεικτών οξειδίων. Ενώ στο οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) η αποθήκευση οξυγόνου περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια, στα μεικτά οξείδια παρουσιάζεται διάχυση ατόμων οξυγόνου από την εσωτερική δομή του οξειδίου προς τις κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια [74].

Συγκεκριμένα, οι ιοντικές ακτίνες των Ce^{4+} , Ce^{3+} και Cu^{2+} είναι 111, 128.3 και 87 pm, αντίστοιχα. Κατά τη διαδικασία απελευθέρωσης οξυγόνου, ο όγκος του πλέγματος του οξειδίου του δημητρίου αυξάνεται με την αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης του Ce από Ce^{4+} σε Ce^{3+} . Η ενέργεια τάσης (stress-energy) που προκύπτει από την αύξηση του όγκου του πλέγματος του CeO_2 , τείνει να περιορίσει την περαιτέρω μεταβολή της οξειδωτικής βαθμίδας του Ce ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$). **Η εισαγωγή του μικρότερου ιόντος του Cu^{2+} μέσα στο πλέγμα του δημητρίου, οδηγεί στη μείωση του όγκου του πλέγματος, διευκολύνοντας μ'αυτόν τον τρόπο την αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας.** Για τον λόγο αυτό όσο πιο ομογενής είναι η ανάμειξη των ατόμων Ce και Cu σε ατομικό επίπεδο στα στερεά διαλύματα, τόσο σημαντικότερη είναι η βελτίωση στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου.



Σχήμα 5.1.66: Ποσότητες OSC (atoms-O/gcat) για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV} /1M NH_3 , 2%-, 8% -και 20%-Cu-0.1 M Ce^{IV} /1M NH_3 .



Σχήμα 5.1.67: Ποσότητες OSCC (matoms-O/gcat) για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2%-, 8%- και 20%- Cu-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃.

Μια άλλη πιθανή εξήγηση του φαινομένου είναι ότι η παρουσία του χαλκού στην επιφάνεια του CeO₂ αλλοιώνει την ισχύ του δεσμού Ce-O, άρα και την κινητικότητα του επιφανειακά πλεγματοειδούς οξυγόνου του CeO₂, και επομένως οδηγεί σε αύξηση της μετρούμενης ποσότητας οξυγόνου OSC [92]. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη ιόντων Cu²⁺ στην κυβική ενδροκεντρωμένη (fcc) δομή του CeO₂ προκύπτει μια παραμορφωμένη δομή φθορίτη. Η αυξημένη κινητικότητα των O²⁻ μέσα στη συγκεκριμένη δομή, προκύπτει από το γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα του Cu²⁺ (87 pm), είναι μικρότερη από την ιοντική ακτίνα του Ce⁴⁺ (111 pm), γεγονός που διευκολύνει τη διάχυση των ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό του οξειδίου προς την επιφάνεια και αντίστροφα. Συνεπώς, το Ce⁴⁺ ανάγεται πιο εύκολα και γρήγορα με αποτέλεσμα να παρατηρείται αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα (OSC και OSCC) των μεικτών οξειδίων [76]. *Η αύξηση της αποθηκευτικής ικανότητας σε οξυγόνο με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό, αποδεικνύει το γεγονός ότι τα ιόντα του χαλκού ενσωματώνονται στο πλέγμα των στερεών, χωρίς να δημιουργούν ξεχωριστή φάση.* Μάλιστα το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την διαφοροποίηση του επιφανειακού φορτίου που οδηγεί στην δημιουργία στερεών με μικρότερη επιφάνεια BET. Παρόλα αυτά όμως η ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου αυξάνεται.

5.2 Χαρακτηρισμός μεικτών δειγμάτων CeO₂ από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M με ιόντα Μαγγανίου (Mn²⁺), τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ συγκέντρωσης 1M.

- **Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης**

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την επιφάνεια BET, τον όγκο και διάμετρο των πόρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.1 για τα ακόλουθα μεικτά δείγματα:

1. **2%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
2. **20%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
3. **30%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

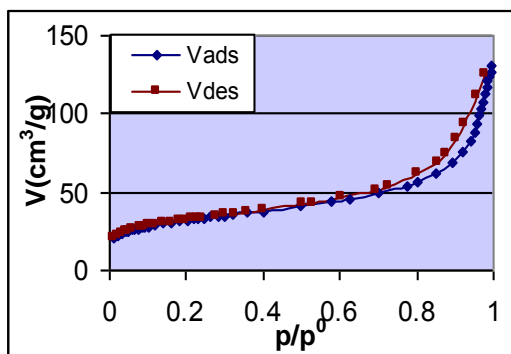
Στα Σχήματα 5.2.1 έως 5.2.3 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου για τα μεικτά δείγματα **x% Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πύρωση) και το Σχήμα 5.2.4 είναι μια σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε μαγγάνιο (x% Mn κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας BET (m²/g). Στο Σχήμα 5.2.5 φαίνεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των ισοθέμων και των τριών δειγμάτων που περιέχουν ιόντα μαγγανίου x% Mn-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃.

Οι ισόθερμοι των δειγμάτων είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης H3 [43, 49]. Δηλαδή, αφορούν μεσοπορώδη υλικά με πόρους που έχουν σχήμα σχισμής [28, 32]. Το γεγονός ότι οι ισόθερμοι δεν παρουσιάζουν πλατώ στις πολύ ψηλές πιέσεις φανερώνει και την ύπαρξη ψευδομεσοπόρων.

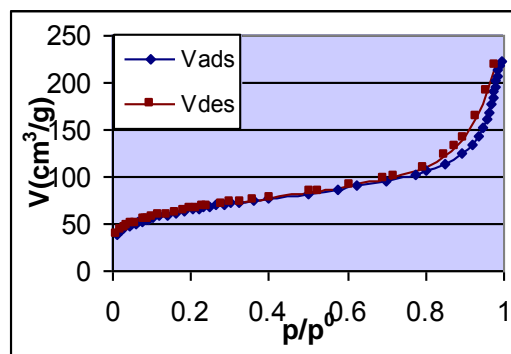
Κάτι που πρέπει να προσέξει κανείς είναι ότι δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές στο σχήμα των ισοθέμων και του βρόχου υστέρησης με αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο. Η διαδικασία πλήρωσης των μεσοπόρων και το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπίκνωσης έχει σχολιαστεί εκτενέστερα για την περίπτωση των δειγμάτων με χαλκό.

Πίνακας 5.2.1: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης για τα μεικτά δείγματα **x% Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πύρωση).

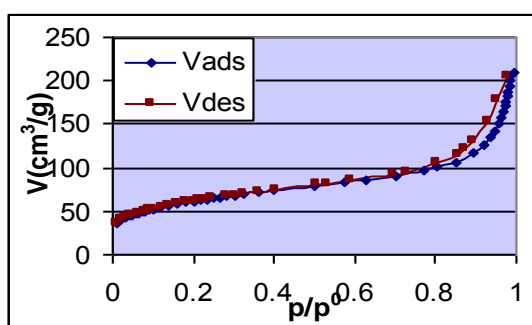
%mol Mn ²⁺ {Θεωρητική τιμή}	Μετρήσεις στο ICP {Πραγματική τιμή}		Επιφανειακή Οξύτητα mol[H ⁺]/100g	S _{BET} (m ² /g)	Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Διαμ. Πόρων (nm)		Μέση Διαμ. Πόρων (nm)
	%κ.β. Mn ²⁺	%mol Mn ²⁺				Ads	Des	
2% Mn	0.35	1.1	3.84	113	0.19	9.3	9.0	6.6
20% Mn	5.0	15.5	4.10	232	0.31	8.2	7.5	5.4
30% Mn	8.0	24.8	4.83	219	0.29	7.9	7.6	5.3



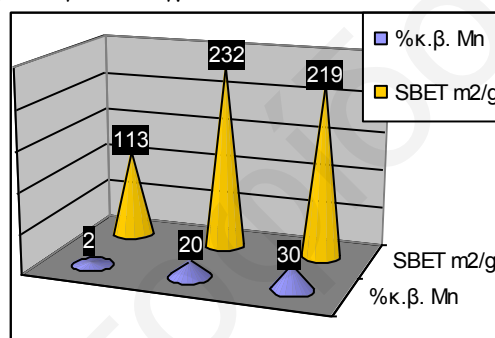
Σχήμα 5.2.1: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Mn/1M NH₃



Σχήμα 5.2.2: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% Mn/1M NH₃



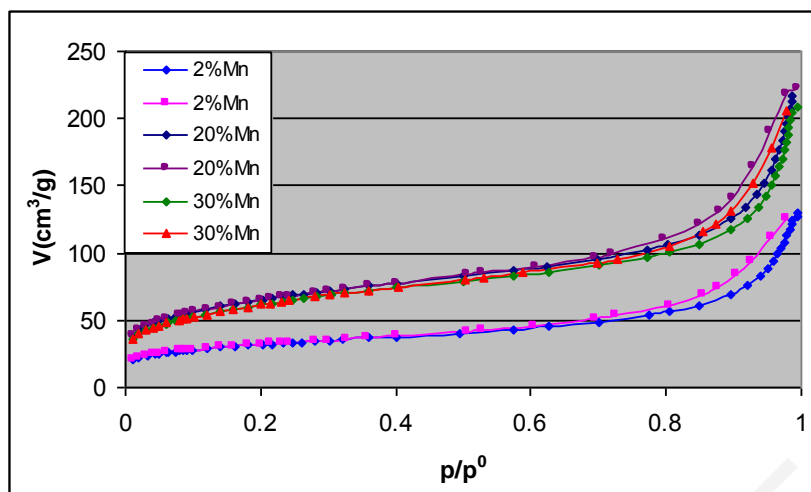
Σχήμα 5.2.3: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% Mn/1M NH₃



Σχήμα 5.2.4: Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε μαγγάνιο (%κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας (m²/g).

Και στις τρεις ισοθέρμους υπάρχει κάποια αλλαγή κλίσης που υποδηλώνει τη δημιουργία του πρώτου στρώματος, (μονοστρώματος) [28]. Η αλλαγή αυτή της κλίσης είναι πολύ μικρή, όμως υπάρχει. Μετά το σχηματισμό του μονοστρώματος, αρχίζει η πολυστρωματική προσρόφηση και έπειτα ακολουθεί η διαδικασία της τριχοειδούς συμύκνωσης [46]. Η πολυστρωματική προσρόφηση λαμβάνει χώρα στους μεσοπόρους που δημιουργούνται κατά την συσσωμάτωση, καθώς και στην εξωτερική επιφάνεια. Κατά την πολυστρωματική προσρόφηση δεν γίνεται μόνο προσρόφηση αερίου αζώτου αλλά και υγρού αζώτου λόγω συμύκνωσης του (τριχοειδής συμύκνωση). Επομένως, κατά την εκρόφηση έχουμε απομάκρυνση του πολυστρώματος και στο τέλος απομάκρυνση του μονοστρώματος [28].

Η πιο έντονη διαφορά που παρουσιάζεται στις τρεις αυτές ισοθέρμους, είναι στην ποσότητα του αζώτου που προσροφάται από τους μεσοπόρους του δείγματος με την χαμηλότερη περιεκτικότητα μαγγανίου (0.1M Ce^{IV}-2% Mn/1M NH₃). Συγκεκριμένα, το δείγμα με την μικρότερη περιεκτικότητα σε μαγγάνιο προσροφά πολύ πιο μικρή ποσότητα αζώτου στους μεσοπόρους του καθώς επίσης και στην εξωτερική επιφάνεια.



Σχήμα 5.2.5: Συγκρητικό Σχήμα των Ισοθέμων Προσρόφησης αζώτου όλων των δειγμάτων που περιέχουν ιόντα μαγγανίου x% Mn-0.1M Ce^{IV}/1MNH₃.

Αυτό είναι εμφανές στην διαφορά του ποσού του αζώτου που προσροφάται για την δημιουργία του μονοστρώματος, καθώς επίσης και στην διαφορά που έχει η κλίση της ισοθέμου (Σχήμα 5.2.1 & 5.2.5) στις περιοχές σχετικής πίεσης 0.2-0.4 p/p^0 , σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα (0.1M Ce^{IV}-20% Mn/1M NH₃ και 0.1M Ce^{IV}-30% Mn/1M NH₃, Σχήματα 5.2.2-5.2.3). Τα δύο τελευταία δείγματα παρουσιάζουν πολύ πιο μεγάλη κλίση στην πολυστρωματική περιοχή της ισοθέμου κάτι που φανερώνει ότι υπάρχει πολύ πιο μεγάλη πολυστρωματική προσρόφηση αερίου πριν την τριχοειδή συμπύκνωση σε σχέση με το δείγμα που περιέχει την μικρότερη περιεκτικότητα μαγγανίου. Η πιο πάνω διαπίστωση επαληθεύεται και από τα αποτελέσματα της ισόθερης ογκομετρικής προσρόφησης τα οποία φαίνονται στον Πίνακα 5.2.1. Από τα αποτελέσματα αυτά είναι εμφανές ότι το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Mn/1M NH₃, παρουσιάζει την μικρότερη επιφάνεια BET και τον μικρότερο όγκο πόρων σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα, καθώς επίσης και την μεγαλύτερη μέση διάμετρο πόρων.

Αυτό που παρατηρείται από τα αποτελέσματα της ισόθερης ογκομετρικής προσρόφησης είναι ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε Mn²⁺ επέρχεται σημαντική αύξηση της επιφάνειας BET. Επίσης ο όγκος των πόρων αυξάνεται και η μέση διάμετρος των πόρων μειώνεται σημαντικά. Βέβαια, όπως έχει εξηγηθεί στην περίπτωση των δειγμάτων χαλκού, σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του πορώδους και της επιφάνειας BET, παίζει η ποσότητα των ιόντων που θα ενταχθούν στην επιφάνεια και η απόσταση μεταξύ τους, για την οποία υπάρχει όπως έχει φανεί **βέλτιστη τιμή. Στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι το 20%.**

*Η σημαντική διαφοροποίηση στο πορώδες και το εμβαδόν της επιφάνειας οφείλεται στην μερική αντικατάσταση του Ce^{4+} από Mn^{2+} , που οδηγεί στην αλλαγή της πόλωσης των δεσμών Ce-O-Ce με την παρεμβολή δεσμών Ce-O-Mn και Mn-OH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στο επιφανειακό φορτίο κάτι που οδηγεί σε διαφορετική συσσωμάτωση και μέγεθος κρυσταλλιτών, επομένως σε παραμόρφωση της δομής του φθορίτη. Γενικά ισχύουν όλα όσα έχουν ειπωθεί στο προηγούμενο υποκεφάλαιο 5.1, για τα δείγματα που περιέχουν ιόντα χαλκού μόνο που σε εκείνη την περίπτωση η αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό οδήγησε σε μείωση της επιφάνειας BET, εν' αντιθέση με την περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν στη δομή τους ιόντα μαγγανίου. Αυτή η διαφορά ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι η δομή του οξειδίου εξαρτάται από την *χημική φύση της πρόδρομης ένωσης* [179]. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των μεικτών δειγμάτων με ιόντα χαλκού χρησιμοποιήθηκε για πρόδρομη ένωση των ιόντων χαλκού, ο ένυδρος νιτρικός χαλκός, $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O (99.5\%)]$, ενώ στην περίπτωση των μεικτών δειγμάτων με ιόντα μαγγανίου χρησιμοποιήθηκε το ένυδρο θειϊκό μαγγάνιο, $[MnSO_4 \cdot H_2O (98\%)]$. Επομένως, η παρουσία νιτρικών και θειϊκών ριζών αντίστοιχα στα διαλύματα ενισχύει στην διαφορετική συσσωμάτωση και κατά συνέπεια τη διαφορετική παραμόρφωση στη δομή του φθορίτη. *Ακόμη, η ιοντική ακτίνα του Ce^{4+} , ($r=111 \text{ pm}$), είναι πιο κοντά στο μέγεθος της ιοντικής ακτίνας του Mn^{2+} , ($r=110 \text{ pm}$), μ'αποτέλεσμα να ευνοείται περισσότερο αυτή η αντικατάσταση σε σχέση με την περίπτωση των ιόντων Cu^{2+} , ($r=87 \text{ pm}$), (βλ. Αποτελέσματα ICP).**

Στόχος της παρούσης διατριβής είναι οι προσμείξεις αυτές να βρίσκονται κυρίως στην επιφάνεια των στερεών έτσι ώστε να μεταβάλλεται το φορτίο της επιφάνειας και επομένως οι επιφανειακές ιδιότητες. Από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης φαίνεται ότι έχει επιτευχθεί ο στόχος, μιας και υπάρχουν σημαντικές αλλαγές τόσο στην επιφάνεια όσο και στη διάμετρο των πόρων.

Επίσης σημαντικό ρόλο στο εμβαδόν της επιφάνειας BET και στη διάμετρο των πόρων παίζει και το μέγεθος των ιόντων. Στην δεδομένη περίπτωση το ιόν του Ce^{4+} έχει ιοντική ακτίνα 111 pm και το ιόν του Mn^{2+} έχει ιοντική ακτίνα 110 pm. Επομένως αφού η ιοντική ακτίνα του μαγγανίου είναι ελάχιστα μικρότερη από του δημητρίου, με αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο, αυξάνεται και ο ελεύθερος χώρος στους πόρους των μεικτών δειγμάτων και επομένως αυξάνεται και η επιφάνεια BET. Η επίδραση του τελευταίου στην επιφάνεια BET, μπορεί να θεωρηθεί και αμελητέα.

Μετά από πύρωση των δειγμάτων στους 400 °C και 700 °C, προέκυψαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 5.2.2.

Πίνακας 5.2.2: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης για τα μεικτά δείγματα $x\% \text{ Mn}$ -0.1 M Ce^{IV} /1M NH_3 (μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C για 2h).

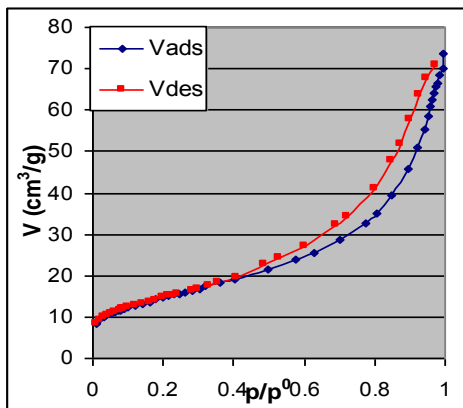
%mol Mn^{2+} {Θεωρητική τιμή}	% κ.β. Mn^{2+} στο στερεό από μετρήσεις στο ICP,	S_{BET} (m^2/g)	Όγκος Πόρων (cm^3/g)	Διαμ. Πόρων (nm)		Μέση Διαμ. Πόρων (nm)
				Ads	Des	
2% Mn πύρωση στους 400 °C	0.35	52.1	0.11	8.0	7.6	8.3
2% Mn πύρωση στους 700 °C	0.35	6.8	0.05	43.3	35.0	29.8
20% Mn πύρωση στους 400 °C	5.0	93.5	0.23	9.9	9.5	9.8
20% Mn πύρωση στους 700 °C	5.0	9.9	0.05	29.8	28.1	17.9
30% Mn πύρωση στους 700 °C	8.0	11.4	0.06	30.0	28.4	21.8

Στα Σχήματα 5.2.6 έως 5.2.10 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου για τα μεικτά δείγματα $x\% \text{ Mn}$ -0.1 M Ce^{IV} /1M NH_3 και το αμιγές CeO_2 , μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C και στο Σχήμα 5.2.11 γίνεται μια σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε μαγγάνιο ($x\% \text{ Mn}$ κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας BET (m^2/g) μετά από πύρωση στις ίδιες θερμοκρασίες.

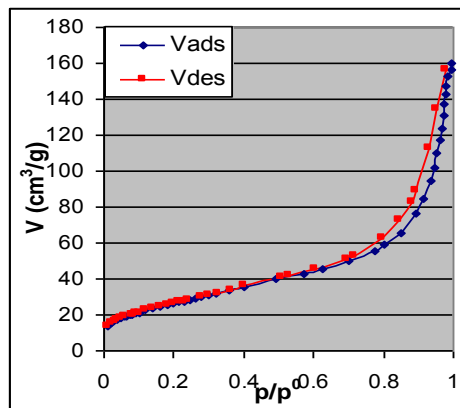
Από τον Πίνακα 5.2.2 φαίνεται η σημαντική απώλεια της επιφάνειας BET με πύρωση των δειγμάτων για 2 ώρες στους 400 °C και 700 °C.

Όπως έχει ξαναειπωθεί για το αμιγές CeO_2 και για τα μεικτά δείγματα με ιόντα χαλκού, με την πύρωση των δειγμάτων αλλάζει η συσσωμάτωση των σωματιδίων μ'αποτέλεσμα τη δημιουργία ψευδομεσοπόρων με μικρότερη επιφάνεια BET. Το φαινόμενο φαίνεται να είναι πιο έντονο όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης.

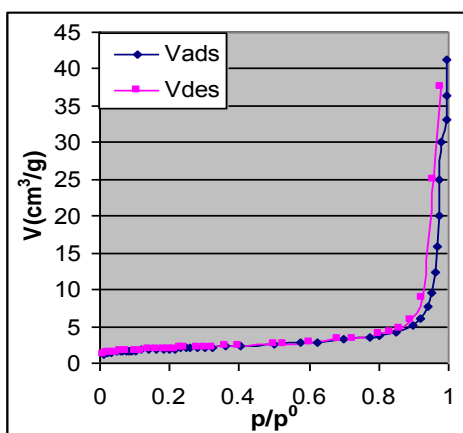
Όσον αφορά το είδος των ισοθέμων είναι για τα δείγματα τα οποία πυρώθηκαν στους 400 °C τύπου IV και γι'αυτά που πυρώθηκαν στους 700 °C τύπου II [43] με βρόχο υστέρησης H3 [49]. Η διαφορά στις ισοθέμους των δειγμάτων τα οποία πυρώθηκαν για 2h στους 700 °C, με αυτά που πυρώθηκαν στους 400 °C, είναι στο σχήμα των ισοθέμων στις πολύ ψηλές πιέσεις όπου στην πρώτη περίπτωση οι ισόθερμοι παρουσιάζουν συνεχή άνοδο στην προσρόφηση χωρίς οριακό σημείο, σ' αντίθεση με την δεύτερη περίπτωση όπου παρουσιάζουν οριακό σημείο.



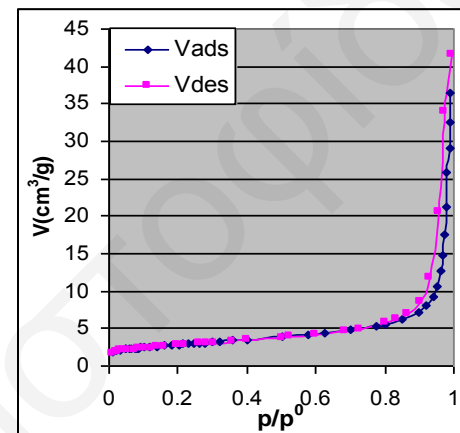
Σχήμα 5.2.6: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Mn/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.



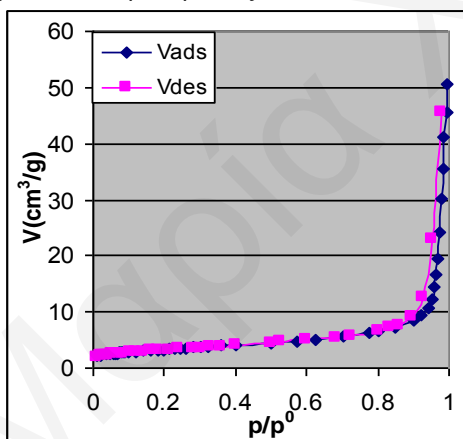
Σχήμα 5.2.7: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% Mn/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.



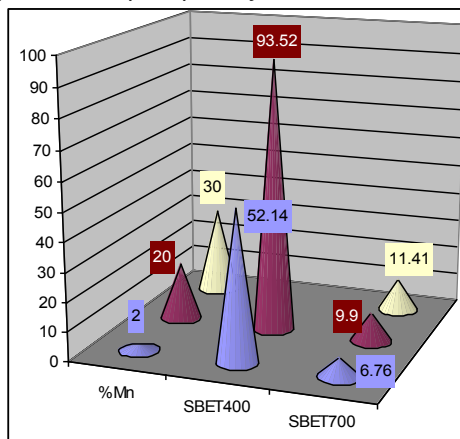
Σχήμα 5.2.8: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Mn/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



Σχήμα 5.2.9: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% Mn/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



Σχήμα 5.2.10: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% Mn/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



Σχήμα 5.2.11: Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε Mn²⁺ (%β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας (m²/g) στους 400 °C και 700 °C.

Όπως έχει υποστηριχθεί και προηγουμένως, αυτό που συμβαίνει με την πύρωση είναι ότι αρχικά αφαιρούνται όλα τα μόρια προσροφημένου ύδατος από την επιφάνεια, επέρχεται έτσι αλλαγή στο επιφανειακό φορτίο που οδηγεί σε συσσωμάτωση των μικρών κρυσταλλιτών σε μεγαλύτερους. Μεταξύ αυτών των

μεγάλων κρυσταλλιτών παραμένουν κάποια κενά της τάξης των μεσοπόρων (ψευδομεσοπόροι, έλλειψη πλατώ) και σ' αυτά οφείλεται ο βρόχος υστέρησης. Όλα αυτά οδηγούν στην μείωση της ειδικής επιφάνειας BET, του όγκου των πόρων, και στην σημαντική αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων [150].

Στις πολύ ψηλές θερμοκρασίες, (700⁰C), αυτό που πραγματικά συμβαίνει κατά την πύρωση είναι η απότομη εκρόφηση προσροφημένου ύδατος μέσα από τους πόρους. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων (στους 700⁰C), και ο σχηματισμός ενός στερεού από μεγάλους κρυσταλλίτες, το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων. Μεταξύ αυτών των μεγάλων κρυσταλλιτών παραμένουν κάποια κενά της τάξης των μεσοπόρων (ψευδομεσοπόροι) και σ' αυτά οφείλεται ο βρόχος υστέρησης. Αυτό το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση των δειγμάτων με ιόντα χαλκού.

Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, αυξάνεται η κινητικότητα του ευκίνητου οξυγόνου (αυτό αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα της τεχνικής OSC και OSCC που θα παρουσιαστούν στην συνέχεια), μ' αποτέλεσμα τη διάχυση ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό της δομής προς κενές θέσεις της επιφάνειας, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα την αναγωγή του εσωτερικού της δομής του μεικτού οξειδίου και την περεταίρω αλλαγή του επιφανειακού φορτίου που συντίνει στην διαφορετική συσσωμάτωση.

Αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο στους 700⁰C σε σχέση με τους 400⁰C, όπως αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου [179]. Βέβαια, οι αλλαγές στην δομή των στερεών διαφέρουν για τις διάφορες περιεκτικότητες ιόντων μαγγανίου, γιατί όπως έχει ξαναειπωθεί, με την προσθήκη των ιόντων αυτών προκαλούνται αλλαγές στο επιφανειακό φορτίο, ανάλογες της ποσότητας του μετάλλου που έχει εισαχθεί.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας BET (m²/g), μαζί με την απώλεια της ειδικής επιφάνειας (%) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.3.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.2.3, για προσθήκη ιόντων μαγγανίου σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 2% συγκεκριμένα 20% και 30% Mn, παρατηρείται ότι οι εκατοστιαίες απώλειες επιφάνειας είναι περίπου ίδιες μετά από πύρωση στους 400⁰C, και κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με αυτήν του αμιγούς δείγματος. Στους 700⁰C, οι απώλειες είναι πολύ πιο μεγάλες και ουσιαστικά έχουμε επιφάνειες οι οποίες είναι 20 και πλέον φορές μικρότερες από τις αρχικές.

Πίνακας 5.2.3: Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας BET(m²/g), στο αμιγές CeO₂ και στα μεικτά οξειδία (Ce_xMn_{1-x}O₂), και της απώλειας που παρουσιάζουν (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης.

%mol Mn ²⁺ {Θεωρητική τιμή}	S _{BET} (m ² /g) (χωρίς πύρωση)	S _{BET} (m ² /g)		Απώλεια BET (%)	
		Πύρωση στους 400 °C (2h)	Πύρωση στους 700 °C (2h)	Πύρωση στους 400 °C (2h)	Πύρωση στους 700 °C (2h)
Αμιγές CeO ₂ 0% Mn	137	60	15.6	-56	-89
2% Mn	113	52	6.8	-54	-94
20% Mn	232	93.5	9.9	-60	-96
30% Mn	219	----	11.4	----	-95

Αξιοσημείωτο όμως είναι το γεγονός ότι το δείγμα που περιέχει 20%Mn, παρουσιάζει αρκετά μεγάλη επιφάνεια BET (232 m²/g), η οποία παραμένει μεγάλη και μετά από πύρωση στους 400 °C (93.5 m²/g).

- **Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Ατομικής Εκπομπής με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP-AES**

Από τη χρήση της τεχνικής αυτής προσδιορίστηκαν οι πραγματικές ποσότητες των μεταλλικών ιόντων μαγγανίου που εισήχθησαν στη δομή του CeO₂. Τα αποτελέσματα της τεχνικής αυτής συνοψίζονται στον Πίνακα 5.2.4 μαζί με τις επιφάνειες BET των δειγμάτων.

Παρατηρούμε ότι οι θεωρητικές ποσότητες μαγγανίου διαφέρουν από τις πραγματικές [18, 59]. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν μπορεί όλη η θεωρητική συγκέντρωση ιόντων μαγγανίου να εισέλθει στο κρυσταλλικό πλέγμα αντικαθιστώντας ιόντα δημητρίου.

Αντίθετα η ποσότητα ιόντων που δεν εισχώρησε στο πλέγμα, παρέμεινε στο υπερκείμενο υπέρκορο διάλυμα το οποίο χύθηκε για να μπορέσει να απομακρυνθεί το ίζημα και να ξηραθεί. Παρόλα αυτά όσο αυξάνεται η θεωρητική τιμή αυξάνεται και η πραγματική (αυτή που μετρήθηκε από το ICP).

Πίνακας 5.2.4: Αποτελέσματα τεχνικής ICP [109, 117].

% mol Mn ²⁺ / 100 mol Θεωρητική τιμή	% mol Mn ²⁺ / 100 mol Πραγματική τιμή	%mol Mn ²⁺ / 100g	%Mn ²⁺ κ.β	S _{BET} (m ² /g)
2	1.1	0.006	0.35	113
20	15.5	0.09	5.0	232
30	24.8	0.15	8.0	219

Από τα αποτελέσματα στον Πίνακα 5.2.4, είναι φανερό ότι την μεγαλύτερη επιφάνεια BET την έχει το δείγμα με πραγματική περιεκτικότητα μαγγανίου 15.5%. Στα ίδια επίπεδα κυμαίνεται και το δείγμα με περιεκτικότητα μαγγανίου 24.8%, ενώ το δείγμα με πραγματική περιεκτικότητα 1.1% mol Mn έχει περίπου την μισή επιφάνεια BET σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα. Επομένως θα μπορούσαμε να συμπεράνουμε ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο (με μέγιστο το 15.5%) αυξάνεται η επιφάνεια BET των δειγμάτων. Οι λόγοι που οδηγούν στην πιο πάνω διαπίστωση έχουν αναλυθεί στο προηγούμενο υποκεφάλαιο της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης.

Η ποσότητα των ιόντων που μπορούν να αντικατασταθούν είναι περιορισμένη και οι θέσεις οι οποίες καταλαμβάνουν είναι τέτοιες, ώστε η ενέργεια πλέγματος να είναι η ελάχιστη δυνατή και οι αλληλεπιδράσεις με OH οι καλύτερες δυνατές [102]. Επίσης, κατά την διάρκεια της παρασκευής τα δείγματα αναδεύονται συνεχώς έτσι ώστε να επιτευχθεί όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη κατανομή των ιόντων μαγγανίου.

Όπως έχει ξαναειπωθεί για να μπορέσει μια στερεή φάση να αποχωριστεί από ένα διάλυμα πρέπει αυτό να καταστεί υπέρκορο, δηλαδή να βρεθεί σε μια θερμοδυναμικά ασταθή κατάσταση. Οι διάφοροι τρόποι για να καταστεί ένα διάλυμα υπέρκορο έχουν αναλυθεί για την περίπτωση των μεικτών δειγμάτων με ιόντα χαλκού. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το pH του διαλύματος του δείγματος 2% Mn ήταν 9.63, το pH του διαλύματος του δείγματος 20% Mn ήταν 9.72 και το pH του διαλύματος του δείγματος 30% Mn ήταν 9.78. Επομένως αυτό που άλλαζε κάθε φορά εκτός από την αυξανόμενη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης που περιείχε τα ιόντα μαγγανίου, ήταν η ποσότητα του διαλύτη (H₂O) και της βάσης (NH₃ 1M) έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση (0.1M). Με την τεχνική αυτή βασικά επιτεύχθηκε ο **ποσοτικός προσδιορισμός των ιόντων Mn²⁺** που περιέχεται στα υπό μελέτη στερεά.

- **Αποτελέσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας – FTIR & DRIFT**

Οι μετρήσεις των υπέρυθρων φασμάτων FTIR και DRIFT [105, 112, 113] πάρθηκαν για τα ακόλουθα δείγματα και απεικονίζονται στα ακόλουθα Σχήματα: 5.2.12-5.2.18:

1. **2%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
2. **20%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
3. **30%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

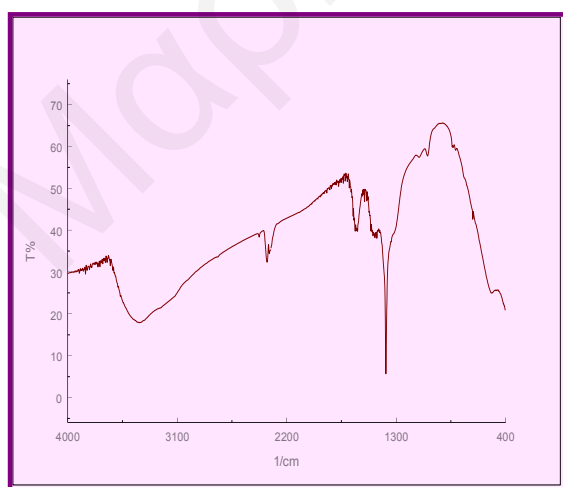
Εκτός από τα φάσματα FTIR και DRIFTS των υπό μελέτη δειγμάτων φαίνεται και η ταυτοποίηση των κορυφών τους (Πίνακες 5.2.5-5.2.8). Για σκοπούς σύγκρισης, βλέπε Σχήμα 5.2.18, που αντιστοιχεί στο FTIR φάσμα του αμιγούς δείγματος.

Τα φάσματα FTIR και DRIFT δεν έδειξαν χαρακτηριστικές κορυφές των οξειδίων του μαγγανίου πράγμα που μπορεί να σημαίνει ότι δεν υπάρχουν ξεχωριστές φάσεις.

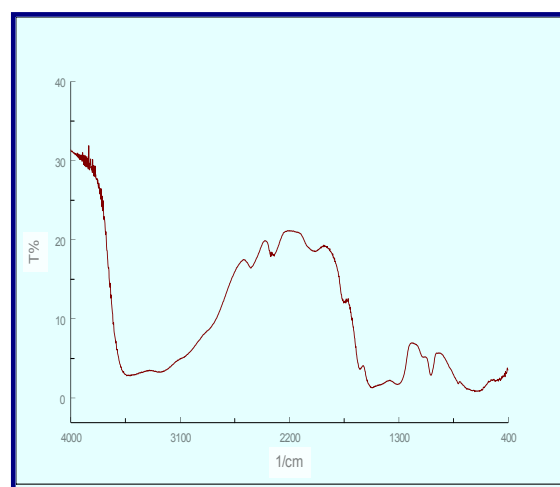
Οι σημαντικότερες διαφορές στα φάσματα FTIR των προσμειγμένων δειγμάτων με μαγγάνιο, ήταν στις συχνότητες έκτασης του OH: στο φάσμα του καθαρού CeO₂ (Σχήμα 5.2.18) παρατηρείται μια πλατιά κορυφή στα 3400 cm⁻¹-3100 cm⁻¹ όπου μπορούν να διακριθούν τα δύο είδη υδροξυλίων όχι όμως τόσο εύκολα όπως στην περίπτωση των μεικτών δειγμάτων [61, 164]. Στα μεικτά δείγματα με μαγγάνιο, CeO₂-Mn, παρατηρούνται επίσης 2 ευδιάκριτες κορυφές γύρω στα 3400-3100 cm⁻¹. Οι εντάσεις των κορυφών διαφέρουν ανάλογα με την περιεκτικότητα σε μαγγάνιο.

Τα Σχήματα 5.2.12-5.2.18 παρουσιάζουν τα φάσματα FTIR και DRIFT για τα δείγματα CeO₂ που περιέχουν 2%, 20% και 30% Mn. Από την παρουσίαση των τριών αυτών δειγμάτων φαίνεται ότι έχουμε ακριβώς τις ίδιες κορυφές, με μόνη διαφορά ότι είναι ελαφρώς μετατοπισμένες και υπάρχει διαφορά στην ένταση τους κυρίως στην περιοχή των 3100-3400 cm⁻¹ (που οφείλεται στις δονήσεις τάσης των υδροξυλίων). Από το γεγονός αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι έχουμε δομή φθορίτη όπου με την εισδοχή διαφορετικής περιεκτικότητας μαγγανίου, προκαλείται όπως έχει επανειλημμένα ειπωθεί διαφοροποίηση στο επιφανειακό φορτίο με αποτέλεσμα την διαφορετική συσσωμάτωση και την παραμόρφωση της δομής.

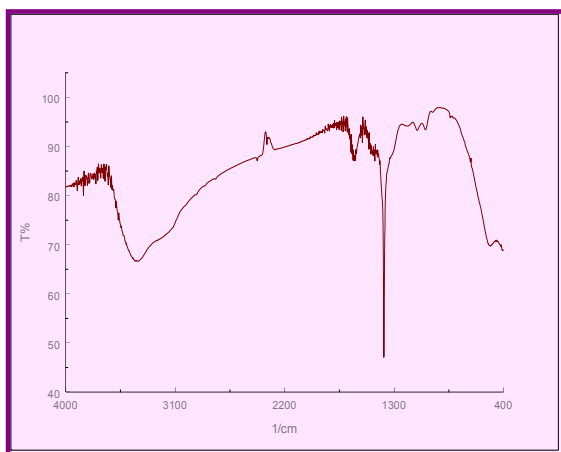
- **Φάσματα FTIR και DRIFT που αφορούν τα μεικτά δείγματα διοξειδίου του δημητρίου με μαγγάνιο.**



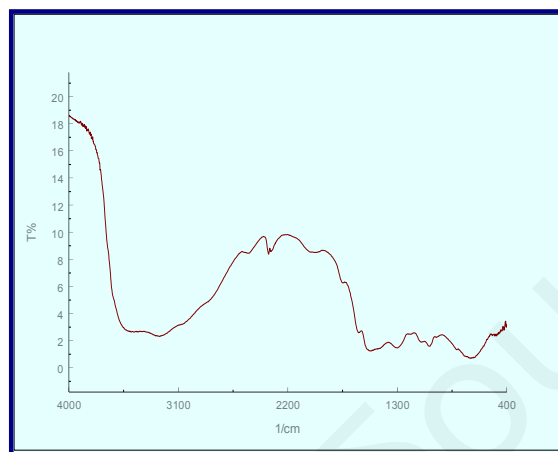
Σχήμα 5.2.12: FTIR φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Mn/1M NH₃.



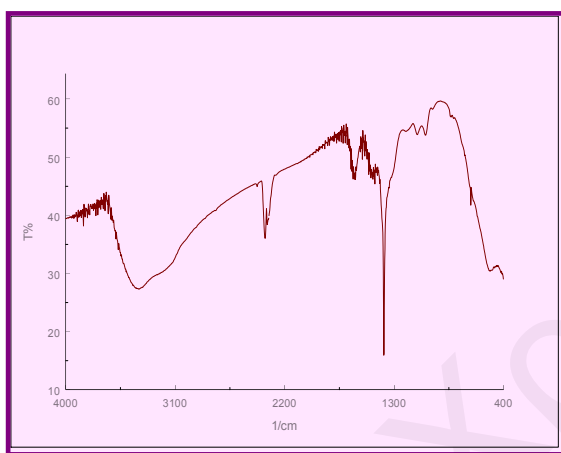
Σχήμα 6.5.13: DRIFT φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Mn/1M NH₃.



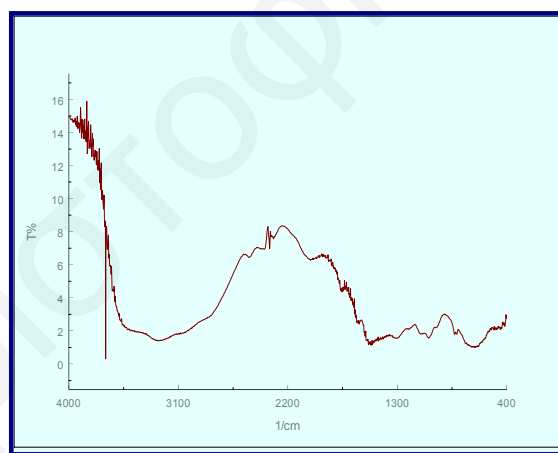
Σχήμα 5.2.14: FTIR φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% Mn / 1M NH₃.



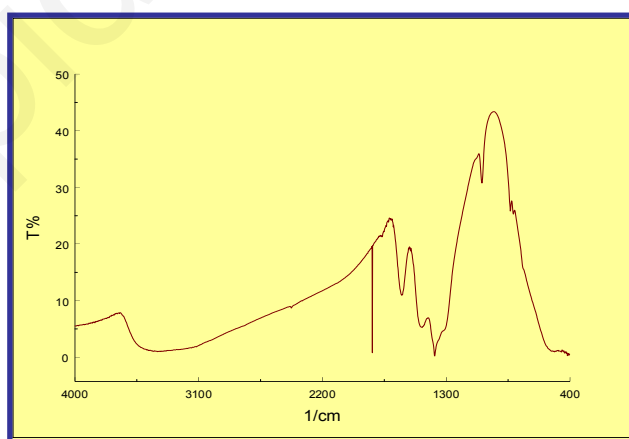
Σχήμα 5.2.15: DRIFT φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% Mn / 1M NH₃.



Σχήμα 5.2.16: FTIR φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% Mn / 1M NH₃.



Σχήμα 5.2.17: DRIFT φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% Mn / 1M NH₃.



Σχήμα 5.2.18: FTIR φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (αμιγές)

Πίνακας 5.2.5 : Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}	3440	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3150-3100	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1634	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1474-1359	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη) [61, 164]
	1381	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Γενικά, τα φάσματα CeO₂ είτε καθαρού είτε με προσμείξεις έχουν τρία χαρακτηριστικά: ένα σύμπλεγμα πλατιών κορυφών γύρω στα 3400-3100cm⁻¹, δεύτερο μια κορυφή στα 1630 cm⁻¹ που αποδίδεται στην κάμψη H-O-H και υποδεικνύει την παρουσία ύδατος, και τέλος μια στενή κορυφή γύρω στα 1383 cm⁻¹ που έχει αποδοθεί στο δονισμό Ce-OH που περιβάλλεται από μια πλατιά κορυφή (1480cm⁻¹) που έχει αποδοθεί στην κάμψη Ce-O-Ce και είναι χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του CeO₂ (φθορίτης) [61, 164].

Σύγκριση του φάσματος FTIR καθαρού και προσμειγμένων CeO₂ δείχνει ότι η κορυφή στα 1383 cm⁻¹ για το πρώτο έχει διαφορετικό πλάτος, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία προσμείξεων προκαλεί παραμόρφωση της φθοριτικής δομής του CeO₂.

Αυτό, ενισχύεται και από την παραμόρφωση, την μετατόπιση και την διαφορά στην ένταση της κορυφής στα 1480 cm⁻¹, περίπου, στα προσμειγμένα δείγματα σε σχέση με το αμιγές (βλ. Σχήμα 4.1.6, Πίνακα 4.1.2), που αφορά την κάμψη Ce-O-Ce.

Το γεγονός ότι η ένταση για την κάμψη H-O-H που αφορά την κορυφή γύρω στα 1640 cm⁻¹ ήταν πολύ παρόμοια στο αμιγές και προσμειγμένα οξείδια, υποδεικνύει

ότι οι διαφορές, οφείλονται στα επιφανειακά $-OH$ και τις ομάδες $Mn-OH$, και μπορεί να υποδεικνύουν ότι τα ετεροάτομα είναι διεσπαρμένα με μορφή μικροφάσης μέσα στους πόρους του CeO_2 .

Σε όλα τα φάσματα, είναι εμφανής η παρουσία δύο ειδών υδροξυλίων, στην περιοχή 3400cm^{-1} - 3100cm^{-1} .

Στην συνέχεια ακολουθούν οι Πίνακες ταυτοποίησης των κορυφών των μεικτών με μαγγάνιο δειγμάτων (Πίνακες 5.2.6-5.2.8).

Πίνακας 5.2.6: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα $0.1M\ Ce^{IV}$ - $2\% Mn$.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm^{-1})	Προσδιορισμός κορυφών
$0.1M\ Ce^{IV}$-$2\%Mn$	3400	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3229	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1639	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1479	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη)[61, 164]
	1379	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Η μεγάλη αφθονία των υδροξυλίων που υπάρχει σε όλα τα δείγματα, προκαλείται εκτός από την παρουσία των διαφόρων ιόντων στην δομή των δειγμάτων και από την παρουσία δομικών αταξιών, οι οποίες εγείρουν τη δημιουργία υδροξυλομάδων στην επιφάνεια των στερεών [112]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα FTIR φάσματα παρουσιάζουν δύο κορυφές στα 3400 cm^{-1} και 1640 cm^{-1} περίπου, χαρακτηριστικές των ομάδων O-H, οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις έκτασης των δεσμευμένων με υδρογόνο υδροξυλομάδων και σε δονήσεις κάμψης H-O-H, αντίστοιχα .

Πίνακας 5.2.7: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}-20% Mn.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}- 20%Mn	3416	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3169	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1630	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1477	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη)[61, 164]
	1383	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

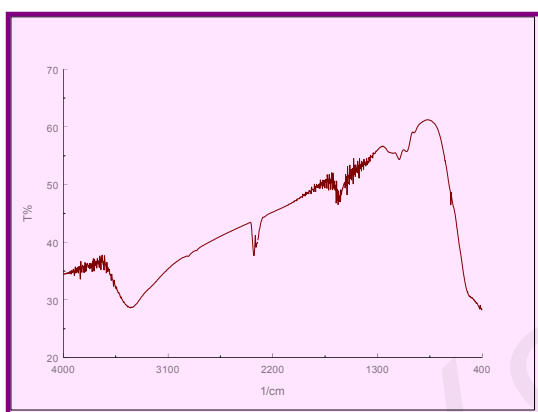
Πίνακας 5.2.8: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M CeIV-30% Mn.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}- 30%Mn	3420	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3172	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1634	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1478	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη) [61, 164]
	1383	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

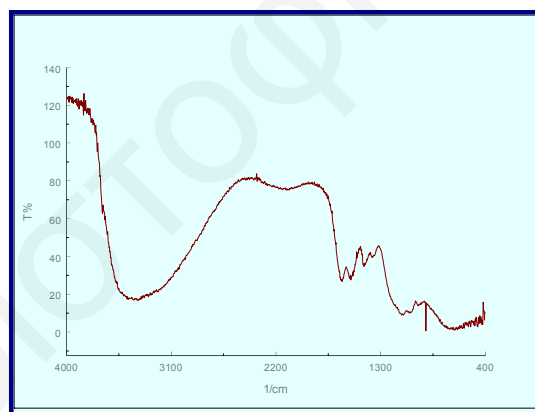
Με την πάρωση του δείγματος 20%Mn στους 400 °C, οι κορυφές γύρω στα 3400 cm⁻¹ συρρικνώθηκαν λόγω της αφαίρεσης του μοριακού ύδατος από τους πόρους του στερεού. Επίσης, η κορυφή στα 1381 cm⁻¹, (Δόνηση τάσης του δεσμού

Ce-OH) εξαφανίστηκε για τον ίδιο λόγο. Αυτό είναι εμφανές στα Σχήματα 5.2.19-5.2.20 όπου παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR και DRIFT του πυρωμένου δείγματος 20%Mn.

Με βάση τις διάφορες μελέτες στη βιβλιογραφία που αφορούν τις κορυφές των υδροξυλικών ομάδων [165], οι δύο ομάδες δονήσεων που παρατηρούνται στα φάσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.6 προηγούμενου υποκεφαλαίου και αφορούν τα δομικά υδροξύλια που αποτελούν μέρος της δομής και τα ελεύθερα υδροξύλια, που είναι προσροφημένα στο δείγμα. Οι δονήσεις τάσης των δομικών υδροξυλίων εμφανίζονται στην περιοχή $3250-3000\text{cm}^{-1}$, ενώ οι αντίστοιχες για τα ελεύθερα υδροξύλια εμφανίζονται γύρω στα 3400cm^{-1} . Η κορυφή στην περιοχή αυτή είναι πλατιά.



Σχήμα 5.2.19: FTIR φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}-20\%\text{Mn}/1\text{M NH}_3$ μετά από πύρωση στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ για 2h.



Σχήμα 4.2.20: DRIFT φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}-20\%\text{Mn}/1\text{M NH}_3$ μετά από πύρωση στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ για 2h.

Έτσι οι κορυφές που αφορούν τα υδροξύλια, στα σχήματα 5.2.12-5.2.19 μπορούν να ταξινομηθούν γενικά σε δύο ομάδες: (α) σε αυτές που βρίσκονται στην περιοχή $3350-3100\text{cm}^{-1}$ και (β) σε αυτές που κυμαίνονται μεταξύ $3400-3350\text{cm}^{-1}$. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτός ο διαχωρισμός σχετίζεται επίσης με την *ισχύ των όξινων περιοχών* που χαρακτηρίζουν το δείγμα [165], κάτι το οποίο έχει εξηγηθεί προηγουμένως.

- **Αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας**

Η ογκομετρική μέθοδος [117] η οποία χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της οξύτητας των δειγμάτων έδειξε ότι η οξύτητα για το κάθε δείγμα ξεχωριστά αν εκφραστεί σε $\text{mol}[\text{H}^+]/100\text{g}_{\text{δείγματος}}$ και $\text{mol}[\text{H}^+]/\text{m}^2_{\text{δείγματος}}$ (επιφανειακή οξύτητα), έχει ως εξής (Πίνακας 5.2.9):

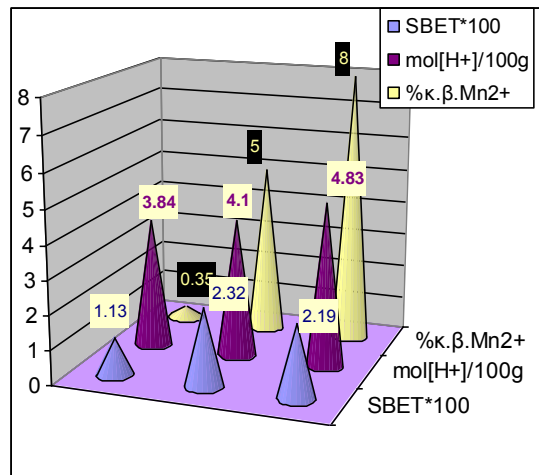
Παρατηρούμε ότι με αύξηση της περιεκτικότητας ιόντων μαγγανίου αυξάνεται η επιφανειακή οξύτητα η οποία είναι εκφρασμένη σε $\text{mol} [\text{H}^+]/100\text{g}$ δείγματος. Αυτό συμβαίνει γιατί με αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο αυξάνεται κατά πολύ η επιφάνεια BET των στερεών σε σχέση με το αμιγές δείγμα (κυρίως για τα δείγματα 20% και 30% Mn), και επομένως αυξάνονται και τα συνολικά όξινα κέντρα (Πίνακας 5.2.9, Σχήμα 5.2.21).

Πίνακας 5.2.9: Αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας.

%mol Mn ²⁺ Θεωρητική τιμή	S _{BET} m ² /g	% κ.β. Mn ²⁺ από μετρήσεις στο ICP	Επιφανειακή Οξύτητα	
			mol[H ⁺]/ 100g	mol[H ⁺]/ m ² (*10 ⁻²)
Αμιγές CeO₂ 0% Mn	137	----	3.70	0.0269
2% Mn	113	0.35	3.84	0.0340
20% Mn	232	5.0	4.10	0.0177
30% Mn	219	8.0	4.83	0.0221

Με σύγκριση των προσμειγμένων δειγμάτων μεταξύ τους παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη επιφανειακή οξύτητα ανά 100g, παρουσιάζει το δείγμα που περιέχει 30% Mn. Το δείγμα που περιέχει 20% Mn παρόλο που η επιφάνειά του είναι λίγο μεγαλύτερη παρουσιάζει μικρότερη επιφανειακή οξύτητα. Το δείγμα που περιέχει 2% Mn έχει μικρότερη επιφανειακή οξύτητα από τα άλλα δύο προσμειγμένα δείγματα, λόγω μικρότερης επιφάνειας σε σχέση μ'αυτά, αλλά έχει μεγαλύτερη επιφανειακή οξύτητα από αυτή του αμιγούς δείγματος παρόλο που η επιφάνεια BET του αμιγούς δείγματος είναι μεγαλύτερη. Αυτό συμβαίνει γιατί στο δείγμα που περιέχει 2% Mn, το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων μαγγανίου ενσωματώνεται στην επιφάνεια του στερεού, μ'αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτροστατικού πεδίου μέσα στο δίκτυο. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την *πόλωση των γειτονικών υδροξυλικών ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια (Ce-OH) και την αύξηση της επιφανειακής οξύτητας σε σχέση με το αμιγές δείγμα*. Το ίδιο ισχύει και αν συγκρίνει κανείς τα άλλα δύο δείγματα, με θεωρητικές περιεκτικότητες μαγγανίου 20 και 30%, με το αμιγές δείγμα.

Η επιφανειακή οξύτητα εκφρασμένη σε $\text{mol} [\text{H}^+]/\text{m}^2$, αντικατοπτρίζει στην ουσία την επίδραση που έχει η επιφανειακή εισαγωγή των ιόντων μαγγανίου, στην οξύτητα. Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της συνολικής περιεκτικότητας ιόντων μαγγανίου (20% και 30% Mn), η οξύτητα ανά τετραγωνικό μέτρο μειώνεται, κάτι που λογικά δεν θα αναμενόταν (Πίνακας 5.2.9, Σχήμα 5.2.22).



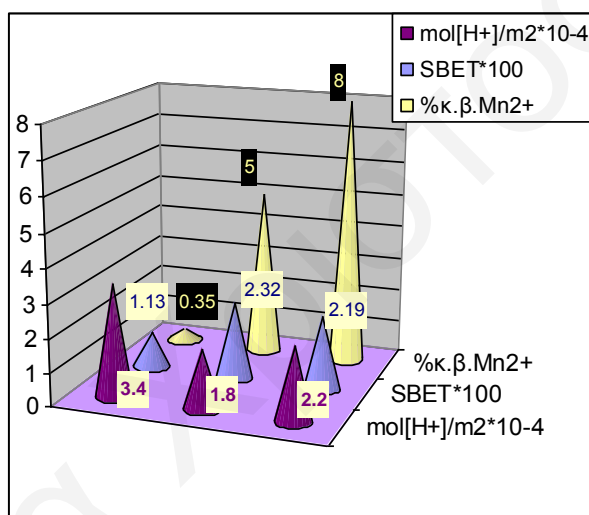
Σχήμα 5.2.21: Σχηματική Αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε μαγγάνιο %κ.β., το εμβαδόν της επιφάνειας (m²/g) και την επιφανειακή οξύτητα mol[H⁺]/100g.

Μια λογική εξήγηση, είναι ότι τα ιόντα μαγγανίου δεν βρίσκονται μόνο στην επιφάνεια, αλλά ενσωματώνονται και μέσα στους πόρους **με την μορφή μικροφάσης οξειδίου του μαγγανίου**. Έτσι η επίδραση που έχουν στην πόλωση των επιφανειακών υδροξυλίων (Ce-OH), είναι μειωμένη σε σχέση μ'αυτή που θα αναμενόταν αν όλα τα ιόντα μαγγανίου ενσωματόνουνταν στην επιφάνεια. Επομένως παρουσιάζεται μειωμένη και η επιφανειακή οξύτητα.

Ακόμη, η ποσότητα των ιόντων μαγγανίου που βρίσκονται στην επιφάνεια, καθορίζει τον αριθμό και τη δύναμη των όξινων ομάδων της επιφάνειας. Η οξύτητα μιας ομάδας καθορίζεται από το πόσο εύκολα ιονίζεται, δηλ. πόσο πολωμένος είναι ο δεσμός O-H. Αυξανόμενης της ποσότητας μαγγανίου, αυξάνονται και οι όξινες ομάδες. Όμως, η δύναμή τους αυξάνεται μέχρι μιας οριακής τιμής, από όπου αρχίζει να μειώνεται. **Είναι καλύτερα να έχουμε τέτοια αναλογία μαγγανίου, έτσι ώστε να έχουμε τη βέλτιστη ποσότητα όξινων ομάδων και την επιθυμητή δύναμη**. Ο λόγος που το μαγγάνιο σχετίζεται με τη δύναμη των όξινων ομάδων είναι γιατί η πόλωση του Mn-O, εξαρτάται από την απόσταση Mn-Mn, δηλ. όσο πιο απομακρυσμένα είναι τα δύο Mn, τόσο πιο πολωμένος θα είναι ο δεσμός Mn-O, επομένως θα ιονίζεται πιο εύκολα το OH και συνεπώς θα καθίσταται πιο όξινη η ομάδα. Είναι πολύ σημαντικός ο αριθμός και η δύναμη των όξινων ομάδων μιας κι'αυτά αποτελούν τα ενεργά κέντρα στις διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις. **Επομένως, όσον αφορά τις μεγάλες περιεκτικότητες μαγγανίου, σημαντικό ρόλο παίζει στην ισχύ των όξινων ομάδων η απόστασή μεταξύ τους. Δηλ. μπορεί στις περιπτώσεις αυτές, τα περισσότερα ιόντα μαγγανίου να βρίσκονται στην επιφάνεια κι όχι στο εσωτερικό της δομής όπως έχει προταθεί προηγουμένως, όμως, η απόσταση μεταξύ τους να μην είναι η ιδανική**

μ'αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μειωμένη ισχύς σε σχέση με την αναμενόμενη, (σύμφωνα πάντοτε με τις πολύ μεγάλες επιφάνειες BET που παρατηρούνται), και συγκριτικά μ' αυτήν του δείγματος με τα λιγότερα ιόντα μαγγανίου και του αμιγούς.

Γενικά όμως, παρατηρούμε ότι με προσθήκη ιόντων μαγγανίου και μάλιστα με αύξηση της περιεκτικότητάς τους αυξάνεται η ολική οξύτητα ανά 100g στερεού και μάλιστα είναι μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται στο αμιγές δείγμα. Αυτό σχετίζεται τόσο με την ενσωμάτωση ιόντων μαγγανίου στην επιφάνεια των διαφόρων στερεών όσο και από την επίδραση που έχει αυτή η ενσωμάτωση στο εμβαδόν της επιφάνειας BET το οποίο αυξάνεται αισθητά με αύξηση της περιεκτικότητας μαγγανίου. Έτσι αφού οι επιφάνειες των στερεών με μεγαλύτερη περιεκτικότητα μαγγανίου είναι μεγαλύτερες, θα περιέχουν συνολικά περισσότερα όξινα κέντρα, η ισχύς των οποίων μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο.



Σχήμα 5.2.22: Σχηματική Αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε μαγγάνιο %κ.β., το εμβαδόν της επιφάνειας (m²/g) και την επιφανειακή οξύτητα mol[H⁺]/m².

• Αποτελέσματα Προσρόφησης Πυριδίνης

Τα αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα προσρόφησης πυριδίνης [112, 167].

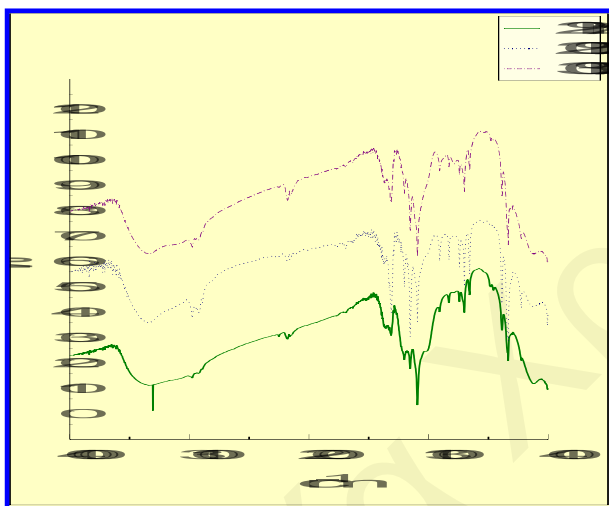
Φάσματα μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για τα δείγματα όλων των περιεκτικότητων μαγγανίου (2, 20 και 30 mol% Mn, θεωρητική περιεκτικότητα), μετρήθηκαν με τη χρήση πεπιεσμένων δισκίων βρωμιούχου καλίου. Τα φάσματα παρουσιάζονται υπό κλίμακα διαπερατότητας στην περιοχή 4000-400cm⁻¹ (Σχήμα 5.2.23) και 800-400cm⁻¹ (Σχήμα 5.2.24).

Μετά την έκθεση των δειγμάτων σε ατμόσφαιρα πυριδίνης για μια εβδομάδα, παρατηρείται μια **οξεία κορυφή στα 700 cm⁻¹**, (βλ. Σχήμα 5.2.23-5.2.24), η οποία

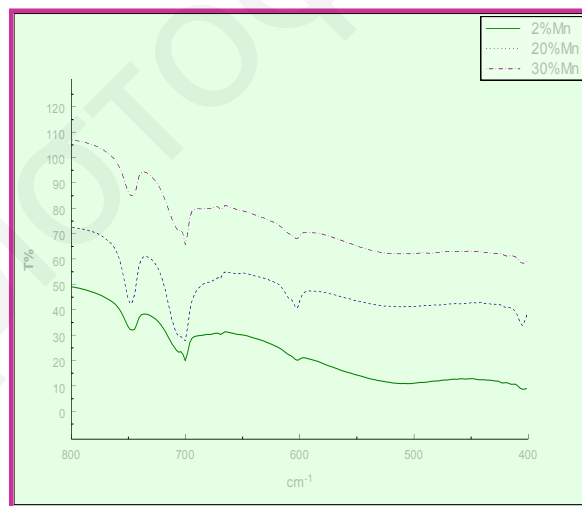
είναι *χαρακτηριστική του συντονισμένου μορίου της πυριδίνης με τις όξινες ομάδες Lewis των δειγμάτων*. Παρόλα αυτά η ισχύς της οξύτητας δεν μπορεί να προσδιορισθεί από αυτή την μέθοδο. Η εμφάνιση των κορυφών δείχνει, μόνο ότι υπάρχουν οι όξινες περιοχές με ικανοποιητικά υψηλή οξύτητα τέτοια που να τους επιτρέπει ν'αντιδρούν με το μόριο της πυριδίνης (Σχήμα 5.2.24).

Επομένως, αφού όλα τα δείγματα τα οποία εκτέθηκαν σε πυριδίνη παρουσιάζουν όπως έχει προαναφερθεί στα φάσματα FTIR, την οξεία κορυφή στα 700 cm^{-1} , προκύπτει ότι *η οξύτητα στα δείγματα με προσμείξεις μαγγανίου είναι κατά κύριο λόγο οξύτητα Lewis* [118].

Αν προσέξει κανείς τα φάσματα FTIR του Σχήματος 5.2.23 στην περιοχή $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, θα παρατηρήσει ότι η ένταση της κορυφής στα 700 cm^{-1} , αυξάνεται με αύξηση της πρόσμειξης σε μαγγάνιο.



Σχήμα 5.2.23: FTIR φάσμα για όλα τα δείγματα με προσμείξεις μαγγανίου στην περιοχή $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, μετά από έκθεση σε πυριδίνη.



Σχήμα 5.2.24: FTIR φάσμα για όλα τα δείγματα με προσμείξεις μαγγανίου στην περιοχή $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, μετά από έκθεση σε πυριδίνη.

Όπως είναι γνωστό η ένταση των κορυφών αντικατοπτρίζει και την ποσότητα των όξινων κέντρων. Επομένως *με αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο αυξάνονται τα όξινα κέντρα και συγκεκριμένα τα όξινα κέντρα Lewis των δειγμάτων*. Το συμπέρασμα αυτό είναι σύμφωνο και με τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την μέτρηση της επιφανειακής οξύτητας ($\text{mol}[\text{H}^+]/100\text{g}$ δείγματος), με την ογκομετρική μέθοδο, καθώς και την μέθοδο της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης όπου φαίνεται ότι με την προσθήκη των ιόντων μαγγανίου στην επιφάνεια αυξάνεται η επιφάνεια BET των δειγμάτων, κάτι που συμβαδίζει και με την αύξηση των όξινων κέντρων.

Ακόμη η αύξηση της επιφανειακής οξύτητας οφείλεται στο γεγονός ότι κάθε δισθενές μεταλλοκατιόν μαγγανίου που αντικαθιστά ένα τετρασθενές μεταλλοκατιόν δημητρίου, δημιουργεί μια πιθανή ενεργή περιοχή (Mn-OH), λόγω του αρνητικού φορτίου που προκύπτει. Δημιουργείται έτσι, ένα ηλεκτροστατικό πεδίο μέσα στο δίκτυο λόγω της διαφοράς φορτίου με αποτέλεσμα την πόλωση των υδροξυλικών ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια (Ce-OH). Συνεπώς συμβαίνει αυτό που θα αναμενόταν λογικά: η αύξηση της επιφανειακής οξύτητας με αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο.

Τέλος, είναι δυνατό ομάδες **Brönsted** να είναι παρούσες, αλλά να μην είναι αρκετά δυνατές να ροφήσουν πυριδίνη. Αυτό ενισχύεται και από το συμπέρασμα που εξήχθηκε από το προηγούμενο υποκεφάλαιο, ότι *είναι καλύτερα να έχουμε τέτοια αναλογία μαγγανίου, που να παρέχει τη βέλτιστη ποσότητα όξινων ομάδων και την επιθυμητή δύναμη*. Έτσι, στις ψηλές συγκεντρώσεις μαγγανίου αυτό μάλλον **δεν** συμβαίνει μ'αποτέλεσμα την μείωση της ισχύος των όξινων ομάδων, πιθανώς των ομάδων Brönsted, μ'αποτέλεσμα να μην είναι αρκετά δυνατές να ροφήσουν πυριδίνη.

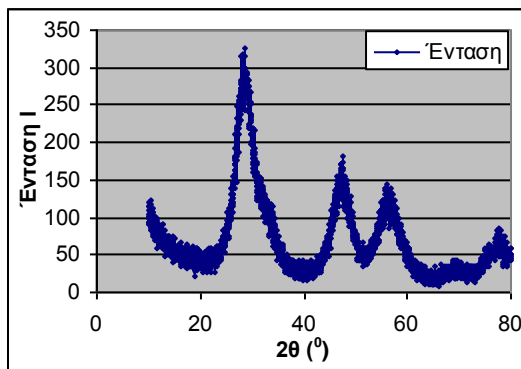
- **Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)**

Με την μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X [119-134] μελετήθηκαν τα ακόλουθα δείγματα, τα φάσματα των οποίων φαίνονται στα Σχήματα 5.2.25-5.2.30:

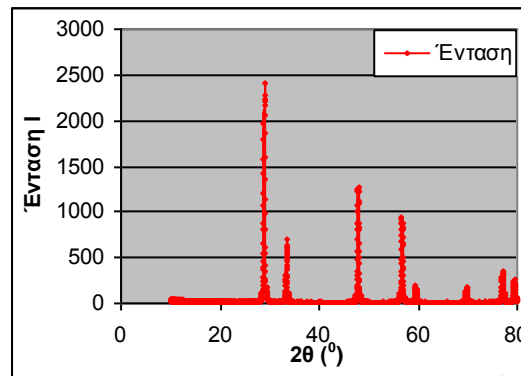
1. **2%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πύρωση στους 700 °C).
2. **20%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πύρωση στους 700°C).
3. **30%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πύρωση στους 700°C).

Όπως φαίνεται από τα φάσματα όλων των δειγμάτων (Σχήματα 5.2.25-5.2.30) η κυριότερη φάση που ανιχνεύτηκε σε όλα τα υπό μελέτη δείγματα είναι η φάση του οξειδίου του δημητρίου (CeO₂), Σχήμα 5.1.44.

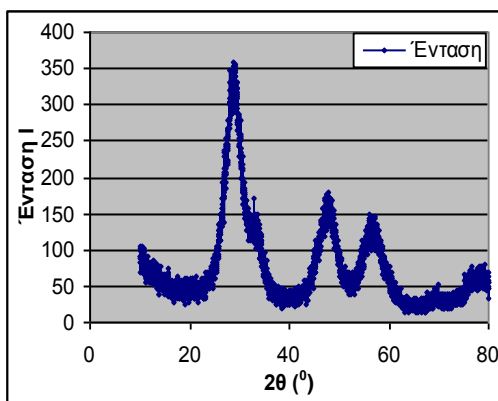
Συγκρίνοντας τα φάσματα των δειγμάτων παρατηρείται η παρουσία **οκτώ διαφορετικών κορυφών, οι οποίες εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα χωρίς σημαντικές μετατοπίσεις και είναι χαρακτηριστικές κορυφές που παρουσιάζονται σ'ένα φάσμα XRD του CeO₂.**



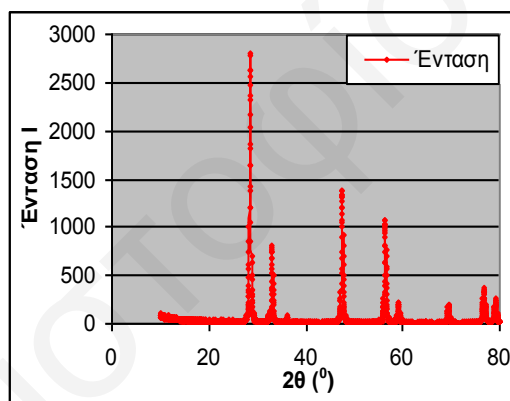
Σχήμα 5.2.25: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Mn/1M NH₃ (χωρίς πύρωση).



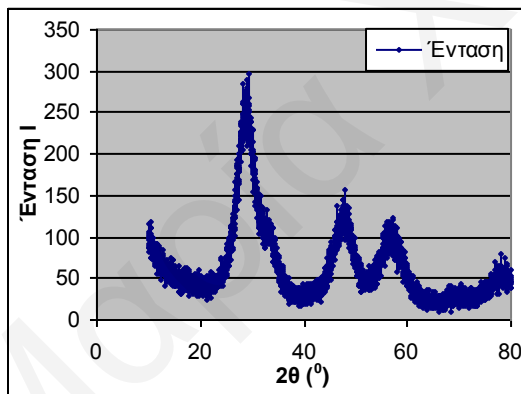
Σχήμα 5.2.26: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Mn/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



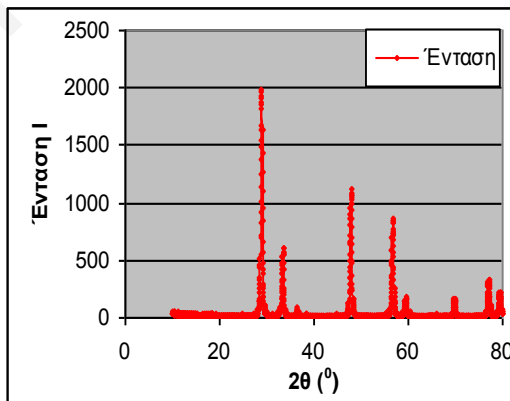
Σχήμα 5.2.27: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% Mn/1M NH₃ (χωρίς πύρωση).



Σχήμα 5.2.28: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% Mn/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



Σχήμα 5.2.29: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% Mn/1M NH₃ (χωρίς πύρωση).



Σχήμα 5.2.30: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% Mn/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.

Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται τόσο στα φάσματα των απύρωτων δειγμάτων όσο και στα φάσματα των πυρωμένων δειγμάτων όπου οι κορυφές είναι πιο ευκρινείς και πιο οξείες. Αντίθετα στα φάσματα των απύρωτων δειγμάτων οι κορυφές είναι πιο πλατιές. Συγκρίνοντας τις θέσεις των κορυφών στα φάσματα των πυρωμένων και μη πυρωμένων δειγμάτων δεν παρατηρούμε ουσιαστικές μετατοπίσεις των κορυφών. Αν

προσέξει κανείς πιο λεπτομερέστερα τα φάσματα XRD των πυρωμένων στους 700 °C δειγμάτων 20% Mn και 30% Mn, θα παρατηρήσει ότι υπάρχει μια επιπλέον κορυφή για τιμή 2θ περίπου 40°, η οποία είναι πάρα πολύ μικρή. Αυτή η κορυφή θα μπορούσε να οφείλεται στην δημιουργία δεύτερης φάσης, πολύ μικρής ποσότητας οξειδίου του μαγγανίου (μικροφάσης). Επειδή στα συγκεκριμένα δείγματα παρατηρήθηκαν πολύ μεγάλες επιφάνειες BET, οι μεγαλύτερες από όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν στην έρευνα αυτή (της τάξης των 230 m²/g), καθώς και πολύ μεγάλες ικανότητες αποθήκευσης οξυγόνου, η πιθανότητα αυτή δεν λήφθηκε πολύ υπόψη και τα δείγματα αυτά δεν μελετήθηκαν περισσότερο. Εξάλλου, το συγκεκριμένο σύστημα CeO₂/x%Mn, λόγω ακριβώς αυτών των μεγάλων επιφανειών που παρατηρήθηκαν σε αυτήν την έρευνα, αποτελεί μέρος του αντικειμένου μελέτης άλλων μελών της ομάδας Πορωδών Υλικών του Πανεπιστημίου Κύπρου, η οποία έχει δείξει την ύπαρξη δεύτερης φάσης οξειδίου του μαγγανίου για μεγάλες συγκεντρώσεις μαγγανίου.

Όπως είναι γνωστό το CeO₂ μπορεί εύκολα να προσροφήσει στην επιφάνειά του CO₂ από την ατμόσφαιρα και να σχηματίσει ανθρακικό δημήτριο (φαίνεται σε κάποια από τα φάσματα FTIR όπου παρουσιάζεται κορυφή στα 2300cm⁻¹). Παρόλα αυτά η αντίδραση αυτή φαίνεται να έχει χαμηλό ρυθμό στους 25 °C και να μην προχωρεί ουσιαστικά στο εσωτερικό της δομής του στερεού, αλλά να περιορίζεται στην επιφάνειά του. Έτσι, στο περιθλασόγραμμα δεν βλέπουμε κορυφές που οφείλονται στο Ce₂(CO₃)₃, αφού η τεχνική XRD χαρακτηρίζει την δομή και όχι την επιφάνεια ενός στερεού.

Στη συνέχεια με τη βοήθεια των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X και με τη χρήση της εξίσωσης *Debye-Scherrer* [126] **υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών τόσο στα πυρωμένα, όσο και στα μή πυρωμένα δείγματα που μελετήθηκαν.** Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.10.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.2.10 παρατηρούμε ότι τα μή πυρωμένα δείγματα παρουσιάζουν μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών από τα πυρωμένα.

Αυτό αποδεικνύεται και από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X όπου είναι εμφανές ότι στα μή πυρωμένα δείγματα οι κορυφές είναι πιο ευρείες, ενώ στα πυρωμένα δείγματα οι κορυφές είναι πιο έντονες και πιο οξείες. Όπως γνωρίζουμε από την εξίσωση *Debye-Scherrer* [126] οι πιο μεγάλοι κρυσταλλίτες δίνουν πιο οξείες κορυφές, αντίθετα οι πιο μικροί κρυσταλλίτες δίνουν πιο ευρείες κορυφές στα φάσματά τους.

Πίνακας 5.2.10: Αποτελέσματα των υπολογισμών του μεγέθους των σωματιδίων των δειγμάτων $x\%Mn-0.1M Ce^{IV}/1M NH_3$ α) πυρωμένο στους $700\text{ }^\circ C$ και β) μη πυρωμένου.

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ $\langle L \rangle$ (nm)	
	Χωρίς πύρωση	Πύρωση στους $700\text{ }^\circ C$
2%Mn-0.1M $Ce^{IV}/1M NH_3$	$\cos\theta=0.9692, \beta=0.061$	$\cos\theta =0.9682, \beta=0.005$
	$\langle L \rangle=2.34$	$\langle L \rangle=29.16$
20% Mn -0.1M $Ce^{IV}/1M NH_3$	$\cos\theta=0.9683, \beta=0.068$	$\cos\theta =0.9691, \beta=0.005$
	$\langle L \rangle=2.11$	$\langle L \rangle=26.58$
30% Mn -0.1M $Ce^{IV}/1M NH_3$	$\cos\theta=0.9683, \beta=0.063$	$\cos\theta =0.9683, \beta=0.007$
	$\langle L \rangle=2.27$	$\langle L \rangle=20.92$

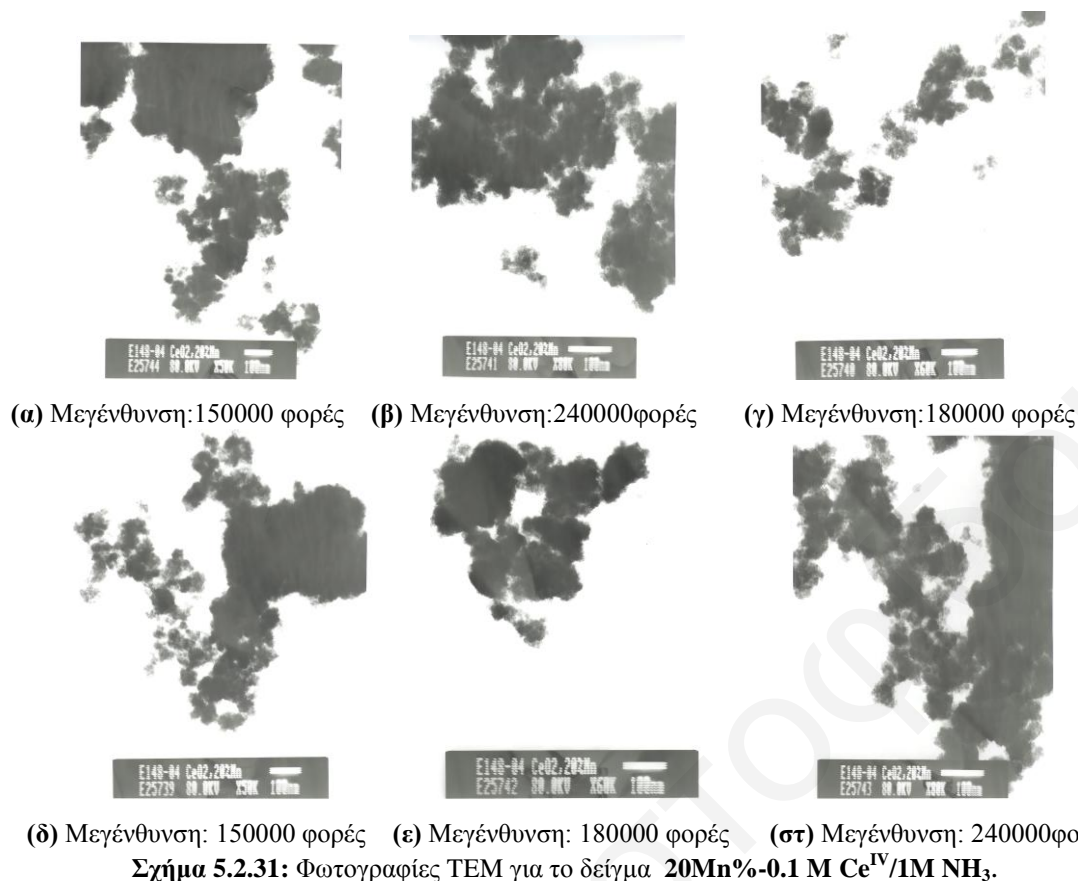
Η πιο πάνω επισήμανση συμφωνεί με τις παρατηρήσεις μας. Με βάση αυτό καταλήγουμε στο συμπέρασμα που καταλήξαμε και στην ενότητα όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης: **με την πύρωση έχουμε συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών με αποτέλεσμα να αυξάνεται το μέγεθός τους (η διάμετρός τους, το χαρακτηριστικό μήκος L).**

- **Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)**

Με σκοπό την μελέτη της **μορφολογίας** των κρυσταλλιτών των μεικτών δειγμάτων με μαγγάνιο, λήφθηκαν φωτογραφίες TEM [148-149] για το δείγμα $20\%Mn-0.1M Ce^{IV}/1M NH_3$, σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής και Νευρολογίας στη Λευκωσία. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν για το εν λόγω δείγμα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2.31.

Με βάση τα αποτελέσματα TEM έχει βρεθεί ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών του δείγματος κυμαίνεται από 65-250 nm.

Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.2.31 παρουσιάζονται φωτογραφίες TEM χρησιμοποιώντας διαφορετική μεγένθυση (150000-240000 φορές). Στην περίπτωση του δείγματος αυτού τα σωματίδια έχουν σπογγώδη υφή, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη πολύ μικρών κρυσταλλιτών οι οποίοι συσσωματώνονται δημιουργώντας μεγαλύτερα σπογγώδη σωματίδια.



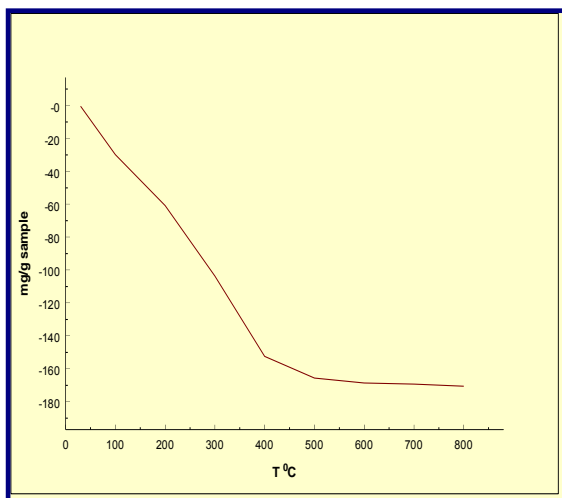
Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων Χ που λήφθηκαν για το ίδιο δείγμα (Σχήμα 5.2.27) όπου οι κορυφές XRD για το μη πυρωμένο δείγμα, εμφανίστηκαν να είναι αρκετά διευρυμένες, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών. Επιπλέον, όπως φαίνεται από τις εικόνες του Σχήματος 5.2.31 τα σωματίδια δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος. Αντίθετα περατηρείται μια αρκετά *μεγάλη κατανομή μεγεθών*.

- **Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)**

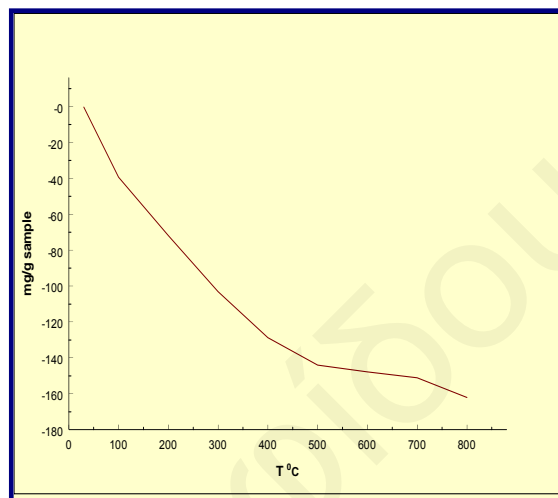
Η συμπεριφορά των στερεών σε σχέση με την αυξανόμενη θερμοκρασία πύρωσης έχει μελετηθεί με θερμοσταθμική ανάλυση [114], όπου φαίνεται η θερμική σταθεροποίηση του δείγματος από το ποσοστό βάρους που χάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έχει γίνει θερμοσταθμική ανάλυση των ακόλουθων δειγμάτων:

1. **2%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
2. **20%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
3. **30%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

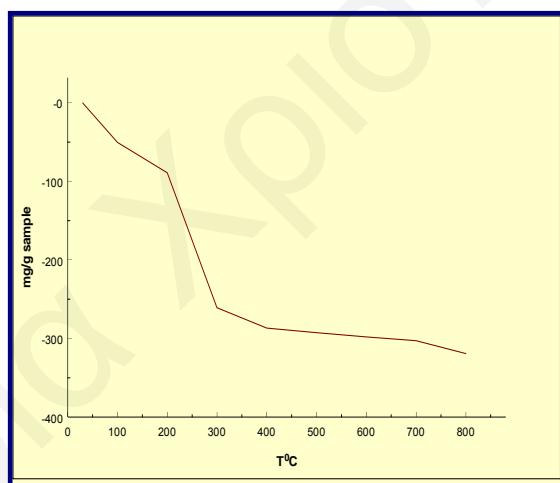
Τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζουν αυτήν την απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος (mg/g sample) σε σχέση με την θερμοκρασία (T °C), (Σχήματα 5.2.32-5.2.34



Σχήμα 5.2.32: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **2%Mn**-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃, ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 5.2.33: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **20%Mn**-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃, ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 5.2.34: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **30%Mn**-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃, ως προς την θερμοκρασία.

Με βάση τα δεδομένα της θερμοσταθμικής ανάλυσης προκύπτει ο Πίνακας 5.2.11, στον οποίο φαίνονται οι εκατοστιαίες απώλειες βάρους σε σχέση με την θερμοκρασία. Οι θερμοσταθμικές αναλύσεις των δειγμάτων **δείχνουν εξάρτηση** από την αρχική συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του μαγγανίου, μιας και οι ολικές απώλειες βάρους των δειγμάτων δεν ήταν παραπλήσιες [116]. Συγκεκριμένα, για τα δείγματα 2% Mn και 20% Mn, πάνω από 17% του βάρους των δειγμάτων χάνεται μέχρι τους 800 °C λόγω εξάτμισης του νερού, ενώ για το δείγμα 30% Mn, η απώλεια

αυτή κυμαίνεται γύρω στο 30% του βάρους του δείγματος [115]. Αυτό οφείλεται στις διαφορετικές συγκεντρώσεις των ιόντων μαγγανίου που εισήχθησαν στην επιφάνεια των δειγμάτων, (βλ. Αποτελέσματα από το ICP).

Πίνακας 5.2.11: Εκατοστιαίες απώλειες βάρους (%κ.β.), σε σχέση με την θερμοκρασία.

T °C	2%Mn	20%Mn	30%Mn
30	0.0425	0.029	0.014
100	2.986	3.94	5.05
200	6.08	7.19	8.90
300	10.35	10.31	26.07
400	15.24	12.87	28.66
500	16.56	14.4	29.26
600	16.85	14.77	29.79
700	16.92	15.10	30.27
800	17.06	16.20	31.91

Από τον Πίνακα 5.2.11 φαίνεται ότι την μεγαλύτερη κατακράτηση ύδατος παρουσιάζει το δείγμα 30% Mn, ενώ την μικρότερη το δείγμα που περιέχει 20% Mn.

Από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης, είναι φανερό ότι την μεγαλύτερη επιφάνεια BET την έχει το δείγμα με θεωρητική περιεκτικότητα 20 mol % Mn ($S_{BET}= 232 \text{ m}^2/\text{g}$). Στα ίδια επίπεδα, αλλά με λίγο μικρότερη επιφάνεια BET, κυμαίνεται και το δείγμα με θεωρητική περιεκτικότητα 30% mol Mn ($S_{BET}= 219 \text{ m}^2/\text{g}$), ενώ το δείγμα με θεωρητική περιεκτικότητα 2% mol Mn έχει περίπου την μισή επιφάνεια BET ($S_{BET}=113 \text{ m}^2/\text{g}$) σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα. Έτσι, παρόλο που το δείγμα που περιέχει 20 % mol Mn, έχει πιο μεγάλη επιφάνεια BET, διάμετρο και όγκο πόρων, σε σχέση με το δείγμα 30% mol Mn, το τελευταίο παρουσιάζει πιο μεγάλη κατακράτηση μορίων ύδατος στους πόρους του, ενώ το πρώτο έχει περίπου την ίδια κατακράτηση μορίων ύδατος με το δείγμα 2% mol Mn.

Η σημαντική διαφοροποίηση στο ποσό των μορίων ύδατος που κατακρατούνται οφείλεται στο γεγονός ότι με αύξηση της περιεκτικότητας μαγγανίου, αλλάζει η μερική αντικατάσταση του Ce^{4+} από Mn^{2+} και οδηγεί στην αλλαγή της πόλωσης των δεσμών Ce-O-Ce με την παρεμβολή δεσμών Ce-O-Mn και Mn-OH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή του επιφανειακού φορτίου και άρα οδηγεί σε διαφορετική συσσωμάτωση και σε παραμόρφωση της δομής του φοθορίτη [61] και που έχει ως επακόλουθο την

διαφορετική κατακράτηση μορίων ύδατος. Επίσης, η απόσταση που έχουν τα μεταλλοϊόντα Mn^{2+} στην επιφάνεια επηρεάζει την ισχύ του δεσμού του προσροφημένου ύδατος στην επιφάνεια όπως έχει εξηγηθεί στο υποκεφάλαιο της επιφανειακής οξύτητας.

Αυτό ενισχύεται και από τα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, όπου παρατηρούνται διαφορετικής έντασης κορυφές στην περιοχή $3100-3400\text{ cm}^{-1}$ [44] που αφορούν δονήσεις τάσης των υδροξυλίων και είναι ελαφρώς μετατοπισμένες για τα διάφορα δείγματα. Οι διαφορετικές έντασης κορυφές κυρίως των υδροξυλίων μαρτυρούν εκτός από την διαφορετική κατακράτηση μορίων ύδατος και την διαφορετική ποσότητα όξινων κέντρων των στερών.

Επίσης, πρέπει να τονιστεί ότι η διαφοροποίηση στο επιφανειακό φορτίο του διοξειδίου του δημητρίου από την εισαγωγή ιόντων μαγγανίου και οι συνέπειες της, είναι εμφανή με σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης των προσμειγμένων δειγμάτων με αυτά του αμιγούς δείγματος (βλ. Πίνακα 4.1.4). Από τον Πίνακα 4.1.4, φαίνεται ξεκάθαρα ότι το αμιγές δείγμα παρουσιάζει διαφορετικές απώλειες νερού στις διάφορες θερμοκρασίες σε σχέση με όλα τα προσμειγμένα δείγματα. Η πιο έντονη διαφορά, είναι ότι στο αμιγές δείγμα παρουσιάζεται μια απότομη απώλεια νερού μεταξύ $300-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ στα προσμειγμένα δείγματα η απώλεια αυτή παρουσιάζεται μεταξύ $200-300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Αυτό φανερώνει ότι **η ισχύς του δεσμού του προσροφημένου νερού με τις επιφάνειες των δειγμάτων μειώνεται με την προσθήκη ιόντων μαγγανίου**, αφού στα προσμειγμένα δείγματα η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού εκροφάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης η συνολική ποσότητα που κατακρατείται στους πόρους του αμιγούς δείγματος είναι μεγαλύτερη σε σχέση με όλα τα προσμειγμένα δείγματα. Αυτό ενισχύεται και από τα αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας των δειγμάτων.

Μέχρι τους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται για όλα τα δείγματα μια βαθμιαία απώλεια βάρους, ενώ από τους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ μέχρι τους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται μια απότομη απώλεια η οποία συνεχίζεται με πιο ομαλό ρυθμό μέχρι τους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Πιο συγκεκριμένα, μεταξύ $200-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, παρατηρείται η μεγαλύτερη και η πιο απότομη απώλεια ύδατος για όλα τα δείγματα: έτσι για το δείγμα 2% Mn, η απώλεια αυτή είναι το 89% της συνολικής απώλειας ύδατος, για το δείγμα 20% Mn το 79% κ.β. της συνολικής, και για το δείγμα 30% Mn το 90% κ.β. της συνολικής απώλειας ύδατος. Επίσης είναι φανερό σε όλα τα δείγματα το γεγονός ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του προσροφημένου νερού αφαιρείται μέχρι τους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, αφού με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από

τους 500 °C οι απώλειες νερού είναι πολύ μικρές. Επομένως, μεταξύ 200°C και 400°C έχουμε την μεγαλύτερη απώλεια ύδατος για όλα τα δείγματα, η οποία σχεδόν ολοκληρώνεται μέχρι τους 500 °C.

Η ομοιότητα στις θερμοκρασίες που παρατηρούνται αυτές οι απώλειες βάρους, οφείλεται στο γεγονός ότι τα περισσότερα μόρια ύδατος που εκροφούνται μέχρι αυτή την θερμοκρασία είναι προσροφημένα με την ίδια ισχύ στα διάφορα δείγματα. Το μόνο που διαφέρει είναι η ποσότητά τους.

- **Καταλυτικά αποτελέσματα**

Το δείγμα, 20%Mn-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης για την μετατροπή του NO σε N₂ αφού πρώτα οξειδώθηκε με 20% O₂ για 2h στους 400 °C (pretreatment). Συγκεκριμένα, το πείραμα αυτό έγινε για μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην αντίδραση [5.2.1]:



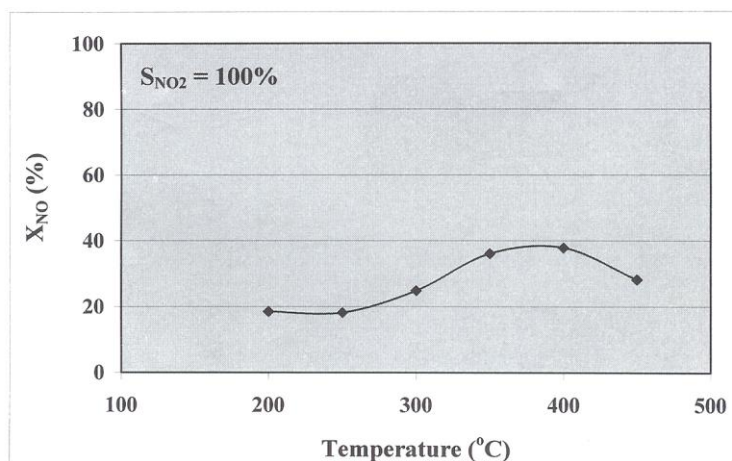
Η μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς του εν λόγω δείγματος έγινε στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-500 °C. Ταυτόχρονα, μετρήθηκε η εκλεκτικότητα ως προς άζωτο της συγκεκριμένης αντίδρασης στην πιο πάνω θερμοκρασιακή περιοχή και βρέθηκε ότι **το NO μετατρέπεται ολοκληρωτικά σε NO₂**, και καθόλου σε N₂, δηλαδή **η εκλεκτικότητα ως προς NO₂ είναι 100% (S_{NO2}=100%)**.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.2.35, το προσμειγμένο δείγμα με μαγγάνιο παρουσιάζει ολοκληρωτική μετατροπή του NO σε NO₂, με μέγιστη το 40% (X_{NOmax}=40%) στους 400 °C.

Το φάσμα εκρόφησης του NO₂ είναι αποτέλεσμα επιφανειακών αντιδράσεων του προσροφημένου NO στην μεταλλική επιφάνεια. Ένας πιθανός μηχανισμός της όλης διεργασίας περιγράφεται πιο κάτω [5.2.2-5.2.4], [160-163]:



Το δείγμα 20%Mn όπως θα φανεί στο επόμενο υποκεφάλαιο έχει πολύ μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (OSC και OSCC), κάτι που βοηθάει πολύ στην αντίδραση [5.2.4], μιας και προμηθεύει με οξυγόνο το προσροφημένο NO για ν'αντιδράσει στη συνέχεια προς παραγωγή NO₂.



Σχήμα 5.2.35: Μετατροπή NO σε NO₂ με χρήση καταλύτη 20% Mn/CeO₂. Η εκλεκτικότητα ως προς NO₂ είναι 100%.

Αυτό σε συνδιασμό με το γεγονός ότι για να παραχθεί άζωτο πρέπει πρώτα να προηγηθεί το φαινόμενο της διάσπασης του προσροφημένου NO στην επιφάνεια του καταλύτη, φανερώνει ότι η τόσο αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες, προωθεί την αντίδραση του προσροφημένου NO με οξυγόνο προς παραγωγή NO₂, σε όλα τα είδη ενεργών κέντρων που πιθανόν να υπάρχουν στην επιφάνεια μιας και γίνεται με πολύ μεγάλη ευκολία. Το τελευταίο ενισχύεται ακόμη περισσότερο αν ληφθεί υπόψη ότι η διάσπαση του NO απαιτεί ενέργεια και αποτελεί το αργό βήμα του μηχανισμού παραγωγής αζώτου, (όπως έχει φανεί από τα καταλυτικά πειράματα των προσμειγμένων με χαλκό δειγμάτων).

Η ικανότητα αυτή αποθήκευσης ενεργού οξυγόνου, αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας μιας και το προσροφημένο οξυγόνο στο εσωτερικό διαχέεται στην επιφάνεια. Σ' αυτό ίσως να οφείλεται και το τόσο μεγάλο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας, όπου για την αντίδραση μετατροπής του NO σε NO₂, είναι αρκετά μεγάλο αφού για $T > 250$ °C η μετατροπή του NO (X_{NO}), είναι μεγαλύτερη από το μισό της μέγιστης μετατροπής >20%. Είναι σημαντικό ένας καταλύτης να διατηρεί την ενεργότητά του σε όσο το δυνατό μεγαλύτερη θερμοκρασιακή περιοχή. Βέβαια, στη συγκεκριμένη περίπτωση ο καταλύτης αυτός είναι ακατάλληλος για την αντίδραση μετατροπής του NO ως προς N₂, όπως προοριζόταν, όμως θα κριθεί για την αντίδραση μετατροπής του NO σε NO₂, όπου μάλιστα η εκλεκτικότητα ως προς το NO₂ είναι 100%.

Συγκεκριμένα, παρατηρείται αύξηση της μετατροπής με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 400 °C, όπου παρατηρείται και μέγιστη μετατροπή 40%, και στη συνέχεια η μετατροπή αρχίζει να μειώνεται. Το τελευταίο συμβαίνει γιατί με αύξηση της

θερμοκρασίας της αντίδρασης προκαλείται συσσωμάτωση των μικροκρυσταλλινών σε μεγαλύτερους (όπως έχει αποδειχθεί από τα αποτελέσματα ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης των δειγμάτων τα οποία έχουν πυρωθεί στους 400 και 700 °C και έχει επιβεβαιωθεί από τα αποτελέσματα από το XRD). Αυτό οδηγεί σε μείωση των ενεργών κέντρων που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του προσροφημένου NO και επομένως και την μείωση του ρυθμού μετατροπής του NO σε NO₂ στους μεγάλους σε σχέση με τους μικρούς κρυσταλλίτες [170-173].

- **Πειράματα Μέτρησης Ικανότητας Αποθήκευσης Οξυγόνου με χρήση Παλμών H₂/O₂ και CO/O₂.**

Η μελέτη της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου για το ενεργό (OSC) και συνολικό οξυγόνο (OSCC) [147, 179] έγινε για τα πιο κάτω δείγματα:

- **0.1M Ce^{IV}/1M NH₃**
- **2%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃,**
- **20%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ και**
- **30%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων OSC και OSCC χρησιμοποιώντας παλμούς H₂/O₂ και CO/O₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.12.

Η ποσότητα του οξυγόνου η οποία τιτλοδοτείται με τη χρήση παλμών H₂/O₂ είναι αποτέλεσμα της επίδρασης της κινητικής διαφόρων φαινομένων κάτω από τις δυναμικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος. Με αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται μεγαλύτερος ρυθμός διάχυσης οξυγόνου από το εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος προς την επιφάνεια του στερεού, όπου υπάρχει σημαντική συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου. Κατά το στάδιο της τιτλοδότησης του οξυγόνου το οποίο αποθηκεύτηκε στην επιφάνεια του στερεού κατά την διάρκεια της οξείδωσης, ο ρυθμός παραγωγής H₂O ή CO₂ ανάλογα, (παλμοί H₂ ή CO αντίστοιχα) θα εξαρτάται τόσο από το ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου από το εσωτερικό του x%Mn/CeO₂ στην επιφάνεια, όσο και από τον ρυθμό αντίδρασης του οξειδίου. Ο ρυθμός της αντίδρασης στα προσμειγμένα οξείδια αναμένεται να εξαρτάται από την κινητική σταθερά k₁ της αντίδρασης και την κάλυψη του H (Θ_H) στο μέταλλο. Αναμένεται η κινητική σταθερά k₁ να αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, με την προϋπόθεση ότι οι μηχανισμοί της διάχυσης και της αντίδρασης όπως και η φύση του αργού βήματος είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας. Το ίδιο ισχύει και για την

περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν παλμοί CO/O₂, όπου ο ρυθμός παραγωγής CO₂ εξαρτάται τόσο από τον ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου από το εσωτερικό προς την επιφάνεια, όσο και από το ρυθμό αντίδρασης προς παραγωγή CO₂.

Πίνακας 5.2.12: Αποτελέσματα μέτρησης OSC και OSCC με χρήση παλμών H₂/O₂ και CO/O₂ στα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2%-, 20%- και 30% Mn-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C.

ΔΕΙΓΜΑ	T °C	OSC H₂ (μatoms/g)	OSCC H₂ (μatoms/g)	OSCCO (μatoms/g)	OSCC CO (μatoms/g)
0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Αμυγές δείγμα)	450	12.58	28.18	-----	-----
	550	64.2	97.4	-----	-----
	650	111.1	180.4	-----	-----
2%Mn	450	72.2	216.1	-----	-----
	550	239.9	297.7	-----	-----
	650	255.05	309.8	-----	-----
20%Mn	450	80.8	182.7	287.6	747.4
	550	252.1	869.3	662.9	1054.0
	650	816.3	1104.7	-----	-----
30%Mn	450	33.0	93.8	-----	-----
	550	133.1	609.4	-----	-----
	650	475.9	911.105	-----	-----

Ο ρυθμός της αντίδρασης οξείδωσης του H₂ προς H₂O και του CO προς CO₂ θα περιγράφεται ως εξής [5.2.5-5.2.6]:

$$R_{H_2O} = k_1 \cdot \Theta_O \cdot \Theta_H \quad [5.2.5]$$

$$R_{CO_2} = k_2 \cdot \Theta_O \cdot \Theta_{CO} \quad [5.2.6]$$

- **Επίδραση Mn²⁺ στην Αποθηκευτική Ικανότητα Οξυγόνου**

Σκοπός της παρούσης εργασίας ήταν και η μελέτη της επίδρασης της ένταξης ιόντων Mn²⁺ στις επιφάνειες των δειγμάτων, στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου. Στα Σχήματα 5.2.36 και 5.2.37 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων OSC και OSCC (μatoms-O/g_{cat}) αντίστοιχα, για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2%Mn-, 20%Mn- και 30%Mn- 0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ με χρήση παλμών H₂/O₂ στην

θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C. Το δείγμα 20%Mn- μελετήθηκε και με χρήση παλμών CO/O₂.

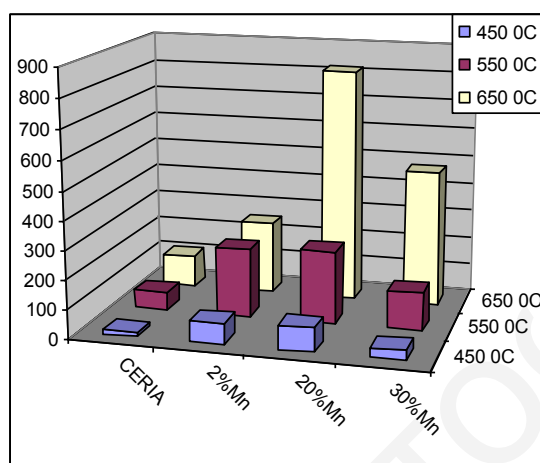
Αρχικά, και στα τέσσερα δείγματα παρατηρείται μια αύξηση των τιμών OSC και OSCC με αύξηση της θερμοκρασίας γεγονός το οποίο είναι λογικό και αναμενόμενο, όπως έχει εξηγηθεί προηγούμενα. Κάτι εξίσου αναμενόμενο που παρατηρείται, συγκρίνοντας τα Σχήματα 5.2.36 και 5.2.37, είναι ότι σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που έγιναν οι μετρήσεις οι τιμές της συνολικής αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου (OSCC) είναι μεγαλύτερες από τις τιμές του πιο ενεργού οξυγόνου (OSC) που έχει μετρηθεί.

Συγκρίνοντας όλα τα δείγματα παρατηρείται ότι *οι τιμές OSC που έχουν μετρηθεί για το αμιγές δείγμα είναι πολύ πιο χαμηλές σε σχέση με όλα τα προσμειγμένα δείγματα με μαγγάνιο. Μάλιστα η ικανότητα αποθήκευσης ενεργού οξυγόνου (OSC), αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο*, και κυρίως στην περίπτωση του δείγματος 20%Mn, όπου παρατηρήθηκαν αρκετά μεγαλύτερες τιμές OSC και OSCC σε όλη την θερμοκρασιακή περιοχή (450-650 °C). Για το λόγο αυτό το συγκεκριμένο δείγμα μελετήθηκε και με χρήση παλμών CO/O₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-550 °C, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 5.2.12. Από τα αποτελέσματα αυτά, φαίνεται ότι η ικανότητα αποθήκευσης ενεργού οξυγόνου για το συγκεκριμένο δείγμα είναι όντως πάρα πολύ μεγάλη, μεγαλύτερη από την περίπτωση όπου έγινε χρήση παλμών H₂/O₂. Εκ πρώτης όψεως, αυτό συμβαίνει γιατί το δείγμα αυτό έχει την μεγαλύτερη επιφάνεια BET, δηλαδή περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου στη δομή του σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα και επομένως μεγαλύτερη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου σε σχέση με αυτά.

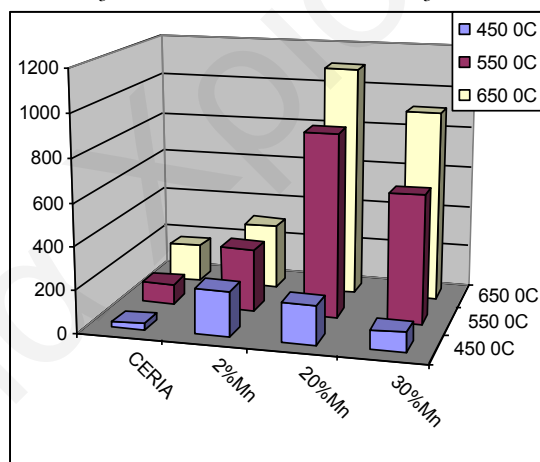
Όμως, τα πιο πάνω αποτελέσματα ενισχύουν τις υποψίες δημιουργίας φάσης οξειδίου του μαγγανίου στο δείγμα 30%Mn-, που προέκυξε από τα αποτελέσματα της τεχνικής XRD (εμφάνιση επιπλέον κορυφών στο φάσμα). Όπως προκύπτει το δείγμα αυτό παρόλο που έχει μια αρκετά μεγάλη επιφάνεια BET, συγκρίσιμη με του δείγματος 20%Mn, έχει αρκετά πιο μικρή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου από αυτό, λόγω της δημιουργίας ξεχωριστής φάσης οξειδίου του μαγγανίου, η οποία πιθανόν να φράσσει και τους πόρους του στερεού (γι'αυτό και παρατηρείται μικρότερη επιφάνεια BET). Από το τελευταίο θα μπορούσαμε να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι *υπάρχει βέλτιστη συγκέντρωση ένταξης των διαφόρων ιόντων μετάλλων στην επιφάνεια του CeO₂, πέραν της οποίας η ένταξη αρχίζει να γίνεται*

προβληματική μ'αποτέλεσμα να δημιουργούνται ξεχωριστές φάσεις οξειδίων, οι οποίες μάλιστα εναποτίθενται στους πόρους των στερεών.

Μεγαλύτερη διαφορά στην αποθηκευτική ικανότητα OSC των δειγμάτων παρατηρείται στις πιο ψηλές θερμοκρασίες (550 και 650 °C). Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στις τιμές OSCC αλλά με εντονότερες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων.



Σχήμα 5.2.36: Ποσότητες OSC (atoms-O/gcat) για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃, 20%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ και 30%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃.



Σχήμα 5.2.37: Ποσότητες OSCC (atoms-O/gcat) για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃, 20%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ και 30%Mn-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃.

Από τα πιο πάνω αποτελέσματα είναι φανερό ότι η ελεγχόμενη εισαγωγή ιόντων Mn²⁺ στην επιφάνεια των στερεών, (μέχρι τη βέλτιστη συγκέντρωση 20%Mn-), ευνοεί την αποθήκευση οξυγόνου. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο οδηγεί σε μικρότερες επιφάνειες BET με μικρότερη ικανότητα αποθήκευσης ενεργού οξυγόνου λόγω της δημιουργίας φάσης οξειδίου του μαγγανίου που εναποτίθεται στους πόρους του στερεού.

Αυτή η μεγάλη αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα οφείλεται σε αναγωγή του εσωτερικού της δομής των μεικτών οξειδίων. Ενώ στο οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) η αποθήκευση οξυγόνου περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια, στα μεικτά οξείδια παρουσιάζεται διάχυση ατόμων οξυγόνου από την εσωτερική δομή του οξειδίου προς τις κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια [74].

Μια άλλη πιθανή εξήγηση του φαινομένου είναι ότι η παρουσία του μαγγανίου στην επιφάνεια του CeO_2 αλλοιώνει την ισχύ του δεσμού Ce-O, άρα και την κινητικότητα του επιφανειακά πλεγματού οξυγόνου του CeO_2 , και επομένως οδηγεί σε αύξηση της μετρούμενης ποσότητας οξυγόνου OSC [92]. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη ιόντων Mn^{2+} στην κυβική ενδροκεντρωμένη (fcc) δομή του CeO_2 προκύπτει μια παραμορφωμένη δομή φθορίτη. Η αυξημένη κινητικότητα των O^{2-} μέσα στη συγκεκριμένη δομή, προκύπτει από το γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα του Mn^{2+} (110 pm), είναι ελαφρώς μικρότερη από την ιοντική ακτίνα του Ce^{4+} (111 pm), γεγονός που διευκολύνει τη διάχυση των ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό του οξειδίου προς την επιφάνεια και αντίστροφα. Συνεπώς, το Ce^{4+} ανάγεται πιο εύκολα και γρήγορα με αποτέλεσμα να παρατηρείται αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα (OSC και OSCC) των μεικτών οξειδίων [76].

Τέλος, η εισαγωγή του μικρότερου ιόντος του Mn^{2+} μέσα στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου, οδηγεί στη μείωση του όγκου του πλέγματος, διευκολύνοντας μ'αυτόν τον τρόπο την αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας, κάτι το οποίο έχει εξηγηθεί στην περίπτωση των δειγμάτων με ιόντα χαλκού.

5.3. Χαρακτηρισμός μεικτών δειγμάτων CeO_2 από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M με ιόντα Νικελίου (Ni^{2+}), τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH_3 συγκέντρωσης 1M.

- Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την επιφάνεια BET, τον όγκο και διάμετρο των πόρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.1 για τα ακόλουθα μεικτά δείγματα:

1. 2%Ni-0.1 M Ce^{IV} /1M NH_3
2. 20%Ni-0.1 M Ce^{IV} /1M NH_3
3. 30%Ni-0.1 M Ce^{IV} /1M NH_3

Στα Σχήματα 5.3.1 έως 5.3.3 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου για τα μεικτά δείγματα x% Ni-0.1 M Ce^{IV} /1M NH_3 (χωρίς πύρωση). Το Σχήμα 5.3.4

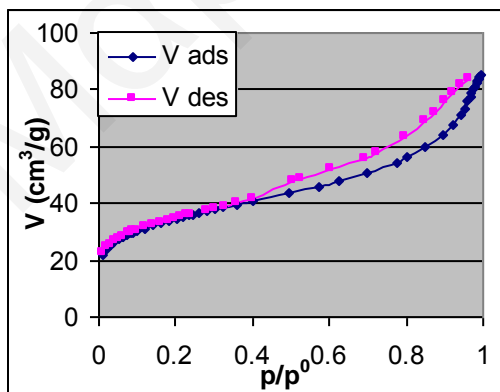
είναι μια σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε νικέλιο (x% Ni κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας BET (m^2/g) και στο Σχήμα 5.3.5 φαίνεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των ισοθέμων και των τριών δειγμάτων που περιέχουν ιόντα νικελίου x% Ni-0.1M $Ce^{IV}/1M NH_3$.

Πίνακας 5.3.1: Αποτελέσματα Ισόθερης Ογκομετρικής Προσρόφησης για τα μεικτά δείγματα x% Ni-0.1 M $Ce^{IV}/1M NH_3$ (χωρίς πύρωση).

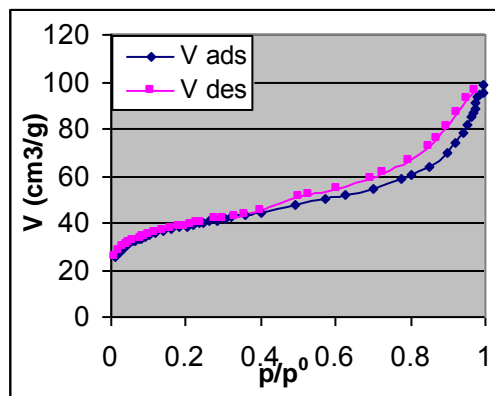
Ni ²⁺ %mol {Θεωρητική τιμή}	Μετρήσεις στο ICP {Πραγματική τιμή}		Επιφανειακή Οξύτητα mol[H ⁺]/100g	S _{BET} (m ² /g)	Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Διαμ. Πόρων (nm)		Μέση Διαμ. Πόρων (nm)
	%κ.β. Ni ²⁺	%mol Ni ²⁺				Ads	Des	
2% Ni	0.225	0.653	3.835	122	0.13	5.6	5.1	4.2
20% Ni	0.402	1.167	3.513	137	0.15	5.9	5.7	4.3
30% Ni	1.864	5.413	4.106	156	0.24	8.9	8.5	6.0

Οι ισοθέμοι και των τριών δειγμάτων όπως φαίνεται από τα Σχήματα 5.3.1-5.3.3 & 5.3.5, είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης H3 [43, 49]. Δηλαδή, αφορούν μεσοπορώδη υλικά με πόρους που έχουν σχήμα σχισμής [28, 32].

Είναι εύκολο να δει κανείς από τις ισοθέμους των δειγμάτων ότι παρουσιάζουν διαφορές στο ποσό του αζώτου που προσροφήθηκε στην περιοχή σχετικών πιέσεων μέχρι 0.4 p/p^0 . Συγκεκριμένα παρουσιάζονται διαφορές στο ποσό του αζώτου που χρειάζεται για την δημιουργία πρώτα του μονοστρώματος και στη συνέχεια του πολυστρώματος μέσα στους μεσοπόρους των δειγμάτων καθώς και στην εξωτερική επιφάνεια.

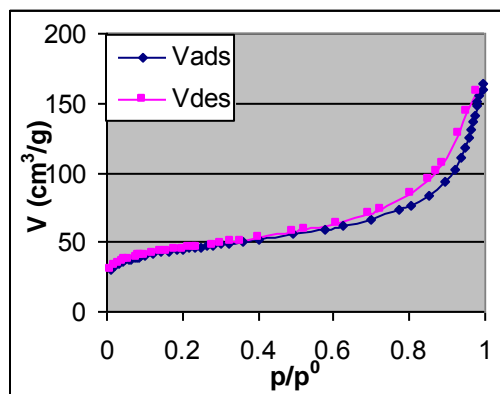


Σχήμα 5.3.1: Ισόθεμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV} -2% Ni/1M NH_3

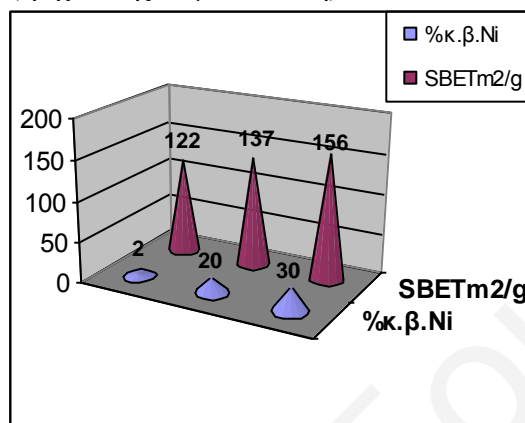


Σχήμα 5.3.2: Ισόθεμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV} -20% Ni/1M NH_3

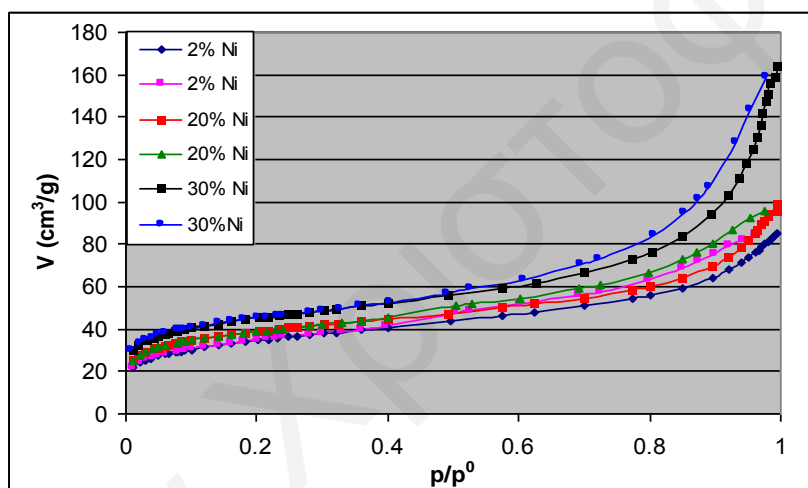
Κατά την προσρόφηση δεν γίνεται μόνο προσρόφηση αερίου αζώτου αλλά και υγρού αζώτου το οποίο συμπυκνώνεται (τριχοειδής συμπύκνωση).



Σχήμα 5.3.3: Ισοθέριμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% Ni/1M NH₃



Σχήμα 5.3.4: Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε νικέλιο (%κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας (m²/g).



Σχήμα 5.3.5: Συγκρητικό Σχήμα των Ισοθέριμων Προσρόφησης αζώτου όλων των δειγμάτων που περιέχουν ιόντα νικελίου x% Ni-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃.

Στην περιοχή σχετικών πιέσεων μεταξύ 0.4 και 1.0 σχηματίζεται βρόχος υστέρησης λόγω της διαφορετικής ακτίνας των πόρων στην εκρόφηση σε σχέση με την προσρόφηση (πόροι με σχήμα σχισμής) [32]. Ο βρόχος υστέρησης του δείγματος που περιέχει 2% Ni έχει πολύ παρόμοιο σχήμα μ'αυτόν του δείγματος που περιέχει 20% Ni. Επομένως πρόκειται και στις δύο περιπτώσεις για μεσοπόρους με σχήμα σχισμής [28, 32], με παρόμοια διάμετρο πόρων κάτι που είναι εμφανές και από τα αποτελέσματα της ισοθερμής ογκομετρικής προσρόφησης που φαίνονται στον Πίνακα 5.3.1. Ακόμη, διαφέρουν πολύ λίγο και οι κλίσεις των ισοθέριμων των εν λόγω δειγμάτων στις περιοχές 0.2-0.4 p/p⁰, κάτι που φανερώνει εξωτερικές επιφάνειες με μικρές διαφορές. Με σύγκριση της ισοθέριμου του δείγματος που περιέχει 30%Ni (Σχήμα 5.3.3), με τις άλλες δύο (2% Ni, Σχήμα 5.3.1, και 20% Ni,

Σχήμα 5.3.2), είναι εμφανής η αλλαγή στο σχήμα του βρόχου υστέρησης του πρώτου δείγματος. Συγκεκριμένα, αν προσέξει κανείς τις ισοθέριους του Σχήματος 5.3.1 και 5.3.2 και τις συγκρίνει με την ισόθερμο του Σχήματος 5.3.3, μπορεί να συμπεράνει ότι στην τελευταία ισόθερμο, η ποσότητα του αζώτου που προσροφάται από τους μεσοπόρους του δείγματος, είναι μεγαλύτερη από αυτή που προσροφάται από τους μεσοπόρους των άλλων δύο δειγμάτων. Αυτό επίσης φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.3.1 όπου η επιφάνεια BET, ο όγκος και η διάμετρος των πόρων του δείγματος που περιέχει 30% Ni είναι αρκετά πιο μεγάλα από τα άλλα δύο δείγματα που περιέχουν 2% και 20% Ni. Επίσης σε σχετικές πιέσεις $p/p^0=0.9-1.0$, παρατηρούμε ότι ο βρόχος υστέρησης του εν λόγω δείγματος είναι πιο κατακόρυφος και εμφανέστερα πιο μεγάλος από τα άλλα δύο δείγματα κάτι που αποδεικνύει τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.3.1 (μεγαλύτερη διάμετρο και όγκο πόρων).

Έτσι θα μπορούσαμε να συμπεράνουμε ότι **με την αύξηση της περιεκτικότητας του νικελίου στη δομή του CeO_2 , αλλάζει η συσσωμάτωση των σωματιδίων, μ'αποτέλεσμα την παραμόρφωση της δομής του φθορίτη και την δημιουργία μεσοπόρων με μεγαλύτερη επιφάνεια BET.**

Η σημαντική διαφοροποίηση στο πορώδες και το εμβαδόν της επιφάνειας οφείλεται στην μερική αντικατάσταση του Ce^{4+} από Ni^{2+} που οδηγεί στην αλλαγή της πόλωσης των δεσμών $Ce-O-Ce$ με την παρεμβολή δεσμών $Ce-O-Ni$ και $Ni-OH$. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στο επιφανειακό φορτίο και άρα οδηγεί σε διαφορετική συσσωμάτωση και μέγεθος κρυσταλλιτών, επομένως σε παραμόρφωση της δομής του φθορίτη. Γενικά ισχύουν όλα όσα έχουν ειπωθεί στα προηγούμενα υποκεφάλαια (5.1 & 5.2, για τα προσμειγμένα δείγματα χαλκού και μαγγανίου αντίστοιχα). Στην περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν ιόντα χαλκού, η αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό οδήγησε σε μείωση της επιφάνειας BET, εν αντιθέση με την περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν στη δομή τους ιόντα μαγγανίου, όπου παρατηρούνται οι ίδιες συνέπειες στην επιφάνεια BET με τα δείγματα που περιέχουν ιόντα νικελίου.

Βέβαια, όπως έχει εξηγηθεί στην περίπτωση των δειγμάτων μαγγανίου, σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του πορώδους και της επιφάνειας BET, παίζει η **ποσότητα** του ιόντος που θα ενταχθεί στην επιφάνεια, για την οποία υπάρχει όπως έχει φανεί **βέλτιστη τιμή**. Έτσι, παρόλο που στην περίπτωση των δειγμάτων με ιόντα χαλκού και των δειγμάτων με ιόντα νικελίου, η φύση της πρόδρομης ένωσης ήταν παρόμοια, (παρουσία νιτρικών ομάδων στα διαλύματα), η ποσότητα των ιόντων που εντάχθηκαν

στην δομή (σύμφωνα με τα αποτελέσματα από το ICP), ήταν πολύ διαφορετική, μ'αποτέλεσμα την δημιουργία στερεών με πολύ διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των δειγμάτων με ιόντα χαλκού, η εισαγωγή των ιόντων ήταν πολύ μεγαλύτερη από την περίπτωση των δειγμάτων με ιόντα νικελίου, μ'αποτέλεσμα την μείωση της επιφάνειας BET με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό, εν'αντιθέση με την περίπτωση των δειγμάτων νικελίου, όπου η εισαγωγή των ιόντων ήταν πολύ πιο μικρή και παρατηρήθηκε αύξηση της επιφάνειας BET, με αύξηση της περιεκτικότητας νικελίου.

Με πρόσμειξη ενός μετάλλου το οποίο έχει μικρότερη οξειδωτική βαθμίδα από το Ce^{4+} , όπως το νικέλιο, Ni^{2+} , η συνεισφορά ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη, αφού το Ni^{2+} έχει δύο ηλεκτρόνια περισσότερα από το Ce^{4+} . Οι προσμείξεις του είδους αυτού ονομάζονται n-τύπου [18] και γενικά ισχύουν όσα αναφέρθηκαν για τα δείγματα με ιόντα χαλκού και μαγγανίου. Από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης φαίνεται ότι έχει επιτευχθεί ο στόχος: οι προσμείξεις αυτές βρίσκονται κυρίως στην επιφάνεια των στερεών μιας, και υπάρχουν σημαντικές αλλαγές τόσο στην επιφάνεια όσο και στη διάμετρο και τον όγκο των πόρων. Επίσης σημαντικό ρόλο στο εμβαδόν της επιφάνειας BET και στη διάμετρο των πόρων παίζει και το μέγεθος των ιόντων. Στην δεδομένη περίπτωση το ιόν του Ce^{4+} έχει ιοντική ακτίνα 111 pm και το ιόν του Ni^{2+} έχει ιοντική ακτίνα 83 pm [65]. Επομένως αφού η ιοντική ακτίνα του νικελίου είναι μικρότερη από του δημητρίου, με αύξηση της περιεκτικότητας σε νικέλιο, αυξάνεται και ο ελεύθερος χώρος στους πόρους των μεικτών δειγμάτων και επομένως αυξάνεται και η επιφάνεια BET. Βέβαια, οι συγκεντρώσεις των ιόντων νικελίου, είναι πολύ μικρές για να μπορέσουν να επιφέρουν σημαντική αλλαγή στον όγκο των πόρων. Αυτό που συμβαίνει είναι αυτό που προαναφέρθηκε, ότι δηλαδή με την εισαγωγή των ιόντων του νικελίου, επέρχεται διαφοροποίηση στο φορτίο της επιφάνειας μ'αποτέλεσμα η συσσωμάτωση των σωματιδίων του στερεού να διαφοροποιείται. Το τελευταίο έχει ως επακόλουθο την παραμόρφωση της δομής του φθορίτη.

Μετά από πύρωση των δειγμάτων στους 400 °C και 700 °C, προέκυψαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 5.3.2.

Στα Σχήματα 5.3.6 έως 5.3.11 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου για τα μεικτά δείγματα x% Ni-0.1 M Ce^{IV} /1M NH_3 και το αμιγές CeO_2 , μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C και στο Σχήμα 5.3.12 γίνεται μια σχηματική

αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε νικέλιο (x% Ni κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας BET (m²/g) στους 400 °C και 700 °C.

Πίνακας 5.3.2: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης για τα μεικτά δείγματα x% Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ (μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C για 2h).

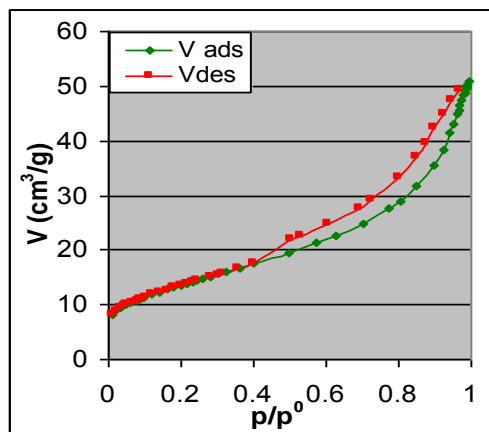
%mol Ni ²⁺ {Θεωρητική τιμή}	% κ.β. Ni ²⁺ στο στερεό από μετρήσεις στο ICP	S _{BET} (m ² /g)	Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Διαμ. Πόρων (nm)		Μέση Διαμ. Πόρων (nm)
				Ads	Des	
2% Ni πύρωση στους 400 °C	0.26	48	0.08	6.5	5.6	6.3
2% Ni πύρωση στους 700 °C	0.26	12	0.085	29.2	25.0	27.8
20% Ni πύρωση στους 400 °C	0.28	49	0.08	6.9	6.3	6.3
20% Ni πύρωση στους 700 °C	0.28	15	0.095	23.05	19.6	24.6
30% Ni πύρωση στους 400 °C	0.38	94	0.18	9.2	8.8	7.7
30% Ni πύρωση στους 700 °C	0.38	13.6	0.089	24.7	20.4	25.3

Από τον Πίνακα 5.3.2 φαίνεται η σημαντική απώλεια της επιφάνειας BET με πύρωση των δειγμάτων για 2 ώρες στους 400 °C και 700 °C. Όπως έχει ξαναειπωθεί για το αμιγές CeO₂ και για τα μεικτά δείγματα με ιόντα χαλκού και μαγγανίου, με την πύρωση των δειγμάτων αλλάζει η συσσωμάτωση των σωματιδίων μ'αποτέλεσμα τη δημιουργία μεσοπόρων με μικρότερη επιφάνεια BET [150]. Το φαινόμενο φαίνεται να είναι πιο έντονο όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης.

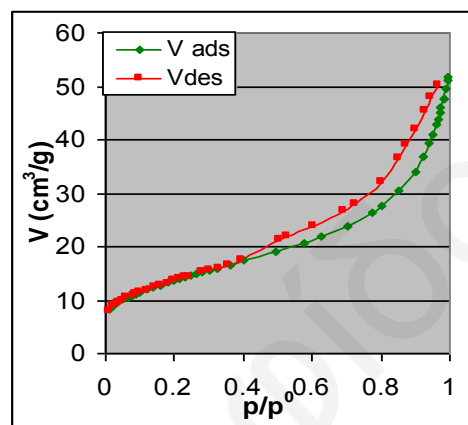
Όσον αφορά το είδος των ισοθέμων είναι για τα δείγματα τα οποία πυρώθηκαν στους 700 °C, τύπου II [43] με βρόχο υστέρησης H3 [43, 49] και για τα δείγματα τα οποία πυρώθηκαν στους 400 °C, τύπου IV [43] με βρόχο υστέρησης επίσης H3.

Όπως έχει υποστηριχθεί και προηγουμένως, αυτό που συμβαίνει με την πύρωση είναι ότι αρχικά αφαιρούνται όλα τα μόρια προσροφημένου ύδατος από την επιφάνεια, επέρχεται έτσι αλλαγή στο επιφανειακό φορτίο που οδηγεί σε συσσωμάτωση των μικρών κρυσταλλιτών σε μεγαλύτερους, γεγονός που οδηγεί στην μείωση της ειδικής επιφάνειας BET, του όγκου των πόρων, και στην σημαντική αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων [150]. Αυτό συμβαίνει κυρίως σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (400 °C). Σε ψηλότερες θερμοκρασίες, (700 °C), λόγω της

απότομης εξάτμισης του νερού που βρίσκεται προσροφημένο στους πόρους του στερεού, προκαλείται κατάρρευση του δικτύου, μ'αποτέλεσμα την δημιουργία μακροπορώδους υλικού (ισόθερμοι τύπου II), κάτι που έχει εξηγηθεί για τα δείγματα με ιόντα χαλκού και μαγγανίου.

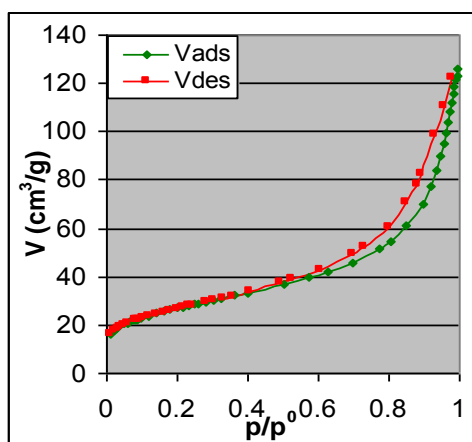


Σχήμα 5.3.6: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Ni/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.

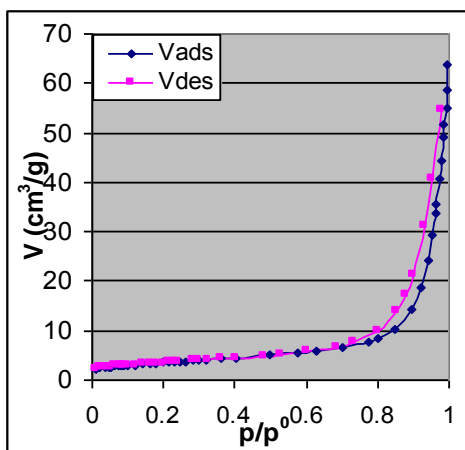


Σχήμα 5.3.7: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% Ni /1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.

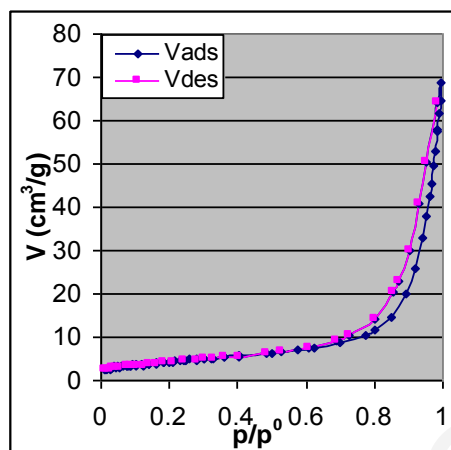
Ακόμη, με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, αυξάνεται η κινητικότητα του ευκίνητου οξυγόνου (αυτό επιβεβαιώνεται στο υποκεφάλαιο που ασχολείται με τα αποτελέσματα της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου των δειγμάτων), μ'αποτέλεσμα τη διάχυση ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό της δομής προς κενές θέσεις της επιφάνειας, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα την αναγωγή του εσωτερικού της δομής του μεικτού οξειδίου και την αλλαγή του επιφανειακού φορτίου που οδηγεί τελικά σε διαφορετική συσσωμάτωση και σε παραμόρφωση της δομής.



Σχήμα 5.3.8: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% Ni/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.

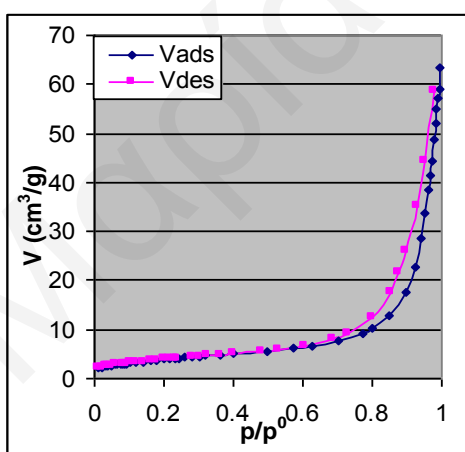


Σχήμα 5.3.9: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2%Ni/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.

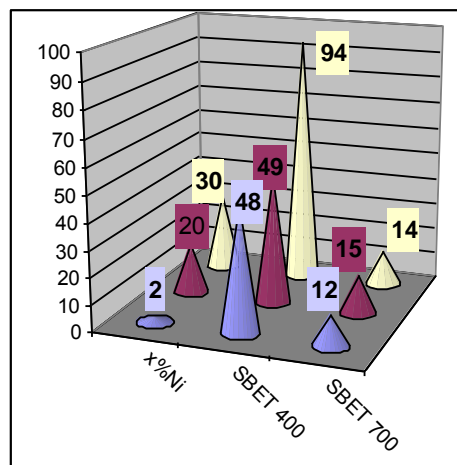


Σχήμα 5.3.10: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20%Ni/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.

Το πιο πάνω φαινόμενο είναι πιο έντονο στους 700 °C σε σχέση με τους 400 °C. Συγκεκριμένα, στους 700 °C η επιφάνεια των στερεών μειώνεται πολύ περισσότερο και το σχήμα των ισοθέρμων αλλοιώνεται (Σχήματα 5.3.9-5.3.11). Είναι αξιοπρόσεκτο το γεγονός ότι το ποσό που προσροφάται από την εξωτερική επιφάνεια των δειγμάτων είναι ελάχιστο, μιας και η κλίση των ισοθέρμων είναι πολύ μικρή (περιοχή $p/p^0=0-0.6$). Αυτό υποδηλώνει ότι οι μικροκρυσταλλίτες έχουν συσσωματωθεί σε πολύ μεγάλους μ' αποτέλεσμα η εξωτερική επιφάνεια να είναι πολύ μικρή. Σε σχετικές πιέσεις $p/p^0=0.6-1.0$ [32] παρατηρείται ένας βρόχος υστέρησης ο οποίος είναι παραμορφωμένος κάτι που υποδεικνύει επίσης την αλλαγή στις επιφανειακές ιδιότητες των στερεών και την δημιουργία μακροπορώδους υλικού.



Σχήμα 5.3.11: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30%Ni/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



Σχήμα 5.3.12: Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε Ni²⁺ (%κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας (m²/g) στους 400 °C και 700 °C.

Ο βρόχος όλων των ισοθερμών είναι τύπου H3 [43, 49], δηλαδή αναφέρεται σε πόρους με σχήμα σχισμής και οφείλεται στα κενά (ψευδομεσοπόρους) που υπάρχουν στην δομή ή σε ατέλειες δομής που είναι της τάξης των μεσοπόρων.

Βέβαια οι αλλαγές στην δομή των στερεών διαφέρουν για τις διάφορες περιεκτικότητες ιόντων νικελίου, γιατί όπως έχει ξαναειπωθεί, με την προσθήκη των ιόντων αυτών προκαλούνται αλλαγές στο επιφανειακό φορτίο, ανάλογες της ποσότητας του μετάλλου που έχει εισαχθεί.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας BET (m^2/g), μαζί με την απώλεια της ειδικής επιφάνειας (%) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.3.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.3.3, για προσθήκη ιόντων νικελίου σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 2% συγκεκριμένα 20% και 30% Ni, παρατηρείται ότι οι εκατοστιαίες απώλειες επιφάνειας είναι περίπου ίδιες στους 400 °C, και κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα με αυτήν του αμιγούς δείγματος. Στους 700 °C, οι απώλειες είναι πολύ πιο μεγάλες και ουσιαστικά όπως φαίνεται και από τις ισοθερμούς (τύπου II), η απώλεια της επιφάνειας είναι τέτοια που στην ουσία έχουμε υλικά μη πορώδη, που όμως κατά την συσσωμάτωση αφήνουν κάποια κενά της τάξης των μεσοπόρων. Σ' αυτά τα κενά καθώς και στα σφάλματα της δομής οφείλεται ο βρόχος υστέρησης που παρατηρείται.

Πίνακας 5.3.3: Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας BET(m^2/g), στο αμιγές CeO_2 και στα μεικτά οξειδία ($Ce_xNi_{1-x}O_2$), και της απώλειας που παρουσιάζουν (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης.

%mol Ni ²⁺ {Θεωρητική τιμή}	S_{BET}^2 (m^2/g) (χωρίς πύρωση)	S_{BET}^2 (m^2/g)		Απώλεια BET (%)	
		Πύρωση στους 400 °C(2h)	Πύρωση στους 700 °C(2h)	Πύρωση στους 400 °C(2h)	Πύρωση στους 700 °C(2h)
Αμιγές CeO_2 0% Ni	137	60	15.6	-56	-89
2% Ni	122	48	12	-61	-90
20% Ni	137	49	15	-64	-89
30% Ni	156	94	14	-60	-91

Αξιοσημείωτο όμως είναι το γεγονός ότι το δείγμα που περιέχει 30% Ni, παρουσιάζει αρκετά μεγάλη επιφάνεια BET ($156 m^2/g$), η οποία παραμένει μεγάλη και μετά από πύρωση στους 400 °C ($94 m^2/g$).

- **Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Ατομικής Εκπομπής με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP-AES**

Τα αποτελέσματα της τεχνικής συνοψίζονται στον Πίνακα 5.3.4 μαζί με τις επιφάνειες BET των δειγμάτων.

Παρατηρούμε ότι οι πραγματικές ποσότητες νικελίου είναι πολύ πιο μικρές από τις θεωρητικές [18, 59]. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν μπορεί όλη η θεωρητική συγκέντρωση ιόντων νικελίου να εισέλθει στο κρυσταλλικό πλέγμα αντικαθιστώντας ιόντα δημητρίου.

Πίνακας 5.3.4: Αποτελέσματα τεχνικής ICP [111, 119].

% mol Ni²⁺/ 100 mol {Θεωρητική τιμή}	% mol Ni²⁺/ 100 mol {Πραγματική τιμή}	%mol Ni²⁺/ 100g	%Ni²⁺ κ.β	S_{BET} (m²/g)
2	0.653	0.0038	0.225	122
20	1.167	0.0068	0.402	137
30	5.413	0.0317	1.864	156

Εξάλλου, αυτό παρατηρήθηκε και στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ιόντα χαλκού και μαγγανίου. Αντίθετα η ποσότητα ιόντων που δεν εισχώρησε στο πλέγμα, παρέμεινε στο υπερκείμενο υπέρκορο διάλυμα το οποίο χύθηκε για να μπορέσει να απομακρυνθεί το ίζημα και να ξηραθεί. Παρόλα αυτά όσο αυξάνεται η θεωρητική τιμή αυξάνεται και η πραγματική (αυτή που μετρήθηκε από το ICP). Η ποσότητα των ιόντων που μπορούν να αντικατασταθούν είναι περιορισμένη και οι θέσεις οι οποίες καταλαμβάνουν είναι τέτοιες, ώστε η ενέργεια πλέγματος να είναι η ελάχιστη δυνατή και οι αλληλεπιδράσεις με OH οι καλύτερες δυνατές [102]. Επίσης, κατά την διάρκεια της παρασκευής τα δείγματα αναδεύονται συνεχώς έτσι ώστε να επιτευχθεί όσο το δυνατόν πιο ομοιόμορφη κατανομή των ιόντων νικελίου.

Από τα αποτελέσματα στον Πίνακα 5.3.4, είναι φανερό ότι την μεγαλύτερη επιφάνεια BET την έχει το δείγμα με πραγματική περιεκτικότητα νικελίου 5.4% mol Ni. Στα ίδια επίπεδα, αλλά με λίγο μικρότερη επιφάνεια BET, κυμαίνεται και το δείγμα με πραγματική περιεκτικότητα 1.2% mol Ni, ενώ το δείγμα με πραγματική περιεκτικότητα 0.6% mol Ni έχει ακόμη πιο μικρή επιφάνεια BET σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα. Το δείγμα με περιεκτικότητα σε νικέλιο 1.2%, παρουσιάζει ακριβώς το ίδιο εμβαδόν επιφάνειας με το αμιγές δείγμα. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει, γιατί η ποσότητα των ιόντων που εντάχθηκαν στην επιφάνεια είναι πολύ πιο μικρή από την θεωρητική, μ'αποτέλεσμα η επίδραση που έχει στο φορτίο της επιφάνειας

και κατ'επέκταση στη συσσωμάτωση αμελητέα. Αντίθετα, για περιεκτικότητα σε νικέλιο 5.4%, η επίδραση στο φορτίο της επιφάνειας γίνεται σημαντική μ'αποτέλεσμα την αύξηση του εμβαδού της επιφάνειας. Σ'αυτή την περίπτωση προσμειγμένων δειγμάτων, πιθανόν η βέλτιστη περιεκτικότητα σε νικέλιο να παρατηρείται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιόντων νικελίου στην επιφάνεια.

Αξιοπρόσεκτο είναι το γεγονός ότι στην περίπτωση των δειγμάτων με ιόντα χαλκού, η εισαγωγή των ιόντων ήταν πολύ μεγαλύτερη από την περίπτωση των δειγμάτων με ιόντα νικελίου, μ'αποτέλεσμα την μείωση της επιφάνειας BET με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό, εν'αντιθέση με την περίπτωση των δειγμάτων νικελίου, όπου η εισαγωγή των ιόντων ήταν πολύ πιο μικρή και παρατηρήθηκε αύξηση της επιφάνειας BET, με αύξηση της περιεκτικότητας νικελίου. Η παρατήρηση αυτή δεν είναι αναμενόμενη μιας και στις δύο περιπτώσεις οι ακτίνες των ιόντων είναι παραπλήσιες και χρησιμοποιήθηκαν πρόδρομες ενώσεις με νιτρικές ομάδες.

Αν και το μέγεθος είναι συνήθως η κύρια παράμετρος που λαμβάνεται υπόψη στη διευθέτηση των ατόμων και στην επιλογή των τετραεδρικών έναντι των οκταεδρικών θέσεων κατά την συσώρευση των ατόμων, η ύπαρξη ομοιοπολικού δεσμού και/ή ενέργεια σταθεροποίησης του κρυσταλλικού πεδίου μπορούν επίσης να επηρεάσουν τη σταθερότητα των ιόντων στις συγκεκριμένες θέσεις.

Επομένως, η διαφορά στα ποσοστά αντικατάστασης που παρατηρήθηκαν στις δύο περιπτώσεις πιθανότατα να οφείλεται στην ύπαρξη ασθενέστερων δεσμών στην περίπτωση των δειγμάτων όπου έγινε αντικατάσταση ιόντων Ce^{4+} με ιόντα Ni^{2+} (εν σχέση με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν ιόντα Cu^{2+}) και σε διαφορές στην ενέργεια σταθεροποίησης του κρυσταλλικού πεδίου.

Όπως έχει ξαναειπωθεί για να μπορέσει μια στερεή φάση να αποχωριστεί από ένα διάλυμα πρέπει αυτό να καταστεί *υπέρκορο*, δηλαδή να βρεθεί σε μια θερμοδυναμικά ασταθή κατάσταση [18]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το PH του διαλύματος του δείγματος 2% Ni ήταν 9.56, το PH του διαλύματος του δείγματος 20% Ni ήταν 9.65 και το PH του διαλύματος του δείγματος 30% Ni ήταν 9.74. Επομένως αυτό που άλλαζε κάθε φορά εκτός από την αυξανόμενη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης που περιείχε τα ιόντα νικελίου, ήταν η ποσότητα του διαλύτη (H_2O) και της βάσης (NH_3 1M) έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση (0.1M).

Με την τεχνική αυτή βασικά επιτεύχθηκε ο ποσοτικός προσδιορισμός των ιόντων Ni^{2+} που περιέχεται στα υπό μελέτη στερεά.

- **Αποτελέσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας – FTIR & DRIFT**

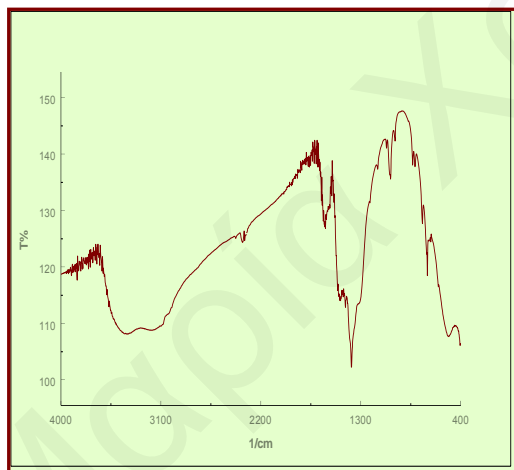
Υπέρυθρα φάσματα με μετασχηματισμό Fourier FTIR και DRIFTS [105, 112, 113] μετρήθηκαν για τα ακόλουθα υπό μελέτη δείγματα και απεικονίζονται στα Σχήματα: 5.3.13-5.3.18.

1. **2% Ni -0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
2. **20% Ni -0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
3. **30% Ni -0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

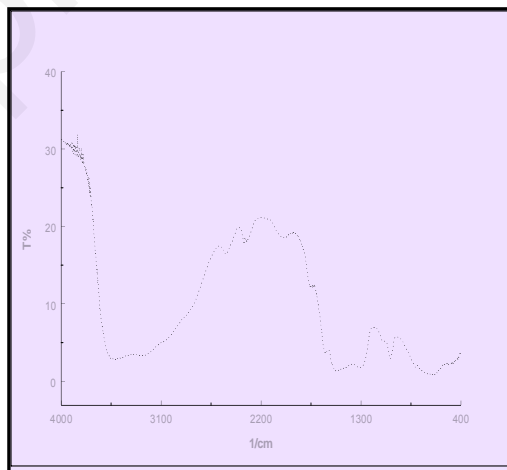
Εκτός από τα φάσματα FTIR και DRIFTS των υπό μελέτη δειγμάτων φαίνεται και η ταυτοποίηση των κορυφών τους (Πίνακες 5.3.5-5.3.8). Για σκοπούς σύγκρισης, βλέπε Σχήμα 5.2.18, που παρουσιάζει το FTIR φάσμα του αμιγούς δείγματος.

Τα φάσματα FTIR και DRIFT δεν έδειξαν χαρακτηριστικές κορυφές των οξειδίων του νικελίου πράγμα που επιβεβαιώνει ότι δεν υπάρχουν ξεχωριστές φάσεις. Αντίθετα αν συγκρίνει κανείς τα φάσματα FTIR όλων των δειγμάτων με το φάσμα FTIR του αμιγούς διοξειδίου του δημητρίου, παρατηρεί ότι έχουν ακριβώς τις ίδιες κορυφές αλλά με διαφορετική ένταση και ελαφρώς μετατοπισμένες.

- **Φάσματα FTIR και DRIFT που αφορούν τα μεικτά δείγματα διοξειδίου του δημητρίου με νικέλιο.**



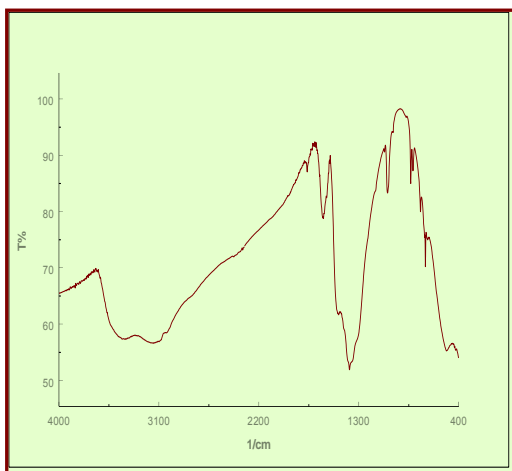
Σχήμα 5.3.13: FTIR φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Ni/1M NH₃.



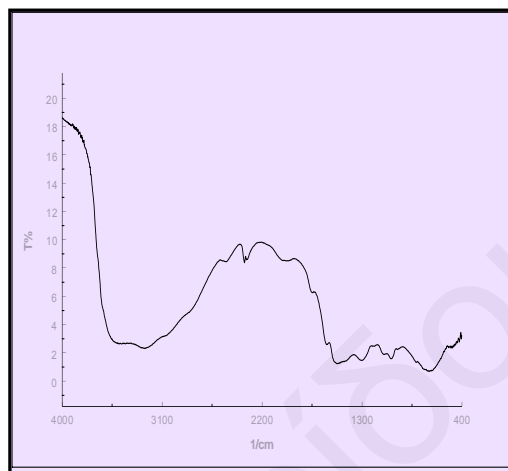
Σχήμα 5.3.14: DRIFT φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Ni/1M NH₃.

Οι σημαντικότερες διαφορές στα φάσματα FTIR των προσμειγμένων δειγμάτων με νικέλιο, ήταν στις συχνότητες έκτασης του OH: στο φάσμα του καθαρού CeO₂ (Σχήμα 5.2.18) παρατηρείται μια πλατιά κορυφή στα 3400-3100 cm⁻¹ όπου μπορούν να διακριθούν τα δύο είδη υδροξυλίων όχι όμως τόσο εύκολα όπως στην περίπτωση των μεικτών δειγμάτων [61, 164]. Στα μεικτά δείγματα με νικέλιο, παρατηρούνται

δύο ευδιάκριτες κορυφές γύρω στα $3400-3150\text{ cm}^{-1}$. Οι εντάσεις των κορυφών διαφέρουν ανάλογα με την περιεκτικότητα σε νικέλιο.

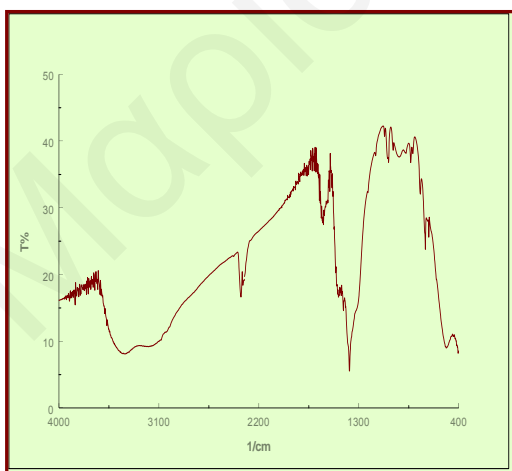


Σχήμα 5.3.15: FTIR φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}-20\% \text{Ni} / 1\text{M NH}_3$.

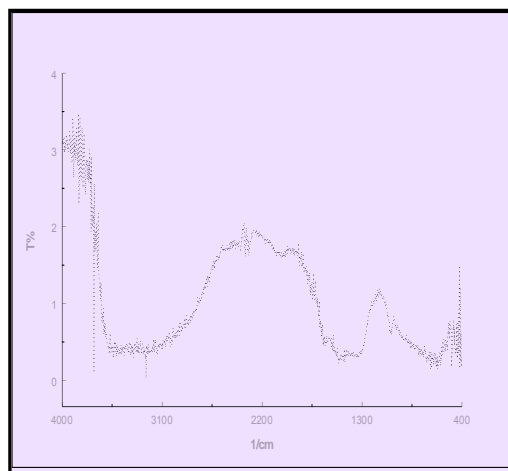


Σχήμα 5.3.16: DRIFT φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}-20\% \text{Ni} / 1\text{M NH}_3$.

Τα Σχήματα 5.3.13-5.3.18 παρουσιάζουν τα φάσματα FTIR και DRIFT για τα δείγματα CeO_2 που περιέχουν 2% Ni, 20% Ni και 30% Ni. Από την παρουσίαση των τριών αυτών δειγμάτων φαίνεται ότι έχουμε ακριβώς τις ίδιες κορυφές, με μόνη διαφορά ότι είναι ελαφρώς μετατοπισμένες και υπάρχει διαφορά στην έντασή τους κυρίως στην περιοχή των $3100-3400\text{ cm}^{-1}$, που οφείλεται στις δονήσεις τάσης των υδροξυλίων. Επίσης, υπάρχουν διαφορές στην ένταση της κορυφή γύρω στα 1381 cm^{-1} , (Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH), και της κορυφής που την περιβάλλει γύρω στα 1480 cm^{-1} (οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce). Όλες αυτές οι διαφορές μαρτυρούν την παραμόρφωση της δομής από την εισαγωγή των μεταλλοϊόντων νικελίου.



Σχήμα 5.3.17: FTIR φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}-30\% \text{Ni} / 1\text{M NH}_3$.



Σχήμα 5.3.18: DRIFT φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}-30\% \text{Ni} / 1\text{M NH}_3$.

Η μεγάλη αφθονία των υδροξυλίων που υπάρχει σε όλα τα δείγματα, προκαλείται εκτός από την παρουσία των διαφόρων μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια των δειγμάτων και από την παρουσία δομικών αταξιών, οι οποίες εγείρουν τη δημιουργία υδροξυλομάδων στην επιφάνεια των στερεών. Τα FTIR φάσματα παρουσιάζουν δύο κορυφές γύρω στα $3400-3100\text{ cm}^{-1}$ και 1640 cm^{-1} περίπου, χαρακτηριστικές των ομάδων O-H, οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις έκτασης των δεσμευμένων με υδρογόνο υδροξυλομάδων και σε δονήσεις κάμψης H-O-H, αντίστοιχα.

Με βάση τις διάφορες μελέτες στη βιβλιογραφία που αφορούν τις κορυφές των υδροξυλικών ομάδων [165], οι δύο ομάδες δονήσεων που παρατηρούνται στα φάσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.6 προηγούμενου υποκεφαλαίου και αφορούν τα **δομικά υδροξύλια** που αποτελούν μέρος της δομής **και τα ελεύθερα υδροξύλια**, που είναι προσροφημένα στο δείγμα.

Πίνακας 5.3.5 : Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}$

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Προσδιορισμός κορυφών
$0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}$	3440	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3150-3100	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1634	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1474-1359	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη) [61, 164]
	1381	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτός ο διαχωρισμός σχετίζεται επίσης με την **ισχύ των όξινων περιοχών** που χαρακτηρίζουν το δείγμα. Η οξύτητα εξαρτάται από την συχνότητα των δονήσεων έκτασης, όπου παρατηρείται μείωση της ισχύος του δεσμού O-H με τη μείωση των συχνοτήτων αυτών [165].

Από το γεγονός ότι έχουμε ακριβώς τις **ίδιες κορυφές**, με μόνη διαφορά ότι είναι **ελαφρώς μετατοπισμένες** και **υπάρχει διαφορά στην έντασή τους**, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι έχουμε δομή φθορίτη όπου με την εισδοχή διαφορετικής περιεκτικότητας νικελίου, προκαλείται όπως έχει επανειλημμένα ειπωθεί **διαφοροποίηση στο επιφανειακό φορτίο με αποτέλεσμα την διαφορετική συσσωμάτωση και την παραμόρφωση της δομής του φθορίτη**.

Γενικά, τα φάσματα CeO_2 είτε καθαρού είτε με προσμείξεις έχουν τρία χαρακτηριστικά: ένα σύμπλεγμα πλατιών κορυφών γύρω στα $3400\text{-}3100\text{cm}^{-1}$, δεύτερο μια κορυφή στα 1630 cm^{-1} που αποδίδεται στην **κάμψη H-O-H** και υποδεικνύει την **παρουσία ύδατος**, και τέλος μια στενή κορυφή γύρω στα 1383 cm^{-1} που έχει αποδοθεί στο **δονισμό Ce-OH** που περιβάλλεται από **μια πλατιά κορυφή** που έχει αποδοθεί στην **κάμψη Ce-O-Ce** και είναι χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του CeO_2 (φθορίτης) [61, 164]. Σύγκριση του φάσματος FTIR καθαρού και προσμειγμένων CeO_2 δείχνει ότι η κορυφή γύρω στα 1383 cm^{-1} για το πρώτο έχει διαφορετικό πλάτος, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία προσμείξεων προκαλεί παραμόρφωση της φθοριτικής δομής του CeO_2 .

Το γεγονός ότι η ένταση για την κάμψη H-O-H που αφορά την κορυφή γύρω στα 1630 cm^{-1} ήταν πολύ παρόμοια στο αμιγές και προσμειγμένα οξειδία, υποδεικνύει ότι οι διαφορές, οφείλονταν στα επιφανειακά -OH και τις ομάδες Ni-OH, και μπορεί να υποδεικνύουν ότι τα ετεροάτομα είναι διεσπαρμένα με μορφή μικροφάσης μέσα στους πόρους του CeO_2 .

Στην συνέχεια ακολουθούν οι Πίνακες ταυτοποίησης των κορυφών των μεικτών με νικέλιο δειγμάτων (Πίνακες 5.3.6-5.3.8).

Πίνακας 5.3.6: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}\text{-}2\%\text{Ni}$.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Προσδιορισμός κορυφών
$0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}\text{-}2\%\text{Ni}$	3442	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3166	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1633	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα

	1490	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη) [61, 164]
	1385	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Πίνακας 5.3.7: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}-20%Ni.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}- 20%Ni	3440	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3165	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1631	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1491	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη)[61, 164]
	1385	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Πίνακας 5.3.8: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}-30%Ni.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}- 30%Ni	3439	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3161	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1626	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1489	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη)[61, 164]
	1385	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

- **Αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας**

Η ογκομετρική μέθοδος [117] η οποία χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της οξύτητας των δειγμάτων έδειξε ότι η οξύτητα για το κάθε δείγμα ξεχωριστά αν εκφραστεί σε mol [H⁺]/100g_{δείγματος} και mol [H⁺]/m²_{δείγματος}, έχει ως εξής (Πίνακας 5.3.9):

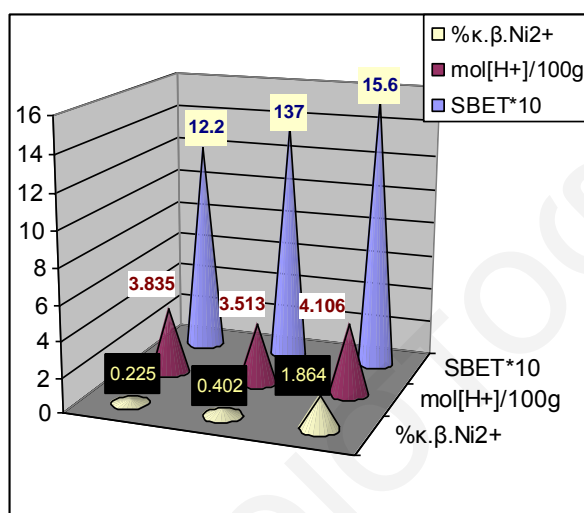
Πίνακας 5.3.9: Αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας.

% mol Ni ²⁺ Θεωρητική τιμή	S _{BET} m ² /g	% κ.β. Ni ²⁺ Από μετρήσεις στο ICP	Επιφανειακή Οξύτητα	
			mol[H ⁺]/ 100g	mol[H ⁺]/ m ² (*10 ⁻²)
Αμιγές CeO ₂ 0% Ni	137	-----	3.70	0.0269
2% Ni	122	0.225	3.835	0.0315
20% Ni	137	0.402	3.513	0.0256
30% Ni	156	1.864	4.106	0.0263

Παρατηρούμε ότι με αύξηση της περιεκτικότητας ιόντων νικελίου αυξάνεται η επιφανειακή οξύτητα εκφρασμένη σε mol [H⁺]/100g δείγματος (με εξαίρεση το δείγμα που περιέχει θεωρητική περιεκτικότητα 20% Ni το οποίο παρουσιάζει την μικρότερη επιφανειακή οξύτητα από όλα τα δείγματα) (Πίνακας 5.3.9, Σχήμα 5.3.19).

Έχουμε καταλήξει στο συμπέρασμα ότι δύο παράγοντες είναι αυτοί που επιδρούν στην επιφανειακή οξύτητα: **η ποσότητα των όξινων ομάδων και η απόσταση μεταξύ τους**. Συγκεκριμένα, η οξύτητα μιας ομάδας καθορίζεται από το πόσο εύκολα ιονίζεται, δηλ. πόσο πολωμένος είναι ο δεσμός O-H. Αυξανόμενης της ποσότητας νικελίου, αυξάνονται και οι όξινες ομάδες. Όμως, η δύναμή τους αυξάνεται μέχρι μιας οριακής τιμής, από όπου αρχίζει να μειώνεται. *Είναι καλύτερα να έχουμε τέτοια αναλογία νικελίου, έτσι ώστε να έχουμε τη βέλτιστη ποσότητα όξινων ομάδων και την επιθυμητή δύναμη*. Ο λόγος που το νικέλιο σχετίζεται με τη δύναμη των όξινων ομάδων είναι γιατί η πόλωση του Ni-O, εξαρτάται από την απόσταση Ni-Ni, δηλ. όσο πιο απομακρυσμένα είναι τα δύο Ni, τόσο πιο πολωμένος θα είναι ο δεσμός Ni-O, επομένως θα ιονίζεται πιο εύκολα το OH και συνεπώς θα καθίσταται πιο όξινη η ομάδα. Για να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο και πιο απομακρυσμένα γίνεται τα ιόντα νικελίου, πρέπει να έχουμε όσο το δυνατόν μεγαλύτερες επιφάνειες BET έτσι ώστε να επιτυγχάνεται αυτός ο συνδιασμός των δύο παραγόντων που επιδρούν στην οξύτητα. Είναι φανερό ότι αυτό επιτυγχάνεται καλύτερα στην περίπτωση του δείγματος με θεωρητική περιεκτικότητα νικελίου 30%. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει, γιατί η ποσότητα των ιόντων που εντάχθηκαν στην επιφάνεια για το συγκεκριμένο

δείγμα είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τα άλλα δύο, μ'αποτέλεσμα την αύξηση του εμβαδού της επιφάνειας και κατ'επέκταση των όξινων ομάδων. Επομένως η επίδραση που έχει το φορτίο (λόγω εισαγωγής ιόντων νικελίου), στο εμβαδόν της επιφάνειας είναι η ίδια και στην επιφανειακή οξύτητα και αρχίζει να γίνεται πιο αισθητή όταν η περιεκτικότητα σε νικέλιο αυξηθεί αισθητά. Σ'αυτή την περίπτωση προσμειγμένων δειγμάτων, πιθανόν η βέλτιστη περιεκτικότητα σε νικέλιο που να προκαλεί την μέγιστη επιφάνεια BET και την μέγιστη επιφανειακή οξύτητα, να παρατηρείται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιόντων νικελίου στην επιφάνεια.

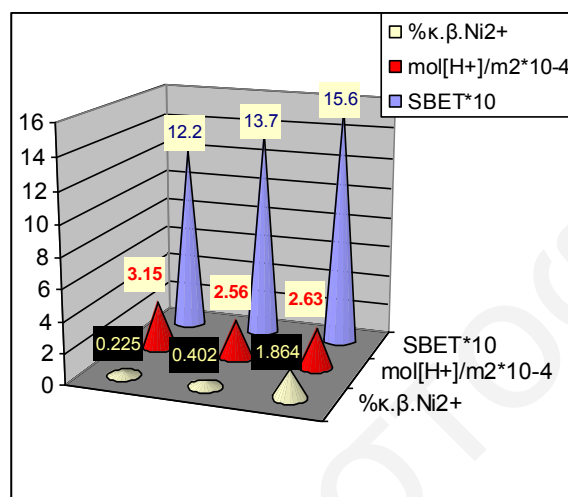


Σχήμα 5.3.19: Σχηματική Αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε νικέλιο %κ.β., το εμβαδόν της επιφάνειας (m^2/g) και την επιφανειακή οξύτητα $mol [H^+]/100g$.

Αν τώρα εκφράσουμε τα αποτελέσματα σε $mol [H^+]/m^2$, θα μπορούσαμε να έχουμε μια καλύτερη εικόνα της ποσότητας των όξινων κέντρων που έχουμε ανά τετραγωνικό μέτρο της επιφάνειας. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας μετατρέπονται όπως φαίνεται επίσης στον Πίνακα 5.3.9.

Παρατηρούμε γενικά ότι η ποσότητα των όξινων κέντρων ανά m^2 (με εξαίρεση το δείγμα με θεωρητική περιεκτικότητα νικελίου 2%), δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή με αύξηση της περιεκτικότητας νικελίου (Πίνακας 5.3.9, Σχήμα 5.3.20). Αυτό επαληθεύει την υπόθεση ότι η ποσότητα των ιόντων νικελίου που βρίσκονται στην επιφάνεια, δεν καθορίζει μόνο τον αριθμό αλλά και τη δύναμη των όξινων ομάδων της επιφάνειας. Έτσι παρόλο που οι πραγματικές ποσότητες ιόντων νικελίου που εισήχθησαν στα δειγματα ήταν πολύ πιο μικρές από τις θεωρητικές, η αύξηση της ποσότητάς τους οδήγησε σε μείωση της ισχύος των ομάδων αυτών, μ'αποτέλεσμα στα δείγματα με τις ψηλότερες περιεκτικότητες νικελίου (20 και 30%), να παρατηρείται περίπου ο ίδιος αριθμός όξινων ομάδων ανά τετραγωνικό μέτρο και

μάλιστα περίπου στα ίδια επίπεδα με του αμιγούς δείγματος. Συνολικά βέβαια ο αριθμός τους αυξάνεται για το δείγμα 30%Ni, λόγω μεγαλύτερης επιφάνειας BET, όμως, η δύναμή τους αρχίζει να μειώνεται. Αντίθετα στην περίπτωση του δείγματος με την μικρότερη περιεκτικότητα νικελίου (2%), παρατηρείται αρκετά πιο μεγάλη επιφανειακή οξύτητα εκφρασμένη σε mol/m² σε σχέση με όλα τα δείγματα, ακριβώς γιατί τα ιόντα νικελίου που βρίσκονται στην επιφάνεια και που επιδρούν στην οξύτητα είναι πιο απομακρυσμένα.



Σχήμα 5.3.20: Σχηματική Αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε νικέλιο %κ.β., το εμβαδόν της επιφάνειας (m²/g) και την επιφανειακή οξύτητα mol[H⁺]/m².

• Αποτελέσματα Προσρόφησης Πυριδίνης

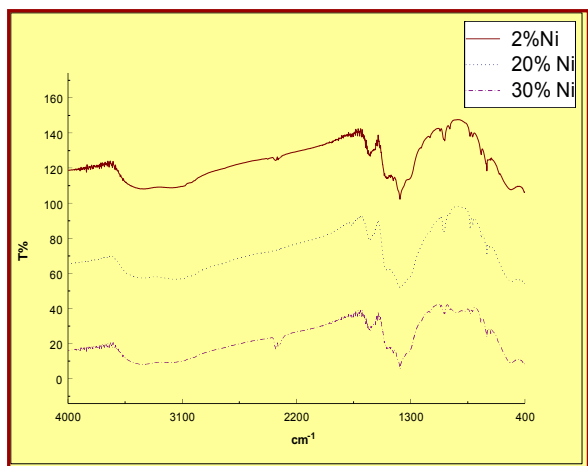
Τα αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα προσρόφησης πυριδίνης [112, 167].

Φάσματα μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για τα δείγματα όλων των περιεκτικοτήτων νικελίου (2, 20 και 30 mol% Ni, θεωρητική συγκέντρωση), μετρήθηκαν με τη χρήση πεπιεσμένων δισκίων βρωμιούχου καλίου. Τα φάσματα παρουσιάζονται υπό κλίμακα διαπερατότητας στην περιοχή 4000-400cm⁻¹ (Σχήμα 5.3.21) και 800-600cm⁻¹ (Σχήμα 5.3.22).

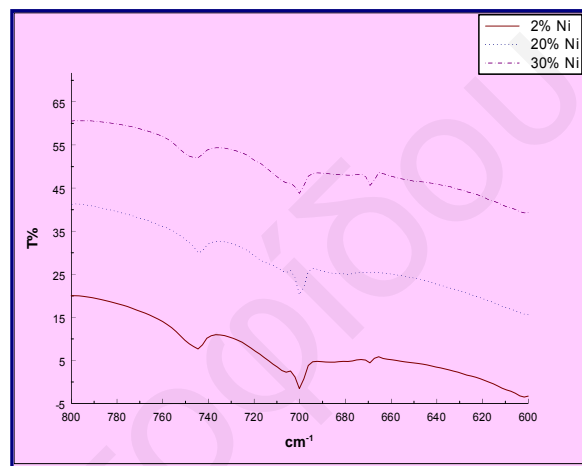
Μετά την έκθεση των δειγμάτων σε ατμόσφαιρα πυριδίνης για μια εβδομάδα, παρατηρείται μια οξεία κορυφή στα 700 cm⁻¹, η οποία είναι χαρακτηριστική του συντονισμένου μορίου της πυριδίνης με τις όξινες ομάδες Lewis των δειγμάτων. Παρόλα αυτά η ισχύς της οξύτητας δεν μπορεί να προσδιορισθεί.

Η εμφάνιση των κορυφών δείχνει, μόνο ότι υπάρχουν οι όξινες περιοχές με ικανοποιητικά υψηλή οξύτητα τέτοια που να τους επιτρέπει ν'αντιδρούν με το μόριο της πυριδίνης (Σχήμα 5.3.22).

Αφού, όλα τα δείγματα τα οποία εκτέθηκαν σε πυριδίνη παρουσιάζουν όπως έχει προαναφερθεί στα φάσματα FTIR, την **οξεία κορυφή στα 700 cm^{-1}** , προκύπτει ότι **η οξύτητα στα δείγματα με προσμείξεις νικελίου είναι κατά κύριο λόγο οξύτητα Lewis**, όπως και για τα άλλα προσμειγμένα δείγματα με ιόντα χαλκού και μαγγανίου [118].



Σχήμα 5.3.21: FTIR φάσμα για όλα τα δείγματα με προσμείξεις νικελίου στην περιοχή $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, μετά από έκθεση σε πυριδίνη.



Σχήμα 5.3.22: FTIR φάσμα για όλα τα δείγματα με προσμείξεις νικελίου στην περιοχή $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, μετά από έκθεση σε πυριδίνη.

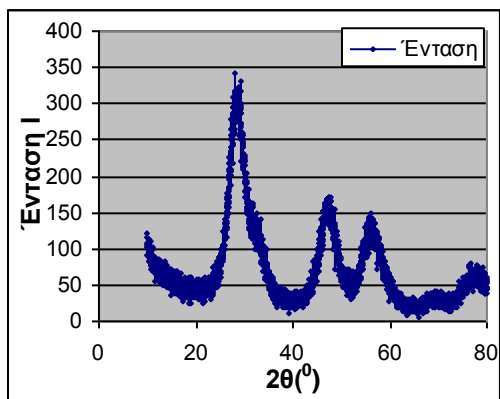
Τέλος, είναι δυνατό ομάδες **Brønsted** να είναι παρούσες, αλλά να μην είναι αρκετά δυνατές να ροφήσουν πυριδίνη. Αυτό ενισχύεται και από το συμπέρασμα που εξήχθηκε από το προηγούμενο υποκεφάλαιο, όπου στις ψηλές συγκεντώσεις νικελίου η επιφανειακή οξύτητα εκφρασμένη σε mol/m^2 , κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με του αμιγούς δείγματος, κάτι που προφανώς οφείλεται στην μείωση της ισχύος των όξινων ομάδων, πιθανόν των ομάδων Brønsted, μ'αποτέλεσμα να μην είναι αρκετά δυνατές να ροφήσουν πυριδίνη.

• Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)

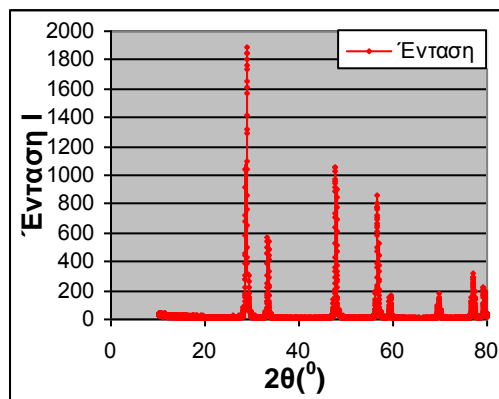
Με την μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X [119-134] μελετήθηκαν τα ακόλουθα δείγματα, τα φάσματα των οποίων φαίνονται στα Σχήματα 5.3.23-5.3.28:

1. **2% Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πύρωση στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$).
2. **20% Ni -0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πύρωση στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$).
3. **30% Ni -0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πύρωση στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$).

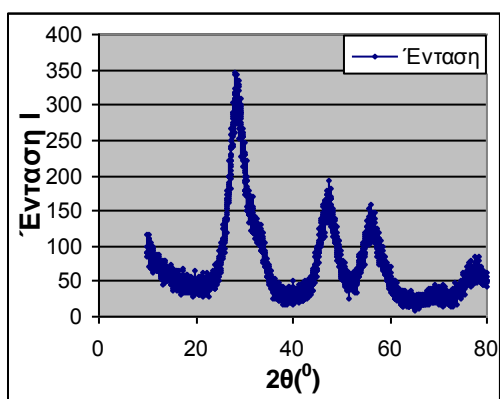
Όπως φαίνεται από τα φάσματα όλων των δειγμάτων (Σχήματα 5.3.23-5.3.28) **η μόνη φάση που ανιχνεύτηκε σε όλα τα υπό μελέτη δείγματα είναι η φάση του οξειδίου του δημητρίου (CeO₂)**, Σχήμα 5.1.44.



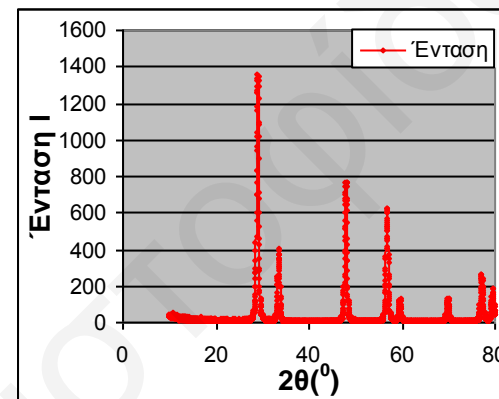
Σχήμα 5.3.23: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2%Ni/1M NH₃ (χωρίς πύρωση).



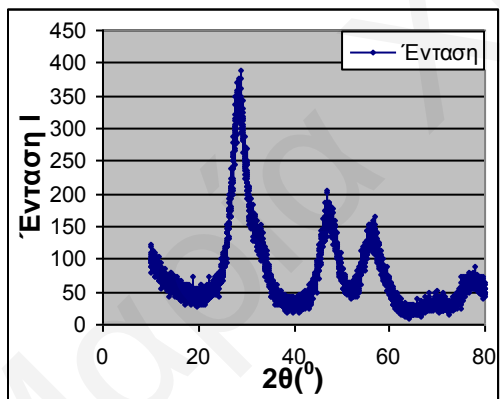
Σχήμα 5.3.24: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% Ni /1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



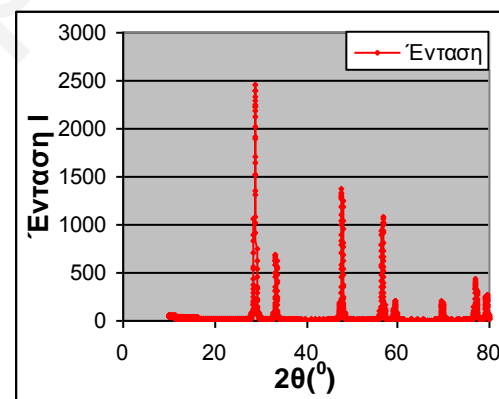
Σχήμα 6.3.25: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% Ni /1M NH₃ (χωρίς πύρωση).



Σχήμα 6.3.26: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% Ni /1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



Σχήμα 5.3.27: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% Ni /1M NH₃ (χωρίς πύρωση).



Σχήμα 5.3.28: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% Ni /1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.

Συγκρίνοντας τα φάσματα των δειγμάτων παρατηρείται η παρουσία *οκτώ διαφορετικών κορυφών*, οι οποίες εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα χωρίς σημαντικές μετατοπίσεις και είναι χαρακτηριστικές κορυφές που παρουσιάζονται σ'ένα φάσμα XRD του CeO₂. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται τόσο στα φάσματα των απύρωτων δειγμάτων όσο και στα φάσματα των πυρωμένων δειγμάτων όπου οι κορυφές είναι πιο ευκρινείς και πιο οξείες. Αντίθετα στα φάσματα των απύρωτων

δειγμάτων οι κορυφές είναι πιο πλατιές. Συγκρίνοντας τις θέσεις των κορυφών στα φάσματα των πυρωμένων και μη πυρωμένων δειγμάτων δεν παρατηρούμε ουσιαστικές μετατοπίσεις των κορυφών. Το γεγονός ότι δεν παρατηρούνται σημαντικές μετατοπίσεις των κορυφών με την εισαγωγή των ιόντων νικελίου φανερώνει ότι η εισαγωγή τους προκαλεί παραμόρφωση της φθοριτικής δομής (όπως έχει υποστηρηχθεί στα προηγούμενα υποκεφάλαια), όμως η παραμόρφωση αυτή είναι πολύ μικρής εμβέλειας μ'αποτέλεσμα να μην είναι αισθητή στο XRD.

Η απουσία επιπλέον κορυφών στο ίχνος XRD για τα προσμειγμένα δείγματα CeO₂ με Ni σε συνδιασμό με τις ικανοποιητικά μεγάλες επιφάνειες BET δείχνουν ότι παράγεται μια μόνο φάση για το καθαρό και τα προσμειγμένα με νικέλιο δείγματα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι οι ποσότητες Ni²⁺ που έχουν βρεθεί από το ICP ήταν πολύ πιο μικρές από αυτές που θεωρητικά αναμένονταν με μέγιστο το 1.9 % κ.β. (Σημειώνεται ότι το όριο ανίχνευσης μιας φάσης με την τεχνική XRD είναι συνήθως 1% κ.β. [168].

Στη συνέχεια με τη βοήθεια των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X και με τη χρήση της εξίσωσης **Debye-Scherrer** [126] υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών τόσο στα πυρωμένα, όσο και στα μη πυρωμένα δείγματα που μελετήθηκαν. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.10.

Πίνακας 5.3.10: Αποτελέσματα των υπολογισμών του μεγέθους των σωματιδίων των δειγμάτων x%Ni-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ α) πυρωμένο στους 700 °C και β) μη πυρωμένου.

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ <L> (nm)	
	Χωρίς πύρωση	Πύρωση στους 700 °C
2%Ni-0.1M Ce ^{IV} /1M NH ₃	cosθ=0.9692, β=0.059	cosθ =0.9684, β=0.005
	<L>=2.41	<L>=26.89
20% Ni -0.1M Ce ^{IV} /1M NH ₃	cosθ=0.9691, β=0.058	cosθ=0.9682, β=0.0095
	<L>=2.47	<L>=14.99
30% Ni -0.1M Ce ^{IV} /1M NH ₃	cosθ=0.9692, β=0.051	cosθ =0.9685, β=0.007
	<L>=2.77	<L>=20.89

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.3.10 παρατηρούμε ότι τα μη πυρωμένα δείγματα παρουσιάζουν μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών από τα πυρωμένα. Αυτό αποδεικνύεται και από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X όπου είναι εμφανές ότι στα μη πυρωμένα δείγματα οι κορυφές είναι πιο ευρείες, ενώ στα πυρωμένα δείγματα

οι κορυφές είναι πιο έντονες και πιο οξείες, κάτι το οποίο συμφωνεί με την εξίσωση Debye-Scherrer [126].

Με βάση αυτό καταλήγουμε στο συμπέρασμα που καταλήξαμε και στην ενότητα όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης: **με την πύρωση έχουμε συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών με αποτέλεσμα να αυξάνεται το μέγεθός τους** (η διάμετρός τους, το χαρακτηριστικό μήκος L), και το δείγμα γίνεται πιο κρυσταλλικό. Παρόλο όμως που αυξάνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών μετά την πύρωση, εξακολουθεί να είναι μικρό, άρα τα δείγματα αποτελούνται από μικρούς κρυσταλλίτες, όμως έχουν τέλεια κρυσταλλική δομή.

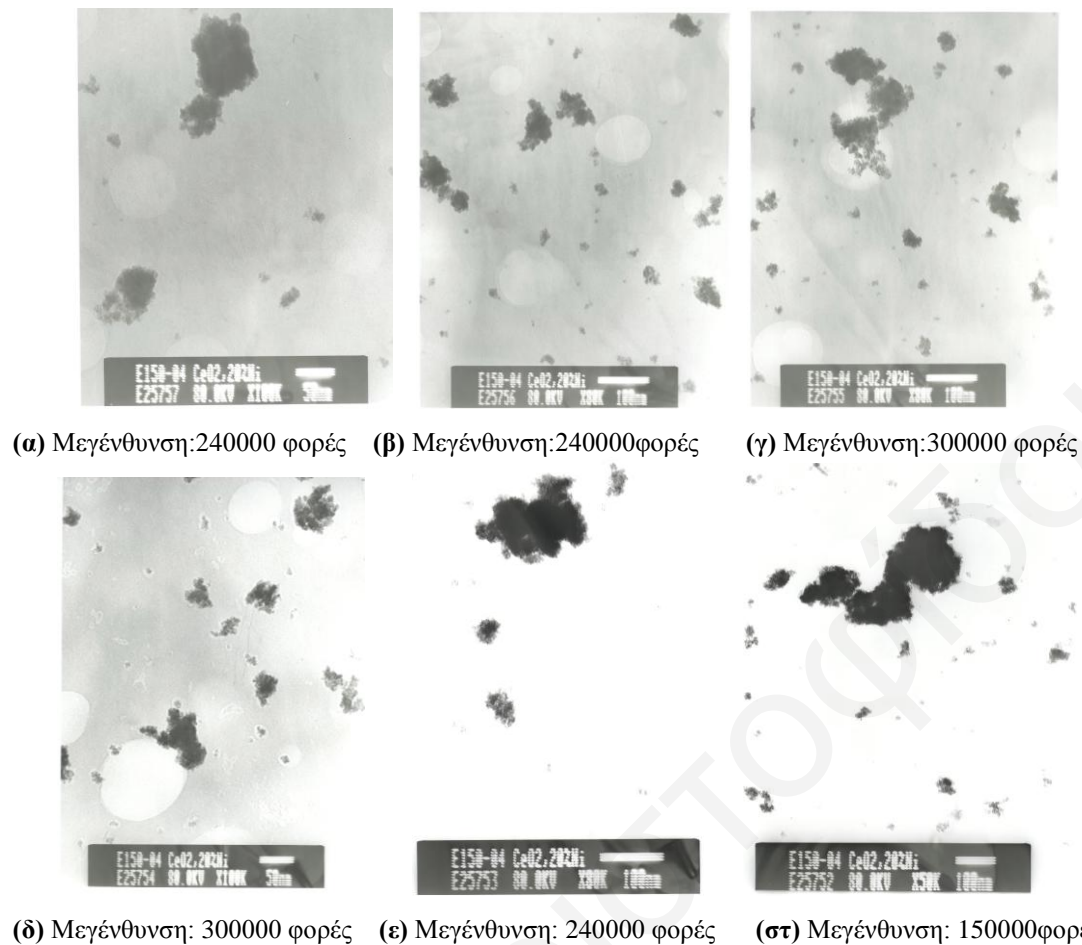
Αυτό υποδεικνύεται και από τις ισόθερμους προσρόφησης όπου τα δείγματα παρουσιάζουν ικανοποιητική επιφάνεια BET. Μάλιστα, οι τιμές των επιφανειών BET που μετρήθηκαν στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, συμβαδίζουν με τα μεγέθη των κρυσταλλιτών. Συγκεκριμένα, η επιφάνεια BET του δείγματος 2%Ni στους $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ είναι $12\text{ m}^2/\text{g}$, του δείγματος 20%Ni $15\text{ m}^2/\text{g}$ και του δείγματος 30%Ni $14\text{ m}^2/\text{g}$. Οι τιμές του χαρακτηριστικού μεγέθους $\langle L \rangle$ των δειγμάτων είναι 26.89, 14.99 και 20.89 nm αντίστοιχα. Επομένως, φαίνεται καθαρά ότι όσο πιο μικρά είναι τα συσσωμάτωμα που δημιουργούνται από την πύρωση των δειγμάτων (μικρότερο $\langle L \rangle$), τόσο πιο μεγάλη είναι και η επιφάνεια BET.

Τελειώνοντας, αξίζει να αναφερθεί ότι η μέθοδος περίθλασης ακτίνων X είναι μια πολύ χρήσιμη μέθοδος για το χαρακτηρισμό της δομής των δειγμάτων. Στη συγκεκριμένη μελέτη με τη μέθοδο αυτή έγινε **ταυτοποίηση της δομής του CeO_2 και υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών**.

- **Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)**

Με σκοπό την μελέτη της μορφολογίας των κρυσταλλιτών των μεικτών δειγμάτων με νικέλιο, λήφθηκαν φωτογραφίες TEM [148-149] για το δείγμα 20%Ni-0.1M $\text{CeO}_2/1\text{MNH}_3$, σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής και Νευρολογίας στη Λευκωσία. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν για το εν λόγω δείγμα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.3.29.

Με βάση τα αποτελέσματα TEM έχει βρεθεί ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών του δείγματος κυμαίνεται από 30-180 nm.



Σχήμα 5.3.29: Φωτογραφίες TEM για το δείγμα $20\text{Ni}\% - 0.1\text{ M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$.

Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.3.29 παρουσιάζονται φωτογραφίες TEM χρησιμοποιώντας διαφορετική μεγένθυση (από 150000-300000 φορές), για το δείγμα $20\% \text{Ni} - 0.1\text{ M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$. Στην περίπτωση του δείγματος αυτού τα σωματίδια έχουν *σπογγώδη υφή*, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη πολύ μικρών κρυσταλλιτών οι οποίοι συσσωματώνονται δημιουργώντας μεγαλύτερα σπογγώδη σωματίδια. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X που λήφθηκαν για το ίδιο δείγμα (Σχήμα 5.3.25) όπου οι κορυφές XRD για το μη πυρωμένο δείγμα, εμφανίστηκαν να είναι αρκετά διευρυμένες, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών. Επιπλέον, τα σωματίδια δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος. Αντίθετα παρατηρείται μια *μεγάλη κατανομή μεγεθών*.

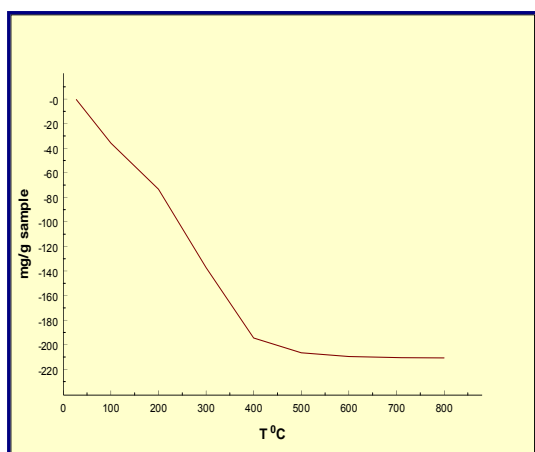
- **Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)**

Η συμπεριφορά των στερεών σε σχέση με την αυξανόμενη θερμοκρασία πύρωσης έχει μελετηθεί με θερμοσταθμική ανάλυση [114], όπου φαίνεται η θερμική σταθεροποίηση των δειγμάτων από το ποσοστό βάρους που χάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

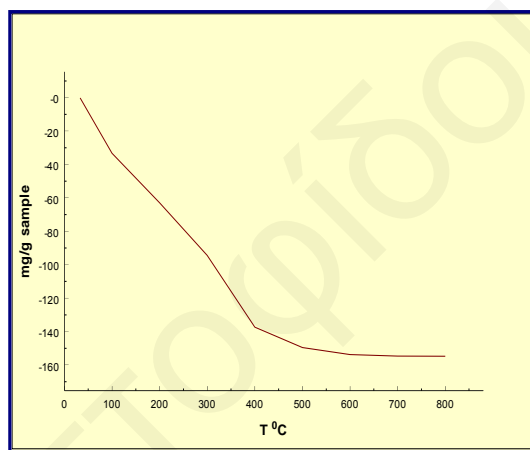
Έχει γίνει θερμοσταθμική ανάλυση των ακόλουθων δειγμάτων:

1. **2%Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
2. **20%Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
3. **30%Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

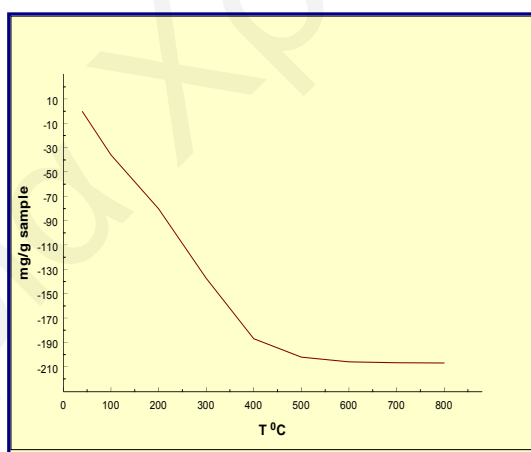
Τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζουν αυτήν την απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος (mg/g sample) σε σχέση με την θερμοκρασία (T °C), (Σχήματα 5.3.30-5.3.32).



Σχήμα 5.3.30: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **2%Ni-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 5.3.31: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **20% Ni-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 5.3.32: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **30% Ni-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.

Με βάση τα δεδομένα της θερμοσταθμικής ανάλυσης προκύπτει ο Πίνακας 5.3.11, στον οποίο φαίνονται οι εκατοστιαίες απώλειες βάρους σε σχέση με την θερμοκρασία.

Συγκεκριμένα, για τα δείγματα 2% Ni και 30% Ni, πάνω από 20% του βάρους των δειγμάτων χάνεται μέχρι τους 800 °C λόγω εξάτμισης του νερού, ενώ για το δείγμα

20% Ni, η απώλεια αυτή είναι μικρότερη και κυμαίνεται γύρω στο 16% του βάρους του δείγματος [115].

Πίνακας 5.3.11: Εκατοστιαίες απώλειες βάρους (% κ.β.), σε σχέση με την θερμοκρασία.

T °C	2%Ni	20%Ni	30%Ni
30	0.0295	0.0183	0.0299
100	3.565	3.329	3.585
200	7.329	6.297	8.017
300	13.721	9.443	13.718
400	19.451	13.735	18.697
500	20.658	14.959	20.214
600	20.962	15.374	20.594
700	21.055	15.470	20.667
800	21.076	15.475	20.692

Από τον Πίνακα 5.3.11 φαίνεται ότι την μεγαλύτερη κατακράτηση ύδατος παρουσιάζει το δείγμα 2% Ni, ενώ την μικρότερη το δείγμα που περιέχει 20% Ni.

Παρόλο που το δείγμα που περιέχει 2% mol Ni, έχει πιο μικρή επιφάνεια BET, διάμετρο και όγκο πόρων, σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα, παρουσιάζει πιο μεγάλη κατακράτηση ύδατος στους πόρους του, παρόμοια μ' αυτή του δείγματος που περιέχει 30% mol Ni. Αυτή η παρατήρηση συμφωνεί και με τα αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας. Το δείγμα που περιέχει 2% Ni έχει μεγαλύτερη επιφανειακή οξύτητα σε mol [H⁺]/m² δείγματος, από τα υπόλοιπα δείγματα συμπεριλαμβανομένου και του αμιγούς. Το γεγονός αυτό, μαζί με το γεγονός ότι το εν λόγω δείγμα, έχει μεγαλύτερη κατακράτηση μορίων ύδατος οφείλεται στο ότι στο συγκεκριμένο δείγμα τα ιόντα νικελίου ενσωματώθηκαν ως επι το πλήστον στην επιφάνεια των στερεού, σε ιδανική απόσταση και όχι στο εσωτερικό της δομής, μ' αποτέλεσμα να δημιουργούνται αρκετές πιθανές ενεργές περιοχές στην επιφάνεια και ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο μέσα στο δίκτυο λόγω διαφοράς φορτίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το φαινόμενο της πόλωσης των υδροξυλικών ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια (Ce-OH) να είναι ενισχυμένο και συνεπώς να παρατηρείται αυξημένη επιφανειακή οξύτητα και μεγαλύτερη κατακράτηση μορίων ύδατος στο δείγμα αυτό. Τα αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας έχουν εξηγηθεί εκτενέστερα στο αντίστοιχο υποκεφάλαιο.

Από τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης φαίνεται καθαρά η επίδραση που έχει στην συσσωμάτωση η πολύ μικρής συγκέντρωσης εισαγωγή ιόντων νικελίου και η σημασία που έχει η ενσωμάτωση αυτή των ιόντων να γίνεται στην επιφάνεια των δειγμάτων σε ιδανική απόσταση μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, βλέπουμε ότι με εισαγωγή συγκεντρώσεων ιόντων νικελίου από 0.2-1.9% κ.β. (σύμφωνα με τα αποτελέσματα από το ICP), δημιουργούνται παραμορφωμένες δομές φθορίτη οι οποίες κατακρατούν διαφορετικές ποσότητες ύδατος. Στην συγκεκριμένη περίπτωση βέβαια οι διαφορές είναι μικρές. Αυτό ενισχύεται και από τα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, όπου παρατηρούνται διαφορετικής έντασης κορυφές στην περιοχή $3100-3400\text{ cm}^{-1}$ [44] που αφορούν δονήσεις τάσης των υδροξυλίων και είναι ελαφρώς μετατοπισμένες για τα διάφορα δείγματα.

Μέχρι τους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται για όλα τα δείγματα μια βαθμιαία απώλεια ύδατος, ενώ από τους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ μέχρι τους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται μια απότομη απώλεια. Έτσι για το δείγμα 2% Ni, η απώλεια αυτή είναι το 51% κ.β. της συνολικής απώλειας ύδατος, για το δείγμα 20% Ni το 34% κ.β. της συνολικής, και για το δείγμα 30% Ni το 46% κ.β. της συνολικής απώλειας ύδατος. Είναι φανερό σε όλα τα δείγματα το γεγονός ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του προσροφημένου νερού αφαιρείται μέχρι τους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, αφού με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ οι απώλειες νερού είναι πολύ μικρές. Συγκεκριμένα, για το δείγμα 2% Ni, η απώλεια αυτή είναι το 87% της συνολικής απώλειας ύδατος (με μέγιστη απώλεια ύδατος το 88%), για το δείγμα 20% Ni το 68% κ.β. της συνολικής (με μέγιστη απώλεια ύδατος το 71%), και για το δείγμα 30% Ni το 86% κ.β. της συνολικής απώλειας ύδατος (με μέγιστη απώλεια ύδατος το 88%).

Η ομοιότητα στις θερμοκρασίες που παρατηρούνται αυτές οι απώλειες βάρους, οφείλεται στο γεγονός ότι τα περισσότερα μόρια ύδατος που εκροφούνται μέχρι αυτή την θερμοκρασία είναι προσροφημένα με την ίδια ισχύ στα διάφορα δείγματα. Το μόνο που διαφέρει είναι η ποσότητά τους, η οποία εξαρτάται από το ποσοστό των ιόντων νικελίου τα οποία ενσωματώνονται στην επιφάνεια.

Επίσης, πρέπει να τονιστεί ότι η διαφοροποίηση στο επιφανειακό φορτίο του διοξειδίου του δημητρίου από την εισαγωγή ιόντων νικελίου και οι συνέπειες της, είναι εμφανή με σύγκριση των αποτελεσμάτων θερμοσταθμικής ανάλυσης των προσμειγμένων δειγμάτων με αυτά του αμιγούς δείγματος (βλ. Πίνακα 4.1.4). Από τον Πίνακα 4.1.4, φαίνεται ξεκάθαρα ότι *το αμιγές δείγμα παρουσιάζει διαφορετικές απώλειες νερού στις διάφορες θερμοκρασίες σε σχέση με όλα τα προσμειγμένα δείγματα*

νικελίου. Η πιο έντονη διαφορά, είναι ότι στο αμιγές δείγμα παρουσιάζεται μια απότομη απώλεια νερού μεταξύ $300-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ στα προσμειγμένα δείγματα η απώλεια αυτή παρουσιάζεται μεταξύ $200-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, δηλαδή σε μικρότερες θερμοκρασίες. Αυτό φανερώνει ότι *η ισχύς του δεσμού του προσροφημένου νερού με τις επιφάνειες των δειγμάτων μειώνεται με την προσθήκη ιόντων νικελίου*, αφού στα προσμειγμένα δείγματα η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού εκροφάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης η συνολική ποσότητα που κατακρατείται στους πόρους του αμιγούς δείγματος είναι μεγαλύτερη σε σχέση με όλα τα προσμειγμένα δείγματα.

- **Πειράματα Μέτρησης Ικανότητας Αποθήκευσης Οξυγόνου με χρήση Παλμών H_2/O_2 .**

Η μελέτη της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου για το ενεργό (OSC) και συνολικό οξυγόνο (OSCC) [147, 179] έγινε για τα πιο κάτω δείγματα:

- **$0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$**
- **$2\%\text{Ni}-0.1\text{ M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$,**
- **$20\%\text{Ni}-0.1\text{ M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$ και**
- **$30\%\text{Ni}-0.1\text{ M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$**

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων OSC και OSCC χρησιμοποιώντας παλμούς H_2/O_2 στην θερμοκρασιακή περιοχή $450-650\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.12.

Κατά το στάδιο της τιτλοδότησης του οξυγόνου το οποίο αποθηκεύτηκε στην επιφάνεια του στερεού κατά την διάρκεια της οξειδωσης, ο ρυθμός παραγωγής H_2O (παλμοί H_2) θα εξαρτάται τόσο από το ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου από το εσωτερικό του $x\%\text{ Ni/CeO}_2$ στην επιφάνεια, όσο και από τον ρυθμό αντίδρασης του οξειδίου.

Με αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται μεγαλύτερος ρυθμός διάχυσης οξυγόνου από το εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος προς την επιφάνεια του στερεού, όπου υπάρχει σημαντική συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου.

Ο ρυθμός της αντίδρασης στα προσμειγμένα οξείδια αναμένεται να εξαρτάται από την κινητική σταθερά k_1 της αντίδρασης και την κάλυψη του H (Θ_{H}) στο μέταλλο. Αναμένεται η κινητική σταθερά k_1 να αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, με την προϋπόθεση ότι οι μηχανισμοί της διάχυσης και της αντίδρασης όπως και η φύση του αργού βήματος είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας.

Ο ρυθμός της αντίδρασης οξειδωσης του H₂ προς H₂O θα περιγράφεται ως εξής:

$$R_{H_2O} = k_1 * \Theta_O * \Theta_H \quad [5.3.1]$$

Πίνακας 5.3.12: Αποτελέσματα μέτρησης OSC και OSCC με χρήση παλμών H₂/O₂ στα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2%-, 20%- και 30% Ni-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C.

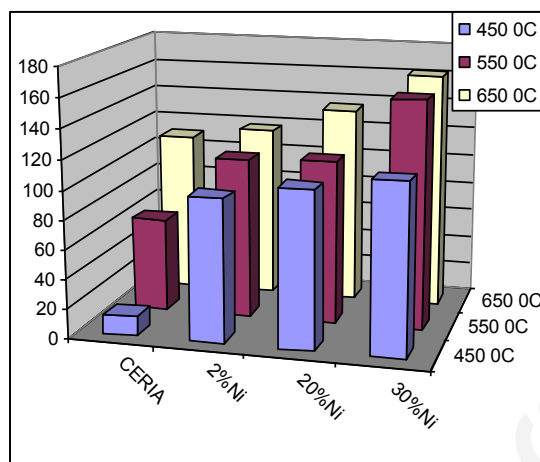
ΔΕΙΓΜΑ	T °C	OSCH₂(μatoms/g)	OSCCH₂(μatoms/g)
0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Αμιγές δείγμα)	450	12.58	28.18
	550	64.15	97.4
	650	111.1	180.36
2%Ni	450	96.7	116.4
	550	109.0	144.7
	650	118.3	196.6
20%Ni	450	105.9	121.4
	550	112.0	160.5
	650	135.6	219.7
30%Ni	450	114.9	133.9
	550	155.5	206.3
	650	161.8	256.7

- **Επίδραση Ni²⁺ στην Αποθηκευτική Ικανότητα Οξυγόνου**

Σκοπός της παρούσης εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης της εισαγωγής ιόντων Ni²⁺ στην επιφάνεια των δειγμάτων, στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου.

Στα Σχήματα 5.3.33 και 5.3.34 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων OSC και OSCC (μatoms-O/g_{cat}), αντίστοιχα για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2% Ni-, 20% Ni- και 30% Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ με χρήση παλμών H₂/O₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C. Αρχικά, και στα τέσσερα δείγματα παρατηρείται μια **αύξηση των τιμών OSC και OSCC με αύξηση της θερμοκρασίας**. Συγκρίνοντας τα Σχήματα 5.3.33 και 5.3.34, σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που έγιναν οι μετρήσεις παρατηρείται ότι οι τιμές της συνολικής αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου (OSCC) είναι μεγαλύτερες από τις τιμές του πιο ενεργού οξυγόνου (OSC) που έχει μετρηθεί. Συγκρίνοντας όλα τα δείγματα παρατηρείται ότι **οι τιμές OSC που έχουν μετρηθεί για το αμιγές δείγμα είναι πολύ πιο χαμηλές σε σχέση με όλα τα**

προσμειγμένα δείγματα με νικέλιο. Μεγαλύτερη διαφορά στην αποθηκευτική ικανότητα OSC των δειγμάτων παρατηρείται στις πιο ψηλές θερμοκρασίες (550 και 650 °C). Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στις τιμές OSCC αλλά με εντονότερες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων.

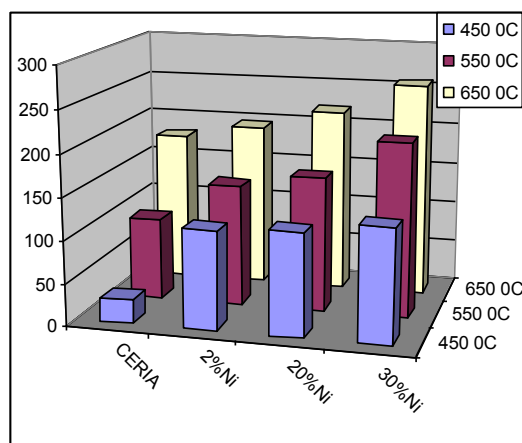


Σχήμα 5.3.33: Ποσότητες OSC (μatoms-O/gcat) για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2% Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃, 20% Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ και 30% Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃.

Από τα πιο πάνω αποτελέσματα είναι φανερό ότι *η εισαγωγή ιόντων Ni²⁺ στην επιφάνεια των στερεών εννοεί την αποθήκευση οξυγόνου και μάλιστα το φαινόμενο αυτό ενισχύεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε νικέλιο.* Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε νικέλιο οδηγεί σε μεγαλύτερες επιφάνειες BET με μεγαλύτερη ικανότητα αποθήκευσης ενεργού οξυγόνου.

Αυτή η μεγάλη αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα οφείλεται σε αναγωγή του εσωτερικού της δομής των μεικτών οξειδίων. Ενώ στο οξείδιο του δημητρίου (CeO₂) η αποθήκευση οξυγόνου περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια, στα μεικτά οξείδια *παρουσιάζεται διάχυση ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό του οξειδίου προς τις κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια* [74].

Ακόμη, η εισαγωγή του *μικρότερου ιόντος Ni²⁺* μέσα στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου, βοηθά στην μείωση του όγκου του πλέγματος και *περιορίζει την ενέργεια τάσης* που προκύπτει από την αύξηση του όγκου του πλέγματος από την μεταβολή της οξειδωτικής βαθμίδας (Ce⁴⁺→Ce³⁺) κατά τη διαδικασία απελευθέρωσης οξυγόνου.



Σχήμα 5.3.34: Ποσότητες **OSCC (atoms-O/gcat)** για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2%Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃, 20%Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ και 30%Ni-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃.

Μια άλλη πιθανή εξήγηση του φαινομένου είναι ότι η παρουσία του νικελίου στην επιφάνεια του CeO₂ *αλλοιώνει την ισχύ του δεσμού Ce-O*, άρα και την κινητικότητα του επιφανειακά πλεγματού οξυγόνου του CeO₂, και επομένως οδηγεί σε αύξηση της μετρούμενης ποσότητας οξυγόνου OSC [92]. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη ιόντων Ni²⁺ στην κυβική ενδροκεντρωμένη (fcc) δομή του CeO₂ προκύπτει μια παραμορφωμένη δομή φθορίτη. Η αυξημένη κινητικότητα των O²⁻ μέσα στη συγκεκριμένη δομή, προκύπτει από το γεγονός ότι *η ιοντική ακτίνα του Ni²⁺ (83pm), είναι μικρότερη από την ιοντική ακτίνα του Ce⁴⁺ (111pm), γεγονός που διευκολύνει τη διάχυση των ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό του οξειδίου προς την επιφάνεια* και αντίστροφα. Συνεπώς, το Ce⁴⁺ ανάγεται πιο εύκολα και γρήγορα με αποτέλεσμα να παρατηρείται αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα (OSC και OSCC) των μεικτών οξειδίων [76]. Η αύξηση της αποθηκευτικής ικανότητας σε οξυγόνο με αύξηση της περιεκτικότητας σε νικέλιο, αποδεικνύει το γεγονός ότι τα ιόντα του νικελίου ενσωματώνονται στη δομή και στην επιφάνεια των στερεών, χωρίς να δημιουργούν ξεχωριστή φάση. Μάλιστα το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την διαφοροποίηση του επιφανειακού φορτίου που οδηγεί στην δημιουργία στερεών με **μεγαλύτερη επιφάνεια BET** παρόμοια με την περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν στη δομή τους ιόντα μαγγανίου και σ' αντίθεση με την περίπτωση των δειγμάτων τα οποία περιέχουν στη δομή τους ιόντα χαλκού. Το γεγονός αυτό ενισχύει την ικανότητα αποθήκευσης ενεργού οξυγόνου, μιας και οι μεγαλύτερες επιφάνειες εξυπακούουν περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου και επομένως μεγαλύτερες τιμές OSC και OSCC.

5.4. Χαρακτηρισμός μεικτών δειγμάτων CeO₂ από διάλυμα συγκέντρωσης 0.1M με ιόντα Λανθανίου (La³⁺), τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με NH₃ 1M.

- Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης**

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την επιφάνεια BET, τον όγκο και διάμετρο των πόρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.1 για τα ακόλουθα μεικτά δείγματα:

- 2% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
- 20% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
- 30% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

Πίνακας 5.4.1: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης για τα μεικτά δείγματα **x% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πύρωση).

%mol La ³⁺ {Θεωρητική τιμή}	Μετρήσεις στο ICP {Πραγματική τιμή}		Επιφανειακή Οξύτητα mol[H ⁺]/100g	S _{BET} (m ² /g)	Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Διαμ. Πόρων (nm)		Μέση Διαμ. Πόρων (nm)
	%κ.β. La ³⁺	%mol La ³⁺				Ads	Des	
2% La	1.45	1.86	4.302	104	0.19	9.7	9.4	7.14
20% La	13.57	16.85	3.567	158	0.24	8.8	8.6	6.0
30% La	22.69	28.12	3.756	136	0.21	8.9	8.5	6.0

Στα Σχήματα 5.4.1 έως 5.4.3 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου για τα μεικτά δείγματα **x% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πύρωση) και το Σχήμα 5.4.4 είναι μια σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε λανθάνιο (x% La κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας BET (m²/g). Στο Σχήμα 5.4.5 φαίνεται ένα συγκριτικό διάγραμμα των ισοθέμων και των τριών δειγμάτων που περιέχουν ιόντα λανθανίου **x% La-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃**.

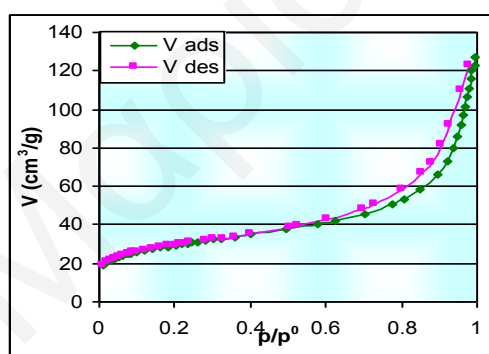
Οι ισόθερμοι των δειγμάτων όπως φαίνεται από τα Σχήματα 5.4.1-5.4.3 & 5.4.5, είναι τύπου IV με βρόχο υστέρησης H3 [43, 49].

Το χαρακτηριστικό της ισοθέμου τύπου IV, είναι ότι σε ψηλές πιέσεις, πέραν κάποιου σημείου, δεν παρατηρείται περαιτέρω προσρόφηση αερίου με αύξηση της πίεσης και ότι η εκρόφηση ακολουθεί διαφορετική οδό από την προσρόφηση, για πιέσεις γύρω στα $p/p^0=0.45$ [29]. Κάτω από αυτές τις πιέσεις οι ισόθερμοι τύπου II και IV έχουν όμοιο σχήμα. Οι τύπου II ισόθερμοι είναι χαρακτηριστικές για μή πορώδη ή μακροπορώδη υλικά, ενώ οι τύπου IV για μεσοπορώδη υλικά. Σύμφωνα με

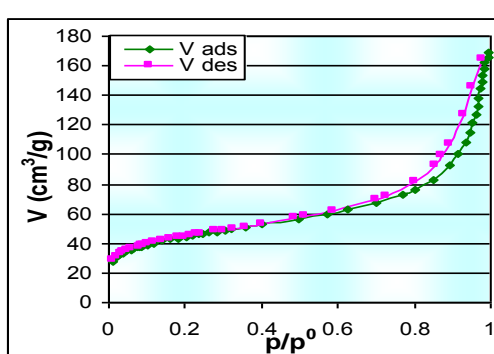
την θεωρία BET, καθώς αυξάνεται η μερική πίεση, λαμβάνει χώραν προσρόφηση μέχρι να δημιουργηθεί το πρώτο στρώμα (μονόστρωμα). Το σημείο αυτό καθορίζει την πρώτη αλλαγή στην κλίση των ισοθέρμων. Στην συνέχεια, ακολουθεί πολυστρωματική προσρόφηση. Η παρουσία βρόχου υστέρησης στην ισοθέρμο τύπου IV, οφείλεται στην εξής διαδικασία: μετά την προσρόφηση αρκετών στρωμάτων προσροφητικού στην επιφάνεια έχουμε δημιουργία σταθερού μηνίσκου [28, 46] σε συγκεκριμένη πίεση (εξίσωση Kelvin). Με περαιτέρω αύξηση της πίεσης, η ακτίνα του μηνίσκου παύει να είναι σταθερή μ'αποτέλεσμα να προκαλείται τριχοειδής συμπύκνωση και γέμισμα των πόρων με υγρό άζωτο. Το σημείο αυτό της ισοθέρμου παρουσιάζει μια ισοπέδωση στις πολύ ψηλές πιέσεις, μιας και η προσρόφηση έχει ολοκληρωθεί. Κατά την εκρόφηση επειδή η ακτίνα του μηνίσκου είναι διαφορετική από αυτή που είχαμε στην προσρόφηση, ακολουθείται διαφορετική οδός, μ'αποτέλεσμα την παρουσία του βρόχου υστέρησης.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση η πολύ μικρή αλλαγή της κλίσης σε πολύ ψηλές πιέσεις, (οριακό σημείο), μαρτυρεί ότι η προσρόφηση έχει ολοκληρωθεί στους μεσοπόρους, όμως το γεγονός ότι δεν υπάρχει πλατώ αλλά βαθμιαία αύξηση της κλίσης μέχρι το σημείο αυτό, οφείλεται στην ύπαρξη ψευδομεσοπόρων οι οποίοι δημιουργούνται κατά την συσσωμάτωση των σωματιδίων του στερεού.

Κάτι που πρέπει να προσέξει κανείς είναι ότι δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφορές στο σχήμα των ισοθέρμων και του βρόχου υστέρησης με αύξηση της περιεκτικότητας σε λανθάνιο. Οι μόνες διαφορές που παρουσιάζονται είναι στην ποσότητα του αζώτου που προσροφάται.



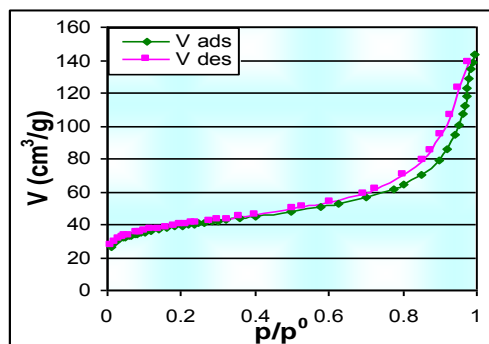
Σχήμα 5.4.1: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2%La/1M NH₃



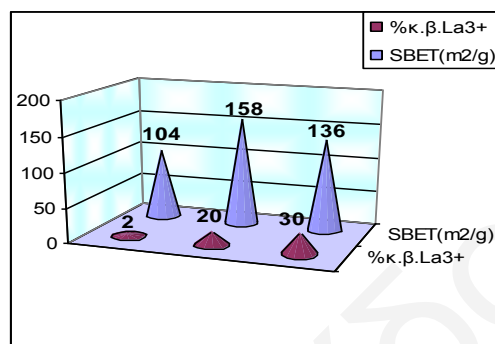
Σχήμα 5.4.2: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20%La/1M NH₃

Είναι εύκολο να δει κανείς από τις ισοθέρμους των δειγμάτων ότι παρουσιάζουν διαφορές στο ποσό του αζώτου που προσροφήθηκε στην περιοχή σχετικών πιέσεων μέχρι 0.4 p/p^0 . Συγκεκριμένα παρουσιάζονται διαφορές στο ποσό του αζώτου που

απαιτείται για την δημιουργία πρώτα του μονοστρώματος και στη συνέχεια του πολυστρώματος μέσα στους ψευδομεσοπόρους των δειγμάτων καθώς και στην εξωτερική επιφάνεια.



Σχήμα 5.4.3: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% La/1M NH₃

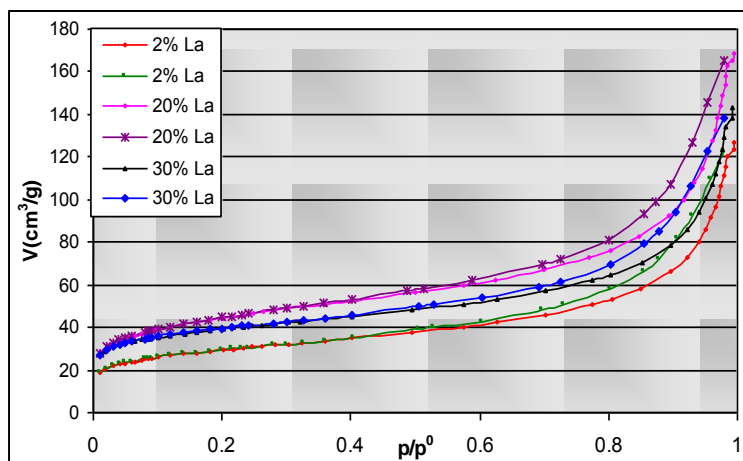


Σχήμα 5.4.4: Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε λανθάνιο (% κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας (m²/g).

Οι βρόχοι υστέρησης όλων των δειγμάτων έχουν πολύ παρόμοιο σχήμα. Αυτό που αλλάζει σχετικά σε μικρό βαθμό, είναι το μέγεθος του βρόχου, δηλαδή η διάμετρος των πόρων και κατά συνέπεια, ο όγκος και η επιφάνεια των πόρων. Αυτά είναι εμφανή και από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης που φαίνονται στον Πίνακα 5.4.1.

Γενικά, παρατηρούμε, ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας του λανθανίου μέχρι το 20% (θεωρητική συγκέντρωση), στη δομή και κυρίως στην επιφάνεια του CeO₂, αλλάζει η συσσωμάτωση των σωματιδίων (λόγω αλλαγής επιφανειακού φορτίου), μ'αποτέλεσμα την παραμόρφωση της δομής του φθορίτη και την δημιουργία μεσοπόρων με μεγαλύτερη επιφάνεια. Με περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε λανθάνιο μέχρι το 30%, παρατηρούμε ότι η επιφάνεια, και ο όγκος των πόρων αρχίζουν να μειώνονται. Επομένως, στην περίπτωση των μεικτών δειγμάτων με ιόντα λανθανίου, **η βέλτιστη** θεωρητική ποσότητα ιόντων λανθανίου για να έχουμε μέγιστη επιφάνεια BET και όγκο πόρων είναι το 20%.

Αυτό πιθανόν να συμβαίνει, γιατί πάνω από 20% Ni, αρχίζει η δημιουργία μικρής ποσότητας **οξειδίου του λανθανίου**, η οποία βρίσκεται εναποτιθέμενη στην επιφάνεια του στερεού και πιθανότατα φράσσει και τους πόρους του (30% Ni). Η πιο πάνω υπόθεση ενισχύεται στην συνέχεια από τα αποτελέσματα XRD και OSC.



Σχήμα 5.4.5: Συγκρητικό Σχήμα των Ισοθέρμων Προσρόφησης αζώτου όλων των δειγμάτων που περιέχουν ιόντα λανθανίου x% La-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃.

Η σημαντική διαφοροποίηση στο πορώδες και το εμβαδόν της επιφάνειας οφείλεται στην μερική αντικατάσταση του Ce⁴⁺ από La³⁺, που οδηγεί στην αλλαγή της πόλωσης των δεσμών Ce-O-Ce με την παρεμβολή δεσμών Ce-O-La και La-OH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στο επιφανειακό φορτίο και άρα οδηγεί σε διαφορετική συσσωμάτωση και μέγεθος κρυσταλλιτών, επομένως σε παραμόρφωση της δομής του φθορίτη.

Στην περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν ιόντα χαλκού, η αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό οδήγησε σε μείωση της επιφάνειας BET, εν αντιθέση με την περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν στη δομή τους ιόντα μαγγανίου και νικελίου, όπου παρατηρείται αύξηση της επιφάνειας BET με αύξηση της περιεκτικότητας των μεταλλικών ιόντων. Αυτή η διαφορά ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι η δομή του οξειδίου εξαρτάται από την χημική φύση της *πρόδρομης ένωσης* [180]. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των μεικτών δειγμάτων με ιόντα χαλκού, μαγγανίου και νικελίου αναφέρθηκαν προηγουμένως οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν. Στην περίπτωση των μεικτών δειγμάτων με ιόντα λανθανίου, χρησιμοποιήθηκε το ένυδρο χλωριούχο λανθάνιο [LaCl₃·H₂O]. Επομένως, η παρουσία νιτρικών, θειικών και χλωριούχων ομάδων αντίστοιχα στα διαλύματα ενισχύει την διαφορετική συσσωμάτωση και κατά συνέπεια τη διαφορετική παραμόρφωση στη δομή του φθορίτη.

Ακόμη, κάποιο ρόλο στο εμβαδόν της επιφάνειας BET και στη διάμετρο των πόρων παίζει και το μέγεθος των ιόντων που εισέρχονται σ' αυτήν. Στην δεδομένη περίπτωση το ιόν του Ce⁴⁺ έχει ιοντική ακτίνα 111 pm [65] και το ιόν του La³⁺ έχει ιοντική ακτίνα 130 pm [65]. Επομένως αφού η ιοντική ακτίνα του λανθανίου είναι

μεγαλύτερη από του δημητρίου, με αύξηση της περιεκτικότητας σε λανθάνιο, αναμένεται να μειώνεται και ο ελεύθερος χώρος στους πόρους των μεικτών δειγμάτων και επομένως να μειώνεται και η επιφάνεια BET, μιας και τα ιόντα λανθανίου θα αντικαταστήσουν μέρος των επιφανειακών ιόντων δημητρίου. Αυτό όμως δεν συμβαίνει, αντίθετα λόγω αλλαγής του επιφανειακού φορτίου που επέρχεται από αυτή την αντικατάσταση των ιόντων δημητρίου που βρίσκονται στην επιφάνεια, από ιόντα λανθανίου, επέρχεται διαφορετική συσσωμάτωση που οδηγεί σε αύξηση της επιφάνειας και του όγκου των προσμειγμένων με λανθάνιο δειγμάτων σε σχέση με το αμιγές δείγμα (εκτός από την περίπτωση του προσμειγμένου με 2% La δείγματος). Η επίδραση του μεγέθους των ιόντων λανθανίου στο εμβαδόν της επιφάνειας είναι σημαντική στην δεδομένη περίπτωση, μιας και οι πραγματικές περιεκτικότητες λανθανίου (όπως έχουν υπολογιστεί από το ICP και θα παρουσιαστούν στην συνέχεια), στα δείγματα είναι πολύ κοντά στις θεωρητικές.

Επίσης, πρέπει να τονιστεί ότι στην περίπτωση των δειγμάτων με επιλεγμένο μεταλλοϊόν το **λανθάνιο**, επιτεύχθηκαν τα μεγαλύτερα ποσοστά αντικατάστασης του δημητρίου σε σχέση με όλα τα μεταλλοϊόντα που επιλέγηκαν.

Η πιο πάνω παρατήρηση οφείλεται στο **μέγεθος της ακτίνας** του επιλεγμένου μεταλλοϊόντος, και πιο συγκεκριμένα όσο πιο κοντά σε μέγεθος είναι η ακτίνα του επιλεγμένου μεταλλοϊόντος μ'αυτήν του δημητρίου, τόσο πιο εύκολα γίνεται η αντικατάσταση του από το συγκεκριμένο μεταλλοϊόν.

Στον Πίνακα 5.4.2 φαίνεται η σημαντική απώλεια της επιφάνειας BET μετά την πύρωση των δειγμάτων για 2 ώρες στους 400 °C και 700 °C.

Στα Σχήματα 5.4.6 έως 5.4.11 παρουσιάζονται οι ισόθερμοι προσρόφησης αζώτου για τα μεικτά δείγματα **x% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** και το αμιγές CeO₂, μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C και στο Σχήμα 5.4.12 γίνεται μια σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε νικέλιο (x% La κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας BET (m²/g) στις ίδιες θερμοκρασίες.

Όπως έχει ξαναειπωθεί για το αμιγές CeO₂ και για τα μεικτά δείγματα με ιόντα χαλκού, μαγγανίου και νικελίου, με την πύρωση των δειγμάτων αλλάζει η συσσωμάτωση των σωματιδίων μ'αποτέλεσμα τη δημιουργία μεσοπόρων με μικρότερη επιφάνεια BET.

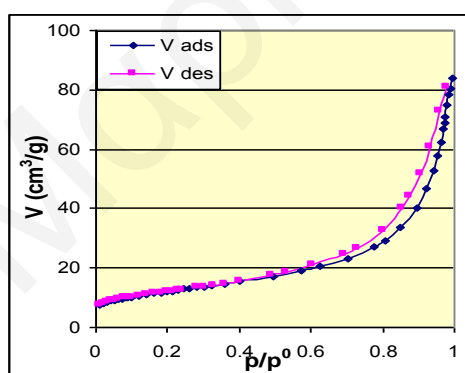
Το φαινόμενο φαίνεται να είναι πιο έντονο όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης.

Όσον αφορά το είδος των ισόθερμων είναι για τα δείγματα τα οποία πυρώθηκαν στους 400 °C τύπου IV και γι'αυτά που πυρώθηκαν στους 700 °C τύπου II [43] με βρόχο υστέρησης H3 και στις δύο περιπτώσεις [49].

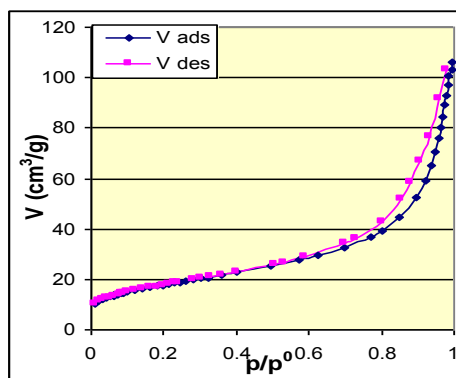
Οι αλλαγές που συμβαίνουν με την πύρωση στους 400 °C, (ισόθερμος τύπου IV) και στους 700 °C, (ισόθερμος τύπου II), έχουν παρατηρηθεί σε όλες τις περιπτώσεις επιλεγμένων μεταλλοϊόντων, και έχουν εξηγηθεί εκτενέστερα στα αντίστοιχα υποκεφάλαια.

Πίνακας 5.4.2: Αποτελέσματα Ισόθερμης Ογκομετρικής Προσρόφησης για τα μεικτά δείγματα x% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ (μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C για 2h).

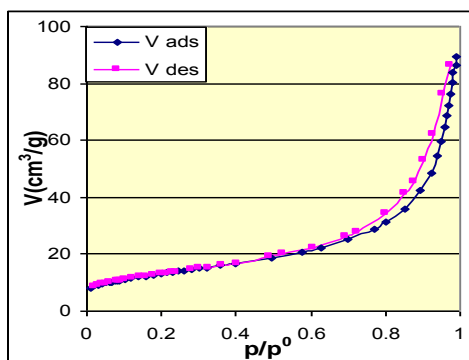
%mol La ³⁺ {Θεωρητική τιμή}	% κ.β. La ³⁺ στο στερεό από μετρήσεις στο ICP	S _{BET} (m ² /g)	Όγκος Πόρων (cm ³ /g)	Διαμ. Πόρων (nm)		Μέση Διαμ. Πόρων (nm)
				Ads	Des	
2% La πύρωση στους 400 °C	1.445	42.65	0.12	11.77	11.08	11.67
2% La πύρωση στους 700 °C	1.445	29.09	0.14	16.30	15.26	18.69
20% La πύρωση στους 400 °C	13.565	63.26	0.16	10.47	10.07	9.84
20% La πύρωση στους 700 °C	13.565	16.01	0.09	20.20	18.66	21.88
30% La πύρωση στους 400 °C	22.691	45.68	0.13	11.88	11.06	11.47
30% La πύρωση στους 700 °C	22.691	30.46	0.16	17.84	16.58	21.08



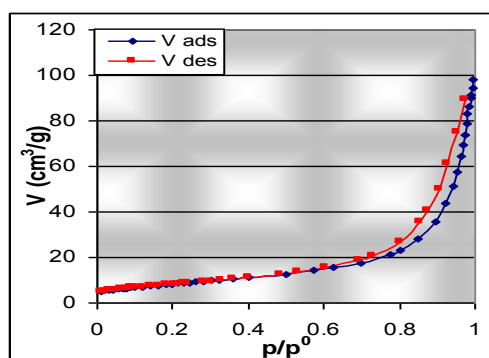
Σχήμα 5.4.6: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% La /1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.



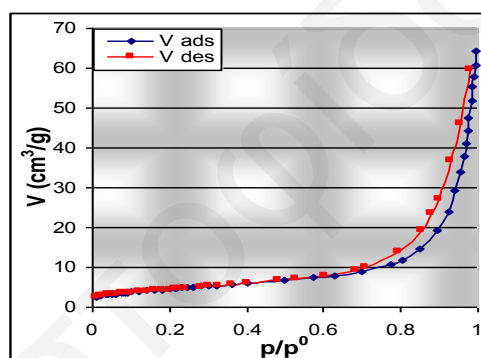
Σχήμα 5.4.7: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% La /1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.



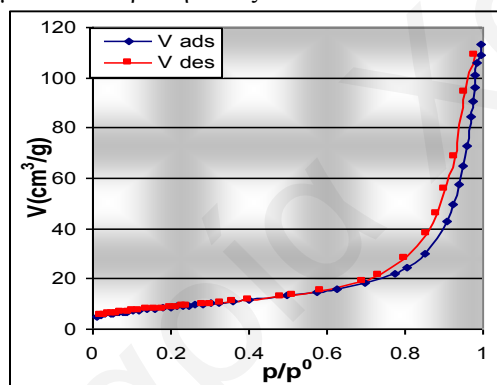
Σχήμα 5.4.8: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% La/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C.



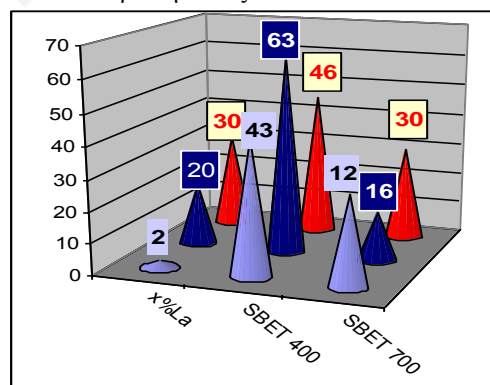
Σχήμα 5.4.9: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% La/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



Σχήμα 5.4.10: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% La/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



Σχήμα 5.4.11: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% La/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



Σχήμα 5.4.12: Σχηματική αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε La³⁺ (%κ.β.) και το εμβαδόν της επιφάνειας (m²/g) στους 400 °C και 700 °C.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας BET (m²/g), μαζί με την απώλεια της ειδικής επιφάνειας (%) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.3.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.4.3, για προσθήκη ιόντων λανθανίου σε περιεκτικότητα από 2%-30% La, παρατηρείται ότι οι εκατοστιαίες απώλειες επιφάνειας στους 400 °C κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα τόσο μεταξύ τους όσο και με το αμιγές δείγμα. Στους 700 °C, οι απώλειες είναι πολύ πιο μεγάλες και ουσιαστικά

έχουμε μακροπορώδη υλικά (ισόθερμοι τύπου II), με πολύ πιο μεγάλες όμως επιφάνειες BET σε σχέση με αυτές που παρατηρήθηκαν στους 700 °C για τα υπόλοιπα επιλεγμένα μεταλλοϊόντα (Cu^{2+} , Mn^{2+} & Ni^{2+}).

Πίνακας 5.4.3: Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας S_{BET} (m^2/g), στο αμιγές CeO_2 και στα μεικτά οξειδία ($\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{O}_2$), και της απώλειας που παρουσιάζουν (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία πύρωσης.

%mol La^{3+} {Θεωρητική τιμή}	S_{BET} (m^2/g) (χωρίς πύρωση)	S_{BET} (m^2/g)		Απώλεια BET (%)	
		Πύρωση στους 400 °C(2h)	Πύρωση στους 700 °C(2h)	Πύρωση στους 400 °C(2h)	Πύρωση στους 700 °C(2h)
Αμιγές CeO_2 0% La	137	60	15.6	-56	-89
2% La	104	43	29	-59	-72
20% La	158	63	16	-60	-90
30% La	136	46	30	-66	-78

Αξιοσημείωτο όμως είναι το γεγονός ότι το δείγμα που περιέχει 20% La, παρουσιάζει την μεγαλύτερη επιφάνεια BET ($158 \text{ m}^2/\text{g}$), η οποία παραμένει αρκετά μεγάλη στους 400 °C, όμως είναι θερμικά ασταθής στους 700 °C, μιας και η απώλεια της επιφάνειας φτάνει το 90% της αρχικής κάτι που ενισχύει την υπόθεση κατάρρευσης του δικτύου των πόρων.

- Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Ατομικής Εκπομπής με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP-AES

Τα αποτελέσματα της τεχνικής συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4.4 μαζί με τις επιφάνειες BET των δειγμάτων.

Πίνακας 5.4.4: Αποτελέσματα τεχνικής ICP [111, 119].

% mol $\text{La}^{3+}/$ 100 mol Θεωρητική τιμή	% mol $\text{La}^{3+}/$ 100 mol Πραγματική τιμή	%mol $\text{La}^{3+}/$ 100g	% La^{3+} κ.β	S_{BET} (m^2/g)
2	1.86	0.010	1.5	104
20	16.85	0.098	13.6	158
30	28.12	0.163	22.7	136

Παρατηρούμε ότι οι θεωρητικές ποσότητες λανθανίου διαφέρουν πολύ λίγο από τις πραγματικές [18, 59]. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι στην περίπτωση που επιλέχθηκε για αντικατάσταση του Ce^{4+} το μεταλλοϊόν του La^{3+} , επιτεύχθηκαν τα πιο μεγάλα ποσοστά αντικατάστασης (28%), σε σχέση με όλα τα επιλεγμένα

μεταλλοϊόντα. Αυτό οφείλεται στο ότι η ακτίνα του μεταλλοϊόντος του La^{3+} πλησιάζει περισσότερο σε μέγεθος την ακτίνα του Ce^{4+} και επομένως ευνοείται η αντικατάσταση.

Η ποσότητα ιόντων που δεν εισχώρησε στο πλέγμα, παρέμεινε στο υπερκείμενο υπέρκορο διάλυμα το οποίο χύθηκε για να μπορέσει να απομακρυνθεί το ίζημα και να ξηραθεί. Στην συγκεκριμένη περίπτωση των μεικτών δειγμάτων με ιόντα λανθανίου, *οι πραγματικές τιμές που μετρήθηκαν από το ICP πλησιάζουν αρκετά τις θεωρητικές.*

Από τα αποτελέσματα στον Πίνακα 5.4.4, είναι φανερό ότι την μεγαλύτερη επιφάνεια BET την έχει το δείγμα με πραγματική περιεκτικότητα λανθανίου 16.85% mol La. Στα ίδια επίπεδα, αλλά με λίγο μικρότερη επιφάνεια BET, κυμαίνεται και το δείγμα με πραγματική περιεκτικότητα 28.12% mol La, ενώ το δείγμα με πραγματική περιεκτικότητα 1.86% mol La έχει ακόμη πιο μικρή επιφάνεια BET σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα. Συγκεκριμένα, όπως έχει φανεί και από τα αποτελέσματα από το XRD, τα οποία θα παρουσιαστούν στην συνέχεια, για τα δείγματα με περιεκτικότητες λανθανίου 16 και κυρίως 28%, δημιουργείται, μικρή ποσότητα **οξειδίου του λανθανίου** η οποία βρίσκεται εναποτιθέμενη στην επιφάνεια των δειγμάτων. Γι' αυτό και στην περίπτωση των προσμειγμένων με λανθάνιο δειγμάτων, οι πραγματικές ποσότητες που μετρήθηκαν από το ICP ήταν πολύ πιο μεγάλες σε σχέση με τα προσμειγμένα δείγματα αντίστοιχης περιεκτικότητας με χαλκό, μαγγάνιο και νικέλιο που έχουν μελετηθεί.

Όπως έχει ξαναειπωθεί για να μπορέσει μια στερεή φάση να αποχωριστεί από ένα διάλυμα πρέπει αυτό να καταστεί υπέρκορο, δηλαδή να βρεθεί σε μια θερμοδυναμικά ασταθή κατάσταση [18]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το pH του διαλύματος του δείγματος 1.86% La ήταν 9.47, το pH του διαλύματος του δείγματος 16.85% La ήταν 9.55 και το pH του διαλύματος του δείγματος 28.12% La ήταν 9.60. Επομένως αυτό που άλλαζε κάθε φορά εκτός από την αυξανόμενη ποσότητα της πρόδρομης ένωσης που περιείχε τα ιόντα λανθανίου, ήταν η ποσότητα του διαλύτη (H_2O) και της βάσης (NH_3 1M) έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση (0.1M).

Με την τεχνική αυτή βασικά επιτεύχθηκε ο ποσοτικός προσδιορισμός των ιόντων La^{3+} που περιέχεται στα υπό μελέτη στερεά.

- **Αποτελέσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας – FTIR & DRIFT**

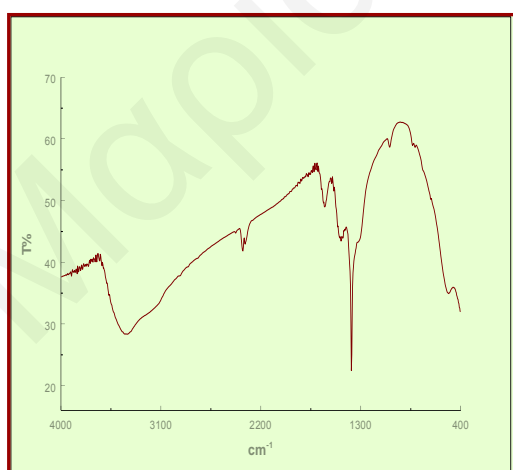
Υπέρυθρα φάσματα με μετασχηματισμό Fourier FTIR και DRIFTS [105, 112, 113] μετρήθηκαν για τα ακόλουθα υπό μελέτη δείγματα και απεικονίζονται στα Σχήματα 5.4.13-5.4.18:

1. **2% La -0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
2. **20% La -0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
3. **30% La -0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

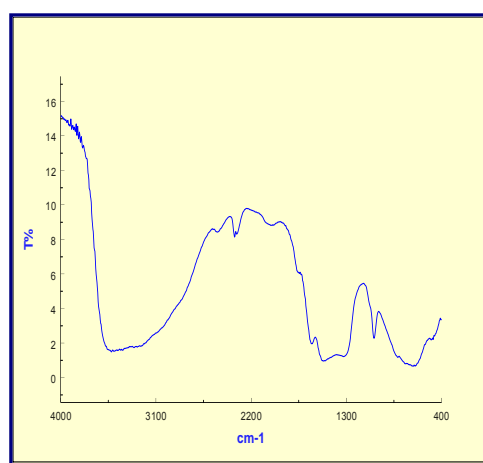
Εκτός από τα φάσματα FTIR και DRIFTS των υπό μελέτη δειγμάτων φαίνεται και η ταυτοποίηση των κορυφών τους (Πίνακες 5.4.5-5.4.8). Για σκοπούς σύγκρισης βλέπε Σχήμα 5.2.18 που παρουσιάζει το FTIR φάσμα του αμιγούς δείγματος.

Τα φάσματα FTIR και DRIFT δεν έδειξαν χαρακτηριστικές κορυφές των οξειδίων του λανθανίου παρόλο που υπάρχει υποψία ύπαρξης της φάσης αυτής. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω της δημιουργίας πολύ μικρής ποσότητας οξειδίου του λανθανίου που δημιουργείται κυρίως για τα δείγματα με μεγάλες περιεκτικότητες λανθανίου (20 και 30% La). Αντίθετα αν συγκρίνει κανείς τα φάσματα FTIR όλων των δειγμάτων με το φάσμα FTIR του αμιγούς διοξειδίου του δημητρίου και μεταξύ τους, παρατηρεί ότι έχουν ακριβώς τις ίδιες κορυφές αλλά με διαφορετική ένταση και ελαφρώς μετατοπισμένες, πράγμα που υποδηλώνει ότι έχουμε δομή φθορίτη [61], αλλά παραμορφωμένη λόγω της εισαγωγής των ιόντων του λανθανίου.

- **Φάσματα FTIR και DRIFT που αφορούν τα μεικτά δείγματα διοξειδίου του δημητρίου με λανθάνιο.**

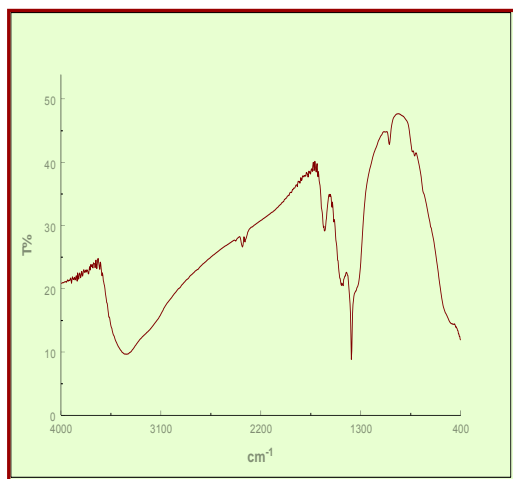


Σχήμα 5.4.13: FTIR φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% La/1M NH₃.

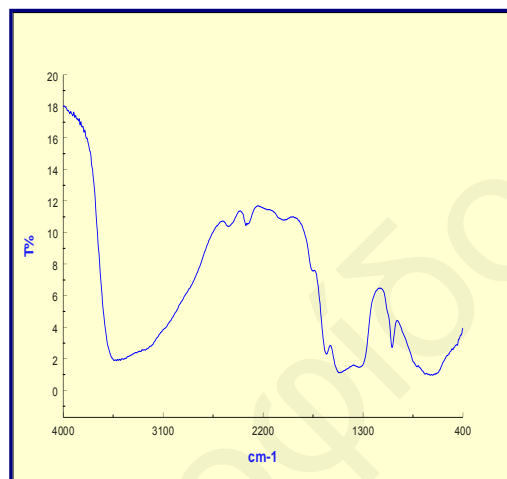


Σχήμα 5.4.14: DRIFT φάσμα για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% La/1M NH₃.

Οι σημαντικότερες διαφορές στα φάσματα FTIR των προσμειγμένων δειγμάτων με λανθάνιο, ήταν στις *συχνότητες έκτασης του OH*: στο φάσμα του καθαρού CeO_2 (Σχήμα 5.2.18) παρατηρείται μια πλατιά κορυφή στα $3400\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ όπου μπορούν να διακριθούν τα δύο είδη υδροξυλίων [61, 164].

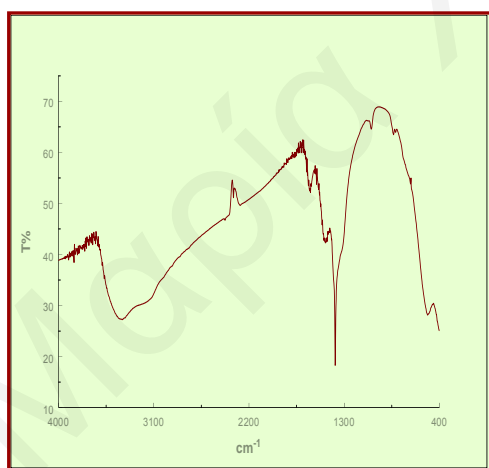


Σχήμα 5.4.15: FTIR φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}\text{-}20\% \text{La} / 1\text{M NH}_3$.

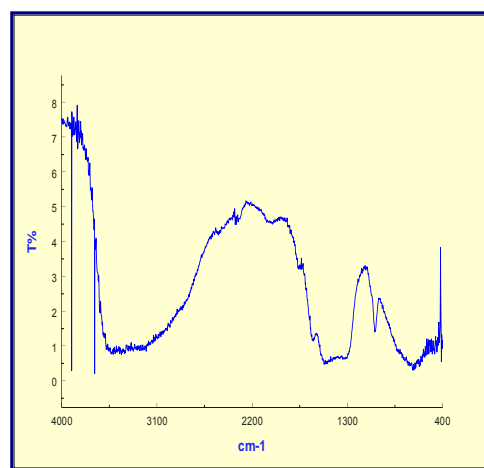


Σχήμα 5.4.16: DRIFT φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}\text{-}20\% \text{La} / 1\text{M NH}_3$.

Στα μεικτά δείγματα με λανθάνιο, παρατηρούνται επίσης **2 κορυφές** γύρω στα $3400\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ οι οποίες είναι πολύ πιο ευδιάκριτες σε σχέση με την περίπτωση του αμιγούς δείγματος. Οι εντάσεις των κορυφών διαφέρουν ανάλογα με την περιεκτικότητα σε λανθάνιο.



Σχήμα 5.4.17: FTIR φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}\text{-}30\% \text{La} / 1\text{M NH}_3$.



Σχήμα 5.4.18: DRIFT φάσμα για το δείγμα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}\text{-}30\% \text{La} / 1\text{M NH}_3$.

Η μεγάλη αφθονία των υδροξυλίων που υπάρχει σε όλα τα προσμειγμένα δείγματα, προκαλείται εκτός από την παρουσία των διαφόρων μεταλλικών ιόντων στην δομή των δειγμάτων και από την παρουσία δομικών αταξιών, οι οποίες εγείρουν τη δημιουργία υδροξυλομάδων στην επιφάνεια των στερεών.

Πίνακας 5.4.5 : Συχνότητες δόνησης για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}	3440	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3150-3100	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1634	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1474-1359	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη) [61, 164]
	1381	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Τα FTIR φάσματα παρουσιάζουν δύο κορυφές γύρω στα 3400-3100 cm⁻¹ και 1640 cm⁻¹ περίπου, χαρακτηριστικές των ομάδων O-H, οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις έκτασης των δεσμευμένων με υδρογόνο υδροξυλομάδων και σε δονήσεις κάμψης H-O-H, αντίστοιχα.

Με βάση τις διάφορες μελέτες στη βιβλιογραφία που αφορούν τις κορυφές των υδροξυλικών ομάδων [165], οι δύο ομάδες δονήσεων που παρατηρούνται στα φάσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.6 προηγούμενου υποκεφαλαίου και αφορούν τα *δομικά υδροξύλια* που αποτελούν μέρος της δομής και τα *ελεύθερα υδροξύλια*, που είναι προσροφημένα στο δείγμα. Οι δονήσεις τάσης των δομικών υδροξυλίων εμφανίζονται στην περιοχή 3250-3000cm⁻¹, ενώ οι αντίστοιχες για τα ελεύθερα υδροξύλια εμφανίζονται γύρω στα 3400 cm⁻¹. Η κορυφή στην περιοχή αυτή είναι πλατιά. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτός ο διαχωρισμός σχετίζεται επίσης με την *ισχύ των όξινων περιοχών* που χαρακτηρίζουν το δείγμα. Η οξύτητα εξαρτάται από την συχνότητα των δονήσεων έκτασης, όπου παρατηρείται μείωση της ισχύος του δεσμού O-H με τη μείωση των συχνοτήτων αυτών [165].

Γενικά, τα φάσματα CeO₂ είτε καθαρού είτε με προσμείξεις έχουν τρία χαρακτηριστικά: *ένα σύμπλεγμα πλατιών κορυφών γύρω στα 3400-3100cm⁻¹, δεύτερο μια κορυφή στα 1640 cm⁻¹ που αποδίδεται στην κάμψη H-O-H και υποδεικνύει την παρουσία ύδατος, και τέλος μια στενή κορυφή γύρω στα 1383 cm⁻¹*

που έχει αποδοθεί στο δονισμό Ce-OH που περιβάλλεται από μια πλατιά κορυφή που έχει αποδοθεί στην κάμψη Ce-O-Ce (1480 cm^{-1}) και είναι χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του CeO_2 (φθοριτής) [61, 164].

Σύγκριση του φάσματος FTIR καθαρού και προσμειγμένων CeO_2 δείχνει ότι η κορυφή γύρω στα 1383 cm^{-1} για το πρώτο έχει διαφορετικό πλάτος, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία προσμείξεων προκαλεί παραμόρφωση της φθοριτικής δομής του CeO_2 . Το γεγονός ότι η ένταση για την κάμψη H-O-H που αφορά την κορυφή γύρω στα 1630 cm^{-1} ήταν πολύ παρόμοια στο αμιγές και προσμειγμένα οξείδια, υποδεικνύει ότι οι διαφορές, οφείλονται στα επιφανειακά -OH και τις ομάδες La-OH, και υποδεικνύουν ακόμη, **ότι τα ετεροάτομα είναι διεσπαρμένα με μορφή μικροφάσης μέσα στους πόρους του CeO_2** . Ακόμη, παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση της πλατιάς κορυφής η οποία περιβάλλει την κορυφή στα 1383 cm^{-1} , (δονισμό Ce-OH), και η οποία οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce. Συγκεκριμένα, η κορυφή αυτή παρουσιάζεται πολύ πιο στενή και μυτερή σε όλα τα φάσματα FTIR των προσμειγμένων με λανθάνιο δειγμάτων, σε σχέση με την αντίστοιχη κορυφή στο αμιγές δείγμα (Σχήμα 5.2.18), κάτι που επίσης υποδικνύει την παραμόρφωση της φθοριτικής δομής από την εισαγωγή των ιόντων λανθανίου.

Στην συνέχεια ακολουθούν οι Πίνακες ταυτοποίησης των κορυφών των μεικτών με λανθάνιο δειγμάτων (Πίνακες 5.4.6-5.4.8).

Πίνακας 5.4.6: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα $0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}-2\% \text{La}$.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm^{-1})	Προσδιορισμός κορυφών
$0.1\text{M Ce}^{\text{IV}}-2\% \text{La}$	3440	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3165	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1631	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1490	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθοριτή) [61,164]
	1385	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Πίνακας 5.4.7: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}-20% La.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}- 20% La	3441	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3164	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1630	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1491	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη) [61, 164]
	1385	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

Πίνακας 5.4.8: Συχνότητες δόνησης για τα δείγματα 0.1M CeIV-30% La.

ΔΕΙΓΜΑ	Κυματαριθμός ν (cm⁻¹)	Προσδιορισμός κορυφών
0.1M Ce^{IV}- 30% La	3439	Δόνηση τάσης του δεσμού O-H στα υδροξύλια που δεν εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	3161	Δονήσεις τάσης O-H στα δομικά υδροξύλια που εμπλέκονται σε δεσμούς υδρογόνου
	1625	Δόνηση κάμψης του δεσμού H-O-H του μοριακού νερού που υπάρχει στο δείγμα
	1489	Δόνηση που οφείλεται στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη)[61, 164]
	1385	Δόνηση τάσης του δεσμού Ce-OH

- **Αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας**

Με την ογκομετρική μέθοδο, [117] μετρήθηκε η οξύτητα των υπό μελέτη δειγμάτων η οποία παρουσιάζεται στον Πίνακας 5.4.9 εκφρασμένη σε $\text{mol}[\text{H}^+]/100\text{g}$ δείγματος και $\text{mol}[\text{H}^+]/\text{m}^2$ δείγματος.

Με σύγκριση των προσμειγμένων δειγμάτων μεταξύ τους παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη επιφανειακή οξύτητα εκφρασμένη σε $\text{mol}[\text{H}^+]/100\text{g}$ δείγματος, παρουσιάζει το δείγμα που περιέχει 2% La. Τα δείγματα που περιέχουν 20% La και 30% La, παρόλο που η επιφάνειά τους είναι μεγαλύτερη παρουσιάζουν μικρότερη επιφανειακή οξύτητα σε σχέση με το δείγμα αυτό (Πίνακας 5.4.9, Σχήμα 5.4.19).

Πίνακας 5.4.9: Αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας.

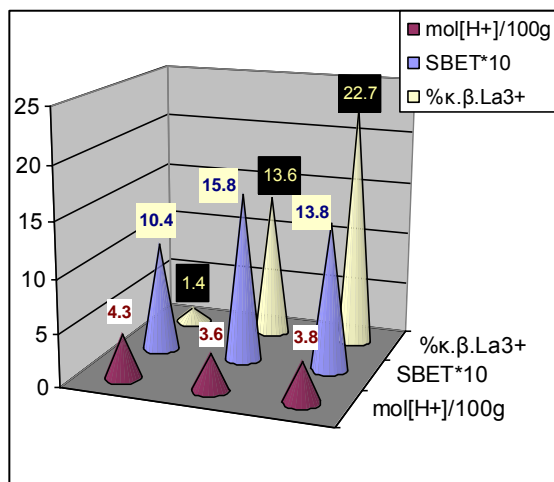
%mol La ³⁺ {Θεωρητική τιμή}	S _{BET} m ² /g	% κ.β. La ³⁺ από μετρήσεις στο ICP	Επιφανειακή Οξύτητα	
			mol[H ⁺]/ 100g	mol[H ⁺]/ m ² (*10 ⁻²)
Αμιγές CeO ₂ 0% La	137	----	3.70	0.0269
2% La	104	1.445	4.302	0.0414
20% La	158	13.565	3.567	0.0226
30% La	138	22.691	3.756	0.0272

Επομένως, το δείγμα που περιέχει 2% La έχει την μικρότερη επιφάνεια BET και την μεγαλύτερη επιφανειακή οξύτητα από όλα τα προσμειγμένα δείγματα καθώς και από το αμιγές. Αυτό ισχύει γιατί στα δείγματα με περιεκτικότητα λανθανίου 20 και 30%, μέρος των ιόντων εναποτίθενται ως **δεύτερη φάση οξειδίου του λανθανίου** στην επιφάνεια, μ'αποτέλεσμα την μείωση των ιόντων που αντικαθιστούν ιόντα δημητρίου της επιφάνειας, την μείωση της επιφάνειας σε σχέση μ'αυτή που θα είχαμε αν δεν παραγόταν La₂O₃, και κατά συνέπεια την μείωση των όξινων κέντρων της επιφάνειας.

Αντίθετα, στο δείγμα που περιέχει 2% La, το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων λανθανίου ενσωματώνονται στην επιφάνεια του στερεού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτροστατικού πεδίου μέσα στο δίκτυο λόγω της διαφοράς φορτίου που προκύπτει από την αντικατάσταση ιόντων δημητρίου (O.B. +4), με ιόντα λανθανίου (O.B. +3), γεγονός που οδηγεί στην πόλωση των υδροξυλικών ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια (Ce-OH) και στην αύξηση της επιφανειακής οξύτητας σε σχέση με το αμιγές δείγμα.

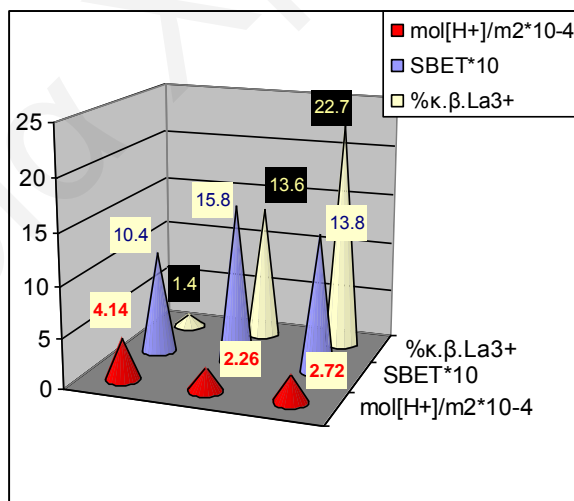
Η επιφανειακή οξύτητα εκφρασμένη σε $\text{mol} [\text{H}^+]/\text{m}^2$, αντικατοπτρίζει στην ουσία την επίδραση που έχει η επιφανειακή εισαγωγή των ιόντων λανθανίου, στην οξύτητα. Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της συνολικής περιεκτικότητας ιόντων λανθανίου (20% και 30% La), η οξύτητα ανά τετραγωνικό μέτρο μειώνεται, όπως και στην περίπτωση της επιφανειακής οξύτητας εκφρασμένης σε $\text{mol} [\text{H}^+]/100\text{g}$ δείγματος

(Πίνακας 5.4.9, Σχήμα 5.4.20). Παρόλα αυτά όμως, στις μεγάλες συγκεντρώσεις λανθανίου κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με του αμιγούς δείγματος.



Σχήμα 5.4.19: Σχηματική Αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε λανθάνιο %κ.β., το εμβαδόν της επιφάνειας (m^2/g) και την επιφανειακή οξύτητα $mol[H^+]/100g$.

Το γεγονός ότι η επιφανειακή οξύτητα ανα τετραγωνικό μέτρο μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας λανθανίου, οφείλεται στην δημιουργία της φάσης La_2O_3 στην επιφάνεια των εν λόγω δειγμάτων. Αντίθετα, για το δείγμα με περιεκτικότητα 2%La η επιφανειακή οξύτητα παρουσιάζεται αρκετά μεγαλύτερη από όλα τα προσμειγμένα δείγματα και από το αμιγές, ακριβώς γιατί τα ιόντα λανθανίου βρίσκονται στην επιφάνεια του στερεού.



Σχήμα 5.4.20: Σχηματική Αναπαράσταση που δείχνει την περιεκτικότητα σε λανθάνιο %κ.β., το εμβαδόν της επιφάνειας (m^2/g) και την επιφανειακή οξύτητα $mol[H^+]/m^2$.

Ακόμη, η ποσότητα των ιόντων λανθανίου που βρίσκονται στην επιφάνεια, καθορίζει τον αριθμό και τη δύναμη των όξινων ομάδων της επιφάνειας. Αυξανόμενη της ποσότητας λανθανίου, αυξάνονται και οι όξινες ομάδες. Όμως, η

δύναμή τους αυξάνεται μέχρι μιας οριακής τιμής, από όπου αρχίζει να μειώνεται. *Είναι καλύτερα να έχουμε τέτοια αναλογία λανθανίου, έτσι ώστε να έχουμε τη βέλτιστη ποσότητα όξινων ομάδων και την επιθυμητή δύναμη.* Ο λόγος που το λανθάνιο σχετίζεται με τη δύναμη των όξινων ομάδων έχει εξηγηθεί στα προηγούμενα υποκεφάλαια και σχετίζεται με την πόλωση του δεσμού La-O και την επίδραση που έχει σ' αυτήν η απόσταση των λανθανίων που εισέρχονται στην επιφάνεια. Δηλ. μπορεί στις περιπτώσεις των δειγμάτων με μεγάλες περιεκτικότητες λανθανίου, αρκετά ιόντα λανθανίου, (εκτός από αυτά που δημιουργούν ξεχωριστή φάση La₂O₃), να βρίσκονται στην επιφάνεια κι όχι στο εσωτερικό της δομής όπως έχει προταθεί προηγουμένως, όμως, η απόσταση μεταξύ τους να μην είναι η ιδανική μ' αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μειωμένη ισχύς σε σχέση με την αναμενόμενη, και μ' αυτήν του δείγματος με περιεκτικότητα σε λανθάνιο 2% και του αμιγούς. Η πιθανότητα αυτή όμως, είναι πιο απομακρυσμένη.

- **Αποτελέσματα Προσρόφησης Πυριδίνης**

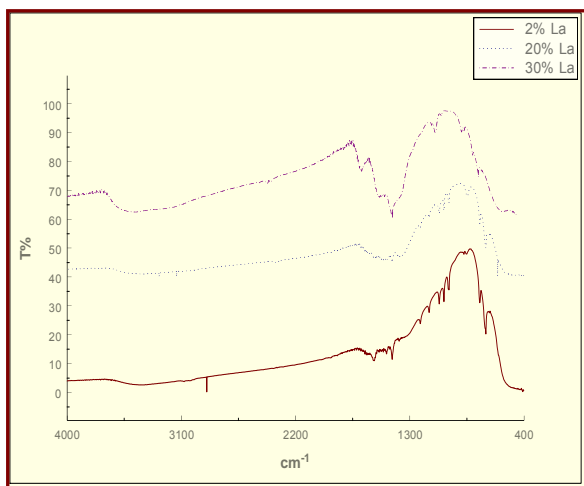
Φάσματα μετασχηματισμού Fourier (FTIR) για τα δείγματα όλων των περιεκτικότητων λανθανίου (2, 20 και 30 mol% La, θεωρητική περιεκτικότητα), μετρήθηκαν με τη χρήση πεπιεσμένων δισκίων βρωμιούχου καλίου μετά από προσρόφηση πυριδίνης [112, 167]. Τα φάσματα παρουσιάζονται υπό κλίμακα διαπερατότητας στην περιοχή 4000-400cm⁻¹ (Σχήμα 5.4.21) και 800-600cm⁻¹ (Σχήμα 5.4.22).

Με σύγκριση των φασμάτων (βλ. Σχήμα 5.4.21-5.4.22), προκύπτουν τα αναμενόμενα αποτελέσματα σχετικά με την οξύτητα των δειγμάτων και έτσι επιβεβαιώνονται και τα αποτελέσματα από την μέτρηση της οξύτητας στην προηγούμενη ενότητα.

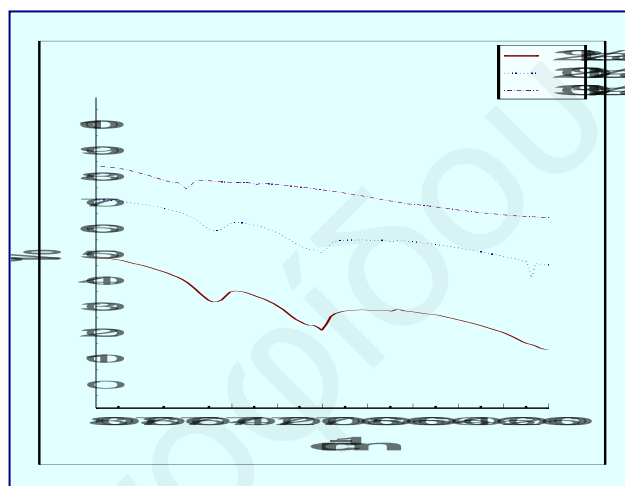
Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι μετά την έκθεση των δειγμάτων σε ατμόσφαιρα πυριδίνης για μια εβδομάδα, παρατηρείται μια οξεία κορυφή **στα 700 cm⁻¹**, η οποία είναι χαρακτηριστική του συντονισμένου μορίου της πυριδίνης με τις **όξινες ομάδες Lewis** των δειγμάτων. Παρόλα αυτά η ισχύς της οξύτητας δεν μπορεί να προσδιορισθεί. Αυτό ισχύει για τα δείγματα με περιεκτικότητες 2 και 20% La.

Αντίθετα, το δείγμα με περιεκτικότητα 30% La, δεν παρουσιάζει κορυφή στα 700 cm⁻¹, παρόλο που όπως έχει αποδειχθεί από τα αποτελέσματα του προηγούμενου υποκεφαλαίου έχει όξινες ομάδες. Επομένως, θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι το δείγμα αυτό *έχει διαφορετικές όξινες ομάδες σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα,*

πιθανόν Brönsted, οι οποίες δεν είναι αρκετά δυνατές να ροφήσουν πυριδίνη. Το τελευταίο βέβαια, πιθανόν να ισχύει και για τα άλλα δύο δείγματα. Η διαφορά αυτή του δείγματος με περιεκτικότητα λανθανίου 30%, πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το δείγμα αυτό περιέχει εναποθεθιμένο στους πόρους του La_2O_3 το οποίο επηρεάζει τα είδη των όξινων ομάδων που δημιουργούνται στην επιφάνεια του.



Σχήμα 5.4.21: FTIR φάσμα για όλα τα δείγματα με προσμείξεις λανθανίου στην περιοχή $4000-400\text{cm}^{-1}$, μετά από έκθεση σε πυριδίνη.



Σχήμα 5.4.22: FTIR φάσμα για όλα τα δείγματα με προσμείξεις λανθανίου στην περιοχή $800-600\text{cm}^{-1}$, μετά από έκθεση σε πυριδίνη.

Επίσης, αν προσέξει κανείς στο φάσμα (Σχήμα 5.4.22), την κορυφή που αντιστοιχεί στο δείγμα με περιεκτικότητα λανθανίου 20%, θα παρατηρήσει ότι το μέγεθος της είναι μικρότερο από αυτό της κορυφής που αντιστοιχεί στο δείγμα με περιεκτικότητα λανθανίου 2%. Όπως είναι γνωστό η ένταση των κορυφών αντικατοπτρίζει και την ποσότητα των όξινων κέντρων, επομένως το δείγμα με την μικρότερη περιεκτικότητα λανθανίου φαίνεται να έχει περισσότερα όξινα κέντρα Lewis [118]. Αυτό συμβαδίζει και με τα αποτελέσματα προσδιορισμού της επιφανειακής οξύτητας με την ογκομετρική μέθοδο.

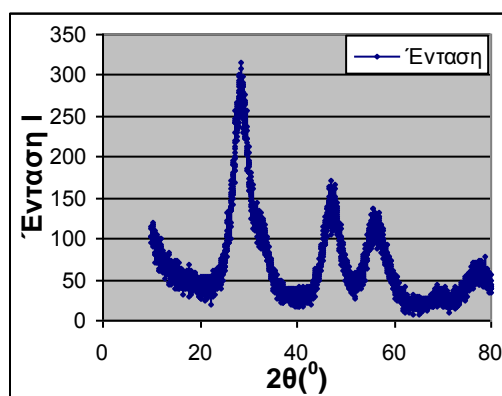
Η εμφάνιση των κορυφών δείχνει, μόνο ότι υπάρχουν οι όξινες περιοχές με ικανοποιητικά υψηλή οξύτητα τέτοια που να τους επιτρέπει ν'αντιδρούν με το μόριο της πυριδίνης (Σχήμα 5.4.22).

Επομένως, για τα δείγματα τα οποία εκτέθηκαν σε πυριδίνη και παρουσιάζουν στα φάσματα FTIR, την οξεία κορυφή στα 700cm^{-1} , προκύπτει ότι η οξύτητα τους είναι κατά κύριο λόγο οξύτητα Lewis, όπως και για τα άλλα προσμειγμένα δείγματα με μεταλλοϊόντα χαλκού, μαγγανίου και νικελίου {εκτός από το δείγμα με 30% La}[118].

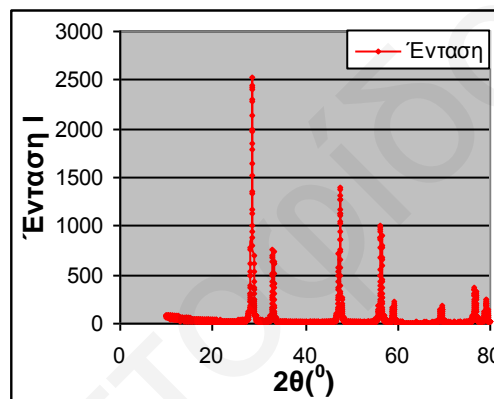
- **Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων X (XRD)**

Με την μέθοδο της Περίθλασης Ακτίνων X [119-134] μελετήθηκαν τα ακόλουθα δείγματα, τα φάσματα των οποίων φαίνονται στα Σχήματα 5.4.23 -5.4.28:

1. **2% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πυρωση στους 700 °C).
2. **20% La -0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πυρωση στους 700°C).
3. **30% La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃** (χωρίς πυρωση και μετά από πυρωση στους 700°C).



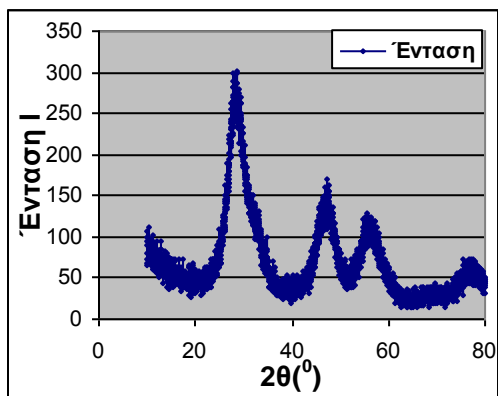
Σχήμα 5.4.23: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων X για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% La/1M NH₃ (χωρίς πυρωση).



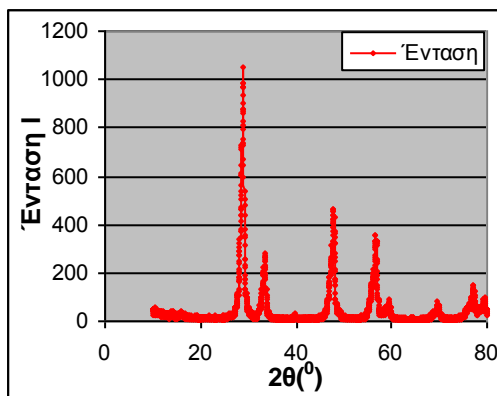
Σχήμα 5.4.24: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2% La /1M NH₃ μετά από πυρωση στους 700 °C.

Όπως φαίνεται από το φάσμα του δείγματος **2% La** (Σχήματα 5.4.23-5.4.24) η μόνη φάση που ανιχνεύτηκε είναι η φάση του οξειδίου του δημητρίου (CeO₂), Σχήμα 5.1.44. Συγκρίνοντας τα φάσματα του δείγματος αυτού με του αμιγούς παρατηρείται η παρουσία **οκτώ** διαφορετικών κορυφών, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές κορυφές που παρουσιάζονται σ'ένα φάσμα XRD του CeO₂. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται τόσο στο φάσμα του απύρωτου δείγματος όσο και στο φάσμα του πυρωμένου όπου οι κορυφές είναι πιο ευκρινείς και πιο οξείες. Συγκρίνοντας τις θέσεις των κορυφών στο φάσμα του πυρωμένου και μη πυρωμένου δειγμάτος δεν παρατηρούμε μετατοπίσεις των κορυφών. Αυτό σημαίνει ότι η παραμόρφωση της δομής του φοροίτη που προκαλείται από την εισαγωγή των ιόντων λανθανίου (2%), είναι μικρής εμβέλειας μ'αποτέλεσμα να μην είναι ορατή στο XRD.

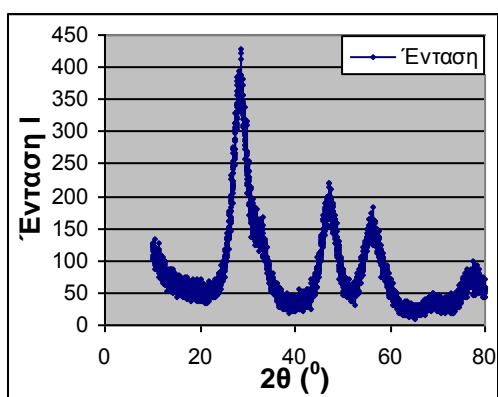
Η απουσία επιπλέον κορυφών στο ίχνος XRD για το προσμειγμένο δείγμα CeO₂ με 2% La σε συνδιασμό με την μεγάλη επιφάνεια BET δείχνουν ότι παράγεται μια μόνο φάση, αυτή του οξειδίου του δημητρίου.



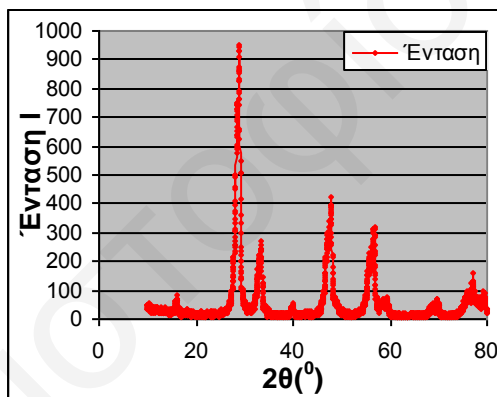
Σχήμα 5.4.25: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% La /1M NH₃ (χωρίς πύρωση).



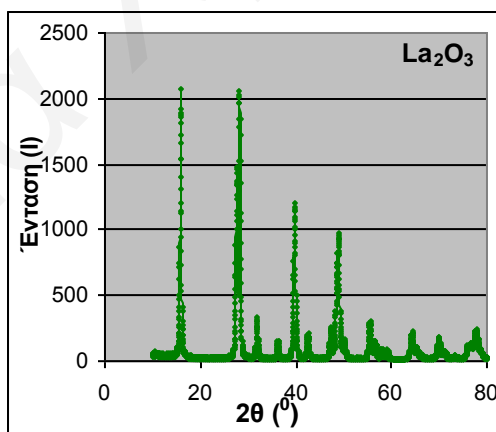
Σχήμα 5.4.26: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-20% La /1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



Σχήμα 5.4.27: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% La /1M NH₃ (χωρίς πύρωση).



Σχήμα 5.4.28: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-30% La /1M NH₃ μετά από πύρωση στους 700 °C.



Σχήμα 5.4.29: Φάσμα Περίθλασης Ακτίνων Χ για αμιγές δείγμα La₂O₃.

Αντίθετα, τα άλλα δύο προσμειγμένα δείγματα λανθανίου με **20 και 30% La**, παρουσιάζουν στα φάσματα XRD τους και κυρίως στα φάσματα των πυρωμένων δειγμάτων (Σχήματα 5.4.26 και 5.4.28), επιπλέον κορυφές οι οποίες αν συγκριθούν με

το φάσμα XRD του La_2O_3 (Σχήμα 5.4.29) δείχνουν ότι οφείλονται στην παρουσία **δεύτερης φάσης La_2O_3** στη δομή τους.

Όπως είναι γνωστό το CeO_2 μπορεί εύκολα να προσροφήσει στην επιφάνειά του CO_2 από την ατμόσφαιρα και να σχηματίσει ανθρακικό δημήτριο (φαίνεται σε κάποια από τα φάσματα FTIR όπου παρουσιάζει κορυφή στα 2300cm^{-1}). Παρόλα αυτά η αντίδραση αυτή φαίνεται να έχει χαμηλό ρυθμό στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ και να μην προχωρεί ουσιαστικά στο εσωτερικό της δομής του στερεού, αλλά να περιορίζεται στην επιφάνειά του. Έτσι, στο περιθλασόγραμμα δεν βλέπουμε κορυφές που οφείλονται στο $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, αφού η τεχνική XRD χαρακτηρίζει την δομή και όχι την επιφάνεια ενός στερεού.

Με τη βοήθεια των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X και με τη χρήση της εξίσωσης **Debye-Scherrer** [126], υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών τόσο στα πυρωμένα, όσο και στα μή πυρωμένα δείγματα που μελετήθηκαν. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.10.

Πίνακας 5.4.10: Αποτελέσματα των υπολογισμών του μεγέθους των σωματιδίων των δειγμάτων x% La-0.1M Ce^{IV} /1M NH_3 α) πυρωμένο στους $700\text{ }^\circ\text{C}$ και β) μή πυρωμένου.

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ $\langle L \rangle$ (nm)	
	Χωρίς πύρωση	Πύρωση στους $700\text{ }^\circ\text{C}$
2%La-0.1M Ce^{IV}/1M NH_3	$\cos\theta=0.9691, \beta=0.057$	$\cos\theta=0.9685, \beta=0.012$
	$\langle L \rangle=2.50$	$\langle L \rangle=11.65$
20% La -0.1M Ce^{IV}/1M NH_3	$\cos\theta=0.9690, \beta=0.063$	$\cos\theta=0.9691, \beta=0.005$
	$\langle L \rangle=2.28$	$\langle L \rangle=26.97$
30% La -0.1M Ce^{IV}/1M NH_3	$\cos\theta=0.9692, \beta=0.056$	$\cos\theta=0.9688, \beta=0.017$
	$\langle L \rangle=2.53$	$\langle L \rangle=8.23$

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.4.10 παρατηρούμε ότι τα μή πυρωμένα δείγματα παρουσιάζουν μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών από τα πυρωμένα. Αυτό αποδεικνύεται και από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X όπου είναι εμφανές ότι στα μή πυρωμένα δείγματα οι κορυφές είναι πιο ευρείες, ενώ στα πυρωμένα δείγματα οι κορυφές είναι πιο έντονες και πιο οξείες. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι το δείγμα που περιέχει 30% La, μετά από πύρωση στους $700\text{ }^\circ\text{C}$, παρουσιάζει πιο πλατιές κορυφές στο φάσμα XRD από τα άλλα δύο πυρωμένα δείγματα.

Με βάση αυτό καταλήγουμε στο συμπέρασμα που καταλήξαμε και στην ενότητα όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης: **με την πύρωση έχουμε συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών με αποτέλεσμα να αυξάνεται το μέγεθός τους** (η διάμετρός τους, το χαρακτηριστικό μήκος L), και το δείγμα γίνεται πιο κρυσταλλικό. Παρόλο όμως που αυξάνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών μετά την πύρωση, τα δείγματα αποτελούνται από σχετικά μικρούς κρυσταλλίτες, με τέλεια κρυσταλλική δομή.

Τέλος, το δείγμα το οποίο περιέχει 30%La, μετά από πύρωση στους 700 °C παρουσιάζει πιο μικρούς κρυσταλλίτες από τα άλλα δύο προσμειγμένα πυρωμένα δείγματα (μικρότερο $\langle L \rangle$), επομένως μπορεί να υποστηριχθεί για το δείγμα αυτό ότι είναι πιο σταθερό θερμικά γι'αυτό τα συσσωματώματα που δημιουργούνται με την πύρωση είναι μικρότερα. Αυτό υποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα των ισόθερμων προσρόφησης και πιθανόν να συμβαίνει λόγω της ύπαρξης της φάσης του οξειδίου του λανθανίου η οποία σταθεροποιεί τη δομή του.

Τελειώνοντας, αξίζει να αναφερθεί ότι η μέθοδος περίθλασης ακτίνων X είναι μια πολύ χρήσιμη μέθοδος για το χαρακτηρισμό της δομής των δειγμάτων. **Στη συγκεκριμένη μελέτη με τη μέθοδο αυτή έγινε ταυτοποίηση της δομής του CeO_2 και του La_2O_3 και υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών.**

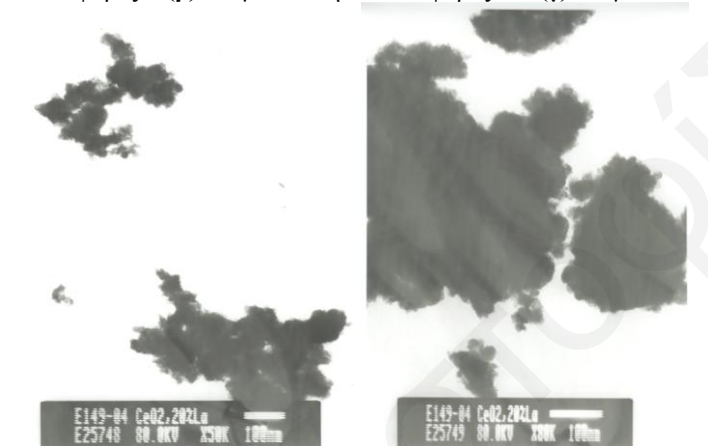
- **Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) είναι μια από τις καλύτερες μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον άμεσο προσδιορισμό του μεγέθους και της μορφολογίας κρυσταλλιτών [148-149]. Με σκοπό την εύρεση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του μεικτού δείγματος 20% La-0.1MCeO₂/1MNH₃, λήφθηκαν φωτογραφίες TEM για το συγκεκριμένο δείγμα σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής και Νευρολογίας στη Λευκωσία. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν για το εν λόγω δείγμα σε διάφορες μεγενθύνσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4.30.

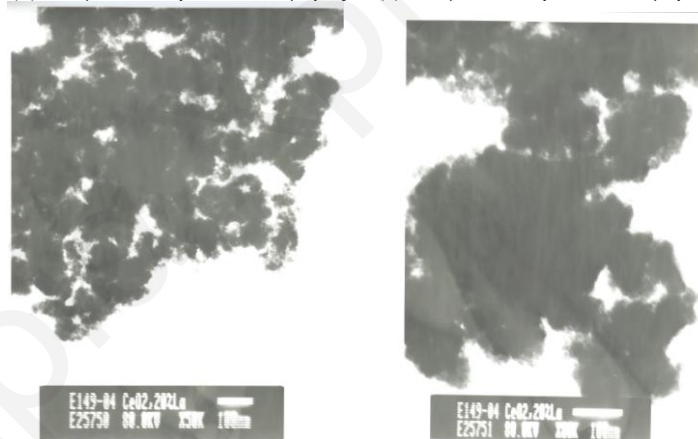
Με βάση τα αποτελέσματα TEM έχει βρεθεί ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών του δείγματος κυμαίνεται από 30-250nm.



(α) Μεγένθυνση:150000 φορές (β) Μεγένθυνση:240000φορές (γ) Μεγένθυνση:240000 φορές



(δ) Μεγένθυνση: 150000 φορές (ε) Μεγένθυνση: 240000 φορές



(στ) Μεγένθυνση: 150000φορές (ε) Μεγένθυνση: 240000φορές

Σχήμα 5.4.30: Φωτογραφίες TEM για το δείγμα **20 La%-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**.

Στην περίπτωση του δείγματος αυτού τα σωματίδια έχουν σπογγώδη υφή, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη πολύ μικρών κρυσταλλιτών οι οποίοι συσσωματώνονται δημιουργώντας μεγαλύτερα σπογγώδη σωματίδια. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X που λήφθηκαν για το ίδιο δείγμα (Σχήμα 5.4.25) όπου οι κορυφές XRD για το μή πυρωμένο δείγμα, εμφανίστηκαν να είναι αρκετά διευρυμένες. Επιπλέον, όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες TEM του

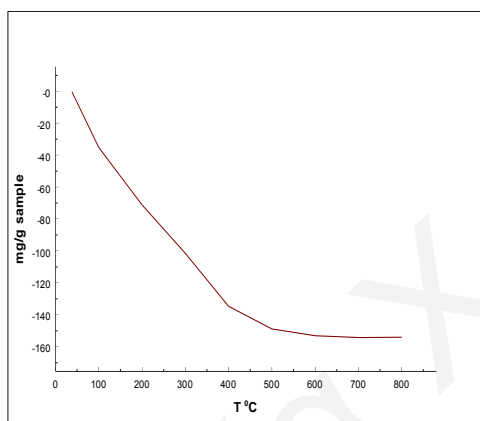
Σχήματος 5.4.30, τα σωματίδια δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος. Αντίθετα παρατηρείται μια αρκετά *μεγάλη κατανομή μεγεθών*.

- **Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA)**

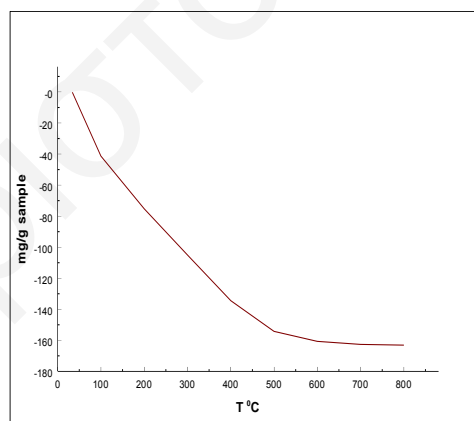
Η συμπεριφορά των στερεών σε σχέση με την αυξανόμενη θερμοκρασία πύρωσης έχει μελετηθεί με θερμοσταθμική ανάλυση [114], όπου φαίνεται η θερμική σταθεροποίηση του δείγματος από το ποσοστό βάρους που χάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έχει γίνει θερμοσταθμική ανάλυση των ακόλουθων δειγμάτων:

1. **2%La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
2. **20%La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**
3. **30%La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

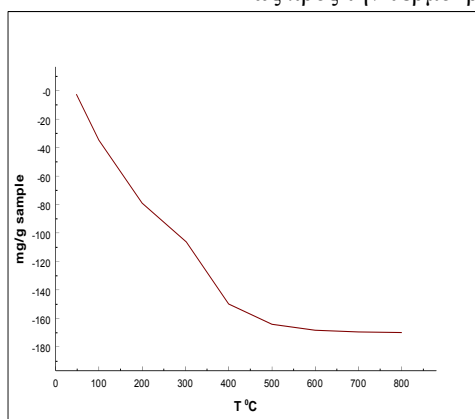
Τα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζουν αυτήν την απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος (mg/g sample) σε σχέση με την θερμοκρασία (T °C), (Σχήματα 5.4.31-5.4.33).



Σχήμα 5.4.31: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **2% La-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 5.4.32: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **20% La-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.



Σχήμα 5.4.33: Απώλεια βάρους ανά γραμμάριο δείγματος **30% La-0.1M Ce^{IV}/ 1M NH₃**, ως προς την θερμοκρασία.

Με βάση τα δεδομένα της θερμοσταθμικής ανάλυσης προκύπτει ο Πίνακας 5.4.11, στον οποίο φαίνονται οι εκατοστιαίες απώλειες βάρους σε σχέση με την θερμοκρασία.

Οι θερμοσταθμικές αναλύσεις των δειγμάτων δεν δείχνουν μεγάλη εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του λανθανίου, μιας και οι ολικές απώλειες βάρους των δειγμάτων ήταν παραπλήσιες [116]. Συγκεκριμένα, για τα δείγματα 20% La και 30% La, πάνω από 16% του βάρους των δειγμάτων χάνεται μέχρι τους 800 °C λόγω εξάτμισης του νερού, ενώ για το δείγμα 2% La, η απώλεια αυτή κυμαίνεται γύρω στο 15% του βάρους του δείγματος [115].

Πίνακας 5.4.11: Εκατοστιαίες απώλειες βάρους (% κ.β.), σε σχέση με την θερμοκρασία.

T °C	2%La	20%La	30%La
30	0.0441	0.0144	0.244
100	3.520	4.129	3.473
200	7.115	7.526	7.898
300	10.154	10.502	10.620
400	13.463	13.445	14.980
500	14.881	15.421	16.400
600	15.308	16.067	16.824
700	15.418	16.263	16.941
800	15.418	16.306	16.980

Από τον Πίνακα 5.4.11 φαίνεται ότι την μεγαλύτερη κατακράτηση ύδατος παρουσιάζει το δείγμα 30% La, ενώ την μικρότερη το δείγμα που περιέχει 2% La, με πολύ μικρή όμως διαφορά από τα άλλα δύο.

Από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης, είναι φανερό ότι την μεγαλύτερη επιφάνεια BET την έχει το δείγμα με θεωρητική περιεκτικότητα 20 mol % La ($S_{BET} = 158 \text{ m}^2/\text{g}$). Στα ίδια επίπεδα, αλλά με λίγο μικρότερη επιφάνεια BET, κυμαίνεται και το δείγμα με θεωρητική περιεκτικότητα 30% mol La ($S_{BET} = 138 \text{ m}^2/\text{g}$), ενώ το δείγμα με θεωρητική περιεκτικότητα 2% mol La έχει πιο μικρή επιφάνεια BET ($S_{BET} = 104 \text{ m}^2/\text{g}$) σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα.

Έτσι, παρόλο που το δείγμα που περιέχει 30% mol La, έχει πιο μικρή επιφάνεια BET, διάμετρο και όγκο πόρων, σε σχέση με το δείγμα που περιέχει 20% mol La, παρουσιάζει λίγο πιο μεγάλη κατακράτηση ύδατος στους πόρους του, πολύ παρόμοια

όμως μ'αυτό. Αυτή η παρατήρηση συμφωνεί και με τα αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας. Με σύγκριση των προσμειγμένων δειγμάτων μεταξύ τους παρατηρούμε ότι την μεγαλύτερη επιφανειακή οξύτητα εκφρασμένη σε $\text{mol} [\text{H}^+]/100\text{g}$ δείγματος, παρουσιάζει το δείγμα που περιέχει 2% La (βλέπε προϋγούμενο υποκεφάλαιο). Έτσι, το δείγμα αυτό, έχει την μικρότερη επιφάνεια BET και την μεγαλύτερη επιφανειακή οξύτητα από όλα τα προσμειγμένα δείγματα καθώς και από το αμιγές. Το τελευταίο επαληθεύεται και από τα αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης όπου είναι εμφανές ότι το συγκεκριμένο δείγμα κατακρατά πολύ μεγάλη ποσότητα ύδατος στα ίδια επίπεδα μ'αυτήν των δύο άλλων δειγμάτων (20% και 30% La), παρόλο που τα δύο τελευταία έχουν πιο μεγάλη επιφάνεια BET.

Οι παρατηρήσεις αυτές υποδεικνύουν ότι το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων λανθανίου στα δείγματα με μεγάλες θεωρητικές περιεκτικότητες λανθανίου (20% και 30% La), βρίσκονται ενσωματωμένα στο εσωτερικό των δειγμάτων και όχι στην επιφάνεια των στερεών με μορφή μικροφάσης οξειδίου του λανθανίου, μ'αποτέλεσμα η παραμόρφωση της δομής του φθορίτη να μην είναι η αναμενόμενη, και η κατακράτηση μορίων ύδατος να κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με του δείγματος που περιέχει 2% La.

Από τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης φαίνεται καθαρά η επίδραση που έχει στην συσσωμάτωση η πολύ μικρή συγέντρωση εισαγωγή ιόντων του λανθανίου και τη σημασία που έχει η συσσωμάτωση αυτή των ιόντων να γίνεται στην επιφάνεια των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, βλέπουμε ότι με εισαγωγή διαφορετικών συγκεντρώσεων ιόντων λανθανίου από 1.4-22% κ.β. (σύμφωνα με τα αποτελέσματα από το ICP), δημιουργούνται παραμορφωμένες δομές φθορίτη οι οποίες κατακρατούν διαφορετικές ποσότητες ύδατος, που στην συγκεκριμένη περίπτωση κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Αυτό ενισχύεται και από τα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, όπου παρατηρούνται διαφορετικής έντασης κορυφές στην περιοχή $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ [44] που αφορούν δονήσεις τάσης των υδροξυλίων και είναι ελαφρώς μετατοπισμένες για τα διάφορα δείγματα.

Μέχρι τους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται για όλα τα δείγματα μια βαθμιαία απώλεια βάρους γύρω στο 7% της συνολικής, ενώ από τους $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ μέχρι τους $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται μια απότομη απώλεια η οποία συνεχίζεται με πιο ομαλό ρυθμό μέχρι τους $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Πιο συγκεκριμένα, μεταξύ $200\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, παρατηρείται η μεγαλύτερη και η πιο απότομη απώλεια ύδατος για όλα τα δείγματα: έτσι για το δείγμα 2% La, η απώλεια αυτή είναι το 34% της συνολικής απώλειας ύδατος, για το δείγμα 20% La το

38% κ.β. της συνολικής, και για το δείγμα 30% La το 41% κ.β. της συνολικής απώλειας ύδατος. Επίσης είναι φανερό σε όλα τα δείγματα το γεγονός ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του προσροφημένου νερού αφαιρείται μέχρι τους 500 °C, αφού με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 500 °C οι απώλειες νερού είναι πολύ μικρές. Συγκεκριμένα, για το δείγμα 2% La, η απώλεια αυτή είναι το 65% της συνολικής απώλειας ύδατος (με μέγιστη απώλεια ύδατος το 68%), για το δείγμα 20% La το 74% κ.β. της συνολικής (με μέγιστη απώλεια ύδατος το 78%), και για το δείγμα 30% La το 79% κ.β. της συνολικής απώλειας ύδατος (με μέγιστη απώλεια ύδατος το 81%). Επομένως, μεταξύ 200 °C και 500 °C έχουμε την μεγαλύτερη και πιο απότομη απώλεια ύδατος για όλα τα δείγματα, η οποία ολοκληρώνεται μέχρι τους 500 °C.

Η ομοιότητα στις θερμοκρασίες που παρατηρούνται αυτές οι απώλειες βάρους, οφείλεται στο γεγονός ότι τα περισσότερα μόρια ύδατος που εκροφούνται μέχρι αυτή την θερμοκρασία είναι προσροφημένα με την ίδια ισχύ περίπου, στα διάφορα δείγματα. Το μόνο που διαφέρει είναι η ποσότητά τους, η οποία εξαρτάται από το ποσοστό των ιόντων λανθανίου τα οποία ενσωματώνονται στην επιφάνεια.

- **Πειράματα Μέτρησης Ικανότητας Αποθήκευσης Οξυγόνου με χρήση Παλμών H₂/O₂.**

Η μελέτη της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου για το το ενεργό (OSC) και συνολικό οξυγόνο (OSCC) [147, 179] έγινε για τα πιο κάτω δείγματα:

- **0.1M Ce^{IV}/1M NH₃**
- **2%La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃,**
- **20%La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ και**
- **30%La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃**

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων OSC και OSCC χρησιμοποιώντας παλμούς H₂/O₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.12.

Η ποσότητα του οξυγόνου η οποία τιτλοδοτείται με τη χρήση παλμών H₂/O₂ είναι αποτέλεσμα της επίδρασης της κινητικής διαφόρων φαινομένων κάτω από τις δυναμικές συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος και γενικά ισχύουν όσα έχουν αναφερθεί στα αντίστοιχα υποκεφάλαια των υπολοίπων επιλεγμένων μεταλλοϊόντων.

Πίνακας 5.4.12: Αποτελέσματα μέτρησης OSC και OSCC με χρήση παλμών H₂/O₂ στα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2%-, 20%- και 30% La-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C.

ΔΕΙΓΜΑ	T °C	OSCH₂(μatoms/g)	OSCCH₂(μatoms/g)
0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ (Αμιγές δείγμα, 0%La)	450	12.58	28.18
	550	64.15	97.4
	650	111.1	180.36
2%La	450	8.19	25.42
	550	51.60	123.61
	650	107.85	160.19
20%La	450	10.89	21.52
	550	45.87	142.92
	650	127.46	224.71
30%La	450	4.80	10.245
	550	31.09	79.03
	650	102.21	224.31

- **Επίδραση La³⁺ στην Αποθηκευτική Ικανότητα Οξυγόνου**

Σκοπός της παρούσης έρευνας ήταν η μελέτη της επίδρασης της εισαγωγής των ιόντων La³⁺, στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου. Στα Σχήματα 5.4.34 και 5.4.35 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων OSC και OSCC (μatoms-O/g_{cat}), αντίστοιχα για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2% La-, 20% La- και 30% La- 0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ με χρήση παλμών H₂/O₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C. Αρχικά, και στα τέσσερα δείγματα παρατηρείται μια αύξηση των τιμών OSC και OSCC με αύξηση της θερμοκρασίας γεγονός το οποίο είναι λογικό και αναμενόμενο, όπως έχει εξηγηθεί προηγούμενα.

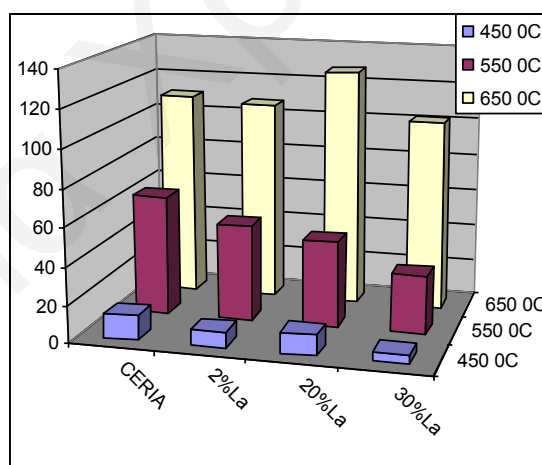
Κάτι εξίσου αναμενόμενο που παρατηρείται, συγκρίνοντας τα Σχήματα 5.4.34 και 5.4.35, είναι ότι σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που έγιναν οι μετρήσεις οι τιμές της συνολικής αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου (OSCC) είναι μεγαλύτερες από τις τιμές του πιο ενεργού οξυγόνου (OSC) που έχει μετρηθεί.

Συγκρίνοντας όλα τα δείγματα παρατηρείται ότι *οι τιμές OSC που έχουν μετρηθεί για το αμιγές δείγμα είναι πιο ψηλές σε σχέση με όλα τα προσμειγμένα δείγματα με λανθάνιο, εκτός από μια περίπτωση*. Συγκεκριμένα στους 650 °C το

δείγμα 20%La παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή OSC από όλα τα δείγματα. Όσον αφορά το δείγμα που περιέχει θεωρητική περιεκτικότητα λανθανίου 30%, παρουσιάζει πολύ μικρή ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου στην θερμοκρασιακή περιοχή των 450-550 °C όμως αρκετά πιο μεγάλη στους 650 °C. Αυτό συμβαίνει γιατί όπως έχει φανεί και από τα αποτελέσματα από το XRD, δημιουργείται μικρή ποσότητα οξειδίου του λανθανίου η οποία βρίσκεται εναποτιθέμενη στην επιφάνεια των δειγμάτων. Το τελευταίο όχι μόνο οδηγεί στην μείωση του ευκίνητου επιφανειακού και μη οξυγόνου της δομής, αλλά δυσχεραίνει και την διέλευση του ευκίνητου οξυγόνου μέσα στους πόρους των δειγμάτων.

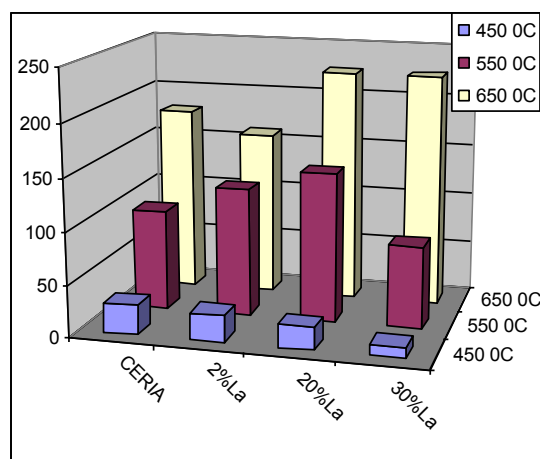
Όσον αφορά την ικανότητα ολικής αποθήκευσης οξυγόνου, OSCC, στους 450 °C, όλα τα δείγματα έχουν μικρότερη ικανότητα ολικής αποθήκευσης οξυγόνου σε σχέση με το αμιγές δείγμα, στους 550 °C, τα δείγματα 2% και 20% La παρουσιάζουν αρκετά πιο μεγάλη τιμή OSCC, σ'αντίθεση με το δείγμα που περιέχει 30%La που παρουσιάζει μικρότερη. Στους 650 °C όλα τα δείγματα παρουσιάζουν ψηλότερη τιμή OSCC σε σχέση με το αμιγές δείγμα εκτός από το δείγμα που περιέχει 2% La.

Από τα πιο πάνω αποτελέσματα είναι φανερό ότι η εισαγωγή ιόντων La^{3+} στη δομή των στερεών ευνοεί μόνο την ολική αποθήκευση οξυγόνου, κυρίως στις ψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.4.34: Ποσότητες OSC ($\mu\text{atoms-O/gcat}$) για τα δείγματα 0.1M $\text{Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$, 2% La-0.1 M $\text{Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$, 20% La-0.1 M $\text{Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$ και 30% La-0.1 M $\text{Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$.

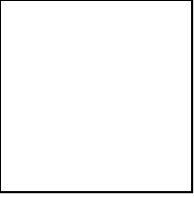
Μια εξήγηση των όσων παρατηρούνται, έχει αναφερθεί προηγουμένως. Συγκεκριμένα, όπως έχει φανεί και από τα αποτελέσματα από το XRD, δημιουργείται μικρή ποσότητα οξειδίου του λανθανίου η οποία βρίσκεται εναποτιθέμενη στην επιφάνεια των δειγμάτων.



Σχήμα 5.4.35: Ποσότητες OSCC (atoms-O/gcat) για τα δείγματα 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃, 2%La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃, 20%La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃ και 30%La-0.1 M Ce^{IV}/1M NH₃.

Εκτός αυτού, και η παρουσία μέρους του λανθανίου στην επιφάνεια του CeO₂ αλλοιώνει την ισχύ του δεσμού Ce-O, άρα και την κινητικότητα του επιφανειακά πλεγματικού οξυγόνου του CeO₂, και επομένως οδηγεί σε μεταβολή της μετρούμενης ποσότητας οξυγόνου OSC [92]. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη ιόντων La³⁺ στην κυβική ενδροκεντρωμένη (fcc) δομή του CeO₂ προκύπτει μια παραμορφωμένη δομή φθορίτη. Η σχετικά μειωμένη κινητικότητα των O²⁻ μέσα στη συγκεκριμένη δομή, προκύπτει από το γεγονός ότι η **ιοντική ακτίνα του La³⁺ (130 pm), είναι μεγαλύτερη από την ιοντική ακτίνα του Ce⁴⁺ (111 pm), γεγονός που δυσχεραίνει τη διάχυση των ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό του οξειδίου προς την επιφάνεια. Συνεπώς, το Ce⁴⁺ ανάγεται πιο δύσκολα και αργά με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση στην αποθηκευτική ικανότητα (κυρίως OSC) των μεικτών οξειδίων [76].**

Η μείωση της αποθηκευτικής ικανότητας σε οξυγόνο με αύξηση της περιεκτικότητας σε λανθάνιο, υποδεικνύει το γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων του λανθανίου πιθανόν να μην ενσωματώθηκαν στη επιφάνεια των στερεών, αλλά στο εσωτερικό της δομής τους με μορφή μικροφάσης La₂O₃. Μάλιστα αυτό έχει ως αποτέλεσμα την διαφοροποίηση του επιφανειακού φορτίου που οδηγεί στην δημιουργία στερεών με επιφάνεια BET όχι πάντα μεγαλύτερη από αυτή του αμιγούς δείγματος (βλ. Αποτελέσματα ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης Πίνακας 5.4.2). Το γεγονός αυτό μειώνει την ικανότητα αποθήκευσης ενεργού οξυγόνου, μιας και οι μικρότερες επιφάνειες εξυπακούουν λιγότερες κενές θέσεις οξυγόνου και επομένως μικρότερες τιμές OSC και OSCC.



Μαρία Χριστοφίδου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : Συμπεράσματα

6.1 Συμπεράσματα Αμιγρών Δειγμάτων CeO_2

Η ερευνητική αυτή εργασία είχε στόχο την σύνθεση του μεσοπορώδους διοξειδίου του δημητρίου, κάτω από επαναλήψιμες και ελεγχόμενες συνθήκες και την μελέτη της δομής, της υφής και του πορώδους του στερεού εξαιτίας της χρήσης του σε πολλές καταλυτικές εφαρμογές και ειδικά στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα αυτοκινήτων [181-183]. Η πρωτοτυπία της εργασίας, είναι το γεγονός ότι το στερεό αυτό χρησιμοποιήθηκε ως αυτόνομος καταλύτης (εν αντιθέση με τις πλείστες εφαρμογές όπου χρησιμοποιείται ως ενισχυτής υφής άλλων καταλυτών)[16-17], του οποίου μελετήθηκε τόσο η καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση μετατροπής του NO σε N_2 , όσο και η δομή, η υφή και το πορώδες της επιφάνειάς του. Αυτό έγινε με στόχο η μελέτη αυτή να αποτελέσει μια βάση της συμπεριφοράς του οξειδίου κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, (οι οποίες θα παρουσιαστούν στη συνέχεια), η οποία θ'αποτελέσει ένα μέτρο σύγκρισης για τα μεικτά δείγματα διοξειδίου του δημητρίου με επιλεγμένα μεταλλοϊόντα (συγκεκριμένα: Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , La^{3+}), η μελέτη των οποίων αποτελεί τον κύριο στόχο της όλης ερευνητικής δουλειάς.

Όλα τα δείγματα οξειδίου του δημητρίου έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο με την μέθοδο της **αλκαλικής συγκαταβύθισης**, όπου έγινε συγκαταβύθιση διαλύματος πρόδρομης ένωσης εναμμώνιου νιτρικού δημητρίου, $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$, διαφόρων συγκεντρώσεων σε αλκαλικό περιβάλλον. Τα δείγματα μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές και λήφθηκαν πληροφορίες για τα φυσικά χαρακτηριστικά τους, όπως είναι το εμβαδόν της επιφάνειας, το μέγεθος, το σχήμα και η διάμετρος των πόρων.

Από την μελέτη των εν λόγω δειγμάτων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Οι ισόθερμοι όλων των **πυρωμένων** δειγμάτων για την καταβύθιση των οποίων χρησιμοποιήθηκε NH_3 1M, είναι **τύπου IV** σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC [43], δηλαδή πρόκειται για μεσοπορώδη υλικά. Ο βρόχος υστέρησης των δειγμάτων με συγκέντρωση Ce^{IV} στο αρχικό διάλυμα, 0.005 M και 0.001M είναι **τύπου H2** [49] δηλαδή αφορά πόρους με σχήμα μελανοδοχείου [32, 151-152], ενώ του δείγματος με συγκέντρωση 0.1M είναι **τύπου H3** [49] και αφορά πόρους τύπου σχισμής [32, 151-152]. Επομένως, η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης δημητρίου παίζει σημαντικό ρόλο στην συσσωμάτωση και στο σχήμα των πόρων. *Με την μείωση της συγκέντρωσης του οξειδίου του δημητρίου στο αρχικό διάλυμα, αυξάνεται η*

επιφάνεια BET και μειώνεται η μέση διάμετρος των πόρων του στερεού. Συμπερασματικά, μπορούμε να καταλήξουμε στο ότι σε μικρές συγκεντρώσεις δημητρίου (Ce^{IV}) στο αρχικό διάλυμα επέρχονται αλλαγές στις επιφανειακές ιδιότητες του στερεού οι οποίες οδηγούν σε διαφορετική συσσωμάτωση των σωματιδίων και έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της ειδικής επιφάνειας BET, του όγκου των πόρων και την μείωση της διαμέτρου των πόρων. Αυτό οφείλεται πιθανώς στο ότι γίνεται **σχηματισμός μικρότερων σωματιδίων στα πιο αραιωμένα διαλύματα λόγω της διαφορετικής πυκνότητας φορτίου στην επιφάνεια.** Επίσης, με αύξηση της συγκέντρωσης δημητρίου στο αρχικό διάλυμα, δημιουργούνται μικροκρυσταλλίτες που με τη συσσωμάτωση οδηγούν σε στερεά τα οποία είναι πιο σταθερά στην συμύκνωση (μείωση των υδροξυλίων) που γίνεται σε ψηλές θερμοκρασίες ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) και στην δημιουργία πιο κρυσταλλικών στερεών με μεγαλύτερους πόρους.

Σύγκριση των ισοθέρμων των δειγμάτων αμιγούς διοξειδίου του δημητρίου που παρασκευάστηκαν με αρχική συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης 0.01M και καταβυθίστηκαν με 0.1M και 1M ανιλίνη αντίστοιχα, ($0.01\text{M Ce}^{\text{IV}}/0.1\text{M Anιλίνη}$ και $0.01\text{M Ce}^{\text{IV}}/1\text{M Anιλίνη}$), δείχνει ότι η συγκέντρωση της βάσης παίζει σημαντικό ρόλο στην επιφάνεια του δείγματος και στο μέγεθος των πόρων και συγκεκριμένα, **αύξηση της συγκέντρωσης της ανιλίνης οδηγεί σε μείωση της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων** (όγκου και διαμέτρου των πόρων).

Από τη χρήση της τεχνικής **FTIR** φάνηκε **η ύπαρξη ύδατος** στη δομή των δειγμάτων η οποία υποστηρίζεται από τις χαρακτηριστικές κορυφές γύρω στα $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ (τάση δεσμού -O-H) και γύρω στα 1640 cm^{-1} (κάμψη μοριακού H-O-H), οι οποίες παραμένουν σ'όλες τις θερμοκρασίες ακόμα και μετά την πύρωση των δειγμάτων. Η διαφορά στις δύο περιπτώσεις είναι ότι έχουμε μείωση της πλατιάς κορυφής στην περιοχή $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, η οποία αντιπροσωπεύει την απομάκρυνση του μοριακού ύδατος, στο πυρωμένο δείγμα.

Γενικά σε όλα τα φάσματα παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του οξειδίου του δημητρίου, στις οποίες το μόνο που διαφέρει είναι η ένταση των κορυφών κυρίως αυτών που αντιστοιχούν στις κορυφές των υδροξυλίων. Το τελευταίο υποδηλώνει ότι οι συνθήκες στις οποίες γίνεται η συγκαταβύθιση (συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης/ συγκέντρωση βάσης/ είδος βάσης), παίζουν σημαντικό ρόλο στη συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών που αποτελούν το στερεό, μ'αποτέλεσμα την διαμόρφωση στερεών με διαφορετική επιφάνεια, πορώδες και

διαφορετική κατακράτηση μορίων ύδατος. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ένα σύμπλεγμα πλατιών κορυφών γύρω στα $3400-3100\text{cm}^{-1}$, δεύτερο μια κορυφή στα 1640cm^{-1} που αποδίδεται στην κάμψη H-O-H και υποδεικνύει την παρουσία ύδατος, και τέλος μια στενή κορυφή γύρω στα 1383cm^{-1} που έχει αποδοθεί στο δονισμό Ce-OH και περιβάλλεται από μια πλατιά κορυφή που έχει αποδοθεί στην κάμψη Ce-O-Ce (χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του CeO_2 (φθορίτης)) [61, 164].

Η συμπεριφορά των στερεών σε σχέση με την αυξανόμενη θερμοκρασία πύρωσης έχει μελετηθεί με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)[114], όπου φαίνεται η θερμική σταθεροποίηση του δείγματος από το ποσοστό βάρους που χάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι θερμοσταθμικές αναλύσεις των δειγμάτων *έδειξαν εξάρτηση από την αρχική συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του δημητρίου [116], αλλά δεν φαίνεται να υπάρχει μεγάλη εξάρτηση της απώλειας βάρους με την συγκέντρωση της βάσης που χρησιμοποιείται για την συγκαταβύθιση*, μιας και οι απώλειες βάρους των δύο δειγμάτων των οποίων η καταβύθιση έγινε με ανιλίνη 0.1 και 1M, ήταν παραπλήσιες. Γενικά, παρατηρείται σε όλα τα δείγματα, μια απότομη απώλεια βάρους στους $300-400\text{ }^\circ\text{C}$ γεγονός που υποδεικνύει την απώλεια ύδατος. Η ομοιότητα στις θερμοκρασίες που παρατηρούνται αυτές οι απώλειες, οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια ύδατος είναι προσροφημένα με την ίδια περίπου ισχύ στα διάφορα δείγματα και αυτό που διαφέρει είναι η ποσότητα τους η οποία σχετίζεται με το μέγεθος των πόρων. Επίσης, είναι φανερό σε όλα τα δείγματα ότι η μεγαλύτερη ποσότητα προσροφημένου ύδατος αφαιρείται μέχρι τους $500\text{ }^\circ\text{C}$, αφού με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους $500\text{ }^\circ\text{C}$ οι απώλειες είναι πολύ μικρές.

Η διαφορά στις ισοθέρμους του δείγματος 0.1M $\text{Ce}^{\text{IV}}/1\text{M NH}_3$, το οποίο πυρώθηκε για 2h στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ (ισόθερμος τύπου IV), με το απύρωτο (ισόθερμος τύπου II), είναι στο σχήμα των ισοθέρμων στις πολύ ψηλές πιέσεις όπου το απύρωτο δείγμα παρουσιάζει συνεχή άνοδο στην προσρόφηση χωρίς οριακό σημείο, σ' αντίθεση με το πυρωμένο που παρουσιάζει οριακό σημείο. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι το απύρωτο δείγμα δημιουργεί κατά την συσσωμάτωση χαλαρά συσσωματώματα της τάξης των μεσοπόρων τα οποία δεν έχουν σταθερό μέγεθος (ψευδομεσοπόροι) αλλά μεταβαλλόμενο ανάλογα με την ποσότητα του προσροφημένου αζώτου. Κατά την πύρωση ($400\text{ }^\circ\text{C}$), αφαιρούνται μόρια ύδατος (αλλαγή επιφανειακού φορτίου) και τα συσσωματώματα διαμορφώνουν μια πιο συμπαγή διευθέτηση (πιο ισχυρές δυνάμεις συνοχής μεταξύ των συσσωματωμάτων), μ' αποτέλεσμα να παραμένουν οι πραγματικοί μεσοπόροι

(εμφάνιση οριακού σημείου). Με την πύρωση στους 700 °C, αυτό που συμβαίνει, είναι η απότομη εκρόφηση ισχυρά ροφημένου ύδατος μέσα από τους πόρους. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η *κατάρρευση του δικτύου των πόρων* και ο σχηματισμός ενός στερεού το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων (μεγαλύτεροι κρυσταλλίτες, όπως εξακριβώθηκε από πειράματα XRD).

Για την καλύτερη μελέτη της επίδρασης της **θερμοκρασίας πύρωσης** έγινε χαρακτηρισμός δειγμάτων αμιγούς CeO₂, συγκέντρωσης **0.1M** τα οποία συγκαταβυθίστηκαν με **NH₃ 1M** και **πυρώθηκαν για 2h σε διαφορετικές θερμοκρασίες (400, 600, 800 και 1000 °C)**, και δειγμάτων αμιγούς CeO₂, τα οποία πυρώθηκαν στους **400 °C για διαφορετικά χρονικά διαστήματα (2, 3, 4, 5, και 7h)**. Από τα πιο πάνω πειράματα προκύπτει ότι η πύρωση για το ίδιο χρονικό διάστημα σε διάφορες θερμοκρασίες, και η πύρωση στην ίδια θερμοκρασία για διαφορετικά χρονικά διαστήματα επηρεάζει την συσσωμάτωση των δειγμάτων μ'αποτέλεσμα να δημιουργούνται στερεά με διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος των πόρων. Επίσης, η πύρωση σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες (800-1000 °C) οδηγεί σε κατάρρευση του δικτύου των πόρων και στην δημιουργία μη πορώδων υλικών. Από τα αποτελέσματα της επιφανειακής οξύτητας για τα ίδια δείγματα τα οποία είναι πυρωμένα στην ίδια θερμοκρασία, είναι φανερό ότι, αν επαναενυδατωθούν αποκτούν την αρχική τους δομή μιας και η επιφανειακή οξύτητα είναι περίπου ίδια για όλα τα δείγματα.

Τέλος, χρησιμοποιήθηκε αμιγές διοξείδιο του δημητρίου, 0.1M Ce^{IV}/1M NH₃ ως καταλύτης για την μετατροπή του NO σε N₂. Το πείραμα αυτό έγινε για μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας (200-450 °C) στην συγκεκριμένη αντίδραση. Από την μελέτη αυτή, παρατηρήθηκε ότι το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλύτη είναι αρκετά μεγάλο αφού για T > 250 °C η μετατροπή του NO (X_{NO}), είναι μεγαλύτερη από το μισό της μέγιστης μετατροπής (>18%). Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στην ύπαρξη του είδους Ce-NO^{δ+}, το οποίο αποδείχτηκε σε άλλες μελέτες ότι διευρύνει το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας και ευνοείται ο σχηματισμός του σε όξινα υποστρώματα όπως το CeO₂ [158].

Ακόμη, φάνηκε ότι η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην μετατροπή των βλαβερών αερίων όπως το NO σε αβλαβή (N₂) [19]. Συγκεκριμένα υπάρχει βέλτιστη θερμοκρασία οι 350 °C, όπου έχουμε μέγιστη μετατροπή του NO 36%. Επίσης, παράλληλα με την μέτρηση της μετατροπής του NO σε N₂ σε διαφορετικές θερμοκρασίες μετρήθηκε και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το N₂ στις

ίδιες θερμοκρασίες η οποία βρέθηκε ότι παραμένει περίπου σταθερή (90%) σε όλη την θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε.

Από πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO και NH₃ από την επιφάνεια του καταλύτη 0.1M CeO₂/NH₃ 1M, λήφθηκαν πληροφορίες για την *ετερογένεια* της επιφάνειας του αμιγούς δείγματος ως προς τα συγκεκριμένα αέρια. Τέλος, *η παρουσία της κορυφής NH₃ στα φάσματα εκρόφησης επιβεβαιώνει την ύπαρξη όξινων κέντρων στις επιφάνειες των δειγμάτων.*

6.2 Συμπεράσματα Μεικτών Δειγμάτων CeO_2 με μεταλλοϊόντα Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} και La^{3+}

Στόχος της όλης ερευνητικής δουλειάς ήταν η συστηματική μελέτη της προσθήκης ετερο-ιόντων, (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} και La^{3+}), στην δομή και κυρίως στην επιφάνεια δειγμάτων διοξειδίου του δημητρίου και της μελέτης των αλλαγών που επήλθαν στις επιφανειακές ιδιότητες λόγω της προσθήκης αυτής. Όλα τα μεικτά οξείδια έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο με την μέθοδο της **αλκαλικής συγκαταβύθισης**, όπου έγινε συγκαταβύθιση αλάτων των διαφόρων μεταλλοϊόντων με διάλυμα Ce^{4+} 0.1M σε αλκαλικό περιβάλλον NH_3 1M. Έχουν επιλεγεί ιόντα με διαφορετική ακτίνα και φορτίο από το Ce^{4+} , για να μελετηθεί καλύτερα η επίδρασή τους. Επίσης, έχει γίνει χρήση μόνο της συγκεκριμένης μεθόδου παρασκευής, γιατί η μέθοδος παρασκευής όπως είναι γνωστό καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη σύσταση της επιφάνειας και τα διάφορα είδη ατελειών της. Είναι γνωστό ότι οι ατέλειες δομής προσδίδουν διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες και μπορούν να δράσουν σαν ενεργά κέντρα σε μια καταλυτική αντίδραση.

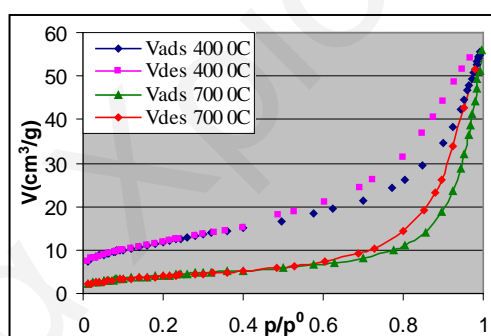
Τα δείγματα μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές και λήφθηκαν πληροφορίες για τα φυσικά χαρακτηριστικά τους, όπως είναι το εμβαδόν της επιφάνειας BET, ο όγκος, το σχήμα και η διάμετρος των πόρων, η επιφανειακή οξύτητα, η επίδραση που έχει η θερμοκρασία στην δομή τους, η ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (OSC και OSCC) κ.α. Τέλος, για κάποια από αυτά έχει μελετηθεί η καταλυτική συμπεριφορά τους για την αντίδραση μετατροπής του NO σε N_2 καθώς και η ετερογένεια της επιφάνειάς τους ως προς NO και NH_3 με την μέθοδο της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφισης αερίου από στερεή επιφάνεια (TPD).

Έγινε προσπάθεια οι προσμείξεις των διαφόρων μεταλλοϊόντων να βρίσκονται κυρίως στην επιφάνεια των στερεών έτσι ώστε να μεταβάλλεται το φορτίο της και επομένως οι επιφανειακές ιδιότητες.

Η πραγματική περιεκτικότητα των μεταλλοϊόντων στα διάφορα δείγματα έχει υπολογιστεί με την τεχνική της Φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής με πηγή διέγερσης επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) και βρέθηκε ότι διαφέρει από την θεωρητική. Παρόλα αυτά ο στόχος της Διατριβής που ήταν η εισαγωγή των ιόντων κυρίως στην επιφάνεια των στερεών έχει ως επί το πλείστον επιτύχει, μιας και παρουσιάζονται αρκετά σημαντικές αλλαγές στις επιφανειακές ιδιότητες των προσμειγμένων στερεών. Όλες αυτές οι διαφορές σε σχέση πάντοτε με τις ιδιότητες

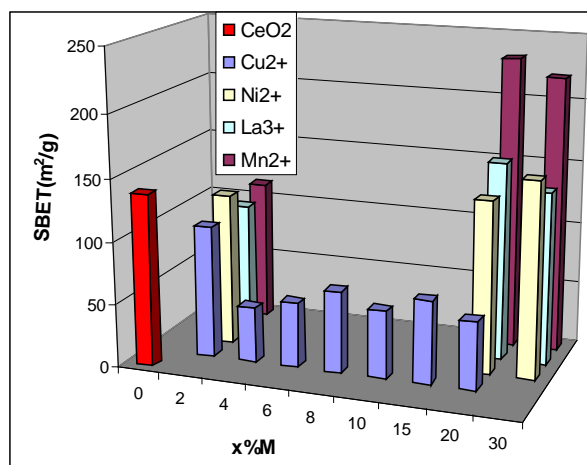
του αμιγούς διοξειδίου του δημητρίου και μεταξύ των δειγμάτων, προκαλούνται λόγω της αλλαγής του φορτίου που προκύπτει από την εισαγωγή των μεταλλοϊόντων στην επιφάνεια των διαφόρων δειγμάτων και αποδεικνύουν ότι είναι δυνατός ο έλεγχος της δομής και των επιφανειακών ιδιοτήτων των στερεών από την εισαγωγή επιλεγμένων μεταλλοϊόντων.

Από τα αποτελέσματα της **ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης**, υπολογίστηκαν οι επιφάνειες BET των δειγμάτων, ο όγκος και η διάμετρος των πόρων τους και εξήχθει το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση του αζώτου στην επιφάνεια των δειγμάτων έχει χαρακτήρα **τύπου IV** (Σχήμα 6.2.1) για τα περισσότερα δείγματα, ενώ για μερικά έχει χαρακτήρα **τύπου II** (Σχήμα 6.2.1), με βρόχο υστέρησης **τύπου H3** [43, 49]. Επομένως πρόκειται για μεσοπορώδη υλικά με πόρους που έχουν σχήμα σχισμής, ή για μακροπορώδη υλικά που κατά την συσσωμάτωση δημιουργούνται κενά της τάξης των μεσοπόρων [28, 32]. Σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του πορώδους και της επιφάνειας BET, παίζει εκτός από το είδος του μεταλλοϊόντος και η ποσότητα που θα ενταχθεί στην επιφάνεια, για την οποία υπάρχει όπως έχει φανεί **βέλτιστη** τιμή.



Σχήμα 6.2.1: Ισόθερμος Προσρόφησης αζώτου για το δείγμα 0.1M Ce^{IV}-2%Cu/1M NH₃ μετά από πύρωση στους 400 °C και 700 °C.

Η επίδραση της εισαγωγής των διαφόρων μεταλλοϊόντων γίνεται εμφανής στις **μεγάλες περιεκτικότητες επιλεγμένων μεταλλοϊόντων** (20-30%M), με την σημαντική αύξηση της επιφάνειας τους S_{BET} (m²/g), σε σχέση με το αμιγές δείγμα. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση των δειγμάτων όπου επιλέγηκε το μεταλλοϊόν του χαλκού όπου παρατηρείται μείωση της επιφάνειας BET σε σχέση με το αμιγές δείγμα για όλες τις περιεκτικότητες. Στις χαμηλές περιεκτικότητες μεταλλοϊόντων (2%M) οι επιφάνειες έχουν για όλα τα δείγματα παρόμοια εμβαδά με του αμιγούς δείγματος. Όλα αυτά είναι εμφανή στο συγκριτικό Σχήμα 6.2.2 που παρουσιάζει την επιφάνεια BET όλων των δειγμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητα σε μεταλλοϊόν (x%).

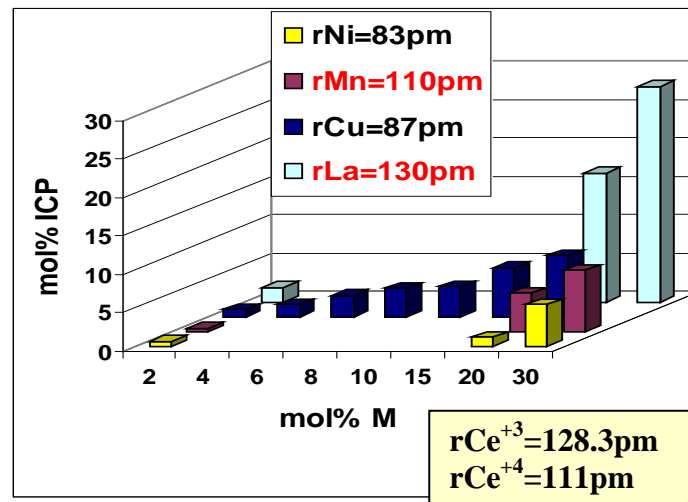


Σχήμα 6.2.2: Συγκριτικό διάγραμμα της επιφάνειας BET (m^2/g), ως προς την περιεκτικότητα σε ετερο-ίόν.

Επομένως είναι δυνατή η μεγιστοποίηση της επιφάνειας με την εισαγωγή επιλεγμένων μεταλλοϊόντων και συγκεκριμένα με αύξηση της περιεκτικότητάς τους μέχρι μια μέγιστη τιμή πέραν της οποίας η εισαγωγή αρχίζει να γίνεται προβληματική (παρουσία δεύτερης φάσης).

Η σημαντική διαφοροποίηση στο πορώδες και το εμβαδόν της επιφάνειας τόσο μεταξύ των προσμειγμένων δειγμάτων όσο και σε σχέση με το αμιγές δείγμα, οφείλεται στην μερική αντικατάσταση του Ce^{4+} από M^{x+} (όπου M: κάποιο μεταλλοϊόν). Αυτό οδηγεί στην αλλαγή της πόλωσης των δεσμών Ce-O-Ce με την παρεμβολή δεσμών Ce-O-M και M-OH. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του επιφανειακού φορτίου που οδηγεί σε διαφορετική συσσωμάτωση και μέγεθος κρυσταλλιτών, επομένως σε παραμόρφωση της δομής του φθορίτη.

Όσον αφορά την αντικατάσταση ιόντων Ce^{4+} , από επιλεγμένα μεταλλοϊόντα, φαίνεται να εξαρτάται από το **μέγεθος της ακτίνας** του επιλεγμένου μεταλλοϊόντος, και πιο συγκεκριμένα όσο πιο κοντά σε μέγεθος είναι η ακτίνα του επιλεγμένου μεταλλοϊόντος μ'αυτήν του δημητρίου, τόσο πιο εύκολα γίνεται η αντικατάσταση. Αυτό είναι εμφανές στην περίπτωση των δειγμάτων με επιλεγμένο μεταλλοϊόν το **λανθάνιο** όπου επιτεύχθηκαν τα μεγαλύτερα ποσοστά αντικατάστασης. Η παρατήρηση αυτή είναι εμφανής αν προσέξει κανείς το Σχήμα 6.2.3. Βέβαια, σημαντικό ρόλο στην αντικατάσταση παίζουν κι'άλλοι παράγοντες όπως το είδος της πρόδρομης ένωσης που θα χρησιμοποιηθεί, ο χρόνος παραμονής του ιζήματος στα μητρικά υγρά, ο ρυθμός ανάδευσης η ακρίβεια της συγκέντρωσης της βάσης που χρησιμοποιήθηκε κατά την συγκαταβύθιση κ.α (τα οποία στην συγκεκριμένη έρευνα διατηρήθηκαν σταθερά).



Σχήμα 6.2.3: Συγκριτικό διάγραμμα της πραγματικής περιεκτικότητας σε μεταλλοίων (mol% ICP), ως προς την θεωρητική (mol% M).

Επίσης, μελετήθηκε η συμπεριφορά των δειγμάτων μετά από **πύρωση** όπου βρέθηκε ότι αλλάζει η συσσωμάτωση των σωματιδίων μ'αποτέλεσμα τη δημιουργία μεσοπόρων με μικρότερη επιφάνεια BET. Το φαινόμενο φαίνεται να είναι πιο έντονο όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πύρωσης. Αυτό που συμβαίνει με την πύρωση είναι ότι αφαιρούνται όλα τα μόρια προσροφημένου ύδατος από την επιφάνεια, επέρχεται έτσι αλλαγή στο επιφανειακό φορτίο που οδηγεί σε συσσωμάτωση των μικρών κρυσταλλιτών σε μεγαλύτερους, γεγονός που οδηγεί στην μείωση της ειδικής επιφάνειας BET, του όγκου των πόρων, και στην σημαντική αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων [61]. Αυτό αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα XRD όλων των δειγμάτων μετά από υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών πριν και μετά την πύρωση [126]. Βέβαια, όλα όσα προαναφέρθηκαν ισχύουν κυρίως για θερμοκρασίες γύρω στους 400 °C, γιατί με πύρωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες (π.χ. 700 °C), αυτό που συμβαίνει είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων των στερεών.

Ακόμη, με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, αυξάνεται η κινητικότητα του ευκίνητου οξυγόνου (αυτό αποδεικνύεται από τα αποτελέσματα της τεχνικής OSC και OSCC), μ'αποτέλεσμα τη διάχυση ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό της δομής προς κενές θέσεις της επιφάνειας. Το τελευταίο, έχει σαν αποτέλεσμα την αναγωγή του εσωτερικού της δομής των μεικτών οξειδίων και την αλλαγή του επιφανειακού φορτίου, κάτι που οδηγεί τελικά σε διαφορετική συσσωμάτωση που στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες συντίνει στην δημιουργία μακροπορώδων υλικών (ισόθερμοι τύπου II).

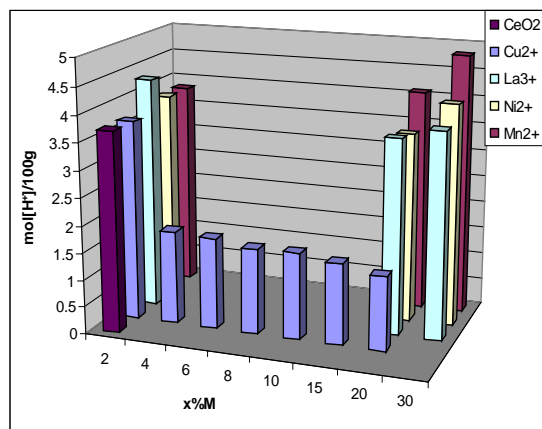
Τα φάσματα FTIR και DRIFT (**Αποτελέσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας**) [105, 112, 113], δεν έδειξαν χαρακτηριστικές κορυφές των οξειδίων των μετάλλων που εισήχθηκαν στην δομή, πράγμα που υποδεικνύει ότι δεν υπάρχουν ξεχωριστές φάσεις (εκτός από την περίπτωση των δειγμάτων με προσμείξεις λανθανίου όπου από τα φάσματα XRD φαίνεται καθαρά η ύπαρξη φάσης La_2O_3 , για τις ψηλές συγκεντρώσεις). Αν συγκρίνει κανείς τα φάσματα FTIR όλων των δειγμάτων με το φάσμα FTIR του αμιγούς διοξειδίου του δημητρίου, παρατηρεί ότι έχουν τις ίδιες κορυφές αλλά με διαφορετική ένταση και ελαφρώς μετατοπισμένες, πράγμα που υποδηλώνει ότι έχουμε δομή φθορίτη, αλλά παραμορφωμένη λόγω της εισαγωγής των διαφόρων μεταλλοϊόντων. Γενικά, τα φάσματα CeO_2 είτε καθαρού είτε με προσμείξεις έχουν τρία χαρακτηριστικά: ένα σύμπλεγμα πλατιών κορυφών γύρω στα $3400\text{-}3100\text{cm}^{-1}$, δεύτερο μια κορυφή στα 1640 cm^{-1} που αποδίδεται στην κάμψη H-O-H και υποδεικνύει την παρουσία ύδατος, και τέλος μια στενή κορυφή γύρω στα 1383 cm^{-1} που έχει αποδοθεί στο δονισμό Ce-OH που περιβάλλεται από μια πλατιά κορυφή (περίπου 1480cm^{-1}), που έχει αποδοθεί στην κάμψη Ce-O-Ce και είναι χαρακτηριστική της κρυσταλλικής δομής του CeO_2 (φθορίτης) [61, 163].

Σε όλα τα φάσματα των προσμειγμένων δειγμάτων, είναι εμφανής η παρουσία δύο κορυφών (σ'αντίθεση με τα φάσματα των αμιγών δειγμάτων όπου έχουμε μια κορυφή), στην περιοχή $3400\text{ cm}^{-1}\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$. Τα είδη των υδροξυλίων είναι τα **δομικά υδροξύλια** που αποτελούν μέρος της δομής και τα **ελεύθερα υδροξύλια**, που είναι προσροφημένα στο δείγμα. Οι δονήσεις τάσης των δομικών υδροξυλίων εμφανίζονται στην περιοχή $3350\text{-}3100\text{cm}^{-1}$, (Δονήσεις έκτασης ομάδων O-H με δεσμούς υδρογόνου [34]), ενώ οι αντίστοιχες για τα ελεύθερα υδροξύλια εμφανίζονται γύρω στα 3400 cm^{-1} (Δονήσεις έκτασης ομάδων O-H που δεν εμπλέκονται σε γέφυρες υδρογόνου [34]). Η κορυφή στην περιοχή αυτή είναι πλατιά. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο προηγούμενος διαχωρισμός σχετίζεται επίσης με την **ισχύ των όξινων περιοχών** που χαρακτηρίζουν το δείγμα.

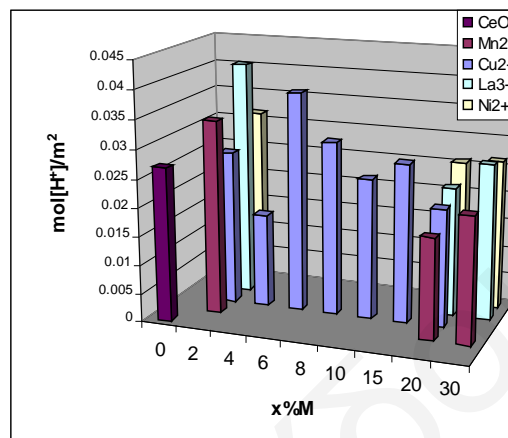
Όσον αφορά την επιφανειακή οξύτητα σε $\text{mol}[\text{H}^+]/100\text{g}$, αυξάνεται με αύξηση της περιεκτικότητας οποιουδήποτε μεταλλοϊόντος ανάλογα με την αύξηση του εμβαδού της επιφάνειας BET (Σχήμα 6.2.4).

Εκφράζοντας όμως την επιφανειακή οξύτητα σε $\text{mol}[\text{H}^+]/\text{m}^2$, φαίνεται ότι μπορεί με την αυξανόμενη εισαγωγή επιλεγμένων μεταλλοϊόντων να αυξάνεται η ποσότητα των όξινων κέντρων μιας και αυξάνεται η επιφάνεια BET, όμως η ισχύς

των κέντρων αυτών αυξάνεται μέχρι μιας οριακής τιμής πέραν της οποίας αρχίζει να μειώνεται (Σχήμα:6.2.5).



Σχήμα 6.2.4: Συγκριτικό διάγραμμα της περιεκτικότητας σε μεταλλοίων (x%M), ως προς την επιφανειακή οξύτητα (mol[H⁺]/100g).



Σχήμα 6.2.5: Συγκριτικό διάγραμμα της περιεκτικότητας σε μεταλλοίων (x%M), ως προς την επιφανειακή οξύτητα (mol[H⁺]/m²).

Αυτό έχει να κάνει με την πόλωση του M-O, η οποία εξαρτάται από την απόσταση M-M, δηλαδή όσο πιο απομακρυσμένα είναι τα δύο M, τόσο πιο πολωμένος θα είναι ο δεσμός M-O, επομένως θα ιονίζεται πιο εύκολα το OH και συνεπώς θα καθίσταται πιο όξινη η ομάδα. Έτσι είναι καλύτερα να έχουμε τέτοια αναλογία μεταλλοϊόντος, έτσι ώστε να έχουμε τη βέλτιστη ποσότητα όξινων ομάδων και την επιθυμητή δύναμη.

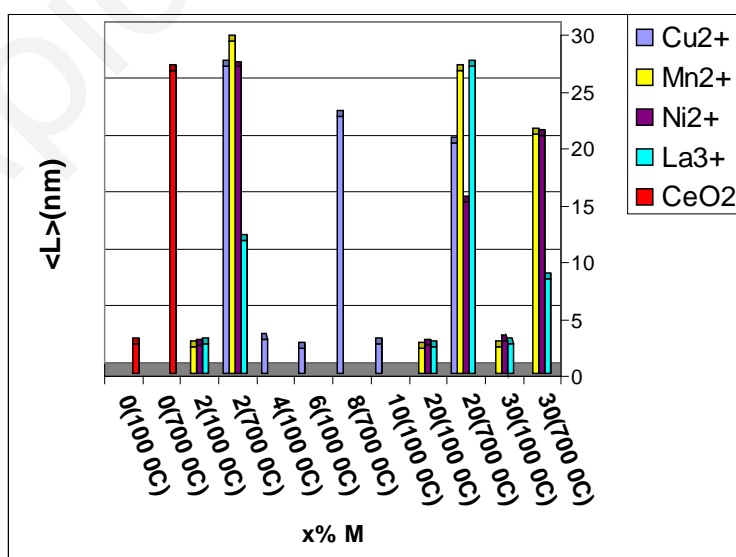
Τα αποτελέσματα επιφανειακής οξύτητας όλων των προσμειγμένων δειγμάτων επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα προσρόφησης πυριδίνης [112, 166]. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι μετά την έκθεση των δειγμάτων σε ατμόσφαιρα πυριδίνης για μια εβδομάδα, παρατηρείται μια οξεία κορυφή στα 700 cm⁻¹, η οποία είναι χαρακτηριστική του συντονισμένου μορίου της πυριδίνης με τις όξινες ομάδες Lewis των δειγμάτων. Επομένως, προκύπτει ότι η οξύτητα σε όλα τα προσμειγμένα δείγματα είναι κατά κύριο λόγο οξύτητα Lewis (εκτός από το δείγμα με περιεκτικότητα La 30% στο οποίο δεν παρατηρείται κορυφή στα 700 cm⁻¹) [105, 118]. Παρόλα αυτά, η ισχύς της οξύτητας δεν μπορεί να προσδιορισθεί. Η εμφάνιση των κορυφών δείχνει, μόνο ότι υπάρχουν οι όξινες περιοχές με ικανοποιητικά υψηλή οξύτητα τέτοια που να τους επιτρέπει ν'αντιδρούν με το μόριο της πυριδίνης. Τέλος, είναι δυνατό ομάδες Brønsted να είναι παρούσες, αλλά να μην είναι αρκετά δυνατές να ροφήσουν πυριδίνη.

Με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD) [119-134], έγινε ταυτοποίηση της δομής του CeO₂ και υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλιτών [$\langle L \rangle$, nm][126].

Η εισαγωγή επιλεγμένων μεταλλοϊόντων όπως έχει διαφανεί από τις υπόλοιπες μεθόδους προκαλεί παραμόρφωση της δομής του φθορίτη. Παρόλα αυτά, η παραμόρφωση αυτή είναι μικρής εμβέλειας, με αποτέλεσμα να μην είναι εμφανής τις πλείστες φορές στο XRD. Στις πολύ ψηλές περιεκτικότητες μεταλλοϊόντων (La, Mn), παρατηρούνται επιπλέον κορυφές στα περιθλασογράμματα XRD, οι οποίες οφείλονται στην παρουσία δεύτερης φάσης οξειδίων των αντίστοιχων μεταλλοϊόντων.

Επίσης, με την πύρωση των δειγμάτων προκαλείται συσσωμάτωση των μικροκρυσταλλιτών σε μεγαλύτερους, όπως διαφάνηκε μετά από υπολογισμό του χαρακτηριστικού μήκους $\langle L \rangle$ των σωματιδίων, πριν και μετά από πύρωση, με την βοήθεια της εξίσωσης Debye-Scherrer. Το τελευταίο, διαπιστώθηκε και από τα αποτελέσματα της ισόθερμης ογκομετρικής προσρόφησης.

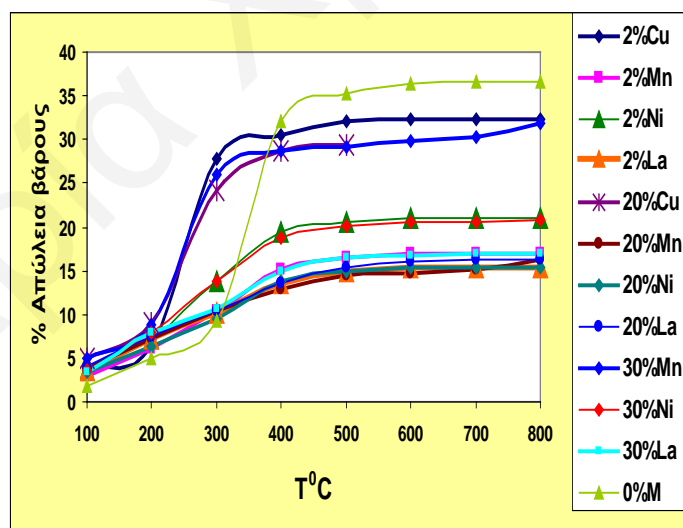
Μάλιστα, παρατηρώντας στο συγκριτικό Σχήμα 6.2.6, τις κατανομές των χαρακτηριστικών μεγεθών των δειγμάτων με πύρωση και χωρίς, φαίνεται ότι τα χαρακτηριστικά μεγέθη των σωματιδίων όλων των προσμειγμένων δειγμάτων αν δεν πυρωθούν κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα τόσο μεταξύ τους όσο και με το αμιγές δείγμα. Αντίθετα, με πύρωση στους 700 °C, παρατηρείται μεγαλύτερη κατανομή μεγεθών. Επίσης, για τα περισσότερα δείγματα το μέγεθος των σωματιδίων μετά την πύρωση είναι περίπου το δεκαπλάσιο σε σχέση με αυτό πριν την πύρωση. Εξαιρέση αποτελεί το δείγμα που περιέχει 30% La το οποίο παρουσιάζει πολύ πιο μικρό χαρακτηριστικό μέγεθος στους 700 °C σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη της φάσης του La₂O₃ στην δομή του, η οποία πιθανόν να την σταθεροποιεί στις ψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 6.2.6: Συγκριτικό διάγραμμα του χαρακτηριστικού μήκους $\langle L \rangle$ των σωματιδίων όλων των δειγμάτων πριν και μετά από πύρωση στους 700 °C.

Για την εξακρίβωση της υφής καθώς και της ομοιομορφίας στην σύσταση των σωματιδίων για μερικά από τα προσμειγμένα δείγματα χαλκού, χρησιμοποιήθηκε η **ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδιασμό με μικροανάλυση ακτίνων-X (EDS)** [135-142], ενώ για τον άμεσο προσδιορισμό του μεγέθους και της μορφολογίας κρυσταλλιτών των προσμειγμένων δειγμάτων με μαγγάνιο, νικέλιο και λανθάνιο χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της **Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)** [148-149]. Από τις πιο πάνω τεχνικές φάνηκε ότι, τα σωματίδια των υπό μελέτη δειγμάτων, έχουν σπογγώδη υφή, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών. Οι μικροί κρυσταλλίτες συσσωματώνονται δημιουργώντας μεγαλύτερα σπογγώδη σωματίδια. Επιπλέον, τα σωματίδια δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος, αντίθετα παρατηρείται μια αρκετά μεγάλη κατανομή μεγεθών. Τέλος, εάν συγκριθούν με πυρωμένο δείγμα αμιγούς CeO_2 φαίνεται καθαρά ότι το πυρωμένο δείγμα είναι πιο κρυσταλλικό.

Η συμπεριφορά των στερεών σε σχέση με την αυξανόμενη θερμοκρασία πύρωσης έχει μελετηθεί με **θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)** [114], όπου φαίνεται η θερμική σταθεροποίηση του δείγματος από το ποσοστό βάρους που χάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα:6.2.7). Από την τεχνική αυτή, βγαίνει το συμπέρασμα ότι κατά την διάρκεια της θέρμανσης έχουμε απώλειες βάρους οι οποίες οφείλονται σε **απώλειες ύδατος** [115].



Σχήμα 6.2.7: Συγκριτικό διάγραμμα της εκατοστιαίας απώλειας βάρους ως προς την θερμοκρασία, όλων των δειγμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, βλέπουμε ότι με εισαγωγή πολύ μικρών συγκεντρώσεων ιόντων, δημιουργούνται παραμορφωμένες δομές φθορίτη οι οποίες κατακρατούν διαφορετικές ποσότητες ύδατος. Ακόμη, μεταξύ **200-300 °C** έχουμε την μεγαλύτερη

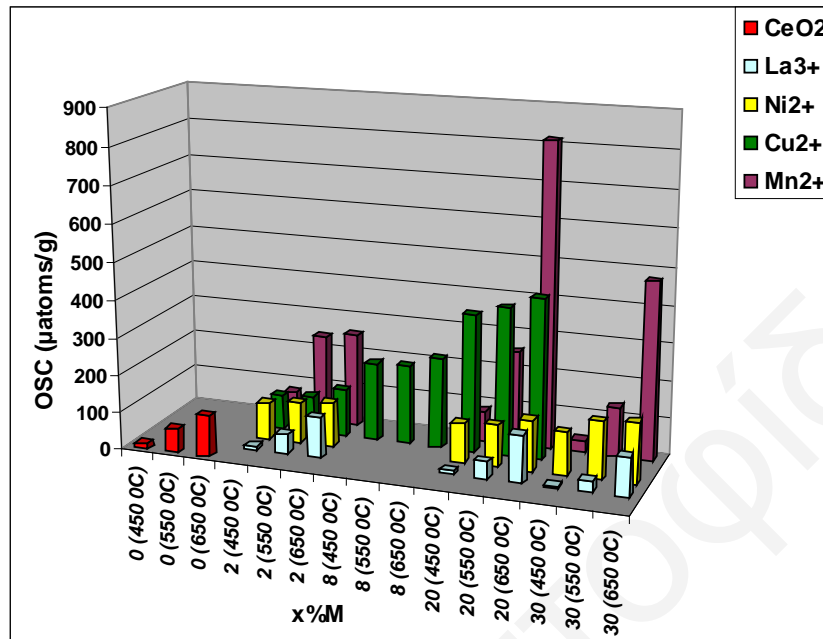
απώλεια ύδατος για όλα τα προσμειγμένα δείγματα, η οποία σχεδόν ολοκληρώνεται μέχρι τους 500 °C. Αυτό διαφέρει στο αμιγές δείγμα όπου η απότομη αυτή απώλεια νερού παρουσιάζεται μεταξύ 300-400 °C (Σχήμα:6.2.7). Το τελευταίο φανερώνει ότι *η ισχύς του δεσμού του προσροφημένου νερού με τις επιφάνειες των δειγμάτων μειώνεται με την προσθήκη των ιόντων*, αφού στα *προσμειγμένα δείγματα η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού εκροφάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες*.

Η μελέτη της **ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου για το ενεργό (OSC) και συνολικό οξυγόνο (OSCC)** έγινε για όλα σχεδόν τα δείγματα χρησιμοποιώντας παλμούς H₂/O₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-650 °C [147, 179].

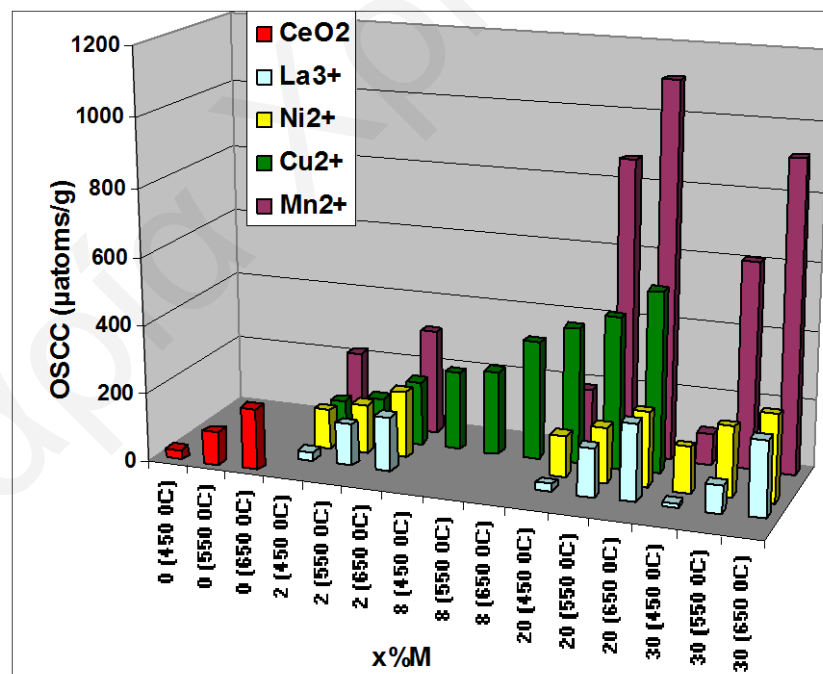
Από τα συγκριτικά διαγράμματα (Σχήματα 6.2.8 και 6.2.9), είναι εμφανές ότι η εισαγωγή επιλεγμένων μεταλλοϊόντων και συγκεκριμένα μεταλλοϊόντων Cu²⁺, Mn²⁺ και Ni²⁺, **αυξάνει** την ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου OSC και OSCC σε σχέση με το αμιγές δείγμα. Εξαιρεση αποτελεί η περίπτωση των δειγμάτων που περιέχουν στη δομή τους La³⁺. Αυτό αποδεικνύει ότι η εισαγωγή των μεταλλοϊόντων αυτών έγινε με αντικατάσταση των ιόντων Ce⁴⁺ κι όχι με την μορφή δεύτερης φάσης. Αντίθετα στην περίπτωση των των προσμειγμένων με La³⁺ δειγμάτων οι τιμές OSC και OSCC που παρατηρούνται είναι μικρότερες από του αμιγούς λόγω ακριβώς της δημιουργίας δεύτερης φάσης La₂O₃. Μια άλλη πιθανή εξήγηση, για την μειωμένη κινητικότητα των ιόντων O²⁻ μέσα στο πλέγμα του μεικτού οξειδίου με λανθάνιο [184], προκύπτει από το γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα του La³⁺ (130 pm), είναι μεγαλύτερη από την ιοντική ακτίνα του Ce⁴⁺ (111 pm), γεγονός που δυσχεραίνει τη διάχυση των ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό του οξειδίου προς την επιφάνεια. Συνεπώς, το Ce⁴⁺ ανάγεται πιο δύσκολα και αργά με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση στην αποθηκευτική ικανότητα (κυρίως OSC) των μεικτών με λανθάνιο οξειδίων [76].

Αυτή η μεγάλη αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα οφείλεται σε αναγωγή του εσωτερικού της δομής των μεικτών οξειδίων και στην διάχυση ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό της δομής προς τις κενές θέσεις οξυγόνου στην επιφάνεια [74]. Μια άλλη πιθανή εξήγηση του φαινομένου είναι ότι η παρουσία αυτών των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του CeO₂ αλλοιώνει την ισχύ του δεσμού Ce-O, άρα και την κινητικότητα του επιφανειακά πλεγματοειδούς οξυγόνου του CeO₂, και επομένως οδηγεί σε αύξηση της μετρούμενης ποσότητας οξυγόνου OSC [184]. Η αυξημένη κινητικότητα των O²⁻ μέσα στη συγκεκριμένη δομή, προκύπτει από το γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα του Cu²⁺ (87 pm), Mn²⁺ (110 pm), και του Ni²⁺ (83 pm), είναι μικρότερη από την ιοντική ακτίνα του Ce⁴⁺ (111 pm), γεγονός που διευκολύνει τη

διάχυση των ατόμων οξυγόνου από το εσωτερικό των οξειδίων προς την επιφάνεια. Συνεπώς, το Ce^{4+} ανάγεται πιο εύκολα και γρήγορα με αποτέλεσμα να παρατηρείται αύξηση στην αποθηκευτική ικανότητα (OSC και OSCC) των μεικτών οξειδίων [76].



Σχήμα 6.2.8: Συγκριτικό διάγραμμα που παρουσιάζει την ικανότητα αποθήκευσης ενεργού οξυγόνου OSC(μatoms O/g) στους 450, 550 και 650 °C για όλα τα δείγματα.



Σχήμα 6.2.9: Συγκριτικό διάγραμμα που παρουσιάζει την ολική ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου OSCC(μatoms/g) στους 450, 550 και 650 °C για όλα τα δείγματα.

Ακόμη, η εισαγωγή μικρότερων ιόντων μέσα στο πλέγμα του δημητρίου, οδηγεί στη μείωση του όγκου του πλέγματος, διευκολύνοντας μ' αυτόν τον τρόπο την αλλαγή της οξειδωτικής βαθμίδας ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$).

Προσμειγμένα δείγματα με **χαλκό (2% Cu-, 8% Cu-, 15% Cu- και 20% Cu-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃)** έχουν μελετηθεί για την **καταλυτική τους συμπεριφορά** ως προς την αντίδραση μετατροπής του NO σε N₂ παρουσία H₂, στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-500 °C. Επίσης, μετρήθηκε η εκλεκτικότητα ως προς άζωτο της συγκεκριμένης αντίδρασης στην πιο πάνω θερμοκρασιακή περιοχή. Από τα πειράματα αυτά παρατηρήθηκε ότι το **εύρος του θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας [158] μειώνεται δραστικά** σε σχέση με το αμιγές δείγμα, με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό.

Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι στα προσμειγμένα με χαλκό δείγματα η μεγαλύτερη ποσότητα προσροφημένου NO εκροφάται *χωρίς να διασπαστεί* σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες. Το τελευταίο ίσως να αποτελεί έναν από τους λόγους για τους οποίους τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν χαμηλότερη ενεργότητα για την αντίδραση μετατροπής του NO σε N₂, από το αμιγές CeO₂. Επομένως, με αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό, αλλάζει το επιφανειακό φορτίο στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών, με αποτέλεσμα να προκαλείται διαφορετική συσσωμάτωση και παραμόρφωση της δομής του φοροίτη. Αυτό, οδηγεί στην δημιουργία διαφορετικών ενεργών κέντρων (ή διαφορετικών ειδών προσροφημένου NO), η δραστηριότητα των οποίων για την συγκεκριμένη αντίδραση είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με του αμιγούς. Βρέθηκε ακόμη ότι υπάρχει καλός συσχετισμός μεταξύ της επιφανειακής οξύτητας και της μετατροπής του NO. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι με μείωση της επιφανειακής οξύτητας μειώνεται η μετατροπή του NO. Έτσι θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι τα όξινα κέντρα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην κινητική αναγωγής των προσροφημένων NO_x στην επιφάνεια των δειγμάτων.

Η **εκλεκτικότητα** των δειγμάτων βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 75-97% σε σχέση με την θερμοκρασία. Παρατηρούμε μάλιστα ότι η εκλεκτικότητα ως προς το N₂ για το δείγμα 2% Cu, είναι πολύ ψηλή μεταξύ 300-500 °C και μάλιστα ψηλότερη από αυτή του αμιγούς δείγματος και φτάνει μέχρι τα 96.5%. Γενικά η εκλεκτικότητα όλων των δειγμάτων ως προς άζωτο είναι αρκετά ψηλή, αλλά του συγκεκριμένου δείγματος είναι ψηλότερη από του αμιγούς σε όλες σχεδόν τις θερμοκρασίες.

Το δείγμα, **20% Mn-0.1M Ce^{IV}/1M NH₃**, χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης για την μετατροπή του NO σε N₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-500 °C, όπου παρατηρήθηκε ότι η **εκλεκτικότητα** ως προς άζωτο της συγκεκριμένης αντίδρασης στην πιο πάνω θερμοκρασιακή περιοχή ήταν μηδέν. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι το NO **μετατρέπεται ολοκληρωτικά σε NO₂ με μέγιστη μετατροπή το 40% (X_{NO}= 40%) στους 400 °C** και καθόλου σε N₂, δηλαδή η εκλεκτικότητα ως προς NO₂ είναι 100% (S_{NO₂}=100%). Το φάσμα εκρόφησης του NO₂ είναι αποτέλεσμα επιφανειακών αντιδράσεων του προσροφημένου NO στην επιφάνεια. Το δείγμα 20% Mn έχει φανεί ότι έχει πολύ μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (OSC και OSCC), κάτι που βοηθάει πολύ στην συγκεκριμένη αντίδραση, μιας και προμηθεύει με οξυγόνο το προσροφημένο NO για ν'αντιδράσει στη συνέχεια προς παραγωγή NO₂. Αυτό σε συνδιασμό με το γεγονός ότι για να παραχθεί άζωτο πρέπει πρώτα να προηγηθεί το φαινόμενο της διάσπασης του προσροφημένου NO στην επιφάνεια του καταλύτη κάτι το οποίο απαιτεί ενέργεια και πιθανόν να αποτελεί το αργό βήμα του μηχανισμού παραγωγής αζώτου, φανερώνει ότι η τόσο αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες, προωθεί την αντίδραση του προσροφημένου NO με οξυγόνο προς παραγωγή NO₂, σε όλα τα είδη ενεργών κέντρων που πιθανόν να υπάρχουν στην επιφάνεια. Η ικανότητα αυτή αποθήκευσης ενεργού οξυγόνου, αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας μιας και το οξυγόνο διαχέεται από το εσωτερικό προς την επιφάνεια. Σ'αυτό ίσως να οφείλεται και το τόσο μεγάλο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας [156] που παρατηρείται.

Από την διεξαγωγή των καταλυτικών πειραμάτων φάνηκε ότι η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην μετατροπή του NO σε N₂ ή NO₂. Συγκεκριμένα υπάρχει βέλτιστη θερμοκρασία [19], όπου έχουμε μέγιστη μετατροπή του NO. Σ'αυτό συμβάλλει και η συσσωμάτωση των σωματιδίων με την αύξηση της θερμοκρασίας που οδηγεί σε μείωση των ενεργών κέντρων και κατ'επέκταση της δραστηριότητας κάτι που συμβαίνει κυρίως στις ψηλότερες θερμοκρασίες.

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης του NO με την καταλυτική επιφάνεια των υπο μελέτη δειγμάτων (2%, 8%, 15% και 20%Cu), έγινε με **πειράματα εκλεκτικής χημικής προσρόφησης NO σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούμενα από πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης του NO, (TPD NO)**, υπό ροή He. Η παρουσία διαφορετικών κορυφών στα φάσματα εκρόφησης NO των δειγμάτων, αποδεικνύει την ετερογένεια της επιφάνειας τους ως προς NO. Δηλαδή, μόρια NO προσροφούνται στις εν λόγω επιφάνειες και σχηματίζουν διαφορετικής

ισχύος χημικούς δεσμούς. Είναι γνωστό ότι η χημειορόφηση του NO σε μεταλλοξείδια προχωρεί μέσω συμμετοχής ανιόντων οξυγόνου, μεταλλοκατιόντων και κενοτήτων οξυγόνου, σχηματίζοντας διάφορα είδη νιτρωδών και νιτρικών δομών [175]. Το τελευταίο γεγονός εξηγεί τις διάφορες κορυφές εκρόφησης που λήφθηκαν στα φάσματα NO TPD των δειγμάτων που μελετήθηκαν. Όσο πιο μεγάλη είναι η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η κορυφή, τόσο πιο ισχυρός είναι και ο δεσμός του NO με το ενεργό κέντρο, μιας και απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για να εκροφηθεί. Τέλος, το γεγονός ότι στα προσμειγμένα δείγματα η μεγαλύτερη ποσότητα του ροφημένου NO εκροφάται σε αρκετά πιο χαμηλή θερμοκρασία σε σχέση με το αμιγές δείγμα, οφείλεται στην παρουσία του χαλκού στην επιφάνεια των δειγμάτων και στην διαφοροποίηση του επιφανειακού φορτίου που επιφέρει. Συγκεκριμένα, αυτό που στην ουσία προκαλεί η αλλαγή του επιφανειακού φορτίου είναι η δημιουργία ενεργών κέντρων τα οποία δεσμεύουν το NO και ο δεσμός που δημιουργείται έχει μικρότερη ισχύ σε σχέση με το αμιγές δείγμα. Απο την προηγούμενη παρατήρηση εξηγείται η διαφορετική καταλυτική συμπεριφορά των υπό μελέτη δειγμάτων στην αντίδραση μετατροπής του NO σε N₂ και το πολύ μικρότερο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας.

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης της NH₃ με την καταλυτική επιφάνεια των υπο μελέτη δειγμάτων (2%, 8%, 15% και 20%Cu), έγινε με πειράματα **εκλεκτικής χημικής προσρόφησης NH₃ σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούμενα από πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NH₃, (TPD NH₃)** υπό ροή He. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για μέτρηση της **οξύτητας** της καταλυτικής επιφάνειας των στερεών. Επομένως, η παρουσία της κορυφής της NH₃ στα φάσματα επιβεβαιώνει την ύπαρξη όξινων κέντρων στις επιφάνειες των δειγμάτων. Οι διαφορές στην θερμοκρασία στην οποία εμφανίζονται οι κορυφές NH₃ στα διάφορα δείγματα, μαρτυρεί ότι οι επιφάνειες έχουν διαφορετικής ισχύος όξινα κέντρα. Επομένως, είναι δυνατή η ύπαρξη και όξινων κέντρων Brønsted, τα οποία δεν προσροφούν ισχυρά την πυριδίνη γι' αυτό δεν φαίνονται στα FTIR φάσματα.

Τέλος, τα αποτελέσματα όλων των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν σ' αυτήν την έρευνα οδηγούν στο ίδιο συμπέρασμα: **Είναι δυνατός ο έλεγχος και η βελτισποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων του CeO₂ μετά την εισαγωγή επιλεγμένων μεταλλοϊόντων.** Η δυσκολία στην επίτευξη του στόχου αυτού, είναι η σύνθεση όλων των δειγμάτων να γίνει κάτω από απόλυτα ελεγχόμενες και επαναλήψιμες συνθήκες,

Μαρία Χριστοφίδου

Κεφάλαιο 7: Βιβλιογραφία

- [1] Κουμτζής Θ., Φυτιάνος Κ., Σαμαρά- Κωνσταντίνου Κ., Χημεία Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη (1998).
- [2] Kondo Y., Kitada T., Koike M., Kawakami S., Makino Y., J. Geophysical Research-Atmospheres 98 (D11), 20527 (1993).
- [3] Kermikri I., La Recherche, 279, 887 (1995).
- [4] Impens R., Studies in Surfaces Science and Catalysis 30, 11 (1987).
- [5] Kowalok M. E., Environment, 35 (6), 12 (1993).
- [6] Fritz A., and Pitchon V., Applied Catalysis B-Environmental 13 (1), 1 (1997).
- [7] Ευσταθίου Α. Μ., Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος ΦΕΠ 670, Ετερογενής Κατάλυση, Πανεπιστήμιο Κύπρου (1999-2000).
- [8] Johnston H.S., Accounts of Chemical Research 8 (9), 289 (1975).
- [9] Seinfeld J.H., Science, 243 (4892), 745 (1989).
- [10] Waldman J.M., Munger J. W., Jacob D. J., Flagan R. C., Morgan J. J., Hoffmann M. R., Science, 218 (4573), 677 (1982).
- [11] Busca G., Lietti, L., Ramis G., Berti F., Applied Catalysis B-Environmental 18 (1-2), 1 (1998).
- [12] Ζεϊναλπουρ-Γιατζί Κ., Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Κύπρου, (1999).
- [13] Frank B., Emig G., Renken A., Applied Catalysis B-Environmental, 19 (1), 45 (1998).
- [14] Burch R., Millington P. J., Walker A. P., Applied Catalysis B-Environmental 4 (1), 65 (1994).
- [15] Inomata M., Miyamoto A., Murakami Y., Journal of Catalysis 62 (1), 140 (1980).
- [16] Acres G. J. K., Perspectives in Catalysis, (Eds Thomas J. M., Zamaraev K. I.) Blackwell Scientific Publications, London, (1992).
- [17] Numan J. G., Robota H. J., Cohn M. J., Bradley S. A., Journal of Catalysis, 133 (2), 309 (1992).
- [18] Λυκουργιώτη Α. Σ., Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής, Τόμος Ι, Επιλογή, σύνθεση και χαρακτηρισμός της υφής των στερεών καταλυτών, Πειραιάς (1987).
- [19] Satterfield C. N., Heterogeneous Catalysis In Practice, Mc. Graw-Hill (1980).
- [20] Balandin A. A., Journal of Advance Catalysis 19, 1 (1969).
- [21] Burruehl R. L., Journal of Advance Catalysis 16, 351 (1977).
- [22] Roginskii S. Z., Scientific Selection of Catalysts, (Eds Balandin A. A.), Israel (1968).
- [23] Schlosser E. G., Heterogene Katalyse, Verlag Chemie (1972).
- [24] Tamaru K., Dynamic Heterogeneous Catalysis, Academic Press, New York, (1978).
- [25] Kayser H., Wied. Ann. 59, 94, (1981).
- [26] Campbell I. M., Catalysis at Surfaces, (Eds Chapman and Hall), London, (1988).
- [27] Shustorovich E., Metal-Surface Reaction Energetics, VCH Pub., New York. (1991).
- [28] Θεοχάρης Χ. Ρ., Σημειώσεις Προπτυχιακού Μαθήματος XHM 461, Χημεία Επιφανειών, Πανεπιστήμιο Κύπρου (1998-1999).
- [29] Theocharis C. R., The Measurement of Mesoporosity, Department of Chemistry, Porous Solids Group, University of Cyprus.
- [30] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., Catalysis Today, 41 (1-3), 207 (1998).

- [31] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *Journal of American Chemistry Society*, 60, 309, (1938).
- [32] Sing K.S.W., Gregg S. J., *Adsorption Surface Area and Porosity*, Second Edition, Academic Press, New York, (1982).
- [33] Sing K. S. W., *Colloid Science, Chem. Soc. Spec. Per. Rep.*, 1, 1, (1973).
- [34] Langmuir I., *Journal of American Chemistry Society*, 38, 2221 (1916).
- [35] Langmuir I., *Physical Reviews*, 6, 79, (1915).
- [36] Hill T. L., *Journal of Chemical Physics*, 14, 263, (1946).
- [37] Steele, W. A., *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, Pergamon Press, Oxford, (1978).
- [38] Halsey G. D., *Journal of Chemical Physics*, 16, 931, (1948).
- [39] Cook M. A., *Journal of American Chemistry Society*, 70, 2925, (1948).
- [40] Barrer R. M., Mackenzie N., McLead D., *Journal of Chemistry Society*, 1736, (1952).
- [41] Young D. M., Crowell A. D., Steele A., *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London, (1978).
- [42] Rouguerol T., Rouguerol F., Partyka S., *Journal of Colloid Interface Science*, 33, 478, (1972).
- [43] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., Teller E., *Journal of American Chemistry Society*, 62, 1723, (1940).
- [44] Langmuir I., *Journal of American Chemistry Society*, 40, 1361, (1918).
- [45] Zaverina M. M., Zhur Fiz E. D., *Khim*, 23, 1129, (1949).
- [46] Thomson W., *Phil. M.*, 42, 448, (1871).
- [47] Nicholson D., Adams R. W., Gracknel R. F., Papadopoulos G. K., Characterisation of porous Solids IV, (Eds B. Mc Enaney, Mays T. J., Rouguerol J., Rodriguer- Reinas F., Sing K. S. W., Unger K. K.), *Royal Society of Chemistry London*, 57, (1997).
- [48] Rouguerol F., Rouguerol J., Sing K. S. W., *Adsorption by Powder and Porous Solids*, Academic Press, New York, (1999).
- [49] Sing K.S.W., Everett D. H., Haul R. A.W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouguerol J., Siemieniowska T., *Pure and Applied Chemistry*, 57 (4) , 603 (1985).
- [50] Van Hoof J. H. C., Roelofsen J.W., *Introduction to Zeolite Science and Practice*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, (Eds. Van Bekkum H. Flanigen E. M., Jansen, J. C.), 58 , 241, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- [51] Dek R. L., Gray H. B., *Chemical Structure and Bonding*, (Benjamin/Cummings), Menlo Park, California (1980).
- [52] Κώστα Κ., *Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κύπρου*, (2003).
- [53] Ryczkowski J., *Catalysis Today* 68 (4), 263 (2001).
- [54] Cordatos H., Gorte R.J., *Journal of Catalysis* 159 (1), 112 (1996).
- [55] Warrendale P. A., *Zirconium in Emmission Control*, Society of Automotive Engineers, INC., (1997).
- [56] Koper M.T.M., Van Santen R. A., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 476, 64 (1999).
- [57] Root T. W., Fisher G. B., Schmidt L. D., *Journal of Chemical Physics* 85 (8), 4679 (1986).
- [58] Villarubia J. S., Ho W., *Journal of Chemical Physics*, 87, 750 (1987).
- [59] Λυκουργιώτη Α. Σ., *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Καταλυτών, Σημειώσεις, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Πατρών*, (2002).

- [60] Παναγιώτου Κ., Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κολλοειδή Συστήματα, Έκδοση Ζήτη, Θεσσαλονίκη, (1995).
- [61] Pashalidis I., Theocharis C. R., Studies in Surfaces Science and Catalysis, 128, 643, (2000).
- [62] Ungar T., Dragomir-Cernatescu I., Louer D., Audebrand N., Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 (11), 1935 (2001).
- [63] [www.micromentals.com/cerium – oxide.html](http://www.micromentals.com/cerium-oxide.html)
- [64] www.webelements.Com / webelements / compounds / text / Ce /Ce 102 – 1306383.html.
- [65] Huheey J. E., Ανόργανη Χημεία, Αρχές δομής και δραστηριότητας, 3^η Έκδοση ΙΩΝ, Περιστέρι, (1993).
- [66] [3] www.reade.com / Products / Oxides / Cerium / - oxide. html.
- [67] Norenberg H., Harding J.H., Surface Science, 477 (1), 17 (2001).
- [68] Binet C., Daturi M., Lavalley J.C., Catalysis Today 50 (2), 207, (1999).
- [69] Zhang Z., Verykios X. E., Baerns M., Catalysis Reviews-Science and Engineering, 36 (3), 507, (1994).
- [70] Ευσταθίου Α. Μ., Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος, ΧΗΜ 462, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία, (2000).
- [71] Παπασταματίου Γ., Καταλυτικοί Μετατροπείς αυτοκινήτων, (Α' Μέρος, Τ. Ε. Ε.) Τμήμα Δυτικής Ελλάδας, τεύχος 22, Ιούλιος, (1994).
- [72] Gandhi H. S., SAE Trans., Sect. 2 , 85 (1976).
- [73] Furey R. L., Summers J. C., SAE Technical Papers, No 780004 (1978).
- [74] Bedrane S., Descorme C., Duprez D., Catalysis Today, 75 (1-4), 401 (2002).
- [75] Kaspar J., Fornasiero P., Graziani M., Catalysis Today, 50 (2), 285 (1999).
- [76] Trovavelli A., Catalysis Reviews-Science and Engineering 38 (4), 439, (1996).
- [77] Ozawa M., Journal of Alloys and Compounds, 277, 886, (1998).
- [78] Salasc S., Perrichon V., Primet M., Chevrier M., Mouaddib-Moral N., Journal of Catalysis, 189 (2), 401 (2000).
- [79] Salasc S., Perrichon V., Primet M., Chevrier M. Mouaddib-Moral N., Catal. Aut. Poll. Contr. V, Brussel, O5 (2000).
- [80] Imanura S., Yamashita T., Hamada R., Saito Y., Nakao Y., Tsuda N., Kaito C., Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 129 (2-3), 249, (1998).
- [81] Humbert S., Colin A., Monceaux L., Oudet F., Courtine P., Studies in Surfaces Science and Catalysis, 96, 829, (1995).
- [82] Jen H. W., Graham G.W., Chun W., McCabe R.W., Cuif J. P., Deutsch S. E., Touret O., Catalysis Today, 50 (2), 309 (1999).
- [83] Fally F., Perrichon V., Vidal H., Kaspar J., Blanco G., Pintado J. M., Bernal S., Colon G., Daturi M., Lavalley J.C., Catalysis Today, 59 (3-4), 373, (2000).
- [84] Yao H. C., Yao, Y. F. Y, Journal of Catalysis, 86 (2), 254 (1984).
- [85] European Patent EP 337809, Appl. 18/10/1989 (1989).
- [86] Nagai Y., Nonaka T., Suda A., Sugiura M., R&D Review on TOYOTA 75 401, (2002).
- [87] Mubmann L., Lindner D., Lox E.S., Van Yperen R., Kreuzer T. P., Mitsushima I., Taniguchi S., Garri G., SAE, Paper No 970465.
- [88] Boaro M., Vicario M., de Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A., Catalysis Today 77 (4), 407, (2003).
- [89] Summers J. C., Ausen S. A., Journal of Catalysis, 58 (1), 131 (1979).
- [90] Fukui K., Namai Y., Iwasawa Y., Applied Surface Science, 7665, 1, (2002).
- [91] West A. R., Basic Solid Chemistry, Wiley J., 4 Sons, (1998).
- [92] Bedrane S., Descorme C., Duprez D., Catalysis Today, 2659, 1, (2002).

- [93] Derouane E. G., Gabelica Z., Blom N., *Applied Catalysis*, 1, 782 (1981).
- [94] Lewis G. N., *Valance and the Structure of Molecules*, The Chemical Catalogue Company, New York, (1923).
- [95] March J., *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York (1985).
- [96] Szuleiko J. E., Mc Mahon T. B., *Journal of American Chemistry Society*, 115, 7839 (1993).
- [97] Zecchina A., Scarano D., Bordiga S., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2, Ertl G., Knotzinger H., Weitkamp J., (Eds. VCH, Weinheim (D)), 838, (1997).
- [98] Zecchina A., Scarano D., Bordiga S., Ricchiardi G., Spoto G., Geobablo F., *Catalysis Today*, 27 (3-4), 403 (1996).
- [99] Theocharis C. R., Ph.D Thesis, Oxford University, U.K. (1989).
- [100] Zecchina A., Lamberti C., Bordiga S., *Catalysis Today*, 41 (1-3), 169 (1998).
- [101] Toebes M. L., Van Dillen J. A., de Jong Y. P., *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 173 (1-2), 75 (2001).
- [102] Diaz C. D. C., Locatelli S., Gonzo E. E., *Zeolites*, 12 (7), 851 (1992).
- [103] Brunauer S., *Journal of Colloid and Interface Science*, 39 (2), 435 (1972).
- [104] <http://www.wpi.edu/Academics/Depts/Chemistry/Courses/CH2670/infrared.html>.
- [105] Johnston S., *Fourier Transform Infrared: A Constantly Evolving Technology*, Ellis Horwood, London (1991).
- [106] Griffiths P.R., *Analytical Instrumentation*, Inst. Society of America, 8, II-4 (1970).
- [107] Harrick N.J., *Internal Reflection spectroscopy*, Wiley, New York (1967).
- [108] Azarraga L.V., *Applied Spectroscopy*, 34 (2), 224 (1980).
- [109] Hirschfeld, T., Chase B., *Applied Spectroscopy*, 40, 133 (1993).
- [110] Wong P., Lacle S., Yazdi H., *Applied Spectroscopy*, 47, 1830 (1993).
- [111] Παπαδογιάννης Ι. Ν., Σουμανίδου Β. Φ., *Ενόργανη Χημική Ανάλυση*, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη (2000).
- [112] Ελευθερίου, Μαρία-Ελενα, *Διδακτορική Διατριβή*, Πανεπιστημίου Κύπρου, (1996).
- [113] Banwell C. N., McCash E. M., *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Fourth Edition, UK, (1994).
- [114] Robinson J.W., *Undergraduate Instrumental Analysis*, 4th edition, Marcel Dekker Inc, (1987).
- [115] Chen Y., Liu W., *Materials Letters*, 55, 407, (2002).
- [116] Bruce L. A., Hoang M., Hughes A. E., Turner T. W., *Applied Catalysis A-General*, 134 (2), 351, (1996).
- [117] Barrer R.M., Klinowski, J., *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 71 (3), 690 (1975).
- [118] Zecchina A., Bordiga S., Spoto G., Marchese L., Petrini G., Leofanti G., Padovan M., *Journal of Physical Chemistry*, 96 (12), 4991 (1992).
- [119] Pecsok R. L., Shields L.D., McWilliam I. G., *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*, Δεύτερη Έκδοση, Απόδοση στα Ελληνικά, Βατυλιώτης Σ., Αθήνα, (1980).
- [120] Cheetman A. K., Day P., *Solid State Chemistry Techniques*, Oxford, University Press.
- [121] Πανταζή Θ.Μ., *Περίθλαση Ακτίνων Χ και Ακτινολογικές Μέθοδοι Έρευνας στην Κρυσταλλογραφία*, Εκδόσεις Όμπερον, Λευκωσία, (1986).
- [122] <http://www.matenals.bindhamton.edu/labs/xray/xray.html>.

- [123] <http://www.bmsc.washington.edu/people/merritt/bs530/bragg/>.
- [124] Thomas J.M., Thomas W.J., Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH, New York, (1997).
- [125] Stout G. H., Jensen L. H., X-ray Structure Determination “, A Practical Guide, New York, (1989).
- [126] Fagherazzi G., Benedetti A., Martorana A., Giuliano S., Duca D., Deganello, G., Catalysis Letters, 6 (3-6), 263 (1990).
- [127] Hammond C., Introduction to Crystallography, Oxford University Press, (1990).
- [128] Steadman R., Crystallography, University of Bradford Van Nostrand Reinhold (UK).
- [129] Kunimori K., Wakasugi T., Hu Z., Oyanagi H., Imal M., Asano H., Uchijimo T., Catalysis Letters, 7, 337 (1990).
- [130] <http://www.uni-wuerzburg.de/mineralogie/crystal/teaching/basic-2.html>.
- [131] Coher J.B., Ultramicroscopy, 34, 41, (1990).
- [132] Sashital S.R., Cohen J.B., Burwell R.L., Butt J.B., Journal of Catalysis, 50 (3), 479 (1977).
- [133] Pielaszek J., Cohen J.B., Burwell R.L., Butt J.B., Journal of Catalysis, 80 (2), 479 (1983).
- [134] Kittel C., Elementary of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, (1978).
- [135] Λεοντίδης Ε., Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος ΧΗΜ 640, Εισαγωγή στην Επιστήμη των Κolloειδών, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία, (2000/2001).
- [136] <http://www.mse.iastate.edu/microscopy/highschool.html>.
- [137] http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.
- [138] http://biology.udayton.edu/SEM/Principle/2_Imaging.html.
- [139] <http://www.mse.iastate.edu/microscopy/second2.html>.
- [140] <http://dislokaatio.hut.fi/sem.html>.
- [141] <http://www.mse.iastate.edu/microscopy/path2.html>.
- [142] <http://www.iastate.edu/microscopy/proimage.html>.
- [143] Ευσταθίου Α., Σημειώσεις Προπτυχιακού Μαθήματος, ΦΕΠ 462, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία, 1999.
- [144] Dwyer D. J., Hoffman F.M., ACS Symposium Series, 482, 1, (1992).
- [145] Bianci D., Gass J.L., Journal of Catalysis, 123 (2), 310 (1990).
- [146] Falconer J.L., Schwarz J.A., Catalysis Reviews-Science and Engineering, 25 (2), 141 (1983).
- [147] Lambrou P.S., Costa C.N., Christou S.Y., Efstathiou A.M., Applied Catalysis B-Environmental, 54 (4), 237 (2004).
- [148] Rao C.N.R., Gopalakrishnan J., New directions in solid state chemistry, Cambridge Solid State Science Series, New York, 75, (1986).
- [149] http://www.mete.metu.edu.tr/FACILITIES/TEM/TEM_text.html.
- [150] Pashalidis I., Theocharis C.R., Studies in Surface Science and Catalysis, 128, 643 (2000).
- [151] Everett D. H., Characterization of Porous Solids, (Eds. Gregg, S. J., Sing, K.S.W., Stoeckli, H. F.) Society of Chem. Ind., 229, London (1979).
- [152] Theocharis C.R., Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids, (Eds. C.A.C. Segueira & M. J. Hudson), 3-18, Kluwer Academic, Netherlands, (1993).
- [153] Tosi-Pelleng, N., Ph. D Thesis, Provence, Marseille, (1994).
- [154] Little J. H., Infrared of complex molecules, vol. II.

- [155] Boccuzzi F., Coluccia S., Ghiotti G., Morterra C., Zecchina A., *Journal of Physical Chemistry*, 82 (11), 1298 (1978).
- [156] Rojas T.C., Ocana M., *Scripta Materialia*, 46 (9), 665 (2002).
- [157] Martinez-Arias A., Fernandez-Garcia M., Soria J., *Journal of Catalysis*, 182 (2), 367 (1999).
- [158] Κώστα Κ., Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κύπρου (2003).
- [159] Shelef M., Graham G.W., *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 36 (3), 433 (1994).
- [160] Chafik T., Efstathiou A.M., Verykios X.E., *Journal of Physical Chemistry* 101(40), 7968 (1997).
- [161] Hecker W.C., Bell A.T., *Journal of Catalysis*, 1983, 84 (2000).
- [162] Krishnamurthy R., Chuang S.S.C., *Journal of Physical Chemistry*, 99 (45), 16727 (1995).
- [163] Srinivas G., Chuang S.S.C., Debnath S., *Journal of Catalysis*, 148 (2), 748 (1994).
- [164] Konya Z., Sugi Y., Kiricsi I, *Journal of Molecular structure*, 563, 413, (2001).
- [165] Van Hoof J.H.C., Roplofsen J.W., *Introduction to Zeolite Science and Practice, Studies In Surface Science and Catalysis*, (Eds. Van Bepkun H., Flanigen E. M., Jansen J. C.), 58, 275, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- [166] Busca G., *Catalysis Today*, 41 (1-3), 191 (1998).
- [167] Johnston S., *Fourier Transform Infrared: a Constantly Evolving Technology* “ Ellis Horwood, London (1991).
- [168] Kittel C., *Elementary Solid State Physics: A short course*, Wiley, New York, (1962).
- [169] Λυκουργιώτη Α.Σ., Παρασκευή Στηριζόμενων Καταλυτών, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2001) .
- [170] Binet, C., Daturi, M., Lavalley, J-C., *Catal. Today* 50, 207, (1999).
- [171] Morrow B.A., Chevrier J. P., Moran L.E., *Journal of Catalysis*, 91 (2), 208, (1985).
- [172] Levoguer C.L., Nix R.M., *Surface Science*, 365 (3), 672 (1996).
- [173] Huang S. J., Walters A.B., Vannice M.A., *Catalysis Letters*, 64 (2-4), 77 (2000).
- [174] Αντωνίου Ν., Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Κύπρου, (2002).
- [175] Eguchi K., Kondo T., Hayashi T., Arai H., *Applied Catalysis B-Environmental*, 1669 (1998).
- [176] Fritz, A., Pitchon, V., *Appl. Catal. B: Envir.* 13, 1, (1997).
- [177] Duprez D., Descorme C., Bichem T., Rohart E., *Studies on Surface Science Catalysis*, Elsevier, (2000).
- [178] Jen H. W., Graham G.W., Chun W., McCabe R.W., Cuif J. P., Deutsch S. E., Touret O., *Catalysis Today*, 50 (2), 309 (1999).
- [179] Duprez D., Descorme C., Birchem T., Rohart E., *Topics in Catalysis Vols.* 16/17, Nos. 1-4, (2001).
- [180] Ungar T., Dragomir-Cernatescu I., Louer D, Audebrand N., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62 (11), 1935, (2001).
- [181] Terribile D., Trovarelli A., deLeitenburg C., Dolcetti, G., *Chem. Mater.* 9, 2676, (1997).
- [182] Bunluesin T., Gorte R. J., Graham G.W., *Applied Catalysis B-Environmental*, 15 (1-2), 107, (1998).
- [183] Zhdanov V. P., Kasemo B., *Applied Surface Science*, 135 (1-4), 297, (1998).
- [184] Albers P., Pietsch J., Parker S. F., *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 173 (1-2), 275 (2001).

Μαρία Χριστοφίδου