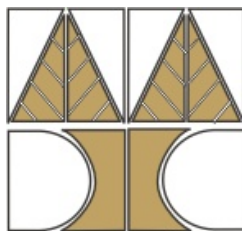


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

*Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO με Χρήση H₂
Παρουσία Περίσσειας Οξυγόνου (lean De-NO_x) σε
Στηριζόμενους Καταλύτες Pt*

ΚΩΣΤΑΣ Ν. ΚΩΣΤΑ

Ιανουάριος 2003

Ιανουάριος 2003

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΚΩΣΤΑΣ Ν. ΚΩΣΤΑ

Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή NO με Χρήση H₂ Παρουσία

Περίσσειας Οξυγόνου (lean De-NO_x) σε Στηριζόμενους

Καταλύτες Pt

Εξεταστική Επιτροπή:

Χάρης Ρ. Θεοχάρης, Καθηγητής (Πρόεδρος)

Άγγελος Μ. Ευασταθίου, Αναπληρωτής Καθηγητής (Ερευνητικός Σύμβουλος)

Επαμεινώνδας Λεοντίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής (Εσωτερικό Μέλος)

Φίλιππος Πομώνης, Καθηγητής (Εξωτερικό Μέλος)

Ξενοφών Βερύκιος, Καθηγητής (Εξωτερικό Μέλος)

ABSTRACT

The present Doctoral Thesis work concerns the synthesis, characterisation, catalytic performance and mechanistic studies (use of $^{18}\text{O}_2$ and ^{15}NO isotopes) of new supported Pt catalysts for the $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ lean de- NO_x reaction. In particular, an in-depth investigation of the effects of support chemical composition and metal loading (wt.% Pt) on the activity (conversion and TOF(s^{-1})), N_2 selectivity, and stability with time on stream (in the presence of 5% H_2O and 20 ppm of SO_2) was conducted.

The present work provides also fundamental kinetic and mechanistic information for the $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ lean de- NO_x reaction over supported-Pt catalysts. It was found for the first time that the mechanism of N_2 production strongly depends on the nature of the support. In particular, it was found that the chemical composition of support affects the formation of different active adsorbed intermediate NO_x species on the support or Pt metal surface, and the metal-support interface. The performance of *in situ* mechanistic studies (SSITKA experiments with the use of DRIFTS and Mass Spectroscopy) have revealed for the first time that the mechanism of the $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ reaction involves the spillover of NO_x species from the support to the Pt metal surface.

The systematic studies conducted within the framework of the present work led to the synthesis by the Sol-Gel method of a Pt/Mg-Ce-O supported catalyst with a remarkable catalytic behaviour towards the $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ reaction. In particular, the Pt/Mg-Ce-O catalyst was found to present the highest site reactivity (Turn Over Frequency, TOF), specific activity (per gr of Pt metal), and N_2 selectivity ever reported for the $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ reaction in the 100-300°C low-temperature range. Moreover, this catalyst presents an excellent stability with reaction time in the presence of H_2O and SO_2 in the feed stream of $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Most of the results concerning the Pt/Mg-Ce-O catalyst have been evaluated and honoured by the European Federation of Catalysis Societies (EFCATS) with the 1st award during the 1st EFCATS School on Catalysis held in Prague (April 2001). It should also be noted that this catalyst has already been submitted for a Spanish patent issue (Feb. 2002).

Part of the present Doctoral Thesis work also concerns the mathematical modelling of the mechanism of the 'Oxygen Storage Capacity' phenomenon over a model Pd/CeO₂ catalyst. For the achievement of this goal, the dynamic pulse injection technique of CO and O₂ was used. It is worthwhile to notice that it is the first time that modelling of this kind of dynamic experiment is reported in the open literature for the study of the Oxygen Storage Capacity phenomenon over Noble Metal supported catalysts. The results of this work revealed that the transient CO oxidation rate on PdO/Pd is about 1.2-1.6 times higher than the back-spillover rate of oxygen from the ceria surface/subsurface to the PdO/Pd surface in the 500-700°C range. It was also found that the mechanism of CO oxidation over PdO/CeO₂ in the 500-700°C range follows the Eley-Rideal than the Langmuir-Hinshelwood one.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελ.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	1
1.1 Στόχοι της Παρούσας Διδακτορικής Διατριβής	1
1.2 Η Βιομηχανική Επανάσταση-Ρύπανση του Περιβάλλοντος	2
1.2.1 Αντιμετώπιση της Αέριας Ρύπανσης από NO _x μέσω Καταλυτικών Διεργασιών	4
1.2.2 Προέλευση των Οξειδίων του Αζώτου	6
1.2.3 Ρύπανση της Ατμόσφαιρας	8
1.2.4 Επίδραση Οξειδίων του Αζώτου (NO _x) στην Ανθρώπινη Υγεία	11
1.2.5 Εφαρμογές της Ετερογενούς Κατάλυσης για Μείωση των Εκπομπών NO _x	12
1.3 Ανασκόπηση της Βιβλιογραφίας για την Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή του NO Παρουσία Περίσσειας O ₂ (Lean-Burn Conditions)	12
1.4 Βασικές Αρχές του Καταλυτικού Φαινομένου	16
1.5 Περοβσκιτικά Υλικά ως Καταλύτες	36
1.5.1 Γενικά περί Περοβσκιτών	36
1.5.2 Δομή Περοβσκιτών	36
1.5.3 Σχετικές Δομές	39
1.5.3.1 Στοιχειομετρικές Περοβσκιτικές Δομές	40
1.5.3.2 Μη Στοιχειομετρικές Περοβσκιτικές Δομές	42
1.5.3.3 Μη Στοιχειομετρικές Περοβσκιτικές Δομές με Κενότητες Οξυγόνου	42
1.6 Στηριζόμενοι Καταλύτες και Μέθοδοι Σύνθεσης τους	45
1.6.1 Εναπόθεση της Ενεργούς Φάσης	45
1.6.2 Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος (Sol-Gel)	55
1.6.3 Σύνθεση Περοβσκιτικών Στερεών με την Κεραμική Μέθοδο	61
1.6.4 Φαινόμενα Εφάπλωσης και Διαβροχής (Spreading and Wetting)	62

1.7	Επίδραση του Υποστρώματος στις Καταλυτικές Ιδιότητες Στηριζομένων Καταλυτών	63
1.7.1	Επιφανειακή Οξύτητα και Βασικότητα Στερεών	64
1.7.2	Επιφανειακή Οξύτητα και Βασικότητα Στερεών Μεταλλοξειδίων	65
1.7.3	Φαινόμενα Ισχυρών Αλληλεπιδράσεων Μετάλλου-Φορέα (Strong Metal-Support Interactions, SMSI)	67
1.8	Φαινόμενο Spillover Ροφημένων Ειδών σε Στερεά Επιφάνεια και Αλληλεπιδράσεις Μετάλλου- Υποστρώματος	70
1.8.1	Εισαγωγή	70
1.8.2	Φαινόμενα που Σχετίζονται με το Spillover	72
1.8.3	Μηχανισμός και Κινητική του Φαινομένου Spillover	77
1.8.4	Spillover Άλλων Ειδών Εκτός του Ατομικού H	79
1.9	Τεχνικές Χαρακτηρισμού Καταλυτών	80
1.9.1	Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectroscopy)	80
1.9.2	In Situ Δυναμικές Μέθοδοι για Μελέτη της Αλληλεπίδρασης Αερίων και Επιφάνειας Στερεών Καταλυτών	87
1.9.2.1	Θερμοπρογραμματιζόμενες Τεχνικές	90
1.9.2.2	Μέθοδος της Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA)	103
1.9.3	Φασματοσκοπία Υπερύθρου	107
1.9.3.1	Εισαγωγή	107
1.9.3.2	Ταλάντωση Διατομικού Μορίου	109
1.9.3.3	Κανόνες Επιλογής	111
1.9.3.4	Κανονικοί Τρόποι Δόνησης Μορίου	112
1.9.3.5	Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	113
	Βιβλιογραφία	119

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

		130
2.1	Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Στερεών Καταλυτών	130
2.1.1	Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Περοβσκιτικά Υποστρώματα	130
2.1.2	Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Οξειδικό Υπόστρωμα	137
2.1.3	Στηριζόμενος Καταλύτης 1%κ.β.Pd/CeO ₂	146
2.2	Χαρακτηρισμός Επιφάνειας Καταλυτών: Πειράματα Αλληλεπίδρασης Αερίου-Στερεού	147
2.2.1	Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt	147
2.2.2	Στηριζόμενος Καταλύτης 1%κ.β.Pd/CeO ₂	181
	Βιβλιογραφία	182

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ

ΣΤΕΡΕΩΝ

		184
3.1	Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Περοβσκιτικό Υπόστρωμα	184
3.2	Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Οξειδικό Υπόστρωμα	204
3.2.1	Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Απλά Οξειδικά Υποστρώματα	204
3.2.2	Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Μικτά Οξειδικά Υποστρώματα	213
3.2.2.1	Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Υποστρώματα x%κ.β.MgO- CeO ₂	213
3.2.2.2	Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Υποστρώματα x%MgO- y%CeO ₂ /(100-x-y)%ZrO ₂	220
3.2.2.3	Επίδραση της Φόρτισης Pt στις Καταλυτικές Ιδιότητες των Στερεών X%κ.β.Pt/50%MgO-CeO ₂	224
3.2.2.4	Επίδραση της Μεθόδου Παρασκευής του Στερεού 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO ₂	231
3.2.2.5	Επίδραση Αναγωγικού Μέσου στις Καταλυτικές Ιδιότητες του Στερεού 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO ₂	235

Βιβλιογραφία	242
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ	
ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ NO/H ₂ /O ₂	243
4.1 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Περοβσκιτικό Υπόστρωμα	243
4.1.1 Μέτρηση Κινητικού Ρυθμού της Αντίδρασης NO/H ₂ /O ₂	243
4.1.2 Ενέργεια Ενεργοποίησης της Αντίδρασης NO/H ₂ /O ₂	245
4.2 Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO ₂	247
4.2.1 Ενέργεια Ενεργοποίησης της Αντίδρασης NO/H ₂ /O ₂	247
4.2.2 Τάξη της Αντίδρασης NO/H ₂ /O ₂ ως προς Κάθε Αντιδρών	
Συστατικό	248
Βιβλιογραφία	253
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ	254
5.1 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Περοβσκιτικό Υπόστρωμα	254
5.1.1 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Επιφανειακής	
Αντίδρασης (TPSR)	254
5.1.1.1 TPSR σε Ροή He μετά από Αντίδραση NO/H ₂ /O ₂	254
5.1.1.2 TPSR σε H ₂ μετά από Αντίδραση NO/H ₂ /O ₂	259
5.1.2 Πειραματικές Μετρήσεις με τη Χρήση φασματοσκοπίας	
Υπερύθρου (FTIR, In-situ DRIFTS)	
5.1.2.1 Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	263
5.1.2.2 Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/SiO ₂	271
5.1.3 Μέτρηση Επιφανειακών Καλύψεων Ενεργών Ενδιαμέσων	
Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης NO/H ₂ /O ₂ με την Τεχνική	
SSITKA	277
5.1.3.1 Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	277
5.1.3.2 Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/SiO ₂	280
5.2 Στηριζόμενος Καταλύτης Pt σε Υπόστρωμα MgO-CeO ₂	283
5.2.1 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Επιφανειακής	
Αντίδρασης (TPSR)	283
5.2.1.1 TPSR σε He μετά από Αντίδραση NO/H ₂ /O ₂	283
5.2.1.2 TPSR σε H ₂ μετά από Αντίδραση NO/H ₂ /O ₂	285

5.2.2	Χρήση Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (In-situ DRIFTS)	288
5.2.2.1	Ταυτοποίηση Ενδιαμέσων Ειδών Αντίδρασης NO/H ₂ /O ₂	288
5.2.2.2	Ταυτοποίηση Ενδιαμέσων Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης NO/H ₂ /O ₂ (SSITKA-FTIR)	294
5.2.3	Ποσοτικοποίηση Ενεργών Ενδιαμέσων Προσροφημένων Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης με Χρήση της Τεχνικής SSITKA	296
	Βιβλιογραφία	300

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ: ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1	Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Περοβσκιτικό Υπόστρωμα	301
6.1.1	Καταλυτική Συμπεριφορά	301
6.1.2	Εξάρτηση Καταλυτικής Ενεργότητας από τη Θερμοκρασία, Χρόνο Αντίδρασης και Σύσταση του H ₂ O στην Τροφοδοσία	310
6.1.3	Αποτελέσματα Μηχανιστικών Μελετών	311
6.2	Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Οξειδικό Υπόστρωμα	317
6.2.1	Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/MgO-CeO ₂	317
6.2.2	Εξάρτηση Καταλυτικής Ενεργότητας από τη Θερμοκρασία, Χρόνο Αντίδρασης και Σύσταση του H ₂ O ή SO ₂ στην Τροφοδοσία	331
6.2.3	Αποτελέσματα Μηχανιστικών Μελετών	334
6.3	Μηχανισμός της Αντίδρασης NO/H ₂ /O ₂ στους Στηριζόμενους Καταλύτες Pt/SiO ₂ και Pt/MgO-CeO ₂	339
	Βιβλιογραφία	344

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ: ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

	Pd/CeO ₂	348
7.1	Εισαγωγή	348
7.2	Θεωρητικό Μέρος	348
7.2.1	Αρχή του Φαινομένου “Αποθήκευσης Οξυγόνου”	348

7.2.2	Ιδιότητες του CeO ₂	349
7.2.3	Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας (TWC) Αυτοκινήτων	351
7.2.4	Ο Ρόλος του CeO ₂ στη Λειτουργία του Τριοδικού Καταλύτη Αυτοκινήτων	357
7.3	Ανάπτυξη Μαθηματικού Μοντέλου	358
7.4	Ανάπτυξη Κινητικού Μοντέλου	362
7.5	Πειραματικό Μέρος	366
7.5.1	Η Τεχνική της Χρήσης Παλμών (Pulse Injection Technique)	366
7.5.2	Αποτελέσματα και Συζήτηση	368
	Βιβλιογραφία	382

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ
ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΕ
ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ ΑΛΛΑ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑ**

		Π.1.1
I.1	Μέθοδος Β.Ε.Τ	Π.1.1
I.2	Φασματοσκοπία Mössbauer	Π.1.4
I.2.1	Το Φαινόμενο Mössbauer	Π.1.4
I.2.2	Φασματοσκοπία Mössbauer ⁵⁷ Fe	Π.1.6
I.3	Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-Χ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	Π.1.14
I.4	Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-Χ (X-ray Diffraction, XRD)	Π.1.28
I.5	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)	Π.1.33
	Βιβλιογραφία	Π.1.41

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΑΠΟΔΕΙΞΗ ΑΠΟΥΣΙΑΣ
ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΣΤΙΣ ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ**

		Π.2.1
II.1	Εξωτερικά Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας και Θερμότητας	Π.2.1
II.2	Εσωτερικά Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας και Θερμότητας	Π.2.5

Βιβλιογραφία

Π.2.7

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: ΚΩΔΙΚΑΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΓΙΑ ΤΗ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ
ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ SPILLOVER

Π.3.1

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV: ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΛΟΓΙΣΜΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ
ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Π.4.1

Κώστας Ν. Κώστα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1.1 Στόχοι της Παρούσας Διδακτορικής Διατριβής

Σκοπός της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής (Δ.Δ.) ήταν η ανάπτυξη και μελέτη νέων και κατάλληλων στηριζομένων καταλυτών λευκοχρύσου (Pt) για την εκλεκτική αναγωγή του NO σε N₂ και H₂O σε συνθήκες πλούσιες σε O₂ (>5 κ.ο.%) στην τροφοδοσία και με τη χρήση H₂ ως αναγωγικού μέσου.

Ιδιαίτερο πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η εφαρμογή τέτοιων καταλυτικών συστημάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες (T<300°C) (π.χ. gas boilers). Η επιλογή του H₂ σαν αναγωγικού μέσου έγινε με βάση τους εξής λόγους:

(α) Ανάγκη για αντικατάσταση της υπάρχουσας NH₃-SCR τεχνολογίας, όπως αναφέρεται πιο κάτω.

(β) Δυνατότητα πρακτικής εφαρμογής σε ακίνητες πηγές εκπομπής NO_x όπου το H₂ είναι διαθέσιμο σε αρκετές βιομηχανικές μονάδες. Στο εγγύς μέλλον το H₂ αναμένεται να υποκαταστήσει εν μέρει το πετρέλαιο με αποτέλεσμα την αύξηση της διαθεσιμότητας του στις βιομηχανικές μονάδες [1]. Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης αναφέρουν ότι μέχρι το έτος 2015 θα πρέπει το 12% της ενέργειας που παράγεται σε κάθε χώρα μέλος της Ε.Ε. να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές [1]. Να σημειωθεί επίσης το έκδηλο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας όπως και της βιομηχανίας για την ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής H₂ από βιομάζα με χαμηλό κόστος.

(γ) Η καύση του H₂ δεν δίνει ανεπιθύμητα προϊόντα, όπως για παράδειγμα CO και CO₂ στην περίπτωση που χρησιμοποιηθούν C_xH_y και CO ως αναγωγικά μέσα.

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής έχει γίνει σύνθεση, χαρακτηρισμός και συστηματική μελέτη της καταλυτικής συμπεριφοράς διαφόρων νέων στηριζόμενων καταλυτών Pt για το υπόψιν καταλυτικό σύστημα. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν συστηματικά οι παράμετροι και θέματα τα οποία αναφέρονται πιο κάτω.

1. Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στις καταλυτικές ιδιότητες (ενεργότητα, εκλεκτικότητα, απενεργοποίηση) του στερεού Pt/υπόστρωμα.
2. Επίδραση της %κ.β. φόρτισης του μετάλλου Pt στο στηριζόμενο καταλύτη του οποίου το υπόστρωμα παρουσίασε τη καλύτερη επίδραση στις καταλυτικές ιδιότητες του συστήματος Pt/υπόστρωμα.
3. Συσχέτιση της επιφανειακής οξύτητας / βασικότητας με τις καταλυτικές ιδιότητες.
4. Κινητική της αντίδρασης NO/H₂/O₂ (φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης, τάξεις αντίδρασης).
5. Μηχανισμός του υπόψιν καταλυτικού συστήματος με στόχο τον προσδιορισμό του αργού βήματος της αντίδρασης, την ταυτοποίηση και ποσοτικό προσδιορισμό τόσο των ενεργών προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών τα οποία συμμετέχουν στο

μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂, όσο και αυτών που δεν συμμετέχουν (ανενεργά ενδιάμεσα είδη).

6. Αλληλεπίδραση της καταλυτικής επιφάνειας με τα αέρια της αντίδρασης κάτω από δυναμικές συνθήκες με στόχο την μελέτη επί μέρους μηχανιστικών βημάτων (π.χ. εκρόφιση, επιφανειακή αντίδραση).
7. Μελέτη της οξειδωτικής κατάστασης της καταλυτικής επιφάνειας κάτω από συνθήκες αντίδρασης (χρήση in-situ XPS).

Επιπλέον, έχουν παρασκευασθεί και μελετηθεί στηριζόμενοι καταλύτες Pd σε CeO₂ για την μαθηματική προσομοίωση της κινητικής του φαινομένου αποθήκευσης οξυγόνου, “Oxygen Storage Capacity” σε εμπορικούς τριοδικούς καταλύτες αυτοκινήτων. Για τον σκοπό αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί δυναμικές τεχνικές με χρήση παλμών CO και O₂ (pulse injection techniques) με την βοήθεια εξειδικευμένου συστήματος δυναμικής ροής αερίων και με χρήση on-line φασματογράφου μάζας.

Η αντίδραση αναγωγής του NO προς N₂ και H₂O, καθώς και οι παράπλευρες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα περιγράφονται από τις εξισώσεις 1.1-1.4:



Η αντίδραση NO/H₂/O₂ μελετήθηκε με την χρήση μικρής ποσότητας H₂ (1 mol%) ως αναγωγικού. Το O₂ δεν είναι απαραίτητο για την αντίδραση, επιβάλλεται όμως η παρουσία του αφού υπάρχει σε μεγάλη συγκέντρωση (~5-10 mol%) στα αέρια προϊόντα της καύσης σε συνθήκες πλούσιες σε οξυγόνο (lean-burn conditions).

1.2 Η Βιομηχανική Επανάσταση-Ρύπανση του Περιβάλλοντος

Η εξάπλωση της παγκόσμιας αγοράς κατά το 18ο αιώνα και η ζήτηση όλο και περισσότερο προϊόντων μεταποίησης, αρχικά κυρίως υφαντουργικών, οδήγησε τους παραγωγούς στην Αγγλία στην αναζήτηση νέων μεθόδων και τεχνικών για μαζικότερη παραγωγή. Η λύση σε αυτό το πρόβλημα δόθηκε με τη χρήση μηχανών στην παραγωγική διαδικασία με σημαντική μείωση του αριθμού των εργατών. Πολύ γρήγορα φάνηκαν τα πλεονεκτήματα της χρήσης μηχανών, με αποτέλεσμα τη γρήγορη εξάπλωση τους σε άλλους τομείς ανθρώπινης δραστηριότητας και σε άλλες χώρες. Το φαινόμενο αυτό ήταν ίσως το σημαντικότερο γεγονός στην ιστορία του παγκόσμιου πολιτισμού και ανάπτυξης το οποίο επέφερε συγκλονιστικές οικονομικές αλλαγές έτσι ώστε να ονομαστεί Βιομηχανική Επανάσταση [2].

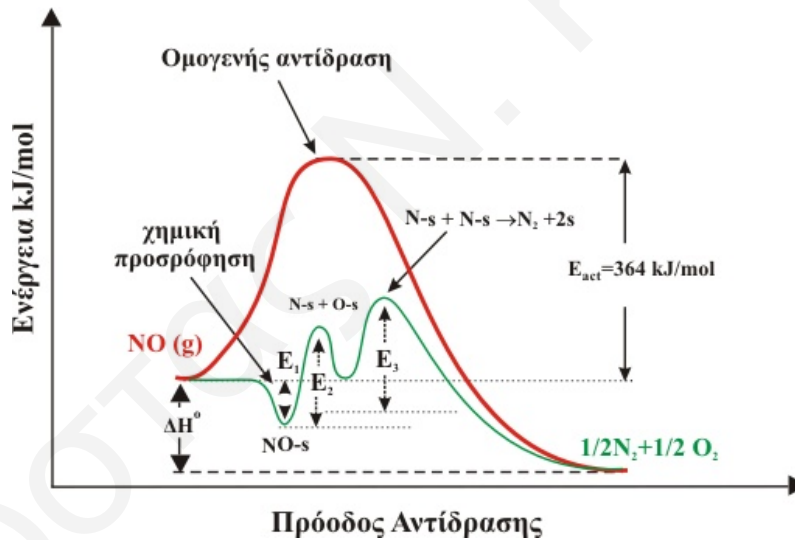
Οι πρώτες μηχανές για να λειτουργήσουν χρησιμοποιούσαν την θερμική ενέργεια από την καύση στερεού άνθρακα. Στα τέλη του 19ου αιώνα σημειώθηκε μια τεράστια σημασίας μεταστροφή στην πηγή ενέργειας που απαιτείτο για τις ανάγκες της βιομηχανίας, με τη χρήση παραγώγων πετρελαίου. Με την ανάπτυξη και θεμελίωση της Θερμοδυναμικής έγινε δυνατός ο σχεδιασμός των πρώτων μηχανών εσωτερικής καύσης, όπου ο Ντήζελ συνέβαλε στη δημιουργία ενός αποτελεσματικού τύπου μηχανής εσωτερικής καύσης με τη χρήση πετρελαίου [3].

Σήμερα η παγκόσμια οικονομία βασίζεται στη χρήση βιομηχανικών διεργασιών για παραγωγή αγαθών σε μια τρομακτικά μεγάλη κλίμακα. Για τη λειτουργία αυτής της βιομηχανικής δραστηριότητας απαιτείται η εξόρυξη εκατομμυρίων βαρελιών αργού πετρελαίου σε καθημερινή βάση, μέρος του οποίου αφού επεξεργαστεί κατάλληλα καίγεται δίνοντας στις μηχανές την απαραίτητη ενέργεια που χρειάζονται για να λειτουργήσουν. Πέραν όμως της πρωτογενούς χρήσης του στη βιομηχανία, το πετρέλαιο και τα παράγωγά του χρησιμοποιούνται σε τεράστιες ποσότητες ως καύσιμη ύλη για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, μετακίνηση μέσω συγκοινωνίας και σε ένα μεγάλο αριθμό χημικών διεργασιών προς παραγωγή νέων συνθετικών χημικών ουσιών.

Η προέλευση του πετρελαίου πιστεύεται ότι οφείλεται στην επίδραση τεραστίων πιέσεων, θερμοκρασιών και βακτηρίων σε μικροσκοπικούς οργανισμούς που έχουν πεθάνει πριν από εκατομμύρια χρόνια και έχουν σκεπαστεί από το έδαφος [4]. Το πετρέλαιο αποτελείται κυρίως από ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικού τύπου υδρογονανθράκων, όπως επίσης και από οργανικές ενώσεις στις οποίες περιλαμβάνονται άτομα αζώτου, θείου και οξυγόνου ως εταιροάτομα. Η κύρια χρήση του είναι η καύση παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, μέσω της οποίας η χημική ενέργεια ελευθερώνεται υπό μορφή θερμότητας. Η καύση των υδρογονανθράκων αυτή καθ' αυτή παράγει κυρίως νερό, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα. Όμως, κατά την καύση αναπτύσσονται αρκετά ψηλές θερμοκρασίες (700-1000°C) έτσι ώστε να ενεργοποιούνται και να αντιδρούν χημικές ενώσεις που σε κανονικές συνθήκες είναι αδρανείς με αποτέλεσμα τη δημιουργία παραπροϊόντων τα οποία σε αρκετές περιπτώσεις είναι πολύ βλαβερά για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, άρα και ανεπιθύμητα. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η αντίδραση του μοριακού αζώτου (78% κ.β. του ατμοσφαιρικού αέρα) με οξυγόνο που στις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στο θάλαμο καύσης των μηχανών εσωτερικής καύσης είτε σε άλλου είδους συστήματα καύσης οδηγούν στην παραγωγή μονοξειδίου του αζώτου (NO) και διοξειδίου του αζώτου (NO₂), δύο άκρως βλαβερών χημικών ενώσεων οι οποίες αναφέρονται και σαν NO_x (x=1, 2).

1.2.1 Αντιμετώπιση της Αέριας Ρύπανσης από NO_x μέσω Καταλυτικών Διεργασιών

Από τις αρχές της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι σήμερα παρουσιάστηκε αλματώδης αύξηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από διάφορους αέριους ρυπαντές (π.χ. CO, CO₂, C_xH_y, NO_x). Κυριότερος αυτών των ρυπαντών είναι το μονοξείδιο του αζώτου. Το NO είναι θερμοδυναμικά ασταθές αφού η ελεύθερη ενέργεια διάσπασης του σε N₂ και O₂ είναι πολύ μικρότερη από το μηδέν ($\Delta G = -86$ kJ/mol). Ως αποτέλεσμα αυτού αναμένεται, θεωρητικά, το NO να διασπάται αυθόρμητα κατά το σχηματισμό του. Αυτή όμως η διάσπαση δεν λαμβάνει χώρα καθότι υπάρχει πολύ υψηλό ενεργειακό φράγμα ($E_{act} = 364$ kJ/mol) όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Σημαντική μείωση αυτού του ενεργειακού φράγματος επιτυγχάνεται μόνο με τη χρήση στερεών καταλυτών (καταλυτική αντίδραση διάσπασης του NO σε N₂ και O₂). Το NO θα μπορούσε επιπλέον να αναχθεί προς N₂ και H₂O παρουσία αναγωγικού σώματος (π.χ. H₂, C_xH_y). Τα προϊόντα αυτά της αναγωγής είναι αβλαβή για το περιβάλλον καθώς και την υγεία του ανθρώπου, γεγονός που τα καθιστά επιθυμητά. Αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι η αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του NO σε N₂ και O₂ στις πραγματικές συνθήκες σύστασης των καυσαερίων θα ήταν άκρως επιθυμητή, σε σχέση με την εξωτερική χρήση κάποιου αναγωγικού σώματος.



Σχήμα 1.1: Ενεργειακό διάγραμμα ομογενούς και ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης διάσπασης του NO.

Η έρευνα που διεξάγεται στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης με στόχο την μετατροπή των NO_x στο προϊόν καύσης συμβατικών καυσίμων, αφορά την εξεύρεση κατάλληλων στερεών καταλυτών ούτως ώστε να επιτευχθεί σημαντική μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης διάσπασης του NO προς N₂ και O₂ ή της αντίδρασης αναγωγής του σε N₂ και H₂O, με αποτέλεσμα την επίτευξη ρυθμών αντίδρασης με πραγματικές εφαρμογές, ενώ ταυτόχρονα να επιτυγχάνεται η

μεγιστοποίηση της εκλεκτικότητας του καταλύτη σε N_2 και η σταθερότητα του με τον χρόνο αντίδρασης (ελαχιστοποίηση της απενεργοποίησης του καταλύτη).

Η εκπομπή οξειδίων του αζώτου (NO_x) στον ατμοσφαιρικό αέρα προέρχεται κατά κύριο λόγο από τα τροχοφόρα οχήματα που φέρουν μηχανές εσωτερικής καύσης [5]. Η εκπομπή των NO_x ενισχύεται και από πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες, όπως για παράδειγμα από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας οι οποίοι κάνουν μεγάλη χρήση αργού πετρελαίου. Τα οξείδια του αζώτου είναι δυνατό να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα τόσο στο περιβάλλον όσο και στην ανθρώπινη υγεία, περιγραφή των οποίων γίνεται σε επόμενο υποκεφάλαιο.

Η εφαρμογή της ετερογενούς κατάλυσης στον τομέα της περιβαλλοντικής τεχνολογίας είναι πολύ σημαντική αφού έχει προσφέρει λύσεις σε πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα, κυρίως σε αυτά που αφορούν την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [6]. Οι καταλύτες οι οποίοι έχουν μελετηθεί και αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως οι πλέον ενεργοί για τη διάσπαση και αναγωγή του NO μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες [7]:

- (α) Μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες (Pt/Al_2O_3 , Rh/SiO_2 κ.α.)
- (β) Μεταλλοξείδια αλκαλικών και σπάνιων γαιών (CaO , La_2O_3 , CeO_2 κ.α.), και
- (γ) Ζεόλιθοι ($Cu/ZSM-5$ κ.α.).

Οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες αναφέρονται κυρίως στη χρήση μετάλλων της σειράς των ευγενών μετάλλων, όπως είναι ο λευκόχρυσος (Pt), το παλλάδιο (Pd) και το ρόδιο (Rh). Αυτά τα μέταλλα έχει αποδειχθεί να παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς τις αντιδράσεις μετατροπής του σε NO σε N_2 και H_2O . Παρουσιάζουν όμως ορισμένα μειονεκτήματα, όπως το υψηλό κόστος και η μικρή διαθεσιμότητα. Γι' αυτό ακριβώς τον λόγο γίνεται η διασπορά τους πάνω σε υποστρώματα με μεγάλη εσωτερική ειδική επιφάνεια ($m^2 \cdot g^{-1}$), όπως η αλούμινα (Al_2O_3), η síλικά (SiO_2) και ο ενεργός άνθρακας (activated carbon). Στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων, μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι όσο πιο μεγάλη ποσότητα NO χημειοροφάται στη στερεή επιφάνεια τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο ρυθμός της μετατροπής του ανά μονάδα βάρους καταλύτη. Εξάγεται επομένως το συμπέρασμα ότι ένα επιθυμητό καταλυτικό σύστημα μεταλλοξειδίου πρέπει να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια ($m^2 \cdot g^{-1}$ καταλύτη), άρα και μεγάλο αριθμό καταλυτικών κέντρων ανά γραμμάριο καταλύτη (moles of sites/g).

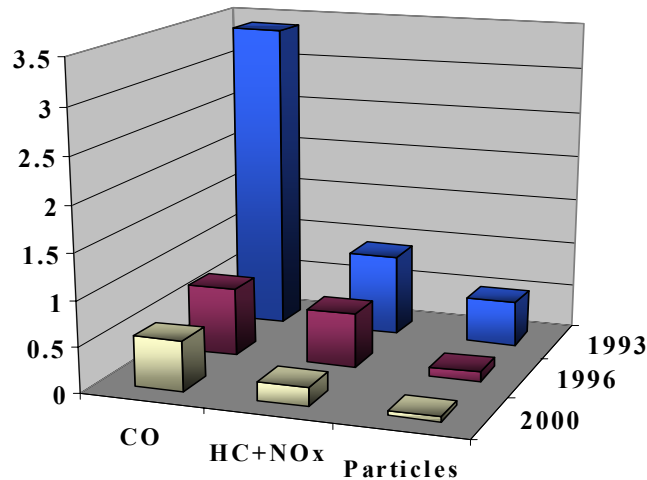
1.2.2 Προέλευση των Οξειδίων του Αζώτου

Τα οξείδια του αζώτου (NO_x) προέρχονται ως επί το πλείστον από εκπομπές μηχανοκίνητων τροχοφόρων οχημάτων, κατά κύριο λόγο από πετρελαιοκίνητα και μη καταλυτικά βενζινοκίνητα οχήματα [5]. Ακόμη, πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες

όπως παραγωγής νιτρικού οξέος, λιπασμάτων, καύσης αργού πετρελαίου κ.α. συντελούν στην επιδείνωση της όλης κατάστασης εκπομπής NO_x στην ατμόσφαιρα.

Σύμφωνα με αυστηρούς κανονισμούς που έχουν επιβληθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, η εκπομπή των οξειδίων του αζώτου πρέπει να ελέγχεται. Από το 1982, η Ε.Ε. έχει εισάγει κανονισμούς που αφορούν βενζινοκίνητα οχήματα που διαθέτουν μηχανές εσωτερικής καύσης προηγμένης τεχνολογίας και οι οποίες εκπέμπουν σημαντικές ποσότητες NO_x , HC και CO με στόχο τη δραστική μείωση τους [8]. Αυτό επιτεύχθηκε με την επιβολή της χρήσης καταλυτικών μετατροπέων ή όπως ονομάζονται διαφορετικά τριοδικών καταλυτών (three-way catalytic converter). Οι κανονισμοί που αφορούν πετρελαιοκίνητα οχήματα εισήχθησαν το 1988 και αφορούν κυρίως την εκπομπή στερεών σωματιδίων αιθάλης. Ακόμα πιο αυστηρά μέτρα που τέθηκαν σε εφαρμογή από την Ε.Ε. το 1996 προβλέπουν ότι δεν είναι δυνατή η κυκλοφορία οχημάτων με πετρελαιοκίνητες μηχανές χωρίς καταλύτη για μείωση των εκπομπών CO και HC. Τα πρότυπα που έθεσε η Ε.Ε. χρονολογικά για τα πετρελαιοκίνητα οχήματα φαίνονται στο Σχήμα 1.2. Είναι προφανές ότι οι εκπομπές HC και NO_x πρέπει να ελαττωθούν μέσα σε επτά χρόνια από 0.97 σε 0.45 g/km [8].

Με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί πιο πάνω, οι βιομηχανίες κατασκευής αυτοκινήτων έπρεπε να αναπτύξουν τρόπους σημαντικής μείωσης των εκπομπών NO_x , CO και HC από τις μηχανές εσωτερικής καύσης. Αρχικά έγιναν προσπάθειες μείωσης της περιεκτικότητας των καυσίμων σε ενώσεις με N ως ετεροάτομο, όπως επίσης νέου σχεδιασμού του θαλάμου καύσης των μηχανών. Όμως, αυτά τα μέτρα έχουν αποδειχθεί ότι δεν είναι ικανά να μειώσουν την ρύπανση της ατμόσφαιρας στα ολοένα και πιο αυστηρά επίπεδα συγκέντρωσης των ρύπων που τίθενται από περιβαλλοντικές νομοθεσίες. Έτσι, η “θεραπεία” των αέριων αποβλήτων της καύσης ήταν πλέον επιτακτική. Με βάση αυτό το γεγονός έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνολογίες για την μείωση της επιβλαβούς εκπομπής των NO_x . Αυτές οι τεχνολογίες κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες. Πρώτον στις τεχνολογίες που κάνουν χρήση στερεών καταλυτών (π.χ. τροχοφόρα οχήματα, αέρια απόβλητα σταθερών πηγών καύσης), και δεύτερον σε αυτές που δεν χρησιμοποιούν καταλύτες (μη καταλυτικές τεχνολογίες).



Σχήμα 1.2: Χρονική εξέλιξη Ευρωπαϊκών προτύπων για τις εκπομπές ρύπων από πετρελαιοκίνητα οχήματα.

Όσον αφορά τα NO_x, αυτά παράγονται από την καύση (οξειδωση) των διαφόρων συμβατικών ενεργειακών καυσίμων (π.χ. άνθρακας, πετρέλαιο, βενζίνη) στην παρουσία αέρα. Το κυριότερο παραπροϊόν που παράγεται από την διεργασία της καύσης είναι το NO και το οποίο αποτελεί το 95% όλων των παραγομένων οξειδίων του αζώτου [6]. Η συντριπτική πλειοψηφία του παραγόμενου NO προέρχεται από την ομογενή αντίδραση μεταξύ του αζώτου και του οξυγόνου του αέρα (ο οποίος χρησιμοποιείται ως πηγή οξυγόνου) στις υψηλές θερμοκρασίες της διεργασίας της καύσης ακολουθώντας τον μηχανισμό Zeldovich [6]:



όπου O* και N* είναι ελεύθερες ρίζες οξυγόνου και αζώτου αντίστοιχα.

Οι θερμοκρασίες της καύσης είναι μεγάλες (600 - 1000°C) και καθιστούν δυνατή την πιο πάνω αντίδραση. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζεται μία τυπική σύσταση των καυσαερίων ενός πετρελαιοκίνητου οχήματος.

Η παραγωγή του NO από την οξειδωση του οργανικού αζώτου που υπάρχει στο καύσιμο είναι μηδαμινή [6] σε σχέση με αυτό που παράγεται μέσω του μηχανισμού Zeldovich. Παρόλο που το NO είναι θερμοδυναμικά ασταθές προϊόν ($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$, $\Delta G^\circ = -86 \text{ kJ/mol}$) εντούτοις είναι αρκετά σταθερό στην ατμόσφαιρα λόγω της μεγάλης

ενέργειας ενεργοποίησης που απαιτείται για τη διάσπαση του σε N_2 και O_2 , όπως έχει προαναφερθεί.

Πίνακας 1.1 : Σύσταση καυσαερίων που εκπέμπονται από πετρελαιοκίνητα οχήματα.

Συστατικό	Συγκέντρωση (%)
NO_x	0.2
O_2	5-10
HC	0.1
CO_2	7
H_2O	4-8

1.2.3 Ρύπανση της Ατμόσφαιρας

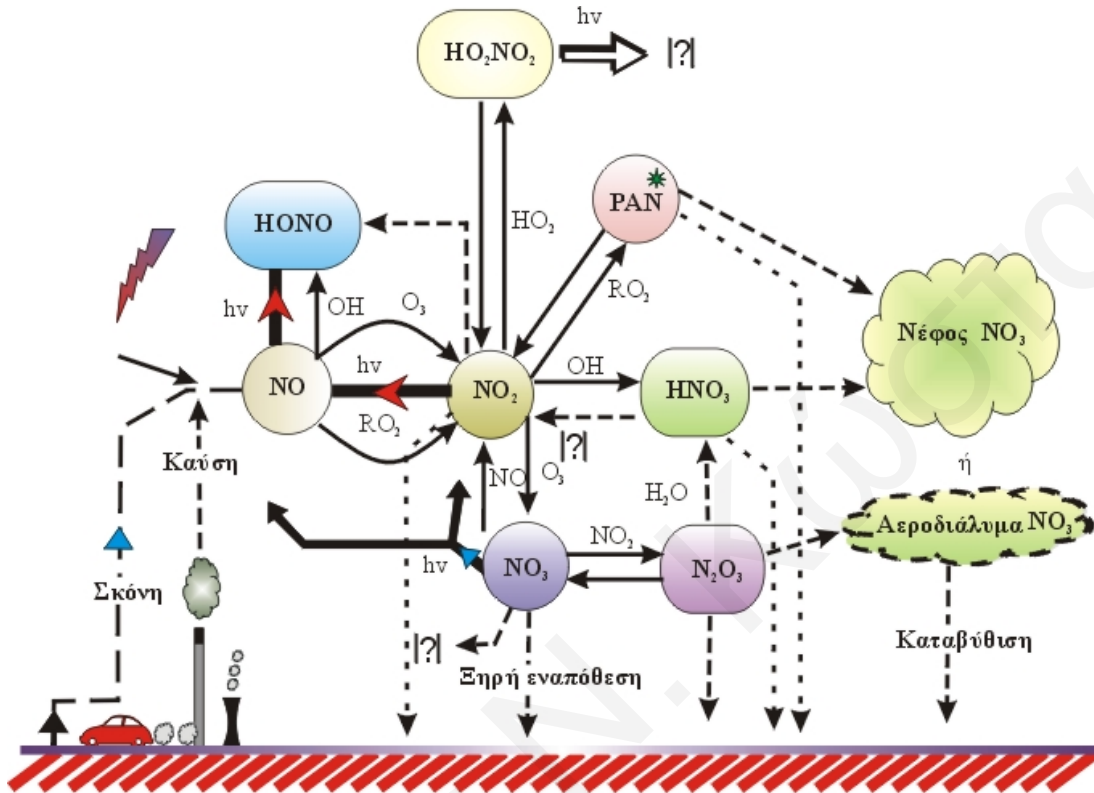
Η ρύπανση της ατμόσφαιρας, η οποία οφείλεται στην βιομηχανική και άλλες δραστηριότητες, παρουσιάζει αλματώδη αύξηση τα τελευταία χρόνια με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού περιβαλλοντικών προβλημάτων, μερικά από τα οποία περιγράφονται πιο κάτω.

- (α) Σχηματισμός όξινης βροχής με αποτέλεσμα την μόλυνση των υπόγειων υδατικών συστημάτων και την καταστροφή πολλών αρχαιολογικών μνημείων [9].
- (β) Σχηματισμός αιθαλομίχλης (smog) που έχει άμεσες αρνητικές επιπτώσεις κυρίως στην ανθρώπινη υγεία.
- (γ) Αποδάσωση του βορείου ημισφαιρίου της Γης, όπου κύρια αιτία για την εμφάνιση του φαινομένου αυτού είναι η όξινη βροχή ή “βροχή χαμηλού pH” [10].
- (δ) Μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος στην ατμόσφαιρα (τρύπα του όζοντος).

Σημαντικό ρόλο στη φωτοχημεία τόσο της τροπόσφαιρας όσο και της στρατόσφαιρας παίζουν τα οξειδία του αζώτου [11, 12]. Οι χημικές μεταβολές αυτών των οξειδίων στην ατμόσφαιρα περιγράφονται στο Σχήμα 1.3. Το NO οξειδώνεται γρήγορα από το όζον, ενώ ελεύθερες ρίζες όπως το OH και το HO_2 μετατρέπονται σε NO_2 , HNO_2 και HO_2NO_2 [13].

Η όξινη βροχή σχηματίζεται συνήθως μέσα στα σύννεφα στα ψηλά στρώματα της ατμόσφαιρας όπου τα NO_x (όπως επίσης και το SO_2/SO_3) αντιδρούν με νερό, οξυγόνο και άλλα οξειδωτικά μέσα. Το τελικό προϊόν της διεργασίας αυτής είναι το HNO_3 και H_2SO_4 τα οποία στη συνέχεια οξινίζουν τη βροχή, την ομίχλη καθώς και το χιόνι αφού έχουν πολύ μεγάλη διαλυτότητα στο H_2O . Το σύνηθες κριτήριο για την όξινη βροχή είναι να έχει pH κάτω από το 5.6. Ο μέσος όρος pH της βροχής στις βορειοανατολικές περιοχές των Η.Π.Α. είναι περίπου 4.6, ενώ έχουν καταγραφεί τιμές pH μέχρι και 1.5. Για παράδειγμα η λεκάνη του Los Angeles σε καθημερινή βάση εμφανίζει καπνούς,

ομίχλη και βροχή με pH 2.2-4.0 [14]. Ως συνέπεια της όξινης βροχής, αγάλματα και κτίρια από μάρμαρο, συχνά πολύ υψηλής καλλιτεχνικής και ιστορικής αξίας, διαβρώνονται με ένα ολοένα αυξανόμενο ρυθμό.



* PAN: Πολυαρωματικές Νιτροενώσεις

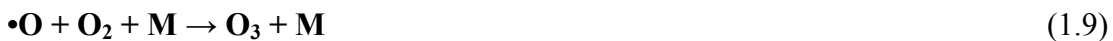
Σχήμα 1.3: Χημικές μεταβολές των NO_x στην ατμόσφαιρα.

Η όξινη βροχή μπορεί να είναι επιβλαβής και στο οικοσύστημα, αφού σε περίπτωση που προσβάλει μια ασβεστολιθική περιοχή, το pH του νερού στις λίμνες της περιοχής αυτής μπορεί να πάρει τιμές ακόμα και κάτω από 5. Αν και το CaCO₃ διαθέτει αντισταθμιστικές ιδιότητες και τείνει να εξισορροπεί τις δυσμενείς επιδράσεις, εντούτοις τα περισσότερα πετρώματα και εδάφη δεν έχουν αυτή την αντισταθμιστική ιδιότητα [6].

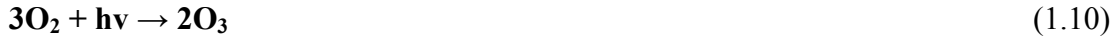
Όπως είναι γνωστό, η Γη προστατεύεται από την UV ακτινοβολία (πολύ μεγάλης ενέργειας, μικρού μήκους κύματος) από το όζον στην στρατόσφαιρα. Η UV ακτινοβολία έχει την ικανότητα να σχάζει το μόριο του οξυγόνου με αποτέλεσμα τον σχηματισμό δύο ελευθέρων ριζών (άτομα οξυγόνου) [6]:



Τα άτομα του οξυγόνου προσβάλλουν τα μόρια του οξυγόνου προς σχηματισμό όζοντος:



όπου M είναι ένα ουδέτερο σώμα που παίρνει μερική από την κινητική ενέργεια των ατόμων του οξυγόνου. Αυτό, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ενέργειας του συστήματος με αποτέλεσμα τον σχηματισμό όζοντος. Έτσι, η συνολική αντίδραση έχει ως εξής:



Το όζον το οποίο σχηματίζεται απορροφά στη συνέχεια έντονα στην περιοχή του υπεριώδους, άρα καθίσταται κύρια υπεύθυνο για τη μείωση της ηλιακής ακτινοβολίας UV (περίπου στα 300nm). Η περιοχή 280-320 nm είναι αυτή στην οποία οι βιολογικές βλάβες από την ηλιακή ενέργεια αυξάνονται δραματικά μέσω καψίματος του δέρματος από τον ήλιο, όπως επίσης και της βλάβης του DNA. Η διεργασία αυτή (Εξ. 1.10) προστατεύει τη Γη από την UV ακτινοβολία ενώ ταυτόχρονα παράγει O₃ το οποίο με τη σειρά του απορροφά κάπως μεγαλύτερου μήκους κύματος ακτινοβολία με μια παρόμοια φωτοχημική αντίδραση:



Τα προϊόντα της αντίδρασης αυτής μπορούν να επαναντιδράσουν σύμφωνα με την Εξ. 1.9 με αποτέλεσμα την αναγέννηση του όζοντος, ενώ μέρος της ενέργειας της υπεριώδους ακτινοβολίας μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια. Τα άτομα του οξυγόνου μπορούν να επανενωθούν προς σχηματισμό μορίων οξυγόνου μέσω της αντίστροφης πορείας η οποία δίνεται από την Εξ. 1.8 με επακόλουθο τη μείωση της συγκέντρωσης του O₃. Μέσω της Εξ. 1.10 αποκαθίσταται κάποια ισορροπία μεταξύ της καταστροφής και της δημιουργίας του O₃. Έτσι, υπό κανονικές συνθήκες η συγκέντρωση του O₃ θα πρέπει να διατηρείται σταθερή.

Η κύρια πηγή ρύπανσης οξειδίων του αζώτου στο στρώμα της τροπόσφαιρας προέρχεται από τα καυσαέρια των αεροσκαφών [15]. Το μονοξείδιο του αζώτου αντιδρά με το όζον σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης του τελευταίου στην ατμόσφαιρα.



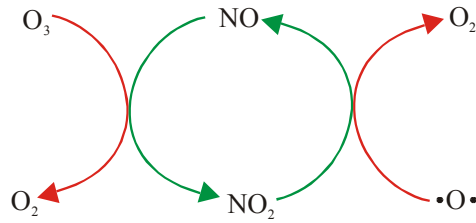
Το διοξείδιο του αζώτου, το οποίο σχηματίζεται είτε από την τελευταία αντίδραση είτε απευθείας από τη διεργασία της καύσης, έχει την ικανότητα να αντιδρά με τις ελεύθερες ρίζες οξυγόνου. Έτσι, εμποδίζεται η αναγέννηση του O₃:



Ο συνδυασμός των Εξ. 1.12 και 1.13 έχει ως αποτέλεσμα την μετατροπή του O₃ σε O₂:



Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4 το NO και NO₂ επανακυκλώνονται συνεχώς με αποτέλεσμα να δρουν καταλυτικά στη φωτοχημική διεργασία διάσπασης του όζοντος.



Σχήμα 1.4: Συμμετοχή του NO στον κύκλο φωτοχημικής διάσπασης του O₃ [4].

1.2.4 Επίδραση Οξειδίων του Αζώτου (NO_x) στην Ανθρώπινη Υγεία

Βιολογικές μελέτες που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια απεκάλυψαν τις επιβλαβείς συνέπειες που προκαλεί το NO στην ανθρώπινη υγεία [16]. Έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί δηλητήριο για την in-vivo ενζυμική μεταβολή του αμινοξέος αργινίνη και κατά συνέπεια αποτελεί θανάσιμο κίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Το NO μπορεί να οξειδωθεί σε NO₂ στην παρουσία αέρα με την βοήθεια ηλιακής ακτινοβολίας:



Το NO₂ αποτελεί δηλητήριο για το αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου, αφού μπορεί να προκαλέσει όχι μόνο πνευμονικές παθήσεις αλλά και αναπνευστικές αλλεργίες. Έχει την ικανότητα να διαχέεται διαμέσου του κυκλοφοριακού συστήματος από τον πνεύμονα προς όλα τα ζωτικά όργανα του ανθρώπινου οργανισμού [17]. Σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες, έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε συγκεντρώσεις NO μεγαλύτερες των 0.05 ppm για πάνω από 24 ώρες είναι επιβλαβής ακόμα και για κάποιον εντελώς υγιή άνθρωπο [18]. Τέτοιες συγκεντρώσεις NO_x (> 50 ppb) παρουσιάζονται σε βιομηχανικά ανεπτυγμένες πόλεις ή σε πόλεις με πυκνή κυκλοφορία οχημάτων.

Όπως έχει προαναφερθεί, τα οξείδια του αζώτου είναι σταθερά στην ατμόσφαιρα και μπορούν να ενωθούν με το H₂O δίνοντας νιτρικό (HNO₃) και νιτρώδες (HNO₂) οξύ. Αυτά προκαλούν ερεθισμό των υγρών περιοχών του σώματος όπως τα μάτια, το βλεννογόνο της μύτης και οι πνεύμονες.

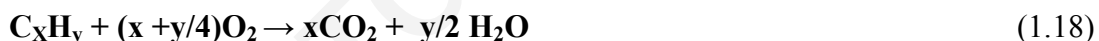
Παρά τις αρνητικές επιπτώσεις που αναφέρθηκαν μέχρι στιγμής, πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι το NO έχει και μερικά πλεονεκτήματα, όπως για παράδειγμα ο ρόλος που διαδραματίζει κατά τη διάρκεια της γονιμοποίησης. Αναφέρεται ότι η συνθάση του νιτρικού οξειδίου βρίσκεται σε ψηλές συγκεντρώσεις και είναι ενεργή στο σπέρμα μετά την ενεργοποίηση του από την αντίδραση του ακροσώματος [19]. Έχει παρατηρηθεί αύξηση της νιτροζιλίωσης σε δευτερόλεπτα μετά την γονιμοποίηση. Η συνθάση του νιτρικού οξέος και η σχετική βιοενεργότητα του ικανοποιούν τα πρωτεύοντα κριτήρια του ενεργοποιητή του ζυγωτού: παρουσιάζονται στον κατάλληλο χώρο, είναι ενεργά την

κατάλληλη στιγμή και είναι αναγκαία για μια επιτυχή γονιμοποίηση. Συμπερασματικά, το NO είναι αναγκαίο και αποτελεσματικό για την ενεργοποίηση του ζυγωτού κατά τη διαδικασία της γονιμοποίησης [19].

1.2.5 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 (ακίνητες πηγές παραγωγής NO_x), χρησιμοποιούν για την εκλεκτική αναγωγή του NO αμμωνία (NH₃), ως αναγωγικό σώμα, και στηριζόμενο V₂O₅ ως καταλύτη [20]. Περισσότερα για την τεχνολογία αυτή αναφέρονται στην επόμενη ενότητα 1.3. Όμως, η χρήση της αμμωνίας παρουσιάζει σοβαρά προβλήματα τόσο τοξικότητας και αποθήκευσης όσο και διάβρωσης εγκαταστάσεων. Έτσι, τα τελευταία χρόνια γίνεται έρευνα για τη χρήση άλλων αναγωγικών σωμάτων όπως είναι το CH₄, CH₂=CH₂, H₂ κ.α.

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 χωρίς να απαιτείται χρήση κάποιου εξωτερικού αναγωγικού/οξειδωτικού σώματος. Οι καταλύτες αυτοί ονομάζονται τριοδικοί επειδή έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν τους τρεις κύριους ρύπους NO, CO και C_xH_y σε αβλαβή προϊόντα σύμφωνα με τις πιο κάτω αντιδράσεις:



1.3 Ανασκόπηση της Βιβλιογραφίας για την Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή του NO Παρουσία Περίσσειας O₂ (Lean-Burn Conditions)

Η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (Selective Catalytic Reduction, SCR) του NO με χρήση NH₃ (NH₃-SCR) στην παρουσία περίσσειας οξυγόνου, έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό τις τελευταίες τρεις δεκαετίες όπως παρουσιάζεται σε πρόσφατη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας [6]. Σε αυτή την τεχνολογία η αμμωνία χρησιμοποιείται σαν αναγωγικό μέσο για την αναγωγή του NO προς άζωτο και νερό. Ο βιομηχανικά χρησιμοποιούμενος καταλύτης γι' αυτή τη διεργασία είναι το στηριζόμενο οξείδιο του βαναδίου (V₂O₅) σε οξειδικά υποστρώματα, όπως το TiO₂ και Al₂O₃ και στην παρουσία οξειδίου του βολφραμίου (WO₃) που χρησιμοποιείται σαν ενισχυτής (chemical promoter) [20]. Ο πιο πάνω καταλύτης εμφανίζεται να είναι ενεργός στη θερμοκρασιακή περιοχή 300-550°C.

Παρόλ' αυτά, η τοξικότητα καθώς και τα προβλήματα διαχείρισης και εκπομπών της αμμωνίας [21] παραμένουν τα σημαντικότερα προβλήματα τα οποία προβληματίζουν έντονα για την περαιτέρω χρήση της τεχνολογίας αυτής. Επιπλέον, τα προβλήματα διαβρωτικότητας που παρουσιάζει η NH_3 καθώς και το πρόβλημα δηλητηρίασης του βιομηχανικού καταλύτη παρουσία SO_2 φαίνεται να είναι δύσκολο να ξεπεραστούν με τη παρούσα τεχνολογία. Η τεχνολογία NH_3 -SCR δεν βρήκε ποτέ εφαρμογή στην αντιρρυπαντική τεχνολογία αυτοκινήτων για του εξής τρεις κυρίως λόγους:

- α) απουσία NH_3 από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων
- β) σημαντική απενεργοποίηση του βιομηχανικού καταλύτη (V_2O_5 - WO_3/TiO_2) στην παρουσία περίσσειας οξυγόνου στο ρεύμα των αντιδρώντων [21], η περίπτωση των πετρελαιοκίνητων οχημάτων εσωτερικής καύσης.
- γ) σημαντική μείωση της εκλεκτικότητας N_2 στην περιοχή 600 - 900°C λειτουργίας του καταλυτικού μετατροπέα αυτοκινήτων.

Παρόλα τα προαναφερθέντα προβλήματα, η NH_3 -SCR αντιρρυπαντική τεχνολογία είναι η καλύτερη που υπάρχει σήμερα και χρησιμοποιείται για την δραστική μείωση των εκπομπών NO από σταθερές πηγές εκπομπής κυρίως σε συμβατικές μονάδες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος.

Η καταλυτική εκλεκτική αναγωγή του NO με τη χρήση υδρογονανθράκων (HC-SCR) έχει επίσης μελετηθεί σε βάθος τα τελευταία χρόνια σαν πιθανή τεχνολογία για αντικατάσταση της ήδη υπάρχουσας NH_3 -SCR [21]. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι το γεγονός ότι μερικοί υδρογονάνθρακες υπάρχουν σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις στα καυσαέρια διεργασιών καύσης ή μπορούν να παραχθούν από το ίδιο το καύσιμο in-situ. Οι καταλύτες που έχουν μελετηθεί για την τεχνολογία HC-SCR μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες [22-30]:

- α) Στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων (Noble Metal Supported Catalysts)
- β) Μεταλλικά ιοντοεναλλαγμένοι ζεόλιθοι (Metal Ion-Exchanged Zeolites)
- γ) Καταλύτες οξειδικού τύπου (Oxide-type Catalysts).

Ανάμεσα στους προαναφερθέντες καταλύτες, οι στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων έχουν παρουσιάσει την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά για την αντίδραση αναγωγής του NO με χρήση υδρογονανθράκων σε συνθήκες lean de- NO_x και στη θερμοκρασιακή περιοχή 120 - 250°C [26-30]. Επιπρόσθετα, οι καταλύτες αυτοί βρέθηκαν να είναι λιγότερο ευαίσθητοι σε απενεργοποίηση λόγω της παρουσίας νερού ή / και SO_2 στην τροφοδοσία [31, 32]. Εντούτοις, παρόλη την υψηλή τους ενεργότητα στην προαναφερθείσα χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή, οι στηριζόμενοι καταλύτες λευκοχρυσού (Pt) και παλλαδίου (Pd) βρέθηκαν να παρουσιάζουν χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 [26-30] το οποίο είναι το επιθυμητό προϊόν. Επιπλέον, οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν ένα αρκετά στενό (μη αποδεκτό) θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας. Από την άλλη, οι μεταλλικά ιοντοεναλλαγμένοι ζεόλιθοι βρέθηκαν να είναι

ικανοποιητικά ενεργοί και εκλεκτικοί για την αναγωγή του NO με την χρήση υδρογονανθράκων (κυρίως CH₄) και μάλιστα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά, οι καταλύτες αυτοί βρέθηκαν να παρουσιάζουν ένα ακόμα πιο στενό θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας σε σύγκριση με τους στηριζόμενους καταλύτες ευγενών μετάλλων. Επιπλέον, η ενεργότητα των μεταλλικά ιοντοεναλλαγμένων ζεόλιθων βρέθηκε να μειώνεται σημαντικά παρουσία νερού στην τροφοδοσία των αντιδρώντων. Τέλος, οι οξειδικού τύπου στερεοί καταλύτες (απλά και μικτά μεταλλοξειδία) βρέθηκαν να παρουσιάζουν χαμηλή ενεργότητα αλλά υψηλή εκλεκτικότητα ως προς N₂ σε θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 500°C. Να σημειωθεί ότι οι οξειδικοί καταλύτες παρουσιάζονται εντελώς ανενεργοί σε T<400°C.

Η μεγάλη ανησυχία που υπάρχει σήμερα για τις συνεχώς αυξανόμενες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα, καθώς και τα προβλήματα που παρουσιάζει η χρήση και διαχείριση της αμμωνίας σαν αναγωγικού [21], καθιστούν αναγκαία την εύρεση νέων μη ανθρακούχων αναγωγικών ενώσεων για την καταλυτική μετατροπή του NO σε N₂ από τα καυσαέρια διαφόρων διεργασιών. Το υδρογόνο αναφέρεται στη βιβλιογραφία να είναι πολύ ενεργό αναγωγικό μόριο για την αντίδραση NO/H₂ [33-44] και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή των NO_x τα οποία προέρχονται από σταθερές πηγές εκπομπής. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται αρκετά στην πετροχημική βιομηχανία, όπως για παράδειγμα σε αντιδράσεις υδρογονοδιάσπασης (hydrotreating and hydrocracking) [45-47], παραγωγής μεθανόλης [48, 49], μετατροπής της μεθανόλης σε συνθετική βενζίνη [50, 51] όπως επίσης για την παραγωγή αμμωνίας [52, 53] και υδρογονανθράκων (Fischer-Tropsch process) [54-56]. Επομένως, το υδρογόνο είναι ήδη διαθέσιμο σε πολλές βιομηχανικές μονάδες στις οποίες λαμβάνουν χώρα διάφορες σημαντικές διεργασίες καύσης. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι αναμένεται αύξηση της απαίτησης για υδρογόνο με ένα ρυθμό της τάξης του 10% ανά έτος και επομένως η παγκόσμια απαίτηση υδρογόνου από την βιομηχανία θα αυξηθεί ακόμα περισσότερο τα επόμενα χρόνια [7]. Για το λόγο αυτό, μια τεχνολογία H₂-SCR μπορεί να θεωρηθεί σαν καινοτόμος τεχνολογία αντικατάστασης των τεχνολογιών NH₃-SCR και HC-SCR.

Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι το υδρογόνο, απουσία οξυγόνου στην τροφοδοσία, δεν μπορεί να θεωρηθεί σαν εκλεκτικό αναγωγικό μέσο αφού επιπρόσθετα με το άζωτο παράγονται και άλλα ανεπιθύμητα προϊόντα όπως το N₂O και η NH₃ [57-63]. Πολύ λίγες είναι οι αναφορές που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για αναγωγή του NO με H₂ σε συνθήκες πλούσιες σε οξυγόνο [57-63]. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι το H₂ παρουσιάζει υψηλούς ρυθμούς καύσης με το οξυγόνο προς παραγωγή νερού κάτω από πρακτικές συνθήκες αντίδρασης (> 5 mol% O₂). Ο έντονος ανταγωνισμός μεταξύ των χημειοροφημένων ειδών NO_x και οξυγόνου για αντίδραση με το χημειοροφημένο

υδρογόνο [62, 63] καθιστά την ανάπτυξη ενός κατάλληλου καταλυτικού συστήματος αρκετά δύσκολη αλλά και προκλητική.

Από τις κατηγορίες καταλυτών που έχουν μελετηθεί, οι στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων βρέθηκαν να είναι αρκετά ενεργοί και να παρουσιάζουν σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης παρουσία H_2O για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 300^\circ C$). Οι καταλύτες που παρουσίασαν την ψηλότερη ενεργότητα ήταν αυτοί που βασίζονται στο λευκόχρυσο (Pt). Ο Yokota και οι συνεργάτες του [59] έχουν αναφέρει απομάκρυνση των NO_x με H_2 στην παρουσία O_2 σε καταλύτη Pt-Mo-Na/SiO₂. Οι καταλύτες αυτοί όμως βρέθηκαν να παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς N_2 (45-50%). Αντίθετα ο Frank και οι συνεργάτες του [61] αναφέρουν ότι ο καταλύτης Pt-Mo-Co/α-Al₂O₃ βρέθηκε να παράγει χαμηλές συγκεντρώσεις N_2O με μια εκλεκτικότητα ως προς το N_2 κοντά στο 75%. Ο ίδιος καταλύτης εμφανίζει όμως μια σχετικά μικρή σταθερότητα παρουσία νερού στις συνθήκες αντίδρασης. Ακόμα ένα μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα ευγενή μέταλλα είναι το μεγάλο τους κόστος. Επομένως, είναι επιθυμητή η χρήση τους σε μικρές ποσότητες (χαμηλότερες του 1%κ.β.) με τη μέγιστη ενεργότητα ανά άτομο ευγενούς μετάλλου (Turn Over Frequency, TOF (s^{-1})).

Σε πολύ πρόσφατη δημοσίευση, ο Machida και οι συνεργάτες του [60] αναφέρουν την ανάπτυξη συστήματος διπλής καταλυτικής κλίνης με τη χρήση στηριζόμενων καταλυτών Pt και Pd σε μικτό οξειδικό υπόστρωμα TiO₂-ZrO₂ ή σε ζεόλιθο HY, με σκοπό την αύξηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης $NO/H_2/O_2$ ως προς N_2 σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $200^\circ C$. Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής δείχνουν ότι με τη χρήση ενός τέτοιου καταλυτικού συστήματος η εκλεκτικότητα ως προς N_2 βελτιώνεται μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $400^\circ C$ [60].

Σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα, η ανάπτυξη ενός βελτιωμένου καταλυτικού συστήματος που να βασίζεται στο λευκόχρυσο (Pt) με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά αποτελεί μια σημαντική πρόκληση:

- α) Υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ. χαμηλότερες των $200^\circ C$) με απόδοση σε N_2 μεγαλύτερη του 90%
- β) Ευρύ φάσμα (παράθυρο) θερμοκρασιακής λειτουργίας (π.χ. $100-200^\circ C$) με ικανοποιητική μετατροπή NO και εκλεκτικότητα ως προς N_2
- γ) Σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης, και
- δ) Σταθερότητα παρουσία τουλάχιστον 5% H_2O και 1-20 ppm SO_2 στην τροφοδοσία.

1.4 Βασικές Αρχές του Καταλυτικού Φαινομένου

- Βασικές Έννοιες και Ορισμοί

- Καταλύτης

Στον γενικότερο του ορισμό, *καταλύτης ονομάζεται μια χημική ένωση που σε μικρές ποσότητες προκαλεί μεγάλες αλλαγές σε ένα χημικό σύστημα αντιδρώντων* [64]. Με την πάροδο του χρόνου και με την ολοένα και μεγαλύτερη κατανόηση των μηχανισμών του καταλυτικού φαινομένου, έχουν δοθεί πιο λεπτομερείς ορισμοί. Στον απλούστερο του ορισμό, *καταλύτης ονομάζεται ένα υλικό το οποίο αυξάνει το ρυθμό μιας χημικής αντίδρασης ενώ ταυτόχρονα ο ίδιος δεν υπόκειται σε μόνιμη μεταβολή της χημικής του σύστασης* [65].

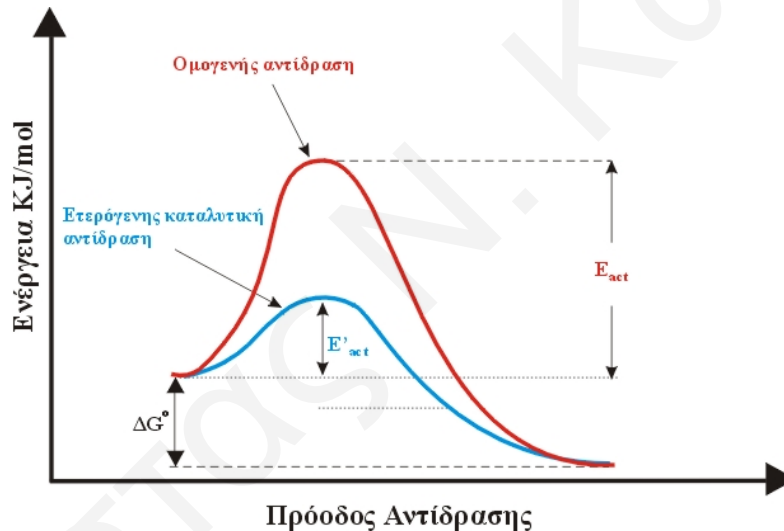
Αυτή η βασική θεώρηση που πηγάζει από την χημική προσέγγιση της κατάλυσης βασίζεται στην ύπαρξη μιας επαναλαμβανόμενης χημικής διεργασίας, του λεγόμενου καταλυτικού κύκλου, κατά την οποία ένα κέντρο στην επιφάνεια του καταλύτη σχηματίζει σύμπλοκο με τα αντιδρώντα, από το οποίο παράγονται τα τελικά προϊόντα, τα οποία στη συνέχεια εκροφούνται ελευθερώνοντας τα κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης μένει ανεπηρέαστος από την αντίδραση που καταλύει, το οποίο δεν αληθεύει. Ο καταλύτης είναι δυνατό να υποστεί πολύ σημαντικές μεταβολές στην σύσταση και δομή του, ως αποτέλεσμα της συμμετοχής του στην αντίδραση που καταλύει [66].

Η προσρόφιση στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη παρέχει ένα αποτελεσματικό ενεργειακό δρόμο μέσω του οποίου τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα με σημαντικά υψηλότερους ρυθμούς παρά στην απουσία του καταλύτη. Από πρακτικής πλευράς, αυτό μεταφράζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση ενέργειας. Η αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης, των αντιδρώντων, άρα και του ρυθμού παραγωγής των προϊόντων, επιτρέπει τη χρησιμοποίηση αντιδραστήρων μικρότερου όγκου [66].

Όπως είναι γνωστό, τα αντιδρώντα που μετατρέπονται σε μια χημική αντίδραση πρέπει να περάσουν από διάφορα ενεργειακά φράγματα, τα οποία καλούνται *ενέργειες ενεργοποίησης (E)*, πριν την παραγωγή του τελικού προϊόντος [65]. Το διάγραμμα του Σχήματος 1.5 παρουσιάζει την μεταβολή της ενθαλπίας των αντιδρώντων με την πρόοδο αντίδρασης, μέχρι την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Όπως φαίνεται στο Σχ. 1.5, ο καταλύτης παρέχει ένα μικρότερο ενεργειακό φράγμα (E'_{act}) για την μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα, με αποτέλεσμα την αύξηση του καθαρού ρυθμού της αντίδρασης. Η διαφορά ενθαλπίας μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης ονομάζεται μεταβολή ενθαλπίας της αντίδρασης, ή “εξώθερμο” της αντίδρασης ($\Delta H^0 < 0$).

Είναι πολύ σημαντικό να επισημάνουμε το γεγονός ότι η μεταβολή ενθαλπίας της αντίδρασης δεν επηρεάζεται από την παρουσία του καταλύτη. Ο καταλύτης δεν

επηρεάζει το ενεργειακό περιεχόμενο της αρχικής και τελικής κατάστασης, αλλά ούτε και της ισορροπίας (π.χ., ΔG°). Επηρεάζει όμως τον ρυθμό με τον οποίο η αντίδραση καταλήγει στην τελική κατάσταση. Με άλλα λόγια, ο καταλύτης αυξάνει τον ρυθμό με τον οποίο μια αντίδραση φτάνει στην χημική ισορροπία, αλλά δεν μετατοπίζει την ισορροπία αυτή. Για το λόγο αυτό, η ενθαλπία, ΔH° , η εντροπία, ΔS° , και η ελεύθερη ενέργεια (ΔG°) της αντίδρασης, άρα και η θερμοδυναμική σταθερά, K_e , δεν επηρεάζονται από την παρουσία του καταλύτη. Ο ρυθμός μιας αντίδρασης μειώνεται με αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης (E_{act}) της αντίδρασης, σύμφωνα με τη σχέση Arrhenius για την ειδική σταθερά, k , της αντίδρασης ($k=k^\circ \cdot \exp(-E_{act}/RT)$). Η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης καθορίζεται από το βραδύ στοιχειώδες βήμα του μηχανισμού της μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα. Το βήμα αυτό καλείται "ρυθμορυθμιστικό βήμα" (rate-limiting step) της αντίδρασης. Ο ρυθμός της αντίδρασης δεν μπορεί ποτέ να είναι μεγαλύτερος από αυτό του αργού βήματος σε μόνιμες συνθήκες αντίδρασης.



Σχήμα 1.5: Ενεργειακό διάγραμμα για την μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα για μια καταλυτική και ομογενή χημική αντίδραση.

Ο καταλύτης έχει τη δυνατότητα να μεταβάλλει την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης, μειώνοντας ή αυξάνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης ενός ή περισσότερων στοιχειωδών βημάτων, μεταβάλλοντας έτσι το ρυθμό τους προς παραγωγή ενός συγκεκριμένου προϊόντος σε σχέση με τα υπόλοιπα προϊόντα της αντίδρασης. Η εκλεκτικότητα είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες σε αντιδράσεις στις οποίες μπορεί να υπάρξει παραγωγή περισσότερων του ενός προϊόντων.

- Καταλυτική ενεργότητα

Σαν *καταλυτική ενεργότητα* αναφέρεται ο ρυθμός με τον οποίο ο καταλύτης οδηγεί μια αντίδραση προς την χημική ισορροπία (αντιστρεπτή χημική αντίδραση). Ο ρυθμός αυτός μπορεί να εκφραστεί με διάφορους τρόπους. 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 [67].

Είναι γενικά αποδεκτό ότι ο πιο αντικειμενικός τρόπος έκφρασης της ενεργότητας ενός καταλύτη είναι αυτός που αναφέρεται στην ενεργότητα ενός καταλυτικού κέντρου. Σαν τέτοιος αναφέρεται η **συχνότητα του καταλυτικού κύκλου (Turn Over Frequency, TOF (s⁻¹))** [68]. Με τον όρο *συχνότητα του καταλυτικού κύκλου* εννοούμε τον αριθμό των μορίων ενός συγκεκριμένου αντιδρώντος που καταναλώνεται ανά κέντρο καταλύτη και ανά μονάδα χρόνου. Ως αντικειμενικό μέτρο έκφρασης της ενεργότητας ενός καταλύτη, ο ρυθμός TOF είναι πολύ χρήσιμο εργαλείο αλλά περιορίζεται παρόλα αυτά από την δυσκολία υπολογισμού του πραγματικού αριθμού των ενεργών κέντρων σε συνθήκες αντίδρασης. Γενικά, είναι ευκολότερο να υπολογίσει κανείς τον αριθμό των ενεργών επιφανειακών κέντρων ενός μεταλλικού στηριζόμενου παρά οποιουδήποτε άλλου καταλύτη. Ο λόγος είναι η ύπαρξη σχετικά εύκολων τεχνικών εκλεκτικής χημειορόφησης αερίου για τον υπολογισμό της εκτιθέμενης επιφάνειας του μετάλλου, όπως επίσης και ο άμεσος υπολογισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών μετάλλου σε ένα στηριζόμενο μεταλλικό σύστημα.

Πιο κάτω δίνεται ένα παράδειγμα για τον τρόπο υπολογισμού της ενεργότητας ενός στηριζόμενου καταλύτη Pt για την αντίδραση αναγωγής του NO με χρήση υδρογόνου με βάση τις δύο πιο κάτω αντιδράσεις.



Ο ρυθμός κατανάλωσης NO (moles/g.s) προκύπτει μετά από εφαρμογή του μερικού ισοζυγίου μάζας ως προς το NO με όγκο ελέγχου την καταλυτική κλίνη.

$$R_{\text{NO}} = \frac{(F_{\text{NO}}^{\text{in}} - F_{\text{NO}}^{\text{out}})}{W_{\text{cat}}} \left[\frac{\text{moles}}{\text{g.s}} \right] \quad (1.21)$$

Για αραιά αντιδρώντα μίγματα, ισχύει: $F_t^{\text{in}} \sim F_t^{\text{out}}$, όπου F_t είναι η συνολική μοριακή ροή του αερίου (moles/s). Η Εξ. 1.21 μετατρέπεται τότε στην Εξ. 1.22.

$$R_{\text{NO}} = \frac{F_t \cdot (y_{\text{NO}}^{\text{in}} - y_{\text{NO}}^{\text{out}})}{W_{\text{cat}}} \left[\frac{\text{moles}}{\text{g.s}} \right] \quad (1.22)$$

Όπως φαίνεται από την τελευταία Εξ. 1.22, η μέτρηση του γραμμομοριακού κλάσματος του NO στην έξοδο του αντιδραστήρα οδηγεί στον υπολογισμό του ρυθμού κατανάλωσης του NO. Ο τελευταίος ρυθμός μπορεί να μετατραπεί σε μονάδες TOF (s⁻¹) μέσω της Εξ. 1.23.

$$\text{TOF} = \frac{R_{\text{NO}} \text{ (moles/g.s)}}{\text{αριθμός καταλυτικών κέντρων (moles/g)}}, [\text{s}^{-1}] \quad (1.23)$$

Ο αριθμός των καταλυτικών κέντρων σε ένα στηριζόμενο καταλύτη ορίζεται συνήθως ως ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων μετάλλου, στην συγκεκριμένη περίπτωση των ατόμων Pt. Ο τελευταίος αριθμός υπολογίζεται συνήθως με πειράματα εκλεκτικής χημειορόφησης H_2 . Λεπτομέρειες για την τεχνική αυτή δίνονται σε υποκεφάλαιο που ακολουθεί.

- Εκλεκτικότητα

Σε μια καταλυτική αντίδραση υπάρχουν συχνά περισσότερα από ένα προϊόντα τα όποια σχηματίζονται από τα αντιδρώντα, όπου συνήθως ένα από αυτά τα προϊόντα είναι το περισσότερο επιθυμητό. Η εκλεκτικότητα ενός καταλύτη αποτελεί μέτρο του βαθμού κατά τον οποίο αυτός επιταχύνει την αντίδραση που οδηγεί στον σχηματισμό ενός ή περισσοτέρων επιθυμητών προϊόντων. Η εκλεκτικότητα εξαρτάται συνήθως από την θερμοκρασία, πίεση, σύσταση των αντιδρώντων, βαθμό μετατροπής της αντίδρασης και φυσικά από τη χημική σύσταση του καταλύτη. Για το λόγο αυτό η εκλεκτικότητα ως προς κάποιο προϊόν είναι απαραίτητο να αναφέρεται σε συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

Λαμβάνοντας υπόψιν την αντίδραση αναγωγής του NO με χρήση H_2 (Εξς. 1.19, 1.20), η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το επιθυμητό προϊόν, το N_2 , δίνεται από την Εξ. 1.24.

$$S_{\text{N}_2} (\%) = \frac{2R_{\text{N}_2}}{R_{\text{NO}}} \times 100\% \quad (1.24)$$

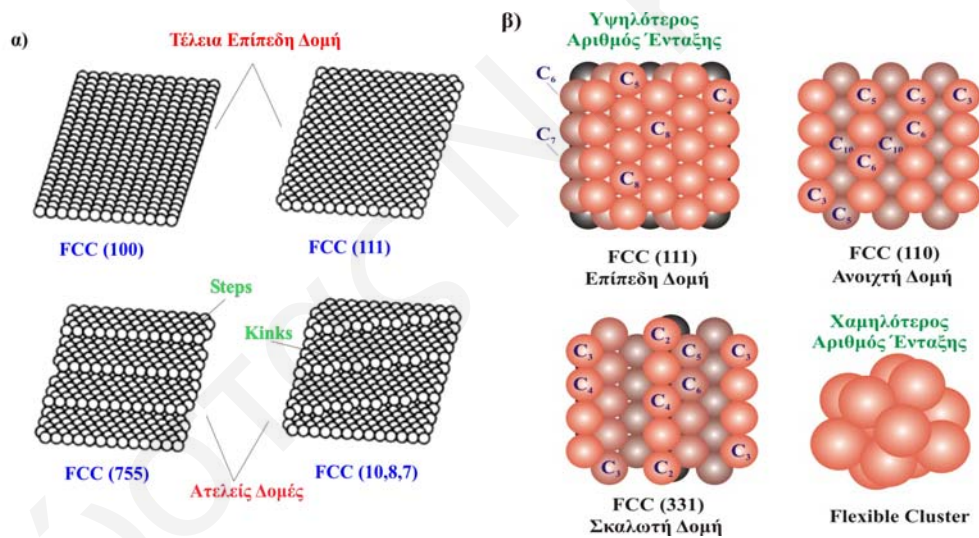
όπου R_{N_2} είναι ο ρυθμός παραγωγής αζώτου ο οποίος υπολογίζεται από την Εξ. 1.25.

$$R_{\text{N}_2} = \frac{F_t \cdot y_{\text{N}_2}^{\text{out}}}{W_{\text{cat}}} \left[\frac{\text{moles}}{\text{g.s}} \right] \quad (1.25)$$

- Ενεργό κέντρο

Σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης όλες οι στερεές επιφάνειες παρουσιάζουν ετερογένεια αφού οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες παίρνουν τιμές που εξαρτώνται από την θέση στην επιφάνεια. Ακόμα και σε ένα καθαρό μέταλλο τα επιφανειακά άτομα σε συγκεκριμένες θέσεις, όπως κρυσταλλικές ατέλειες ή κρυσταλλογραφικές έδρες, έχουν διαφορετικές ιδιότητες. Η ετερογένεια μιας καταλυτικής επιφάνειας μπορεί να χαρακτηριστεί σε κάποιο βαθμό με διάφορες μεθόδους, οι κυριότερες από τις οποίες είναι οι τεχνικές θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης [69]. Ο Taylor [70] εισήγαγε για πρώτη φορά την ιδέα ότι μια αντίδραση μπορεί να λαμβάνει χώρα σε συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια ενός καταλύτη. Οι θέσεις αυτές ορίζονται ως ενεργά κέντρα. Τα κέντρα ενός καταλύτη που είναι ενεργά για μια αντίδραση μπορεί να μην είναι ενεργά για μια άλλη. Η ακριβής σύσταση και χημική δομή των ενεργών κέντρων μιας

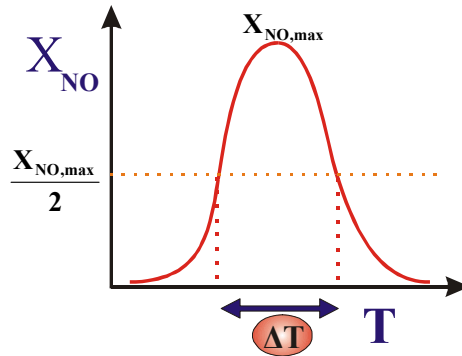
καταλυτικής επιφάνειας σε *συνθήκες αντίδρασης* είναι συνήθως πολύ δύσκολο να προσδιοριστεί. Σε κάποιες περιπτώσεις το ενεργό κέντρο μπορεί να είναι μια ομάδα γειτονικών ατόμων (clusters) στην επιφάνεια του καταλύτη ή ένα άτομο της επιφάνειας με διαφορετικό αριθμό ένταξης. Ο καταλύτης υπόκειται συχνά σε αναδιάταξη της επιφάνειας του (surface reconstruction) κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης, κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την αλλαγή του συνολικού αριθμού και της φύσης των ενεργών του κέντρων. Στο Σχήμα 1.6 φαίνονται μερικά είδη ενεργών κέντρων σε επιφάνεια στερεού (π.χ. μεταλλοξειδίου, Σχ. 1.6α) και σε επιφάνεια κρυσταλλίτη μεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη (Σχ. 1.6β). Όπως φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχ. 1.6 η μεταβολή τόσο της μορφολογίας όσο και της γεωμετρικής δομής μιας καταλυτικής επιφάνειας (surface reconstruction) είναι δυνατό να επηρεάσει την φύση των ενεργών κέντρων ενός καταλύτη είτε λόγω μεταβολής του αριθμού ένταξης των επιφανειακών του ατόμων, είτε λόγω δημιουργίας νέων θέσεων προσρόφησης ή επιφανειακής αντίδρασης. Στο Σχ. 1.6β, ο συμβολισμός C_i (όπου, $i = 1, 2, \dots$) υποδηλώνει τον αριθμό ένταξης των ατόμων του μεταλλικού κρυσταλλίτη.



Σχήμα 1.6: Ενεργά κέντρα σε επιφάνεια στερεού (π.χ. μεταλλοξειδίου) (α) και στηριζόμενου κρυσταλλίτη μετάλλου (β).

- **Θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας**

Ως παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας ορίζεται η θερμοκρασιακή περιοχή (ΔT) στην οποία ο καταλύτης παρουσιάζει μετατροπή NO (X_{NO}) μεγαλύτερη ή ίση της μέγιστης μετατροπής ($X_{NO, max}$) όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7 ($X_{NO} \geq 1/2 X_{NO, max}$).



Σχήμα 1.7: Θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας για την καταλυτική αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$.

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

- **Αξιολόγηση Καταλυτών Lean de- NO_x**

Τα κύρια κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη για την αξιολόγηση ενός καταλύτη είναι τα εξής:

- α) Ενεργότητα
- β) Εκλεκτικότητα
- γ) Θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας
- δ) Σταθερότητα, και
- ε) Μηχανική αντοχή

Ως σταθερότητα ενός καταλύτη ορίζεται το ποσοστό της μεταβολής της ενεργότητας και εκλεκτικότητας του με το χρόνο αντίδρασης κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, δηλητήρια, τροφοδοσία). Η σταθερότητα καταλυτών, σε συγκεκριμένα δηλητήρια όπως είναι το SO_2 ακόμα και το CO_2 , αποτελεί πολύ σημαντικό κριτήριο για την αξιολόγηση ενός εμπορικού καταλύτη, αφού στην παρουσία δηλητηρίων οι περισσότεροι καταλύτες απενεργοποιούνται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων οι οποίοι απενεργοποιούνται πολύ εύκολα στην παρουσία μερικών μόνο (5-10) ppm SO_2 στο ρεύμα τροφοδοσίας [31, 32]. Επιπλέον, η σταθερότητα των καταλυτών σε μεταβολές στις συνθήκες τροφοδοσίας είναι εξίσου σημαντικό κριτήριο για την αξιολόγηση τους. Για παράδειγμα, αναφέρονται οι εμπορικοί τριοδικό καταλύτες των βενζινοκίνητων οχημάτων [71-73].

Ως *μηχανική αντοχή* ορίζεται η αντίσταση του καταλύτη σε φαινόμενα τριβής κατά την επαφή του με το αέριο προϊόν της αντίδρασης σε ψηλές ταχύτητες ή πιέσεις. Τα χαρακτηριστικά αντίστασης του καταλύτη στη μεταφορά μάζας και θερμότητας εξαρτώνται από το μέγεθος, το σχήμα, την πυκνότητα και το πορώδες των καταλυτικών κόκκων [64].

- **Χημική Προσρόφηση ή Χημειορόφηση**

Η ποσότητα ενός αερίου που προσροφάται στην επιφάνεια ενός στερεού εξαρτάται τόσο από τη φύση, την παρασκευή και την κατεργασία του προσροφητή, όσο και από τη φύση, την μερική πίεση και την θερμοκρασία του αερίου προσρόφησης [74]. Με αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως το ποσό της προσρόφησης ενός αερίου σε στερεή επιφάνεια ελαττώνεται. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η προσρόφηση στις περισσότερες περιπτώσεις αποτελεί αντιστρεπτή και εξώθερμη διεργασία. Αυτό μπορεί να διαπιστωθεί τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά, λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (1.26)$$

όπου ΔG° είναι η μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔH° η μεταβολή ενθαλπίας και ΔS° η μεταβολή εντροπίας μεταξύ των προσροφημένων ειδών και αυτών στην αέρια φάση.

Η μεταβολή της εντροπίας, ΔS° , είναι αρνητική, αφού κατά τη μετάβαση της ουσίας από την αέρια στην προσροφημένη φάση μειώνονται οι βαθμοί ελευθερίας της. Έτσι, ο όρος $-T\Delta S^{\circ}$ γίνεται θετικός, με αποτέλεσμα το ΔH° να χρειάζεται να καταστεί αρνητικό για να είναι το ΔG° αρνητικό (προσρόφηση αυθόρμητη διεργασία). Σε κάποιες ελάχιστες περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί προσρόφηση ενδόθερμη και αυτό ερμηνεύεται με την ύπαρξη ενδιάμεσης αντίδρασης [74].

Το φαινόμενο της χημικής προσρόφησης παρουσιάζεται σε κάθε περίπτωση που μια καθαρή επιφάνεια έρχεται σε επαφή με ένα αέριο. Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και το δυναμικό αλληλεπίδρασης (E) μεταξύ του αερίου και της επιφάνειας. Ανάλογα με την ισχύ της αλληλεπίδρασης οι διεργασίες προσρόφησης μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες, τη φυσική και τη χημική προσρόφηση [74].

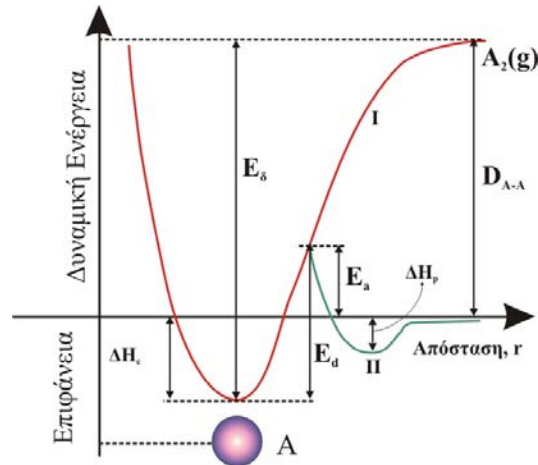
Η φυσική προσρόφηση αποδίδεται σε ασθενείς δυνάμεις, όπως δυνάμεις Van der Waals και δεσμού υδρογόνου, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ του αερίου και της επιφάνειας του στερεού. Στη χημική προσρόφηση τα προσροφημένα είδη συνδέονται με την επιφάνεια μέσω *χημικού δεσμού*. Υπεύθυνη για τη χημική προσρόφηση είναι η ύπαρξη ακορεστότητας στα επιφανειακά άτομα του στερεού, λόγω της έλλειψης γειτονικών ατόμων πάνω από το επίπεδο της επιφάνειας. Για το λόγο αυτό τα

επιφανειακά άτομα του στερεού έχουν συχνά μη πλήρη ή κενά δεσμικά τροχιακά κατάλληλα για το σχηματισμό δεσμού [74]. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η χημική προσρόφηση συνεπάγεται τη δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ του αερίου και ατόμων της επιφάνειας του στερεού με αποτέλεσμα τη δημιουργία μόνο μιας μονοστοιβάδας προσροφημένου αερίου. Συχνά όμως παρατηρείται ασθενής χημική προσρόφηση πάνω από τη μονοστοιβάδα αυτή ή και διάχυση του χημικά προσροφημένου συστατικού σε θέσεις κάτω από την επιφάνεια (subsurface region). Η ενθαλπία της χημικής προσρόφησης κυμαίνεται από 40 μέχρι 280 kJ/mol [74].

Το φαινόμενο της προσρόφησης ενός αερίου σε μια στερεή επιφάνεια μπορεί να αποδοθεί με τη βοήθεια του διαγράμματος Lennard-Jones (Σχήμα 1.8). Το διάγραμμα αυτό παριστάνει τη δυναμική ενέργεια του συστήματος σαν συνάρτηση της απόστασης μεταξύ του μορίου και της επιφάνειας. Οι καμπύλες (I) και (II) απεικονίζουν τη δυναμική ενέργεια για τη χημική και τη φυσική προσρόφηση, αντίστοιχα. Το σημείο μηδέν για τη δυναμική ενέργεια εκφράζει το γεγονός ότι τα αλληλεπιδρώντα είδη βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση μεταξύ τους, όπου πρακτικά δεν υφίσταται καμία αλληλεπίδραση. Το ελάχιστο της καμπύλης I ισούται με την ενθαλπία της χημειορόφησης (ΔH_c), ενώ το ελάχιστο της καμπύλης (II) ισούται με την ενθαλπία της φυσικής προσρόφησης (ΔH_p).

Το γεγονός ότι η καμπύλη (I) παίρνει θετικές τιμές για μεγάλες αποστάσεις φανερώνει ότι το διατομικό αέριο A_2 κατέχει την ενέργεια χημικού δεσμού, D_{A-A} . Το ελάχιστο της καμπύλης (I) παρουσιάζεται σε μικρότερες αποστάσεις από αυτό της καμπύλης (II). Αυτό συμβαίνει επειδή η επικάλυψη των τροχιακών λόγω χημικού δεσμού φέρνει τους πυρήνες των ατόμων της επιφάνειας και του προσροφημένου είδους πιο κοντά από ότι οι κατά πολύ λιγότερο ισχυρές δυνάμεις της φυσικής προσρόφησης. Η μετάβαση από τη φυσική στη χημική προσρόφηση γίνεται στο σημείο όπου τέμνονται οι καμπύλες της φυσικής και χημικής προσρόφησης όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.8. Η δυναμική ενέργεια στο σημείο αυτό παριστάνει την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) που απαιτείται για τη μετάβαση αυτή. Η διεργασία της εκρόφησης, αντίθετα, είναι πάντοτε ενεργοποιημένη και η ενέργεια ενεργοποίησης της, E_d , δίνεται από τη σχέση:

$$E_d = |\Delta H_a| - E_a \quad (1.27)$$



Σχήμα 1.8: Καμπύλες δυναμικής ενέργειας για (I) χημική (κόκκινη γραμμή) και (II) φυσική (πράσινη γραμμή) προσρόφηση.

Στα περισσότερα συστήματα παρατηρείται ότι η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας εξαρτάται από την θερμοκρασία προσρόφησης. Η ποσότητα του φυσικά προσροφημένου αερίου ελαττώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας σε σχέση με αυτή που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία συμπύκνωσης του αερίου [75]. Ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες (π.χ., 25°C) η ταχύτητα της διεργασίας της χημικής προσρόφησης είναι σημαντική με αποτέλεσμα τη γρήγορη αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Στην ετερογενή κατάλυση η δραστηριότητα των καταλυτών σχετίζεται με τη χημειορρόφηση ενός ή περισσοτέρων αντιδρώντων. Έτσι, είναι αναμενόμενο ότι η δραστηριότητα αυτή θα περιορίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή που η προσρόφηση των συγκεκριμένων συστατικών είναι σημαντική. Με τη βοήθεια της μεθόδου TPD (βλέπε κατωτέρω) μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση E_d . Γνωρίζοντας την ενέργεια ενεργοποίησης για προσρόφηση, μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια δεσμού μετάλλου – προσροφημένου είδους, όπως φαίνεται στο πιο κάτω παράδειγμα για το υδρογόνο.

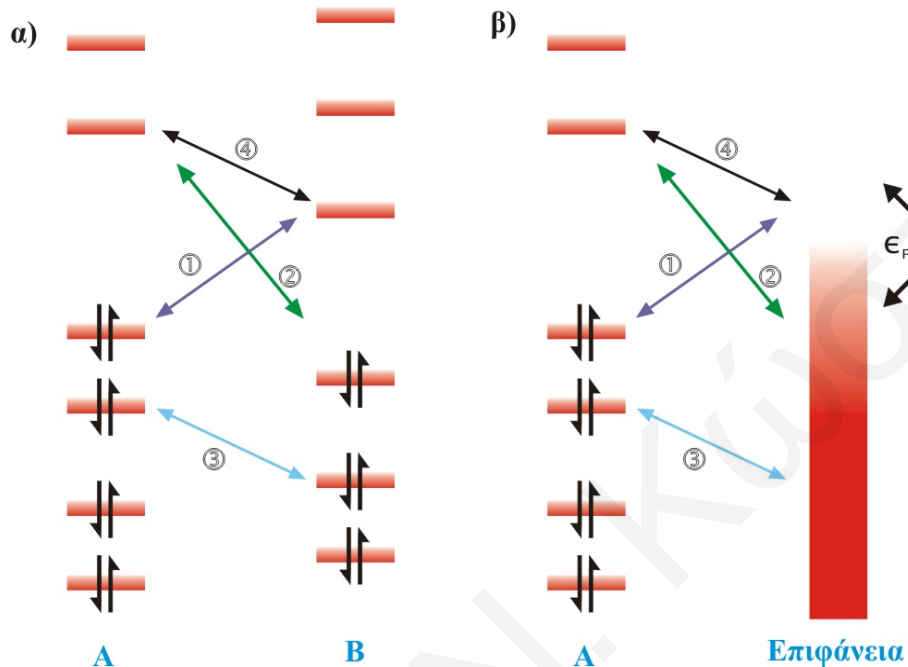
$$E_\delta = 0.5(Q_{H_2} + D_{H_2}) \quad (\text{kJ/gatom H}) \quad (1.28)$$

Όπου E_δ η ενέργεια δεσμού M-H, D_{H_2} η ενέργεια δεσμού H-H, και Q_{H_2} η ενθαλπία χημικής προσρόφησης.

- Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Για καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού προσρόφησης ενός μορίου σε μια στερεή επιφάνεια είναι αναγκαία η σύγκριση των αλληλεπιδράσεων των τροχιακών δύο μορίων στην αέρια φάση και ενός μορίου στην αέρια φάση με μια στερεή επιφάνεια. Το Σχήμα 1.9 παρουσιάζει τις αλληλεπιδράσεις των τροχιακών δύο μορίων στην αέρια φάση (Σχ. 1.9α) και ενός μορίου με μια στερεή επιφάνεια (Σχ. 1.9β). 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 και γι' αυτό η ανάλυση που θα ακολουθήσει αφορά μόνο τα HOMO και LUMO τροχιακά του κάθε μορίου.



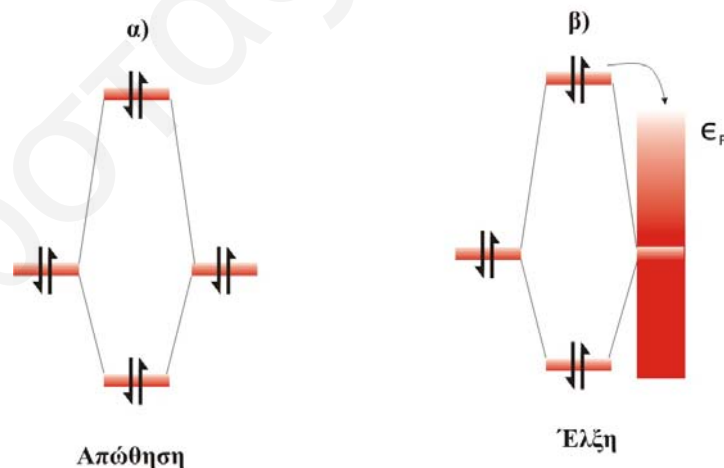
Σχήμα 1.9: Αλληλεπιδράσεις των τροχιακών δύο μορίων στην αέρια φάση (α) και ενός μορίου με μια στερεή επιφάνεια (β) (οι ενεργειακές διαφορές που παρουσιάζονται είναι μόνο ποιοτικές και όχι ποσοτικές) [74].

Για δύο μόρια A και B που αλληλεπιδρούν στην αέρια φάση (Σχ. 19α) θα ισχύουν τα πιο κάτω:

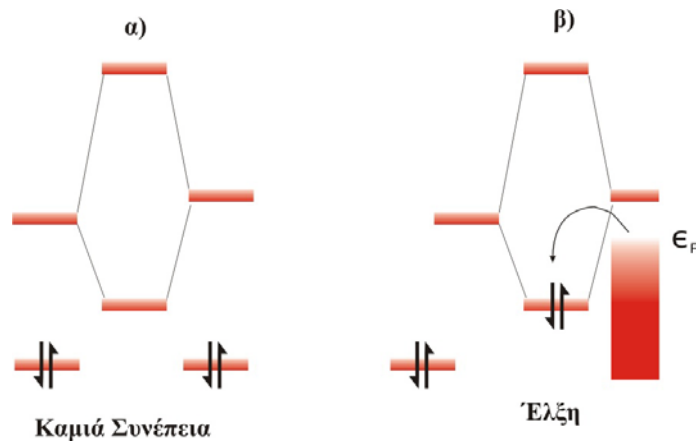
- i) Οι ρυθμίζουσες αλληλεπιδράσεις είναι αυτές οι δύο ηλεκτρονίων δύο τροχιακών, οι οποίες είναι σταθεροποιητικές και σημαίνονται με (1) και (2) στο Σχ. 1.9α. Ανάλογα με τις σχετικές ενέργειες του κάθε τροχιακού και την ποιότητα της επικάλυψης, θα υπάρξει μεταφορά φορτίου από το ένα σύστημα στο άλλο. Κατά την αλληλεπίδραση (1), το μόριο A είναι ο δότης ή η βάση, ενώ το μόριο B (Σχ. 19α) ή η επιφάνεια (Σχ. 19β) είναι ο δέκτης ή το οξύ. Το αντίθετο συμβαίνει κατά την αλληλεπίδραση (2).
- ii) Η αλληλεπίδραση (3) είναι αλληλεπίδραση δύο τροχιακών τεσσάρων ηλεκτρονίων και είναι αποσταθεροποιητική ή απωστική, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10α. 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 (Σχήμα 1.10β). Φαίνεται ξεκάθαρα λοιπόν ότι η δημιουργία δεσμού ευνοείται στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης μορίου-στερεής επιφάνειας.

- iii) Η αλληλεπίδραση (4) εμπλέκει δύο άδεια τροχιακά. Γενικά δεν θα είχε καμία συνέπεια αφού τα τροχιακά δεν έχουν κανένα ενεργειακό περιεχόμενο (Σχήμα 1.11α). Παρόλα 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 Α-στερεής επιφάνειας (Σχήμα 1.11β).
- iv) Η αλληλεπίδραση (5) (Σχ. 1.9) συμβαίνει μόνο στην περίπτωση όπου το στερεό είναι μέταλλο. Κατά την αλληλεπίδραση αυτή ηλεκτρόνια από το επίπεδο Fermi του μετάλλου μεταφέρονται προς τα τροχιακά του προσροφημένου είδους, ή αντίστροφα. Η αλληλεπίδραση αυτή είναι δευτέρης τάξης και συμβαίνει με σκοπό την αναπλήρωση των κενών που δημιουργούνται από τις αλληλεπιδράσεις πρώτης τάξης (1-4).



Σχήμα 1.10: Αλληλεπίδραση δύο τροχιακών τεσσάρων ηλεκτρονίων σε σύστημα δύο μορίων στην αέρια φάση (α) και σε σύστημα μορίου με στερεή επιφάνεια (β).



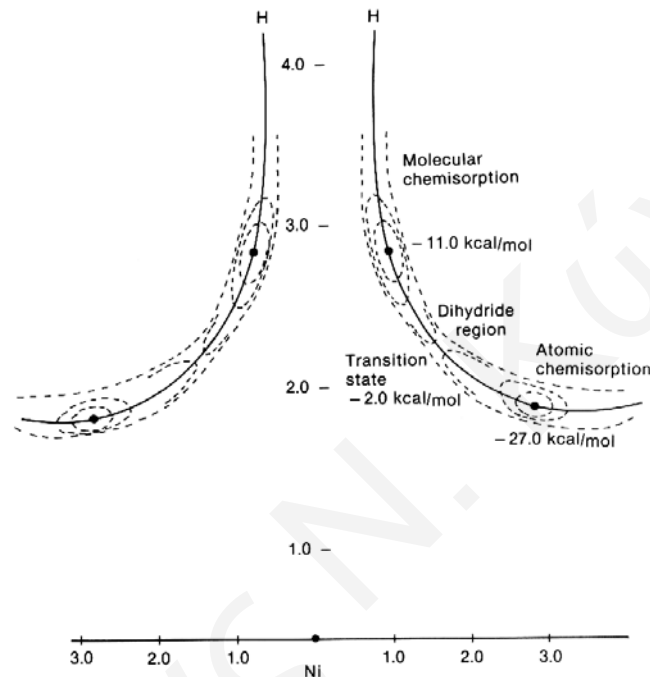
Σχήμα 1.11: Αλληλεπίδραση δύο κενών τροχιακών σε σύστημα δύο μορίων στην αέρια φάση (α) και σε σύστημα μορίου με στερεή επιφάνεια (β).

- Διασπαστική χημειορρόφηση H_2

Είναι γνωστό ότι το H_2 προσροφάται σχεδόν πάντα διασπαστικά πάνω στα περισσότερα μέταλλα μετάπτωσης [75]. Η προσρόφηση αυτή μπορεί να είναι είτε ενεργοποιημένη είτε μη ενεργοποιημένη, ανάλογα με το είδος του μετάλλου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διασπαστική χημειορρόφηση H_2 σε επιφάνεια Ni ή Pt και σε επιφάνεια Cu. Στην πρώτη περίπτωση (Ni, Pt) η διάσπαση του H_2 γίνεται πολύ εύκολα, ενώ στην δεύτερη περίπτωση αρκετά δυσκολότερα. Το πιο πάνω φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί ως εξής:

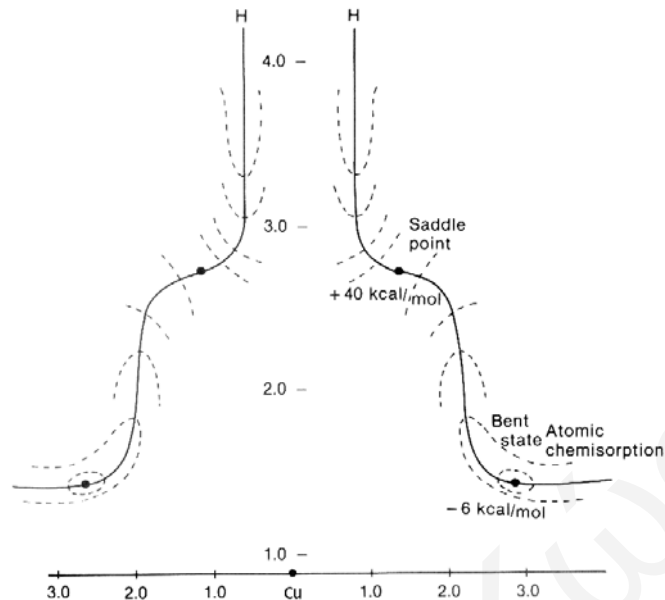
Κατά την διάσπαση του δεσμού του μορίου του υδρογόνου θα πρέπει να είναι δυνατός ο σχηματισμός δύο νέων δεσμών μεταξύ των ατόμων υδρογόνου που προκύπτουν και της επιφάνειας του μετάλλου. Για να γίνει όμως αυτό θα πρέπει τα άτομα του μετάλλου να έχουν τουλάχιστο δύο ημιπλήρη τροχιακά. Η προϋπόθεση αυτή πληρείται στην περίπτωση του Ni το οποίο διαθέτει ένα 4s και ένα 3d τροχιακό, τα οποία διαθέτουν από ένα ηλεκτρόνιο. Παρόμοια, ο Pt διαθέτει ένα 6s και ένα 5d τροχιακό, με ένα ηλεκτρόνιο στο καθένα. Στην περίπτωση όμως του Cu, η πιο πάνω προϋπόθεση δεν πληρείται αφού τα άτομα του Cu διαθέτουν μόνο ένα 4s τροχιακό το οποίο είναι ημιπλήρες. Με βάση τα πιο πάνω, έχουν γίνει διάφοροι θεωρητικοί υπολογισμοί [76] οι οποίοι δείχνουν ότι, ξεκινώντας από το απλό σύστημα NiH_2 , το ενεργειακό φράγμα για τη διάσπαση του υδρογόνου είναι πολύ μικρό. Οι αντίστοιχοι υπολογισμοί που έγιναν ξεκινώντας από το σύστημα CuH_2 [77] επιβεβαίωσαν την ύπαρξη μιας υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης (> 325 kJ/mol) για την διάσπαση του H_2 . Τα Σχήματα 1.12 και 1.13 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα μοντελοποίησης της διασπαστικής χημικής προσρόφησης του H_2 σε κρυσταλλίτη Ni_{13} (κρυσταλλίτης Ni 13 ατόμων) (Σχ.1.12) [76] και σε κρυσταλλίτη Cu_{13} (Σχ. 1.13) [77] σε θέσεις on-top. Οι ενέργειες δίνονται σε σχέση

με την ενέργεια του H_2 σε μεγάλη απόσταση από τους κρυσταλλίτες Ni_{13} και Cu_{13} , αντίστοιχα. Η συνεχής γραμμή αντιπροσωπεύει την διαδρομή ελάχιστης ενέργειας. Από τη σύγκριση των δύο Σχημάτων 1.12 και 1.13 φαίνεται ξεκάθαρα η μεγάλη διαφορά στη διασπαστική συμπεριφορά των δύο μετάλλων ως προς το H_2 . Στην περίπτωση του νικελίου (Σχ. 1.12), το μόριο του υδρογόνου εισέρχεται μέσα σε ένα αρκετά βαθύ ενεργειακό πηγάδι χημειορόφησης και στην συνέχεια προχωρεί ομαλά, μέσω μιας κατάστασης διυδριδίου (dihydride), στην περιοχή της ατομικής χημειορόφησης.



Σχήμα 1.12: Σχηματικό διάγραμμα της ενέργειας δυναμικού στην επιφάνεια του κρυσταλλίτη Ni_{13} κατά την διασπαστική χημειορόφηση H_2 .

Το ενεργειακό φράγμα κατά τη διάρκεια όλης αυτής της διεργασίας είναι πολύ κοντά στο μηδέν. Αντίθετα, στην περίπτωση του χαλκού (Σχ. 1.13), η ενέργεια του μοριακού υδρογόνου αυξάνει σημαντικά μέχρι να ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα των 167 kJ/mol. Ο δρόμος ελάχιστης ενέργειας στην τελευταία περίπτωση είναι παράλληλος με την επιφάνεια, γεγονός που υποδεικνύει ότι η επιφάνεια του χαλκού σχεδόν δεν συμμετέχει στην τελική διάσπαση του δεσμού H-H. Επιπλέον, στην περίπτωση του χαλκού δεν υπάρχει αρχική μοριακή χημειορόφηση του H_2 ούτε και περιοχή χαμηλής ενέργειας διυδριδίου. Αυτό επειδή για το στάδιο αυτό απαιτείται η ύπαρξη ημιπλήρων 3d τροχιακών στην επιφάνεια του ατόμου του μετάλλου. Η μοριακή προσρόφηση είναι δυνατό να συμβεί μόνο όταν οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των 4s και των διπλά καταλυμένων σ_g τροχιακών του H_2 μπορούν να μειωθούν. Αυτό γίνεται με υβριδισμό s- d_s εάν υπάρχει ένα τουλάχιστο ημιπλήρες 3d τροχιακό.



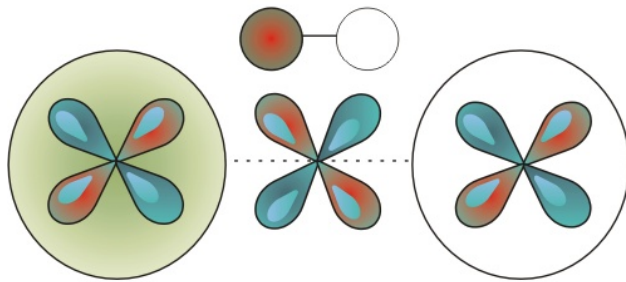
Σχήμα 1.13: Σχηματικό διάγραμμα της ενέργειας δυναμικού στην επιφάνεια του κρυσταλλίτη Cu_{13} κατά την διασπαστική χημειορρόφηση H_2 .

Με βάση τους πιο πάνω θεωρητικούς υπολογισμούς εξηγείται ικανοποιητικά η διαφορά μεταξύ νικελίου και χαλκού όσον αφορά τη χημειορρόφηση του H_2 . Παρόλα αυτά, στην πράξη η ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορρόφησης H_2 σε επιφάνεια Cu δεν είναι τόσο υψηλή όπως προβλέπεται από τη θεωρία, αλλά φτάνει μόλις τα 17 kJ/mol [76]. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το μοντέλο του κρυσταλλίτη Cu_{13} δεν αποδίδει την πραγματική ενεργειακή κατάσταση σε μια πραγματική επιφάνεια χαλκού όπου βρέθηκε ότι ατέλειες της δομής του χαλκού συμμετέχουν στην ενεργοποιημένη χημική προσρόφηση του H_2 .

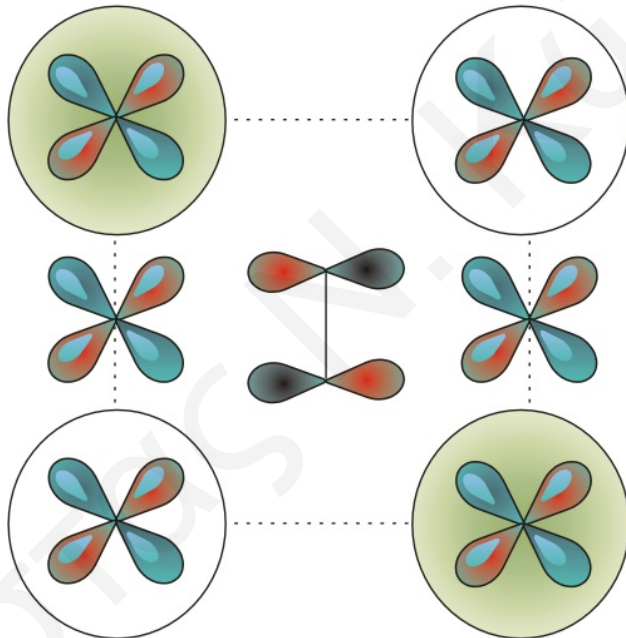
- Διασπαστική χημειορρόφηση O_2

Όπως το H_2 έτσι και το O_2 προσροφάται διασπαστικά πάνω στην επιφάνεια των περισσότερων μετάλλων μετάπτωσης (Ni , ο Pt , το Pd κ.τ.λ.). Η επικρατέστερη θεωρία της διάσπαση του O_2 είναι αυτή των Brundle et al. [77]. Σε αντίθεση όμως με το H_2 , το O_2 βρέθηκε να διασπάται ευκολότερα σε μέταλλα τα οποία δεν έχουν ημιπλήρη d τροχιακά ή δεν έχουν καθόλου d τροχιακά [78]. Για την διασαφήνιση του μηχανισμού της on-top διασπαστικής χημειορρόφησης του O_2 δίνεται το διάγραμμα του Σχήματος 1.14α. Το Σχ. 1.14 περιγράφει τα τροχιακά που βρίσκονται στην επιφάνεια του μετάλλου και τα οποία συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμού με τα άτομα του οξυγόνου.

α) on-top διάσπαση σ-δεσμού



β) γεφυρωτή διάσπαση π-δεσμού



Σχήμα 1.14: Σχηματικό διάγραμμα τροχιακών στην επιφάνεια μετάλλου κατά την διασπαστική χημειορόφηση O_2 . α) διάσπαση σ-δεσμού σε on-top άτομο μετάλλου, β) διάσπαση π-δεσμού σε δύο άτομα μετάλλου σε γεφυρωτή θέση.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.14, τα άτομα μετάλλου τα οποία θα μπορούσαν να συμμετείχαν στο σχηματισμό δεσμού με τα άτομα O είναι τρία, τα δύο γειτονικά καθώς και αυτό που βρίσκεται σε θέση on-top. Εξ' αρχής μπορεί να αποκλειστεί το 4s τροχιακό του on-top ατόμου μετάλλου για λόγους συμμετρίας. Επομένως, η συνεισφορά από αυτό το άτομο μετάλλου είναι μόνο μέσω του 3d τροχιακού του. Από την άλλη, τα γειτονικά άτομα μπορούν να συνεισφέρουν τόσο μέσω των 3d όσο και μέσω των 4s τροχιακών τους. Λαμβάνοντας υπόψιν όμως ότι η διάχυση των 3d τροχιακών είναι πολύ μικρότερη

από αυτή των 4s τροχιακών, τότε γίνεται ξεκάθαρο ότι η συνεισφορά των τελευταίων θα είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των πρώτων. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την περίπτωση της διάσπασης του H_2 . Στην τελευταία περίπτωση η απόσταση H-H είναι σημαντικά μικρότερη με αποτέλεσμα η επικάλυψη των τροχιακών του H_2 με τα 4s τροχιακά των γειτονικών ατόμων μετάλλων να είναι πολύ μικρή.

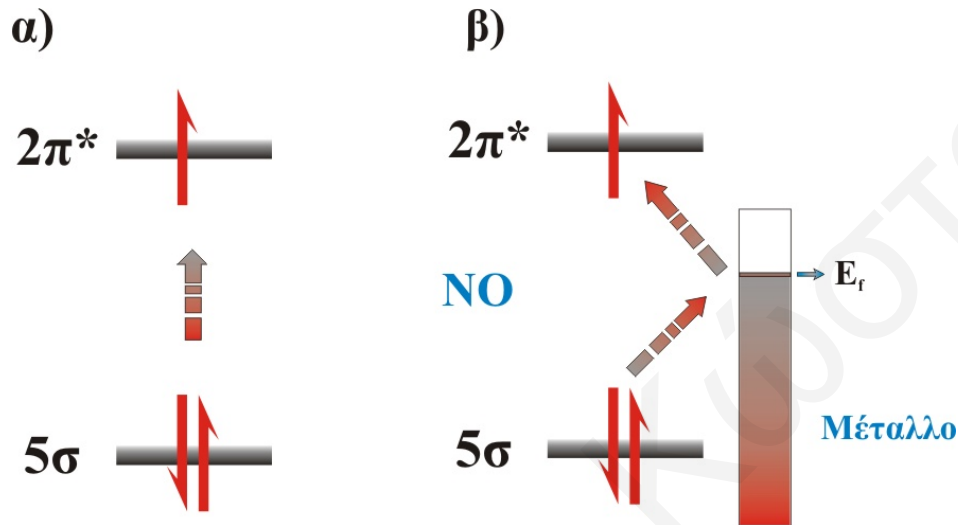
Μια άλλη περίπτωση στην οποία τα 3d τροχιακά του μετάλλου μπορούν να παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό δεσμών με τα άτομα O είναι η περίπτωση της γεφυρωτής διάσπασης του O_2 (Σχ. 1.14β). Στην περίπτωση αυτή τα 4s τροχιακά των γεφυρωμένων ατόμων μετάλλου δεν συνεισφέρουν αφού είναι αντισυμμετρικά με το $2p^*$ τροχιακό του O_2 . Αυτό όμως δεν συμβαίνει στην περίπτωση της διάσπασης του πολύ ισχυρού δεσμού του N_2 . Στην τελευταία περίπτωση η συνεισφορά των 4s τροχιακών των γεφυρωμένων ατόμων μετάλλου είναι πολύ μεγάλη.

- Χημική προσρόφηση NO σε μεταλλική επιφάνεια Pt

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το NO είναι θερμοδυναμικά ασταθές αφού η ελεύθερη ενέργεια διάσπασης του είναι πολύ μεγαλύτερη από το μηδέν ($\Delta G = -86 \text{ kJ/mol}$). Παρόλα αυτά η διάσπαση του NO στην αέρια φάση δεν λαμβάνει χώρα παρά μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($T > 1000^\circ\text{C}$) αφού υπάρχει ένα πολύ υψηλό ενεργειακό φράγμα ($E_{\text{act}} = 364 \text{ kJ/mol}$). Η διάσπαση του NO όμως γίνεται πολύ ευκολότερη εάν προηγηθεί προσρόφηση του τελευταίου σε μια στερεή επιφάνεια [79]. Μια αρκετά απλή αλλά ικανοποιητική εξήγηση του πιο πάνω φαινομένου δίνεται εάν συγκρίνουμε τα μοριακά τροχιακά του NO πριν και μετά την προσρόφηση του σε μία στερεή επιφάνεια. Όπως και προηγουμένως, τα τροχιακά τα οποία παίζουν τον σημαντικότερο ρόλο κατά την αλληλεπίδραση ενός μορίου με ένα άλλο μόριο ή με μια επιφάνεια, είναι τα μετωπικά τροχιακά. Στην περίπτωση του NO τα τροχιακά αυτά είναι το $2p^*$ και το 5s. Το πρώτο είναι ημιπλήρες ενώ το δεύτερο πλήρες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.15α, για να αποσταθεροποιηθεί και να διασπαστεί το μόριο του NO θα πρέπει να υπάρξει μεταφορά φορτίου (ηλεκτρονίων) από το $5s_{2p}$ στο $2p^*$ αντιδεσμικό τροχιακό του. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του μορίου και άρα την αποσταθεροποίησή του.

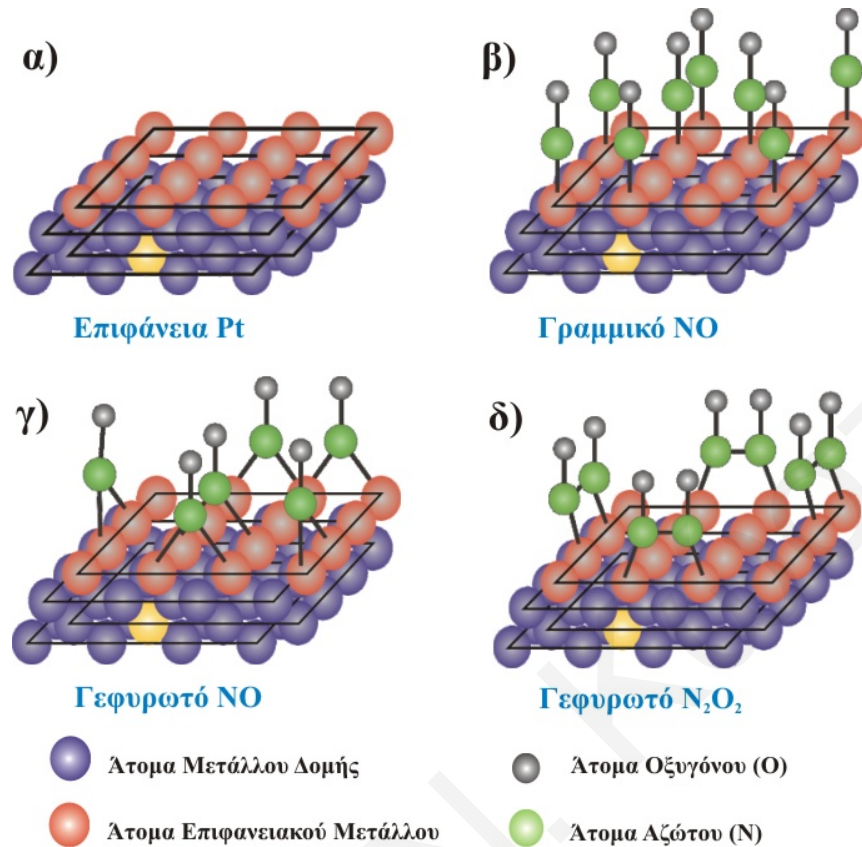
Παρόλα αυτά η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από το $5s_{2p}$ στο $2p^*$ τροχιακό είναι ισχυρά ενεργοποιημένη και γι' αυτό η διάσπαση του NO είναι πάρα πολύ δύσκολη στην αέρια φάση. Στην περίπτωση όμως που το NO προσροφάται σε μια στερεή μεταλλική επιφάνεια (Σχ. 1.15β), τότε η αποσταθεροποίηση του καθίσταται δυνατή με δύο τρόπους. Ηλεκτρόνια από τα τροχιακά του μετάλλου (επίπεδο Fermi) μπορούν να κινηθούν προς το $2p^*$ αντιδεσμικό τροχιακό του NO μέσω μιας αλληλεπίδρασης δύο τροχιακών δύο ηλεκτρονίων. Αυτό είναι αποτέλεσμα της μικρής ενεργειακής διαφοράς μεταξύ των δύο ενεργειακών σταθμών. Επιπλέον, ηλεκτρόνια από το 5s 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. Να σημειωθεί ότι και στις δύο πιο πάνω περιπτώσεις θα υπάρξει αποσταθεροποίηση του μορίου του NO.



Σχήμα 1.15: Μετακίνηση φορτίων στα τροχιακά του μορίου του NO πριν και μετά την χημική του προσρόφηση σε μεταλλική επιφάνεια.

Η χρήση της φασματοσκοπίας FTIR (Fourier Transform Infra Red) [80-83] καθώς και άλλων φασματοσκοπικών τεχνικών, όπως η HREELS [84, 85], έχει οδηγήσει στην εξακρίβωση της χημικής δομής του NO που προσροφάται σε διάφορες στερεές επιφάνειες. Στο Σχήμα 1.16 παρουσιάζονται οι κυριότερες από αυτές τις χημικές δομές για το NO σε υπόστρωμα μετάλλου Pt [86-88]. Στο Σχ. 1.16α παρουσιάζεται η καταλυτική επιφάνεια πριν την χημική προσρόφηση. Στο Σχ. 16β βλέπουμε την γραμμική προσρόφηση του NO, όπου κάθε άτομο N σχηματίζει ένα δεσμό με ένα επιφανειακό άτομο μετάλλου (M). Στο Σχ. 1.16γ έχουμε τη γεφυρωτή προσρόφηση του NO στην επιφάνεια Pt όπου το μόριο NO ενώνεται με δύο άτομα μετάλλου. Τέλος, στο Σχ. 1.16δ έχουμε γεφυρωτή προσρόφηση του NO προς σχηματισμό του μοριακού είδους N_2O_2 , όπου δύο άτομα N ενώνονται μεταξύ τους και στη συνέχεια το κάθε άτομο N με ένα άτομο μετάλλου.



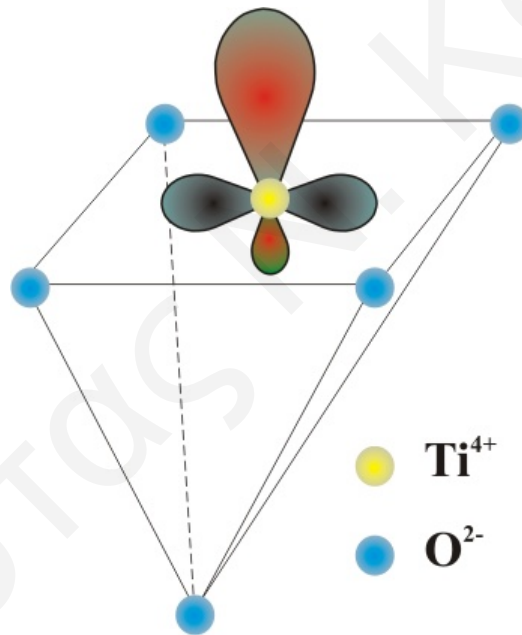
Σχήμα 1.16: Τρόποι χημειορρόφησης του NO σε μεταλλική επιφάνεια Pt.

- Χημική Προσρόφηση NO σε Επιφάνειες Μεταλλοξειδίων

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων που αφορούν μελέτες που έχουν γίνει για τη χημική προσρόφηση του NO σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων όπως το ZrO₂ [89], το La₂O₃ [90], το V₂O₅ [91], το MgO [92] και το CeO₂ [93]. Οι αρχές της χημικής προσρόφησης σε μια επιφάνεια μεταλλοξειδίου δεν διαφέρουν πολύ από αυτές της προσρόφησης σε οποιαδήποτε στερεή επιφάνεια. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων η χημική προσρόφηση είναι πιο πολύπλοκη από ότι 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 την χημική προσρόφηση [94-96]. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι το μόριο του NO έχει τη δυνατότητα να προσροφάται σε κενότητες οξυγόνου σε συγκεκριμένα μεταλλοξείδια όπως είναι το CeO₂ [94, 96] και το ZrO₂ [95]. Επιπλέον, η ύπαρξη ισχυρών ηλεκτρικών πεδίων στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων είναι ένα γεγονός που διαφοροποιεί αρκετά τον μηχανισμό της χημικής προσρόφησης του NO σε σχέση με τα μέταλλα. Ο Libby [97]

επισημαίνει και αποδεικνύει τη σημαντικότητα του τελευταίου γεγονότος. Στην εργασία αυτή έχει μελετηθεί η επίδραση που έχει η εφαρμογή εξωτερικών ηλεκτρικών πεδίων στην χημική προσρόφηση του NO σε επιφάνεια Pt. Έχει βρεθεί [97] ότι η ένταση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου επηρεάζει σημαντικά τόσο την έκταση όσο και την ποιότητα της χημικής προσρόφησης του NO.

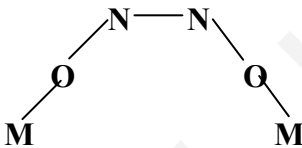
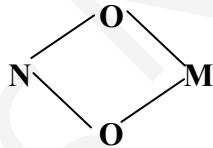
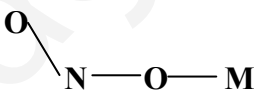
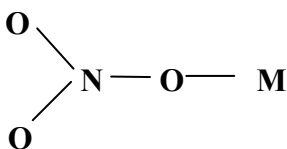
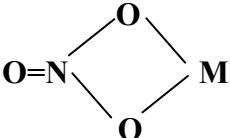
Όπως έχει αναφερθεί, στην περίπτωση των μεταλλοξειδίων τα μοριακά τροχιακά της επιφάνειας είναι αρκετά διαφοροποιημένα από αυτά των μετάλλων. Αυτό συμβαίνει λόγω υβριδισμού των ατομικών τροχιακών των μεταλλοκατιόντων με αυτά των οξυγόνων του μεταλλοξειδίου. Στο Σχήμα 1.17 παρουσιάζονται τα τροχιακά του πενταενταγμένου Ti^{4+} στην επιφάνεια οξειδίου του τιτανίου [96]. Το μόριο του NO είναι δυνατό να προσροφηθεί είτε στα μεταλλοκατιόντα είτε στα οξυγόνα μιας επιφάνειας μεταλλοξειδίου. Επιπλέον, τα κέντρα προσρόφησης του NO μπορεί να είναι ο συνδυασμός μεταλλοκατιόντων και οξυγόνων (pair site).



Σχήμα 1.17: Μοριακά τροχιακά πενταενταγμένου Ti^{4+} στην επιφάνεια οξειδίου του τιτανίου [96].

Οι πιθανές δομές χημικά προσροφημένου NO σε μια επιφάνεια μεταλλοξειδίου, καθώς και η αντίδραση σχηματισμού τους αναφέρονται στην βιβλιογραφία [83, 84] και συνοψίζονται στον πιο κάτω Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2: 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	$\text{N} - \text{O} - \square/e^-$	$\text{NO}(\text{g}) + (\square/e^-) \leftrightarrow \text{NO}^-$
Cis-N₂O₂²⁻		$2\text{NO}^- \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$
Χηλικό Nitro		$\text{NO}(\text{g}) + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{NO}_2^{2-}$ $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}^- \leftrightarrow \text{NO}_2^-$ $\text{NO}(\text{g}) + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{NO}_2^- + e^-$
Nitrito		
Μono- υποκατεστημένο Nitrate		$\text{NO}_2^- + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{NO}_3^- + 2e^-$
Δι-υποκατεστημένο Nitrate		$\text{NO}_2^{2-} + \text{O}^- \leftrightarrow \text{NO}_3^- + 2e^-$

\square/e^- : F-center

1.5 Περοβσκιτικά Υλικά ως Καταλύτες

1.5.1 Γενικά Περί Περοβσκιτών

Το 1839 ο G. Rose ανακάλυψε ένα ορυκτό με το χημικό τύπο CaTiO_3 , το οποίο ονόμασε περοβσκίτη, προς τιμή του Ρώσου ορυκτολόγου και μετέπειτα αντιπροέδρου της Ρωσίας Lev Aleksevich Perovski. Έκτοτε, με τον όρο περοβσκίτες χαρακτηρίζεται μια μεγάλη κατηγορία στερεών ισοδομικών με το παραπάνω ορυκτό που έχουν το γενικό τύπο ABX_3 . Στην ένωση αυτή τα A και B είναι κατιόντα και το X είναι ανιόν.

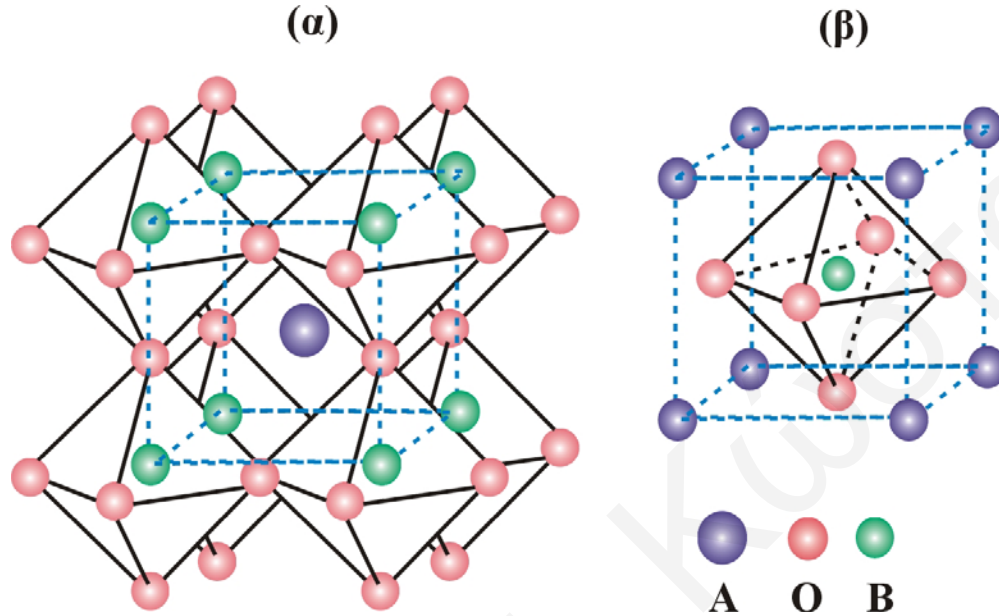
Τα περοβσκιτικά υλικά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τα τελευταία τριάντα χρόνια με αποτέλεσμα η εκτεταμένη έρευνα αυτών να έχει οδηγήσει στην ανακάλυψη ενός μεγάλου αριθμού νέων εφαρμογών. Οι εφαρμογές αυτές οφείλονται τόσο στις φυσικές όσο και στις χημικές τους ιδιότητες. Ορισμένες από τις σημαντικότερες εφαρμογές των περοβσκιτών αφορούν τον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης [98], ενώ άλλες αφορούν γενικότερα τον τομέα της επιστήμης των υλικών. Ιδιαίτερη ώθηση στον τομέα αυτό παρατηρήθηκε ύστερα από την ανακάλυψη υπεραγωγιμότητας στα περοβσκιτικά υλικά La-Ba-Cu-O σε υψηλές θερμοκρασίες [99]. Ακόμη πιο πρόσφατα, ύστερα από την παρατήρηση πολύ μεγάλης μείωσης της ηλεκτρικής αντίστασης στα υλικά με το γενικό τύπο $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, όπου Ln = σπάνιες γαίες και $\text{A} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ή Pb^{2+} , με εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ξεκίνησε εκτεταμένη μελέτη των υλικών αυτών λόγω των πιθανών τεχνολογικών εφαρμογών τους [100]. Το ευρύ φάσμα των ιδιοτήτων και των εφαρμογών των περοβσκιτών αποδεικνύει τον εύστοχο χαρακτηρισμό “Χημικοί Χαμαιλέοντες” που τους έχει αποδοθεί [101].

1.5.2 Δομή Περοβσκιτών

Οι ενώσεις οι οποίες εμφανίζονται με το γενικό χημικό τύπο ABX_3 είναι είτε ενώσεις με την δομή του ιλμενίτη, στις οποίες και τα δύο κατιόντα είναι οκταεδρικά ενταγμένα με τα ανιόντα X, είτε περοβσκιτικές ενώσεις στις οποίες τα κατιόντα A και B είναι δωδεκαεδρικά και οκταεδρικά ενταγμένα αντίστοιχα με τα ανιόντα X [101]. Οι ιλμενίτες είναι παράγωγα της δομής του κορουνδίου (A_2X_3), όπου τις θέσεις του ιόντος A καταλαμβάνουν εναλλακτικά τα κατιόντα A και B. Η ιδανική δομή των περοβσκιτών είναι η κυβική και μπορεί να απεικονισθεί σχηματικά με δύο τρόπους όπως φαίνεται στα ακόλουθα Σχήματα 1.18 και 1.19.

Στους περοβσκίτες τα ανιόντα X είναι συνήθως άτομα οξυγόνου, μπορεί όμως να είναι και άλλα στοιχεία όπως αλογόνα. Στο Σχ. 1.18α απεικονίζεται η μοναδιαία κυψελίδα του περοβσκίτη η οποία αποτελείται από έναν κύβο, το κέντρο του οποίου καταλαμβάνεται από το κατιόν A, ενώ τα κατιόντα B είναι τοποθετημένα στις κορυφές αυτού. Από το Σχήμα αυτό γίνεται εμφανές ότι το κατιόν A είναι δωδεκαεδρικά ενταγμένο ως προς τα ανιόντα O τα οποία είναι τοποθετημένα στα μέσα των ακμών του κύβου. Στο Σχ. 1.18β απεικονίζεται η μοναδιαία κυψελίδα του

περοβσκίτη όπου το κέντρο της περοβσκιτικής δομής καταλαμβάνεται από το κατιόν B, το οποίο περιβάλλεται από οκτώ κατιόντα A τοποθετημένα στις κορυφές του κύβου, καθώς και από έξι ανιόντα O, τα οποία βρίσκονται στα μέσα των εδρών του κύβου σχηματίζοντας οκτάεδρα του τύπου BO_6 .



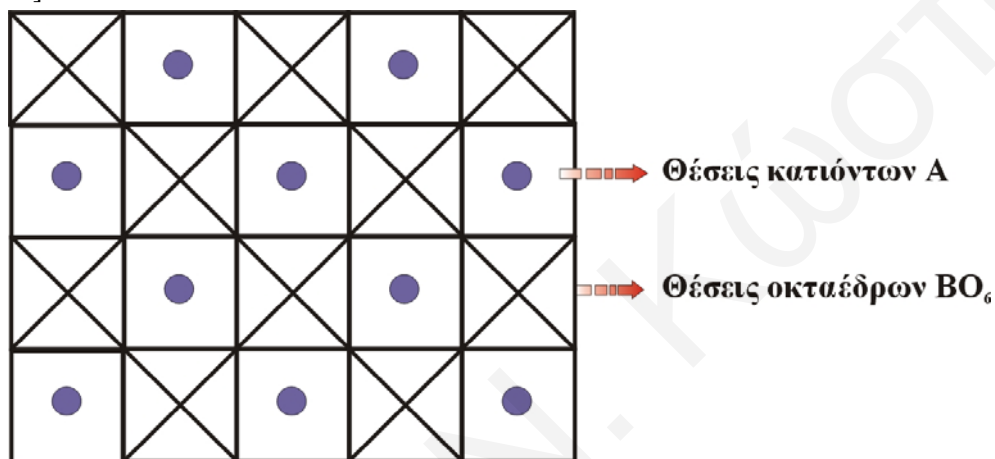
Σχήμα 1.18: Ιδανική περοβσκιτική δομή ABO_3 με τα κατιόντα A (α) ή B (β) στο κέντρο της δομής.

Οι ενδοατομικές αποστάσεις σε μια ιδανική κυβική περοβσκιτική δομή μπορούν να υπολογιστούν με χρήση απλών κανόνων γεωμετρίας. Λόγω της οκταεδρικής ένταξης του ιόντος B με τα ιόντα οξυγόνου, η απόσταση B-O θα ισούται με το ήμισυ της ακμής a μιας κυψελίδας, δηλαδή, $r_{B-O} = a/2$. Το ανιόν A που βρίσκεται στο κέντρο της κυβικής δομής και είναι δωδεκαεδρικά ενταγμένο με τα ιόντα οξυγόνου θα ισαπέχει από αυτά κατά μια απόσταση ίση με το ήμισυ της διαγωνίου κάθε κυψελίδας, δηλαδή, $r_{A-O} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$.

Κάθε ιόν οξυγόνου έχει δύο ιόντα B ως πιο κοντινούς γείτονες και τέσσερα ιόντα A συνεπίπεδα με αυτό [102]. Μια διαφορετική εικόνα της δομής αυτών των υλικών μπορεί να εμφανισθεί από την κάτοψη κατά μήκος της διεύθυνσης (100) που κάνει δυνατή την περιγραφή αυτών των δομών ως ένα σύνολο σηράγγων τετραγωνικού σχήματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.19 [102].

Για τις στοιχειομετρικές περοβσκιτικές ενώσεις εκτός από τους γεωμετρικούς περιορισμούς της δομής, οι οποίοι προαναφέρθηκαν, θα πρέπει να ικανοποιείται και η απαίτηση για ηλεκτρική ουδετερότητα. Υπάρχουν τρεις συνδυασμοί των ιόντων A^{a+} και X^{x+} οι οποίοι ικανοποιούν την απαίτηση $a+x = 6$. Αυτό συνεπάγεται ότι οι περοβσκίτες μπορούν να σχηματίζονται με τη συμμετοχή στη δομή τους πολλών διαφορετικών στοιχείων, όπως στοιχείων μετάπτωσης, αλκαλικών και σπανίων γαιών.

Βέβαια όλοι αυτοί οι πιθανοί συνδυασμοί περιορίζονται από την προαναφερθείσα απαίτηση για σταθεροποίηση των ιόντων A και B σε δωδεκαεδρική και οκταεδρική γεωμετρία, αντίστοιχα. Επίσης, σημαντικό ρόλο φαίνεται να παίζει και η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ιόντος B, αν και η επίδραση αυτής στην περοβσκιτική δομή δεν είναι έκδηλη. Για παράδειγμα, ο Goodenough [103] έχει αναφέρει ότι εφόσον το Sb^{5+} σχηματίζει γωνίες δεσμών Sb-O-Sb 90° και 130° παρά 180° , τότε δεν είναι δυνατό να υφίσταται η δομή $KSbO_3$, η οποία πράγματι δεν έχει παρατηρηθεί. Η σταθερότητα επίσης των περοβσκιτών εξαρτάται άμεσα από τα σχετικά μεγέθη των ιόντων A και B για τις ακτίνες των οποίων πρέπει να ισχύει: $R_A > 0.9 \text{ \AA}$ και $R_B > 0.51 \text{ \AA}$ [103].



Σχήμα 1.19: Κάτοψη κατά μήκος της διεύθυνσης (100) στην δομή του περοβσκίτη που κάνει δυνατή την περιγραφή των υλικών ως ένα σύνολο σηράγγων τετραγωνικού σχήματος.

Ο Goldschmidt [104] λαμβάνοντας υπόψη τους γεωμετρικούς περιορισμούς προσδιόρισε τα όρια του μεγέθους των ιόντων της δομής του περοβσκίτη εισάγοντας τον παράγοντα ανοχής t . Σε μια ιδεατή περοβσκιτική δομή οι ιονικές ακτίνες των ιόντων A, B, X θα πρέπει να ικανοποιούν την σχέση:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (1.29)$$

όπου R_A , R_B και R_X είναι οι ακτίνες των ιόντων A, B και X, αντίστοιχα και t είναι ο παράγοντας ανοχής.

Η τιμή του παράγοντα ανοχής πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0.75 και 1.1 ($0.75 < t < 1.1$) προκειμένου να υφίσταται η περοβσκιτική δομή.

Ο παράγοντας ανοχής ισούται με μονάδα μόνο στην περίπτωση που η δομή του περοβσκίτη είναι η ιδανική κυβική. Η ιδανική κυβική δομή όμως εμφανίζεται σε ελάχιστες περιπτώσεις και κυρίως σε ψηλές θερμοκρασίες. Συνήθως η δομή των περοβσκιτών είναι παραμορφωμένη και συχνά παρουσιάζει μεταπτώσεις (transitions)

σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί η δομή της ένωσης BaTiO_3 , η οποία είναι κυβική σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 120°C , τετραγωνική μεταξύ 5°C και 120°C , ορθορομβική μεταξύ -80°C και 5°C και ρομβοεδρική για θερμοκρασίες μικρότερες των -80°C [104].

Για τιμές του $t > 1.1$ ο διαθέσιμος χώρος για τα ιόντα B που βρίσκονται στο κέντρο των οκταέδρων της δομής BO_6 είναι υπερβολικά μεγάλος. Αποτέλεσμα αυτού είναι οι αντίστοιχες δομές να είναι ασταθείς και να καταρρέουν. Μικρές τιμές του t ($t < 0.75$) αντιστοιχούν σε A και B ιόντα παρομοίου μεγέθους και οδηγούν σε πυκνές δομές, όπως αυτή του ιλμενίτη (π.χ. FeTiO_3).

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο παράγοντας ανοχής είναι προσεγγιστικός και εμπειρικός, αλλά πάρα πολύ χρήσιμος για να προβλέψουμε πιθανή εμφάνιση της περοβσκιτικής δομής. Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι κατά τη χρήση του πρέπει να λαμβάνουμε υπόψη ότι οι τιμές των ιοντικών ακτίνων είναι προσεγγιστικές και εξαρτώνται από τη συναρμογή των ιόντων στη δομή.

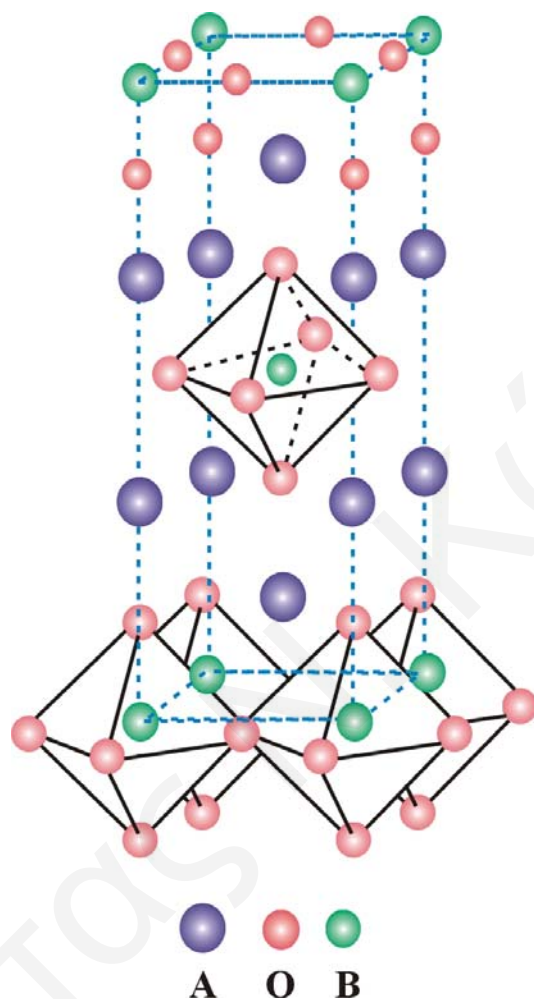
1.5.3 Σχετικές Δομές

Εκτός από τις απλές περοβσκιτικές δομές του τύπου ABO_3 , είναι δυνατό να παρασκευασθούν και οι λεγόμενες οικογένειες δομών Ruddlesden – Popper [105] με το γενικό τύπο $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (ABO_3) $_n\text{AO}$. Οι παραπάνω δομές για $n = 1$ σχετίζονται με αυτές των απλών περοβσκιτών και είναι ισοδομικές με τη δομή του K_2NiF_4 , η οποία είναι χαρακτηριστική φυλλόμορφη περοβσκιτική δομή δύο διαστάσεων και λαμβάνεται ως πρότυπο σχετικών ενώσεων [106]. Οι περισσότερες από τις σχετικές εργασίες που μελετούν τα φυλλόμορφα περοβσκιτικά υλικά της σειράς $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ αναφέρονται κύριως στη μελέτη της δομής και των ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τέτοιων ενώσεων [107]. Αυτές οι δομές αποτελούνται από πολλαπλά n επίπεδα περοβσκιτικών κυψελίδων ABO_3 όπου μεταξύ των n διαδοχικών αυτών επιπέδων παρεμβάλλεται ένα επίπεδο AO τύπου NaCl. Ο σχηματισμός αυτών των ενώσεων εξαρτάται από την ενέργεια σταθεροποίησης τους και από τον παράγοντα ανοχής t και κατά συνέπεια από τον αριθμό υποκαταστατών σε αυτά [108]. Χαρακτηριστικές ενώσεις της σειράς $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ αναφέρονται οι La_2NiO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ και $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

Τυπικό παράδειγμα φυλλόμορφης περοβσκιτικής δομής είναι η δομή του La_2NiO_4 ($n=1$) [106], η οποία αποτελείται από ενδιάμεσα στρώματα LaO με δομή NaCl μεταξύ μονάδων LaNiO_3 (Σχήμα 1.20). Ο αριθμός των υποκαταστατών στα A-κατιόντα στις ενώσεις αυτές είναι 9, ενώ στα απλά περοβσκιτικά οξειδία ο αντίστοιχος αριθμός είναι 12. Τέτοιες δομές είναι λιγότερο σταθερές από τις απλές περοβσκιτικές ενώσεις και τα όρια του επιτρεπόμενου μεγέθους των ιόντων A και B ορίζονται σύμφωνα με τη σχέση: $1.7 < R_A/R_B < 2.4$ [109].

Εκτός από τις προαναφερθείσες οικογένειες περοβσκιτών υπάρχουν δύο ακόμη σημαντικές κατηγορίες. Η μια οικογένεια από αυτές έχει τη γενική μορφή $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, με $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ή Ln και $B = \text{Ti}, \text{Nb}$, ενώ την άλλη σημαντική κατηγορία

αποτελούν οι φάσεις Aurivillious [110] στις οποίες τα άτομα βισμούθιου συνδυάζονται κατάλληλα σχηματίζοντας νέες δομές με το γενικό τύπο $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$, όπου $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{K}, \text{Na}, \text{Bi}$ και $\text{B} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{W}, \text{Mo}$ [111, 112].



Σχήμα 1.20: Απεικόνιση της φυλλόμορφης περοβσκιτικής δομής La_2NiO_4 ισοδομικής του K_2NiF_4 .

1.5.3.1 Στοιχειομετρικές Περοβσκιτικές Δομές

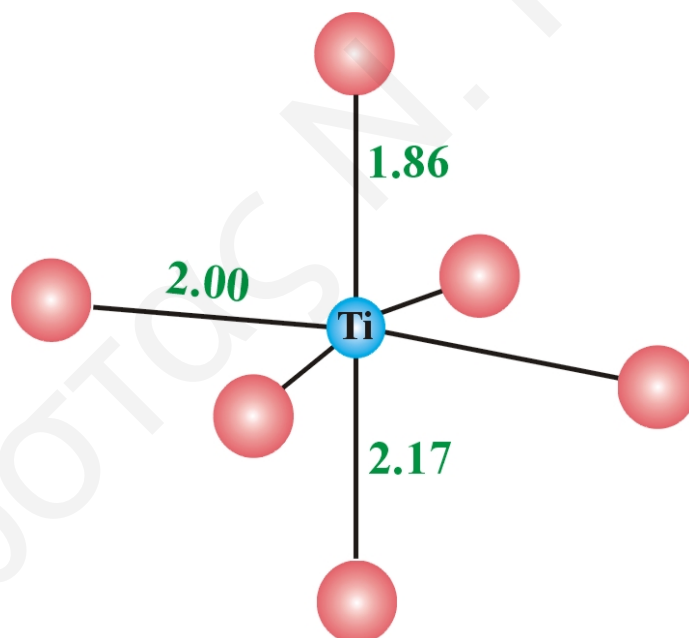
Οι στοιχειομετρικές περοβσκιτικές δομές με την γενική μορφή ABO_3 είναι πολυάριθμες και αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία μικτών οξειδίων των οποίων η δομή στηρίζεται σε αυτή της ένωσης ReO_3 . Μια συστηματική μελέτη των περοβσκιτών έχει γίνει από τον Galasso [113]. Ταξινομημένοι πίνακες με περοβσκιτικές δομές αναφέρονται στη βιβλιογραφία [103, 114]. Οι στοιχειομετρικοί περοβσκίτες μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τα σθένη των ιόντων A και B:

(α) $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}$ και σπανιότερα $\text{Rb}, \text{Tl}, \text{Cs}$, $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{I}$)

(β) $A^{+2}B^{+4}O_3$ ($A = Ba, Sr, Ca, Pb$ και σπανιότερα Cd , $B = Ti, Sn, Zr, Hf, Mn, Mo, Th, Fe, Ce, Pr, U$)

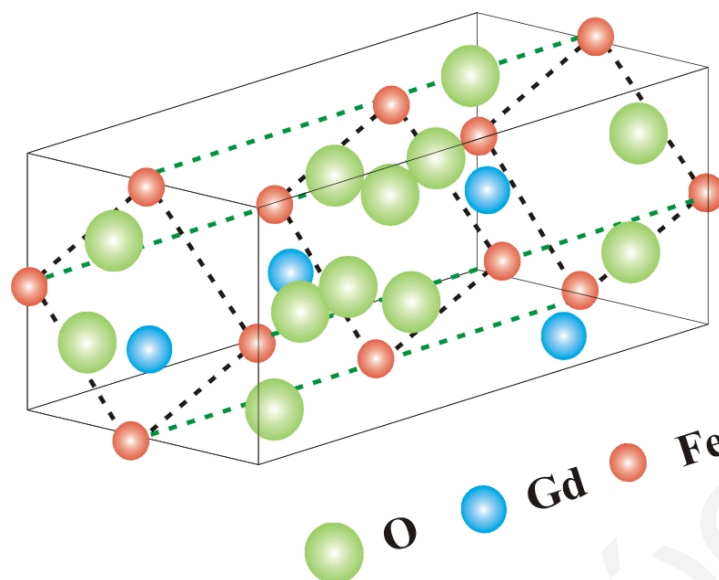
(γ) $A^{+3}B^{+3}O_3$ ($A = Ln, Bi, Y$, $B = Fe, Cr, Co, Mn, Ti, V, Al, Sc, Ga, In, Rh$).

Πολλά από τα φερροηλεκτρικά οξειδία ανήκουν στις κατηγορίες (α) και (β) και χαρακτηρίζονται από μια μικρή παραμόρφωση της κυβικής κυψελίδας. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό της ένωσης $BaTiO_3$ (Σχήμα 1.21) η οποία έχει πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Η κυψελίδα αυτής της ένωσης σε θερμοκρασία δωματίου είναι τετραγωνική. Επειδή το ιόν Ti είναι σχετικά μικρό για την οκταεδρική θέση, προκαλείται μη σύμπτωση του κέντρου των θετικών και αρνητικών φορτίων στο οκτάεδρο TiO_6 [115]. Αποτέλεσμα αυτού είναι να επέρχεται εκτροπή κατά 6% της αρχικής απόστασης $Ti-O$ προς τις κορυφές οξυγόνου. Το ιόν Ba^{2+} υπόκειται επίσης εκτροπή κατά την ίδια κατεύθυνση αλλά σε μικρότερο ποσοστό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του αριθμού ένταξης του τιτανίου από έξι σε πέντε (τετραγωνική πυραμίδα) έτσι ώστε να αποκαθίστανται επιτρεπτά μήκη δεσμών $Ti-O$. Αυτή η ‘κινητικότητα’ του τιτανίου στην οκταεδρική δομή προκαλεί σημαντική πολωσιμότητα, η οποία μπορεί να ανατραπεί παρουσία ηλεκτρικού πεδίου και η οποία είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία φερροηλεκτρισμού [115].



Σχήμα 1.21: Τετραγωνική δομή του $BaTiO_3$ που δείχνει την παραμόρφωση που υπάρχει στα οκτάεδρα TiO_6 (οι ενδοατομικές αποστάσεις δίνονται σε Å)

Στην τρίτη ομάδα οι περισσότερες ενώσεις είναι ορθορομβικές και εμφανίζουν το ίδιο είδος παραμόρφωσης. Χαρακτηριστικός περοβσκίτης αυτής της ομάδας είναι το $GdFeO_3$ (Σχήμα 1.22). Σε αυτή τη δομή το ιόν A δεν έχει αριθμό ένταξης δώδεκα αλλά οκτώ.



Σχήμα 1.22: Η ορθορομβική δομή του GdFeO_3 με τα ιόντα του Fe^{3+} σε οκταεδρική γεωμετρία.

1.5.3.2 Μη Στοιχειομετρικές Περοβσκιτικές Δομές

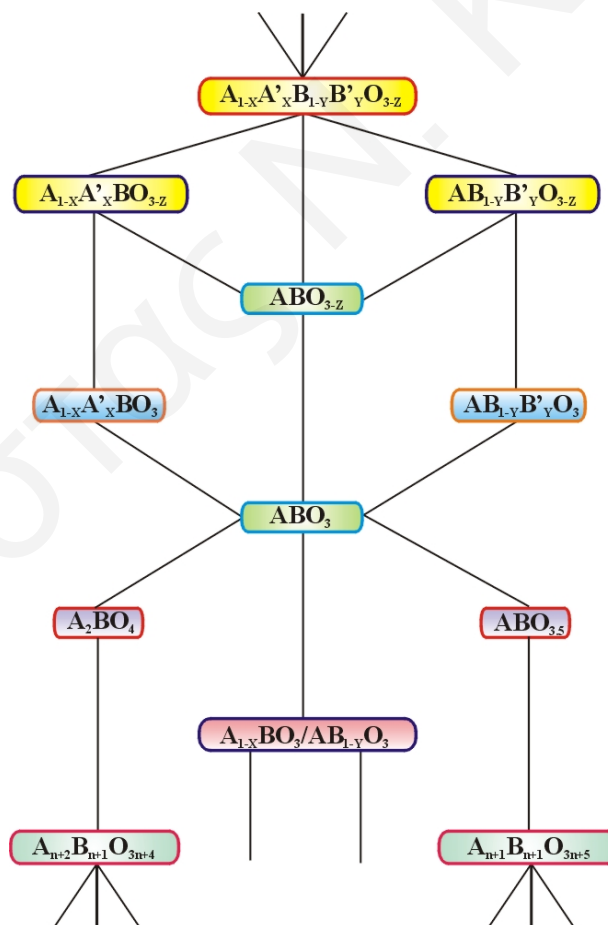
Ένα χαρακτηριστικό φαινόμενο στα περοβσκιτικά υλικά είναι η ικανότητα σταθεροποίησης ασυνήθιστων καταστάσεων, όπως π.χ. του Ni^{3+} και του Mn^{4+} στις ενώσεις LaNiO_3 και CaMnO_3 . Επιπλέον, υπάρχει και η δυνατότητα σταθεροποίησης μικτών οξειδωτικών καταστάσεων των ιόντων και των μετάλλων μετάπτωσης, όπως π.χ. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Αξιοσημείωτη επίσης είναι η ικανότητα των κατιόντων B να σταθεροποιούνται και σε άλλες συναρμογές εκτός της οκταεδρικής [116]. Αυτά τα χαρακτηριστικά των περοβσκιτών τα καθιστούν υπεύθυνα για όλες τις ενδιαφέρουσες και μεγάλου φάσματος ιδιότητες τους. Σ' αυτές συμβάλει και η δυνατότητα σταθεροποίησης μη στοιχειομετρικών καταστάσεων που προκύπτουν, είτε λόγω της παρουσίας κενοτήτων κατιόντων, είτε λόγω της παρουσίας κενοτήτων οξυγόνου στο πλέγμα. Στο Σχήμα 1.23 απεικονίζονται μερικές μη στοιχειομετρικές δομές που μπορούν να προκύψουν από τη βασική στοιχειομετρική ένωση ABO_3 [116].

Περοβσκίτες με ατέλειες στη δομή τους, οι οποίοι εμφανίζουν μεγάλο ενδιαφέρον και έχουν μελετηθεί περισσότερο στην ετερογενή κατάλυση, είναι αυτοί που έχουν στην A θέση αλκάλια, αλκαλικές γαίες ή το λανθάνιο, ενώ στη θέση B έχουν ένα στοιχείο της πρώτης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

1.5.3.3 Μη Στοιχειομετρικές Περοβσκιτικές Δομές με Κενότητες Οξυγόνου

Η πλειοψηφία των φυλλόμορφων περοβσκιτικών δομών είναι δομές με κενότητες ανιόντων που έχουν τη γενική μορφή $\text{ABO}_{3-\delta}$. Ο σχηματισμός ανιονικών κενοτήτων στη δομή των περοβσκιτών οδηγεί σε νέες μικτές υπερδομές. Οι κενότητες οξυγόνου

μπορεί είτε να κατανέμονται τυχαία στο πλέγμα, είτε να καταλαμβάνουν συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές θέσεις δημιουργώντας δομές δύο ή και τριών διαστάσεων. Παραδείγματα τέτοιων δομών είναι οι ενώσεις $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ [117], $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [118, 119] και $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ [120]. Αρκετά διπλά οξειδία που περιλαμβάνουν μαγγάνιο, χαλκό, κοβάλτιο και σίδηρο εμφανίζουν ανάλογες δομές [121-123]. Ένα παράδειγμα τέτοιας δομής είναι η ένωση $\text{LaNiO}_{3-\lambda}$ [116] στην οποία οκτάεδρα της μορφής BO_6 διαχωρίζονται από τετράεδρα BO_4 , καθώς και η ένωση CaMnO_{3-x} η οποία αποτελείται από οκτάεδρα και πυραμίδες του τύπου BO_6 και BO_5 , αντίστοιχα [116]. Ο Wachowski [124] χρησιμοποιώντας την παρασκευαστική μέθοδο της έκρηξης, αναφέρει την σύνθεση της ένωσης $\text{LaNiO}_{2.98}$, ενώ ο Takahashi [125] υποστηρίζει ότι η χημική σύσταση των ενώσεων που παρασκεύασε μέσω της κιτρικής μεθόδου είναι $\text{LaNiO}_{2.85-2.98}$. Μεταξύ άλλων ερευνητών ο Hansteen [126] αναφέρει το σχηματισμό των ενώσεων $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ με $0.00 \leq \delta \leq 0.50$. Στις δομές με έλλειμμα ανιόντων η ενέργεια σταθεροποίησης των BO_n δεν έχει εξακριβωθεί ότι εξαρτάται από τα κατιόντα B, αν και είναι γνωστό ότι αυτά παίζουν πολύ μεγάλο ρόλο στη σταθεροποίηση των δομών αυτών [126].



Σχήμα 1.23: Μερικές μη στοιχειομετρικές δομές που είναι δυνατόν να προκύψουν από τη βασική στοιχειομετρική ένωση ABO_3 [116].

Μεταξύ άλλων ανάλογων μη στοιχειομετρικών ενώσεων που έχουν συντεθεί από διάφορους ερευνητές είναι η ασταθής ένωση $\text{SrVO}_{3-\lambda}$ ($\lambda \leq 0.1$) [127]. Όσον αφορά τα περοβσκιτικά υλικά $\text{SrFeO}_{3-\lambda}$, διαπιστώθηκε ότι με μείωση της θερμοκρασίας ένησης από τους 1400°C στους 550°C και αύξηση της πίεσης οξυγόνου από 2.03×10^4 έως 3.41×10^7 Pa λαμβάνεται η ένωση $\text{SrFeO}_{2.72}$ [128-131]. Οι ενώσεις με τη γενική μορφή SrFeO_{3-x} εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του μεγάλου ποσοστού ανιονικών κενοτήτων που εμφανίζουν στη δομή τους και λόγω της σταθεροποίησης των ιόντων σιδήρου στην ασυνήθιστη οξειδωτική κατάσταση Fe^{4+} [130, 131]. Η συμπεριφορά αυτή, η οποία δεν εμφανίζεται στις αντίστοιχες ενώσεις του La^{3+} , πρέπει να οφείλεται στην ύπαρξη του Sr^{2+} στη δομή. Ο Shin [132] επίσης αναφέρει ότι παρατήρησε σε υψηλή θερμοκρασία μετάπτωση φάσεως, η οποία είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της καταλυτικής δραστηριότητας στη διάσπαση του NO προς N_2 και O_2 για τον καταλύτη $\text{SrFeO}_{2.5}$.

Έχει επίσης διαπιστωθεί με τη βοήθεια της τεχνικής XRD ότι οι κορυφές περίθλασης της ένωσης BaCeO_3 διευρύνονται και μετατοπίζονται προς μικρότερες γωνίες με την υποκατάσταση του Ce^{4+} από Dy^{3+} [133]. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στη συμμετοχή της ένωσης $\text{BaDy}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{3-\lambda}$. Μέσω θερμοβαρυσμετρικών αναλύσεων (TGA) έχει αποδειχθεί ότι οι περοβσκίτες $\text{Ba}_x\text{Ln}_{1-x}\text{CoO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) χάνουν εύκολα οξυγόνο και οδηγούνται σε μη στοιχειομετρικές ενώσεις [134]. Η μείωση του οξυγόνου είναι μεγαλύτερη όταν η θέρμανση των οξειδίων γίνεται στον αέρα παρά σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και αυξάνει με αύξηση της τιμής του x και της θερμοκρασίας. Σε συμφωνία με τα προαναφερθέντα είναι και το αποτέλεσμα άλλων ερευνητών [135, 136] οι οποίοι διαπίστωσαν ότι το οξυγόνο, το οποίο εκροφάται κατά τη διάρκεια πειραμάτων θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης οξυγόνου (TPD), καθώς και η τιμή του λ εξαρτώνται από την περιεκτικότητα των ενώσεων $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CO}_{3-\lambda}$ σε Sr^{2+} .

Μελέτες φωτοηλεκτρονικής φασματομετρίας με ακτίνες-X (XPS) που έχουν γίνει σε υλικά με το γενικό τύπο LaMO_3 , ύστερα από θέρμανση αυτών στον αέρα και στους 900°C , έδειξαν ότι η επιφάνεια είναι μη στοιχειομετρική [137]. Οξειδωμένες εμφανίστηκαν οι επιφάνειες των υλικών με $M=\text{Cr}, \text{Mn}$ ενώ ανηγμένες οι επιφάνειες των υλικών με $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Rh}$ [137]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η απομάκρυνση από τη στοιχειομετρία παρατηρήθηκε να είναι πιο έντονη στην επιφάνεια των υλικών από ότι στο σύνολο της μάζας τους. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι όσο περισσότερες ανιονικές κενότητες οξυγόνου υπάρχουν στους περοβσκίτες τόσο πιο εύκολα ανάγονται οι ενώσεις αυτές. Ανάλογα, για την περοβσκιτική σειρά $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ διαπιστώθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ της χημικής σύστασης της επιφάνειας και της εσωτερικής σύστασης του υλικού, βάσει των τεχνικών XPS και της φθορισμομετρικής ανάλυσης [138]. Αυτή η διαφοροποίηση είναι ιδιαίτερα σημαντική και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν γίνονται συσχετισμοί μεταξύ της καταλυτικής δραστηριότητας και της σύστασης του υλικού, η δομή του οποίου στην επιφάνεια είναι πολύ συχνά διαφορετική από αυτή στο εσωτερικό του.

1.6 Στηριζόμενοι Καταλύτες και Μέθοδοι Σύνθεσης τους

1.6.1 Εναπόθεση της Ενεργούς Φάσης

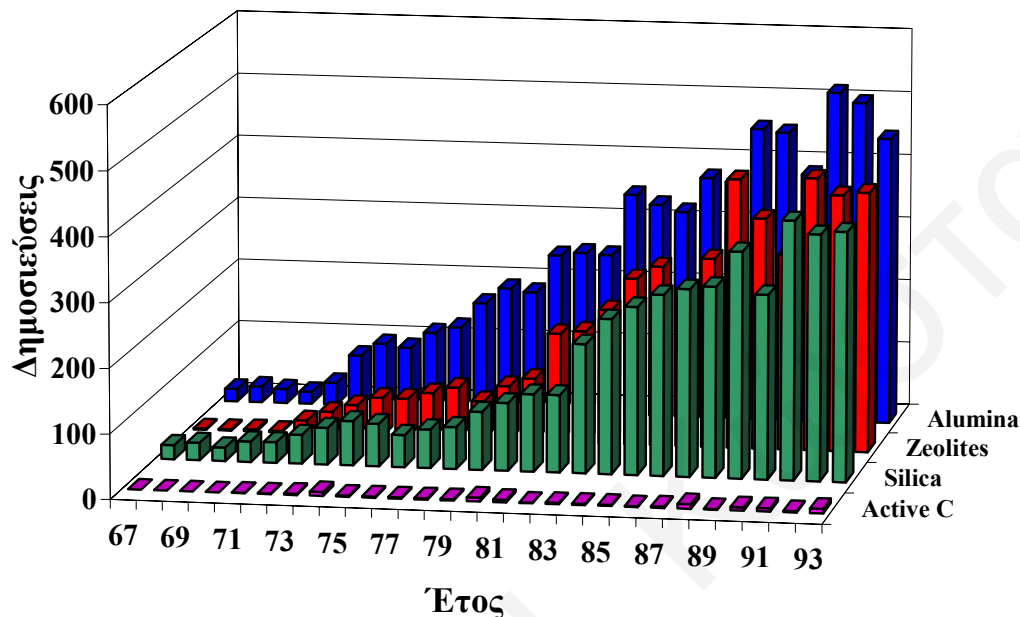
Οι περισσότεροι από τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα στη βιομηχανία αποτελούνται από μια ή περισσότερες ενεργές φάσεις εναποτιθέμενες συνήθως σε υποστρώματα μεγάλης ειδικής επιφάνειας ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ο κύριος λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται ένα υπόστρωμα είναι για την επίτευξη μέγιστης διασποράς της καταλυτικά ενεργού φάσης και της σταθεροποίησης της έναντι συσσωμάτωσης [139]. Παρόλ' αυτά, σε ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων το υπόστρωμα δεν είναι αδρανές, όπου στην πραγματικότητα η συνολική καταλυτική δράση είναι ο συνδυασμός αυτής της ενεργούς φάσης και του υποστρώματος. Το τελευταίο μπορεί να επιδράσει ηλεκτρονικά στην ενεργό φάση και να αλλοιώσει τις χημειοροφητικές και καταλυτικές ιδιότητες της [140]. Το Σχήμα 1.24 δίνει τον αριθμό των δημοσιεύσεων που παρουσιάστηκαν στην βιβλιογραφία κατά την περίοδο 1967-1993 και αφορούν την σύνθεση στηριζόμενων καταλυτών για τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υποστρώματα [140]. Το δεδομένο αυτό δηλώνει το μεγάλο ενδιαφέρον μελέτης και εφαρμογών που τυγχάνουν οι στηριζόμενοι καταλύτες.

Διάφοροι ορισμοί χρησιμοποιήθηκαν για να αποδώσουν την σημασία που έχει η μέθοδος σύνθεσης ενός καταλύτη. Ο πιο επιτυχής ορισμός φαίνεται να έχει δοθεί από τον Richardson [141] και έχει ως εξής: “η σύνθεση ενός καταλύτη είναι το μυστικό για την επίτευξη της επιθυμητής ενεργότητας, εκλεκτικότητας και χρόνου ζωής”. Ο ορισμός αυτός ενισχύει την άποψη ότι η διαδικασία σύνθεσης ενός καταλύτη είναι στρατηγικής σημασίας και πρέπει να προστατεύεται ανάλογα όταν αυτό είναι απαραίτητο.

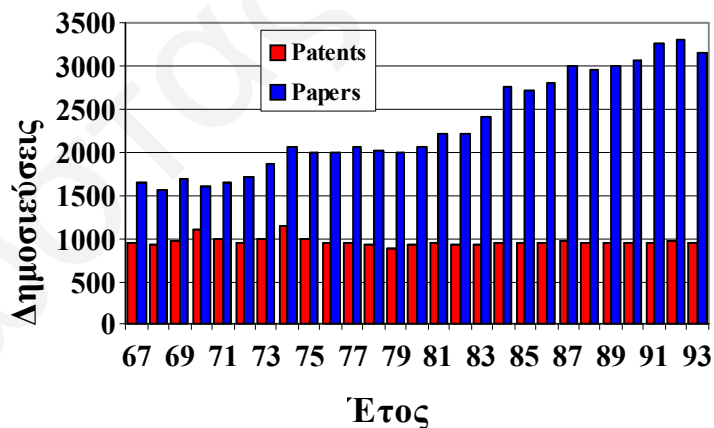
Παρόλο που η σύνθεση ενός στηριζόμενου καταλύτη είναι πιθανότατα το σημαντικότερο βήμα στην πορεία ανάπτυξης μιας καταλυτικής διεργασίας, λίγη σημασία έχει δοθεί στο θέμα αυτό όσον αφορά την εις βάθος κατανόηση των φυσικοχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα [142]. Αντιθέτως, ο αριθμός των δημοσιεύσεων πάνω στο ίδιο θέμα είναι πολύ μεγάλος (Σχήμα 1.25). Η αντίθεση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι περισσότερες δημοσιεύσεις (papers + patents) αναφέρονται στη διαδικασία παρά στις αρχές και μηχανισμούς που διέπουν την σύνθεση ενός καταλύτη. Γι' αυτό το λόγο ο όρος “σχεδιασμός καταλύτη”, πολύ λίγο έχει χρησιμοποιηθεί.

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των τελευταίων χρόνων, τόσο για το φυσικό και χημικό χαρακτηρισμό των στηριζόμενων καταλυτών, αλλά και η ανάπτυξη των μεθόδων σύνθεσης καταλυτών, έχουν καταστήσει τον σχεδιασμό των στηριζόμενων καταλυτών μια εφικτή δραστηριότητα. Ο όρος “σχεδιασμός” είναι βέβαια πιο ακριβής και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση όπου η φύση του ενεργού κέντρου μιας συγκεκριμένης αντίδρασης είναι γνωστή και μπορεί να αναπαραχθεί σε μοριακό επίπεδο. Αυτό περιλαμβάνει τη γνώση του αριθμού οξειδωσης του καταλυτικά ενεργού στοιχείου, της φύσης και συμμετρίας του περιβάλλοντος του (αλληλεπιδράσεις και είδος δεμών με υπόστρωμα) όπως επίσης και του βαθμού

ακορεστότητας του. Όμως, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η γνώση της φύσης του ενεργού κέντρου σχεδόν σε όλες τις καταλυτικές αντιδράσεις σε 1 atm ή μεγαλύτερες πιέσεις σε στηριζόμενους καταλύτες είναι ακόμα ένα πολύ δύσκολο θέμα αντιμετώπισης.



Σχήμα 1.24: Αριθμός δημοσιεύσεων που παρουσιάστηκαν στην βιβλιογραφία κατά την περίοδο 1967-1993, και αφορούν την σύνθεση στηριζομένων καταλυτών για τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υποστρώματα [140].



Σχήμα 1.25: Αριθμός δημοσιεύσεων που παρουσιάστηκαν στην βιβλιογραφία κατά την περίοδο 1967-1993, και αφορούν την σύνθεση στηριζομένων καταλυτών.

Ένας κατάλληλα σχεδιασμένος καταλύτης θα πρέπει να παρουσιάζει τα εξής τέσσερα χαρακτηριστικά [143]: α) Ενεργότητα, β) Σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης, γ) Εκλεκτικότητα και δ) Αναγεννησιμότητα. Τα χαρακτηριστικά αυτά σχετίζονται με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του καταλύτη ως προς την υπόψη

αντίδραση, οι οποίες με τη σειρά τους σχετίζονται με τις πολλές παραμέτρους που εμπλέκονται τόσο στη μέθοδο παρασκευής όσο και στα μηχανιστικά χαρακτηριστικά του υπόψιν καταλυτικού συστήματος.

Υπάρχουν δύο βήματα για την σύνθεση ενός στηριζόμενου καταλύτη. Το πρώτο βήμα αφορά την εναπόθεση της πρόδρομης ένωσης της ενεργούς φάσης πάνω σε ένα υπόστρωμα. Το δεύτερο βήμα αφορά την μετατροπή της πρόδρομης ένωσης στην απαραίτητη ενεργό φάση, η οποία ανάλογα με την περίπτωση μπορεί να βρίσκεται υπό μορφή οξειδίου, σουλφιδίου ή μετάλλου. Η πλεοψηφία των μεθόδων σύνθεσης περιλαμβάνει την εναπόθεση από υδατικά διαλύματα μέσω της διεπιφάνειας υγρού-στερεού. Σε λιγότερες περιπτώσεις η εναπόθεση μπορεί να γίνεται από την αέρια φάση και μέσω της διεπιφάνειας αερίου στερεού [142].

Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα για την εναπόθεση της ενεργούς φάσης σε υπόστρωμα είναι ο υγρός εμποτισμός (wet impregnation), η ιοντοεναλλαγή (ion-exchange) και η εναπόθεση-καταβύθιση (deposition-precipitation) [144]. Εξειδικευμένες μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην περίπτωση των διμεταλλικών στηριζομένων καταλυτών. Σε σπάνιες περιπτώσεις η ενεργή φάση εναποτίθεται ως έχει και όχι σαν πρόδρομη ένωση.

Όταν ένα στερεό πορώδες υπόστρωμα εισέλθει σε ένα διάλυμα που περιέχει την πρόδρομη ένωση του ενεργού στοιχείου, διάφορα φαινόμενα μπορεί να συμβούν, τα κυριότερα από τα οποία είναι: η ιοντοεναλλαγή, ο εμποτισμός, η διάλυση του υποστρώματος και η δημιουργία νέων επιφανειακών ή διεπιφανειακών οντοτήτων [145]. Εάν οι πειραματικές παράμετροι δεν ρυθμιστούν κατάλληλα, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα τα πιο πάνω φαινόμενα να συμβούν ταυτόχρονα. Η σωστή ρύθμιση των πειραματικών παραμέτρων θα οδηγήσει στο επιθυμητό αποτέλεσμα.

• Υγρός και Ξηρός Εμποτισμός

Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την εισαγωγή μέσα στον κενό όγκο των πόρων ενός στερεού υποστρώματος ενός διαλύματος πρόδρομης ένωσης η οποία μπορεί να αλληλεπιδρά ή όχι με την επιφάνεια του υποστρώματος. Σε αυτό το στάδιο η πρόδρομη ένωση μπορεί να παραμένει διαλελυμένη στην υγρή φάση ή να συγκρατείται χαλαρά στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Εάν ο όγκος των πόρων του υποστρώματος περιέχει αρχικά μόνο αέρα, τότε έχουμε τριχοειδή ή ξηρό εμποτισμό (dry or capillary impregnation). Στην περίπτωση που οι πόροι του υποστρώματος καλύπτονται από τον διαλύτη τότε έχουμε εμποτισμό διάχυσης (diffusional impregnation) ή υγρό εμποτισμό (wet impregnation) [146].

α) Τριχοειδής ή Ξηρός Εμποτισμός

Κατά τη διαδικασία αυτή το υπόστρωμα, με όγκο πόρων V_p , εμβαπτίζεται σε όγκο διαλύματος, V , το οποίο περιέχει την επιλεγμένη πρόδρομη ένωση του καταλυτικού στοιχείου. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο όγκος του διαλύματος της πρόδρομης ένωσης είναι ίσος με τον όγκο των πόρων, V_p , έτσι ώστε στο τέλος της

διεργασίας να μην παραμένει επιπλέον διάλυμα έξω από τους πόρους του υποστρώματος. Για το λόγο αυτό η διεργασία αυτή καλείται και “ξηρός εμποτισμός” [146].

Η διαδικασία του τριχοειδούς εμποτισμού χαρακτηρίζεται κυρίως από το υψηλό της εξώθερμο, τις υψηλές τριχοειδείς πιέσεις που αναπτύσσονται μέσα στους πόρους του υποστρώματος, και την ταχύτητα πλήρωσης των πόρων αυτών.

I) Εξώθερμο

Η αντικατάσταση της διεπιφάνειας αερίου-στερεού με μια διεπιφάνεια υγρού-στερεού προκαλεί συνήθως σημαντική μείωση στην ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελευθέρωση θερμότητας στο σύστημα, γεγονός που συνήθως έχει πολύ μικρή επίδραση στην ποιότητα του εμποτισμού, εκτός από τις πιο κάτω εξειδικευμένες περιπτώσεις:

- Η πρόδρομη ένωση έχει παλίνδρομη διαλυτότητα και η συγκέντρωση της στο διάλυμα είναι κοντά στην συγκέντρωση κορεσμού.
- Η πρόδρομη ένωση είναι ασταθής με αποτέλεσμα να διασπάται και να καθιζάνει με μικρή αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την ανομοιόμορφη κατανομή ενεργών φάσεων, ειδικότερα σε συστήματα με περισσότερες από μια ενεργές φάσεις.
- Το διάλυμα εμβάπτισης είναι πολύ “επιθετικό” (π.χ. πολύ ψηλό pH) προς το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα να αντιδρά με την επιφάνεια του και να αλλάζει τις επιφανειακές του ιδιότητες.

Παρόλ’ αυτά, ακόμα και σε αυτές τις εξειδικευμένες περιπτώσεις υπάρχουν τρόποι για αποφυγή των πιο πάνω ανεπιθύμητων αποτελεσμάτων, όπως για παράδειγμα η σταθεροποίηση των ασταθών πρόδρομων ενώσεων μέσω της δημιουργίας συμπλόκων.

II) Ανάπτυξη Τριχοειδών Πιέσεων

Από τη στιγμή που μέσα στο πορώδες υπόστρωμα διοχετεύεται διάλυμα της πρόδρομης ένωσης μέσω τριχοειδών δυνάμεων, μέρος του αέρα που υπήρχε μέσα στους πόρους θα αιχμαλωτιστεί και θα συμπιεστεί κάτω από την επίδραση των τριχοειδών δυνάμεων. Η πίεση που αναπτύσσεται μέσα στις φυσαλίδες του αέρα εξαρτάται από την ακτίνα r του μηνίσκου υγρού-αερίου και μπορεί να φτάσει μέχρι και μερικά MPa, όταν $r < 100$ nm, ως αποτέλεσμα του νόμου των Young-Laplace για σφαιρικό μηνίσκο (Εξ. 1.30):

$$\Delta P = P - P' = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.30)$$

όπου γ είναι η επιφανειακή τάση υγρού-αερίου.

Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεγάλων δυνάμεων στα τμήματα των τοιχωμάτων των πόρων που έρχονται σε επαφή με τις φυσαλίδες αέρα. Κατά συνέπεια, τα τοιχώματα τα οποία δεν είναι αρκετά ισχυρά σπάζουν, προκαλώντας κατάρρευση των μηχανικών ιδιοτήτων του στερεού ή και ακόμα σπάσιμο των κόκκων που το αποτελούν. Η ανάπτυξη των υψηλών αυτών πιέσεων είναι ένα

παροδικό φαινόμενο. Όταν συμπιεστούν αρκετά οι φυσαλίδες αέρα τότε αρχίζουν να διαλύονται στο υγρό και να εγκαταλείπουν σιγά-σιγά το στερεό. Η πλήρωση λοιπόν των πόρων του στερεού δεν είναι άμεση.

Όπως και στην περίπτωση του εξώθερμου, έτσι και σε αυτή των τριχοειδών πιέσεων υπάρχουν τρόποι για αποφυγή των πιο πάνω ανεπιθύμητων αποτελεσμάτων, όπως για παράδειγμα η εφαρμογή της τεχνικής υπό κενό ή η προσθήκη τασιενεργού στο διάλυμα, το οποίο ελαττώνει την διεπιφανειακή τάση.

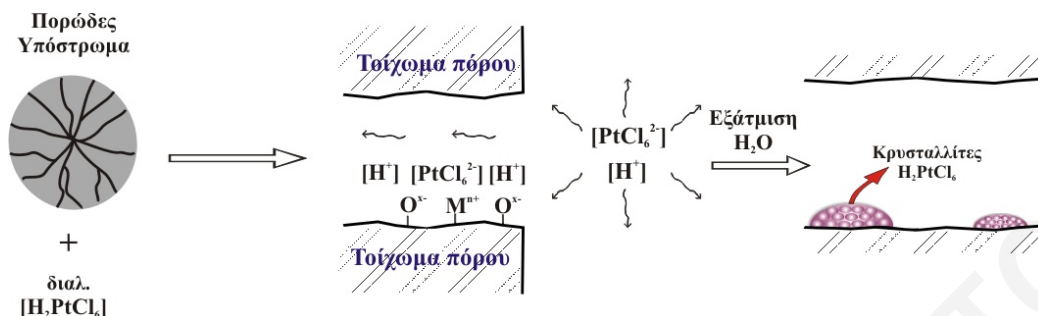
III) Ταχύτητα Πλήρωσης των Πόρων του Στερεού

Πολύ απλοποιημένοι υπολογισμοί δείχνουν ότι ο χρόνος που χρειάζεται για την πλήρωση ενός στερεού είναι της τάξης των μερικών δευτερολέπτων. Στην πραγματικότητα όμως, για τον καθορισμό του χρόνου εμποτισμού θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν ο εγκλωβισμός των φυσαλίδων αέρα μέσα στο πορώδες του στερεού καθώς και η εξάλειψη του αέρα αυτού. Η διαδικασία του εμποτισμού θα περιορίζεται από την διάλυση του εγκλωβισμένου αέρα και της διάχυσης του προς το εξωτερικό του κόκκου. Ο νόμος Young-Laplace (Εξ. 1.30) δείχνει ότι οι τελευταίες φυσαλίδες που θα αποχωρίσουν από το στερεό είναι αυτές που βρίσκονται στους μεγαλύτερους πόρους επειδή αυτές υπόκεινται σε χαμηλότερες πιέσεις.

β) Εμποτισμός με Διάχυση ή Υγρός Εμποτισμός

Η διεργασία του υγρού εμποτισμού (wet-impregnation) αποτελεί μια συνηθισμένη διεργασία για τη παρασκευή μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών [146]. Εμποτισμός είναι η διεργασία εκείνη κατά την οποία ο φορέας εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα πρόδρομης ένωσης, που περιέχει το ενεργό καταλυτικό στοιχείο (π.χ., ευγενές μέταλλο Pt), πολύ μεγαλύτερου όγκου από τον όγκο των πόρων του υποστρώματος. Στη διάρκεια του εμποτισμού η πρόδρομη ένωση μεταφέρεται στο εσωτερικό του φορέα (υποστρώματος) με μηχανισμούς διάχυσης (Σχήμα 1.26). Όταν μεταξύ του φορέα και της πρόδρομης ένωσης δεν δημιουργούνται ειδικές αλληλεπιδράσεις τότε υφίσταται απλός εμποτισμός. Οι ειδικές αλληλεπιδράσεις είναι δυνατό να συμβούν ανάλογα με τη φύση της πρόδρομης ένωσης και του υποστρώματος και προκαλούν εναπόθεση ιόντων κατά τη διάρκεια της εμβάπτισης μέσω προσρόφησης. Το Σχήμα 1.27 παρουσιάζει διαγραμματικά τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ του υποστρώματος και των ιόντων της πρόδρομης ένωσης κατά την εναπόθεση της ένωσης $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ σε οξειδικού τύπου υπόστρωμα [146]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.27, τα ιόντα της πρόδρομης ένωσης έλκονται αρχικά και στην συνέχεια συγκρατούνται από τα μεταλλοκατιόντα του υποστρώματος μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Στην συνέχεια ακολουθεί σταδιακός σχηματισμός χημικού δεσμού μεταξύ των οξυγόνων του υποστρώματος και των κατιόντων της πρόδρομης ένωσης ($H_2[PtCl_6]$), μετά από αποβολή Cl^- και H_2O (Σχ.1.27). Η κρυστάλλωση της πρόδρομης ένωσης γίνεται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, η οποία γίνεται συνήθως με απλή εξάτμιση του διαλύτη, με αποτέλεσμα το διάλυμα να γίνεται συνεχώς πυκνότερο (Σχ. 1.26). Το γεγονός αυτό επιφέρει την εναπόθεση της πρόδρομης φάσης που περιέχει τα ενεργά ιόντα στην επιφάνεια του φορέα. Ο απλός

εμποτισμός ακολουθεί δύο μηχανισμούς κατά τη μεταφορά της πρόδρομης ένωσης μέσα στους πόρους του υποστρώματος οι οποίοι αναφέρονται πιο κάτω.



Σχήμα 1.26: Η διεργασία του υγρού εμποτισμού κατά την παρασκευή στηριζόμενου καταλύτη Pt.

α) Όταν τα πορώδη τεμαχίδια του φορέα εμβαπτιστούν στο διάλυμα εμποτισμού, η υγρή φάση κάτω από την επίδραση τριχοειδών δυνάμεων κινείται προς το εσωτερικό των πόρων. Η τριχοειδής πίεση (P_{cap}) η οποία είναι και η κινούσα δύναμη της όλης διεργασίας, δίνεται από την σχέση [146]:

$$P_{cap} = 2 \gamma \cos\theta / R \quad (1.31)$$

Όπου γ η επιφανειακή τάση, θ η γωνία ύγρυνσης, και R η ακτίνα κυλινδρικού πόρου.

Ο χρόνος που απαιτείται για να γεμίσει ένας κυλινδρικός πόρος ορίζεται ως t_c , είναι σχετικά μικρός (λίγα λεπτά) και δίνεται από την πιο κάτω σχέση [146]:

$$t_c = 8 \mu_L R_0^2 / R \quad (1.32)$$

Όπου μ_L το ιξώδες της υγρής φάσης και R_0 το μήκος του κυλινδρικού πόρου.

(β) Λόγω του ότι ο διαλύτης είναι συνήθως H_2O , το οποίο κινείται γρηγορότερα από την πρόδρομη ένωση, εμφανίζεται μια βαθμίδα στην συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης κατά μήκος της ακτίνας ενός σφαιρικού τεμαχιδίου φορέα. Στην περίπτωση αυτή για την επίτευξη τελείως ομοιογενούς κατανομής γίνεται μεταφορά της πρόδρομης ένωσης μέσω μηχανισμού διάχυσης. Στο στάδιο της ξήρανσης, όπου γίνεται η εναπόθεση του μετάλλου, σημασία έχει η κατανομή της πρόδρομης ένωσης στην επιφάνεια του φορέα. Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη διεργασία του εμποτισμού περιγράφονται πιο κάτω:

➤ Θερμοκρασία

Με αύξηση της θερμοκρασίας εμποτισμού αυξάνει η διαλυτότητα της πρόδρομης ένωσης. Με αυτό τον τρόπο λύνεται σε μεγάλο βαθμό το πρόβλημα της εναπόθεσης δυσδιάλυτων αλάτων. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ιξώδους του διαλύματος. Αυτό έχει σαν συνέπεια την ευκολότερη διάχυση του διαλύματος στους πόρους του φορέα [147].

➤ **Το είδος και η ποσότητα των προσθέτων**

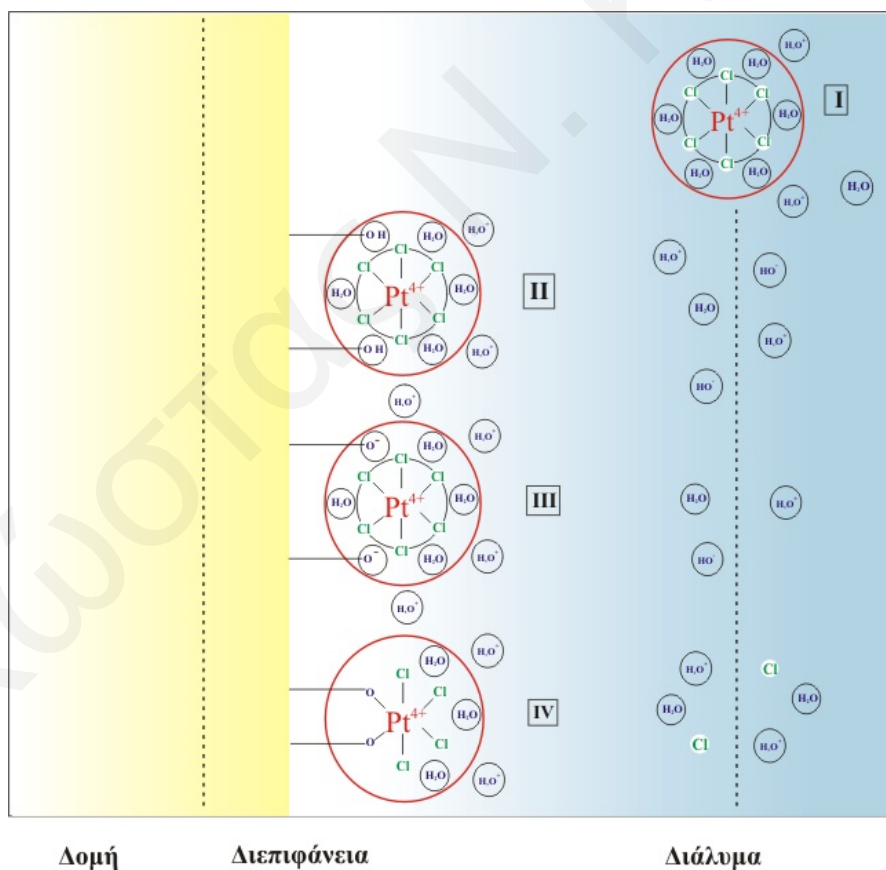
Σε κάποιες περιπτώσεις γίνεται χρήση οργανικών προσθέτων τα οποία συμπλοκοποιούνται με το πρόδρομο άλας, αυξάνοντας έτσι την διαλυτότητα του. Τα πρόσθετα αυτά μπορούν να επηρεάσουν σε κάποιο βαθμό τις ιδιότητες της ενεργού φάσης [148].

➤ **Χρόνος εμποτισμού**

Ο χρόνος αυτός καθορίζει την κατανομή της πρόδρομης ένωσης μέσα στους πόρους του φορέα. Με αύξηση του χρόνου εμποτισμού η κατανομή της πρόδρομης ένωσης στην υγρή φάση γίνεται με μεγαλύτερη ομοιομορφία. Στην βιομηχανία ο χρόνος εμποτισμού είναι σχετικά μικρός σε συνεχείς διεργασίες επειδή καθορίζεται από οικονομικές παραμέτρους.

➤ **Το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται**

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία είναι το νερό. Σε μερικές περιπτώσεις όμως χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες (π.χ., αιθανόλη, ακετόνη κ.α.) έτσι ώστε να μειώνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του διαλύτη και του φορέα.

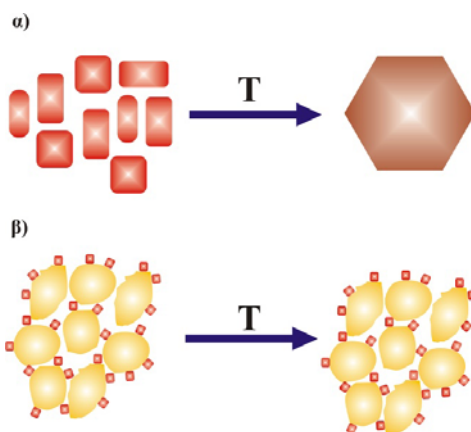


Σχήμα 1.27: Μοντέλο αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων (Transition Metal Ion, TMI) της πρόδρομης ένωσης της ενεργού φάσης και της επιφάνειας του υποστρώματος.

- **Εναπόθεση-Καταβύθιση (deposition-precipitation)**

Η ενεργότητα ενός στερεού στηριζόμενου καταλύτη είναι ανάλογη του αριθμού των επιφανειακών ατόμων της στηριζόμενης φάσης. Για το λόγο αυτό καθίσταται αναγκαία η σύνθεση καταλυτών με όσο το δυνατό μικρότερο μέγεθος σωματιδίων αφού τα τελευταία παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ως γνωστό όμως, τα μικρά σωματίδια (clusters) των περισσοτέρων στερεών χημικών ενώσεων συσσωματώνονται εύκολα στις θερμοκρασίες αντίδρασης και ενεργοποίησης του καταλύτη. Για το λόγο αυτό, η δημιουργία μικρών σωματιδίων ενεργού φάσης δεν είναι η μόνη προϋπόθεση για τη δημιουργία ενός σταθερού και ενεργού καταλύτη. Για την δημιουργία ενός καταλύτη σταθερού έναντι της θερμοκρασίας αντίδρασης είναι απαραίτητη η χρήση του κατάλληλου υποστρώματος. Το υπόστρωμα είναι συνήθως ένα πολύ σταθερό υλικό με υψηλό πορώδες, όπου εναποτίθεται / διασπείρεται η ενεργή φάση. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.28α, η συσσωμάτωση μικρών σωματιδίων ή κρυσταλλιτών οδηγεί στην μείωση της ενεργού επιφάνειας. Αντίθετα το υπόστρωμα σταθεροποιεί την ενεργή επιφάνεια (Σχ. 1.28β).

Το οξείδιο του αλουμινίου ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) είναι το συχνότερα χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα στην κατάλυση, λόγω της κατάλληλης πυκνότητας του, της θερμικής του σταθερότητας και του χαμηλού του κόστους [148]. Άλλα υποστρώματα τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά στη βιομηχανία είναι το SiO_2 και ο ενεργός άνθρακας. Το SiO_2 έχει χαμηλότερη πυκνότητα από το Al_2O_3 και υπόκειται ευκολότερα σε συσσωμάτωση σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 900 K [149]. Επιπλέον, το SiO_2 παρουσιάζει υψηλή τάση ατμών σε ψηλές θερμοκρασίες και παρουσία υψηλών πιέσεων ατμού [150]. Ο ενεργός άνθρακας είναι πολύ σταθερός σε αδρανές περιβάλλον, ακόμα και σε πολύ ψηλές θερμοκρασίες. Στην παρουσία όμως οξειδωτικών ή αναγωγικών μέσων οξειδώνεται ή ανάγεται εύκολα προς CO και CO_2 ή CH_4 , αντίστοιχα [150]. Η χαμηλή μηχανική αντοχή του ενεργού άνθρακα είναι επίσης ένα από τα μειονεκτήματά του.



Σχήμα 1.28: α) Γρήγορη συσσωμάτωση μη στηριζόμενων σωματιδίων, β) στηριζόμενη ενεργή φάση σταθερή έναντι συσσωμάτωσης.

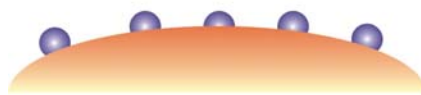
Ανάλογα με τη φύση της ενεργού φάσης, οι στηριζόμενοι καταλύτες μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες [150]:

α) Σε αυτούς όπου το κόστος της ενεργού φάσης κυριαρχεί σε σχέση με το κόστος του όγκου του αντιδραστήρα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι στηριζόμενοι καταλύτες ευγενών μετάλλων (Pt, Rh και Pd). Σε αυτή την περίπτωση είναι επιθυμητή η επίτευξη όσο το δυνατό μεγαλύτερης ενεργού επιφάνειας ανά βάρος καταλύτη. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται πολύ χαμηλές φορτίσεις ενεργού φάσης (συνήθως < 1% κ.β.).

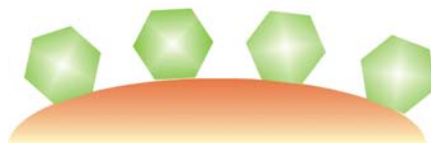
β) Στην περίπτωση όπου η ενεργός φάση έχει χαμηλό κόστος (π.χ. βασικά οξείδια, αλκαλικές γαίες κτλ.), τότε είναι επιθυμητή η επίτευξη όσο το δυνατό μεγαλύτερης ενεργού επιφάνειας ανά όγκο καταλύτη. Με αυτό το τρόπο ελαχιστοποιείται ο αναγκαίος όγκος του αντιδραστήρα, άρα και το κόστος του, το οποίο υπερिशύει σε αυτή την περίπτωση. Για την επίτευξη του σκοπού αυτού χρησιμοποιούνται αρκετά μεγαλύτερες φορτίσεις.

Με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί πιο πάνω, τα ευγενή μέταλλα εναποτίθενται πάνω σε ένα υποστρώμα σε πολύ χαμηλές φορτίσεις, σχηματίζοντας έτσι πολύ μικρούς κρυσταλλίτες. Από την άλλη, τα μη ευγενή (βασικά) μέταλλα ή οι ενώσεις τους εναποτίθενται σε αρκετά υψηλότερες φορτίσεις σχηματίζοντας έτσι μεγαλύτερους κρυσταλλίτες πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η δημιουργία όμως μεγάλων κρυσταλλιτών, εκτός από την μείωση της ειδικής ενεργού επιφάνειας ανά βάρος καταλύτη μπορεί να έχει και ένα επιπλέον μειονέκτημα. Εάν οι κρυσταλλίτες της ενεργού φάσης βρίσκονται σε αρκετά κοντινή απόσταση, τότε μπορούν πολύ εύκολα λόγω της κινητικότητας των επιφανειακών ατόμων τους να συσσωματωθούν προς ακόμα μεγαλύτερα σωματίδια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση της ειδικής ενεργού επιφάνειας. Για το λόγο αυτό η αύξηση της φόρτισης ενός στηριζόμενου καταλύτη θα πρέπει πάντοτε να γίνεται λαμβάνοντας υπόψη και τη θερμική σταθερότητα του [150]. Το Σχήμα 1.29 παρουσιάζει διαγραμματικά ένα στηριζόμενο καταλύτη ευγενούς μετάλλου (Σχ.1.29α) και ένα στηριζόμενο καταλύτη βασικού μετάλλου με μεγάλη διασπορά (Σχ. 1.29β).

α)

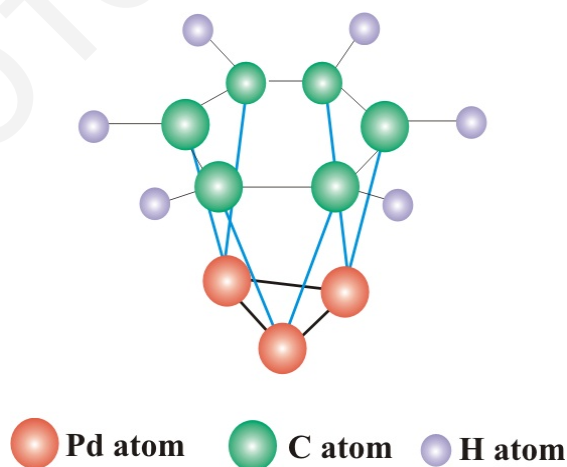


β)



Σχήμα 1.29: Χαρακτηριστικός στηριζόμενος καταλύτης ευγενούς μετάλλου (α) και μη ευγενούς (βασικού) μετάλλου (β) .

Στην περίπτωση που η ειδική επιφάνεια του υποστρώματος δεν επηρεάζεται από την πρόδρομη ένωση του ενεργού στοιχείου, τότε η μέγιστη ενεργή επιφάνεια που μπορεί να επιτευχθεί είναι της ίδιας τάξης με αυτή του υποστρώματος. Έτσι, η εναπόθεση της ενεργού φάσης με την μεγαλύτερη δυνατή διασπορά θα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενεργού επιφάνειας πολύ κοντά στην ειδική επιφάνεια του υποστρώματος. Τέτοιες μεγάλες διασπορές συνήθως οδηγούν στο σχηματισμό πολύ μικρών σωματιδίων ενεργού φάσης. Ο σχηματισμός όμως πολύ μικρών κρυσταλλιτών ενεργού φάσης δεν είναι πάντοτε επιθυμητό αποτέλεσμα. Αυτό συμβαίνει στην περίπτωση όπου η ενεργότητα ανά μονάδα επιφάνειας μειώνεται με το μέγεθος των κρυσταλλιτών [151]. Σε τέτοια περίπτωση, η ειδική ενεργότητα των μικρών κρυσταλλιτών της ενεργού φάσης θα είναι πολύ χαμηλή. Έτσι, παρόλο που ο καταλύτης παρουσιάζει μεγάλη ενεργή επιφάνεια, η συνολική του ενεργότητα, ανά μονάδα όγκου ή βάρους καταλύτη, πιθανόν να είναι χαμηλή. Οι αντιδράσεις στις οποίες η επιφανειακή δομή της ενεργού φάσης επηρεάζει την ενεργότητα ή και εκλεκτικότητα τους, είναι γνωστές σαν “δομικά ευαίσθητες” (*structure sensitive*) αντιδράσεις [151]. Ένα τυπικό παράδειγμα *structure sensitive* αντίδρασης είναι η αντίδραση παραγωγής βενζολίου μέσω αντίδρασης κυκλοτριμερισμού σε στηριζόμενο καταλύτη Pd [152]. Για να προχωρήσει η τελευταία αντίδραση είναι απαραίτητη η ύπαρξη κρυσταλλιτών Pd οι οποίοι να έχουν τέτοια τρισδιάστατη δομή που να επιτρέπει το σχηματισμό του συμπλόκου $\text{Pd}_3(\text{C}_6\text{H}_6)$ (Σχήμα 1.30) [152]. Η παραμικρή αλλαγή στην δομή των κρυσταλλιτών Pd ή στις ατομικές αποστάσεις Pd-Pd είναι δυνατό να οδηγήσει ακόμα και στην απενεργοποίηση του καταλύτη. Για τους πιο πάνω λόγους, η δημιουργία μικρών κρυστάλλων πιθανόν να μην είναι επιθυμητή στις *structure sensitive* αντιδράσεις. Στην περίπτωση όμως που με την μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών αυξάνεται η ειδική τους ενεργότητα ή και εκλεκτικότητα, τότε η δημιουργία μικρών κρυστάλλων έχει διπλά επιθυμητό αποτέλεσμα.



Σχήμα 1.30: Προσρόφηση βενζολίου σε στηριζόμενο καταλύτη Pd και σχηματισμός του συμπλόκου $\text{Pd}_3(\text{C}_6\text{H}_6)$.

Η δημιουργία επιθυμητού μεγέθους κρυσταλλιτών σε ένα στηριζόμενο καταλύτη σπάνια μπορεί να επιτευχθεί. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών μιας ενεργού φάσης δύσκολα μπορεί να καθορισθεί μέσω των τεχνικών σύνθεσης και ενεργοποίησης στηριζομένων καταλυτών.

1.6.2 Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος (Sol-Gel)

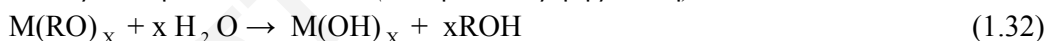
Η τεχνική λύματος-πηκτώματος είναι σχετικά καινούργια μέθοδος παρασκευής κόνεων πολύ υψηλής καθαρότητας. Τα τελευταία χρόνια έχει τύχει ευρύτατης μελέτης ως μέθοδος παρασκευής καταλυτικών υποστρωμάτων, στηριζομένων καταλυτών, υάλων και κεραμικών [153]. Η μέθοδος αυτή προσφέρει τα εξής πλεονεκτήματα [153]:

- (α) Ανάμιξη των αντιδρώντων σε μοριακό επίπεδο
- (β) Καλύτερος έλεγχος της στοιχειομετρίας λόγω χαμηλών θερμοκρασιών της αντίδρασης
- (γ) Καλύτερη διασπορά των ενισχυτικών ιόντων (dopants), και
- (δ) Εύκολος σχηματισμός υπερκαθαρών κόνεων.

Αρχικά, η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την παρασκευή ενός λύματος (Sol) το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασηματίζεται σε πήκτωμα (Gel). Βασική αρχή της μεθόδου, η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.31, είναι η διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ουσιών των οξειδίων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό. Προσφιλείς πρώτες ύλες είναι οι αλκοολικές ενώσεις μετάλλων τύπου $(RO)_xM$ (αλκοξειδία μετάλλων), γιατί μπορούν εύκολα να υδρολυθούν στα αντίστοιχα υδροξειδία μετάλλων $(M(OH)_x)$.

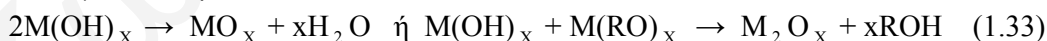
Ο μηχανισμός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα συνοψίζεται στα πιο κάτω δύο βασικά βήματα:

1. Υδρόλυση του αλκοξειδίου (όξινη, ουδέτερη ή βασική):



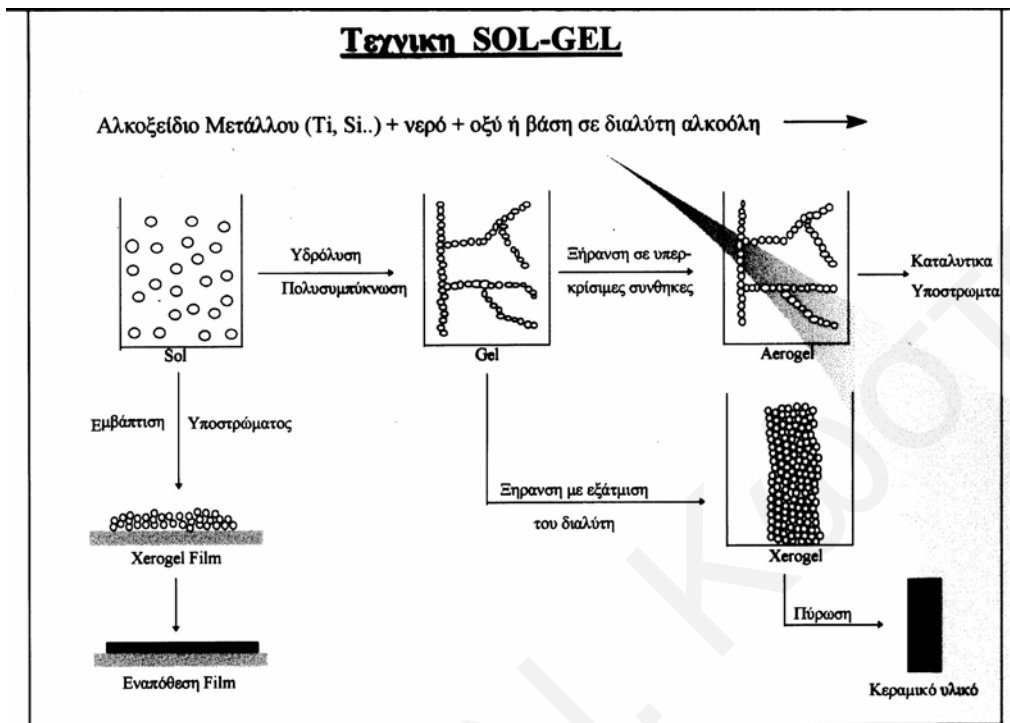
Η ταχύτητα της υδρόλυσης είναι σχεδόν πάντα μεγάλη και εξαρτάται από το μήκος και τη δομή του αλκυλίου R.

2. Συμπύκνωση:



Γενικά η συμπύκνωση μπορεί να συμβεί με την απομάκρυνση ενός μικρού μορίου που εκτός από το νερό μπορεί να είναι NH_3 ή CO_2 . Αρχικά ο σχηματισμός του πηκτώματος λόγω της συμπύκνωσης μερικώς υδρολυόμενων μορίων αλκοξειδίου οδηγεί στην κατασκευή ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου (Σχήμα 1.32). Έπειτα, με την επίδραση κάποιου παραμέτρου σε μια ή και στις δύο πιο πάνω αντιδράσεις επέρχεται μεταβολή στις ιδιότητες του πηκτώματος. Παραδείγματα τέτοιων παραμέτρων είναι η σύνθεση του οξειδίου, ο χημικός τύπος του αλκοξειδίου, η ποσότητα και το είδος του διαλύτη, η θερμοκρασία, ο χρόνος που μεσολαβεί

ανάμεσα σε κάθε προσθήκη, η ποσότητα του πηκτώματος που απαιτείται να παρασκευαστεί και η ποσότητα του οξέος ή της βάσης [153].

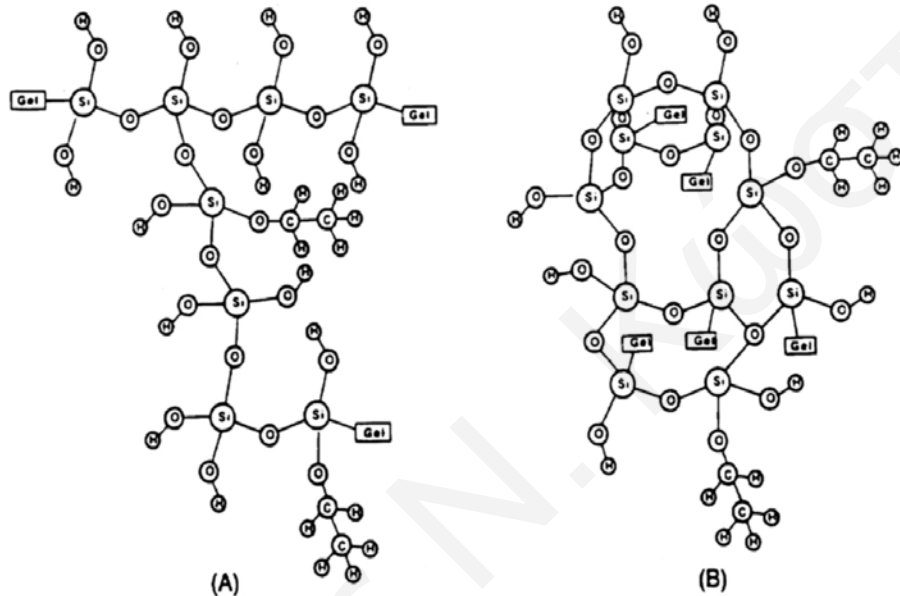


Σχήμα 1.31: Σχηματική παράσταση εφαρμογής της τεχνικής λύματος-πηκτώματος.

Ένα πήκτωμα, το οποίο στην ουσία είναι ένα στερεό δικτύωμα, περιέχει μεγάλες ποσότητες διαλύτη ο οποίος απομακρύνεται μετά από ξήρανση του πηκτώματος. Ο χρόνος μεταξύ του σταδίου σχηματισμού του πηκτώματος και του σταδίου της ξήρανσης ονομάζεται περίοδος ξήρανσης του πηκτώματος (aging), και είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος για αυτή την τεχνική. Το πήκτωμα δεν είναι στατικό κατά τη διάρκεια της γήρανσης του, αφού οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης συνεχίζουν να λαμβάνουν χώρα. Επιπλέον, φαινόμενα όπως η συναίρεση (syneresis), εκδίωξη ή απόσπαση του διαλύτη κατά το στάδιο της συρρίκνωσης του πηκτώματος (shrinkage), αλλά και η ωρίμανση (coarsening), αύξηση του όγκου των πόρων και μείωση της επιφάνειας λόγω διάλυσης και επανακαταβύθισης των σωματιδίων που σχηματίζονται με αργό ρυθμό, λαμβάνουν χώρα. Τέλος, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο του διαχωρισμού (segregation), όπου γίνεται διαχωρισμός των φάσεων ή κρυστάλλωση του υλικού.

Άλλη μια σημαντική παράμετρος η οποία επιδρά στο τελικό προϊόν είναι οι συνθήκες ξήρανσης του πηκτώματος (drying). Συμβατικές μέθοδοι ξήρανσης, όπως η θέρμανση σε φούρνο, έχουν σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση τριχοειδούς πίεσης (capillary pressure) στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου μέσα σε ένα σχηματιζόμενο πόρο. Λόγω αυτού του φαινομένου καταρρέει το δίκτυο των πόρων κατά τη διάρκεια της

ξήρανσης. Ανεπιθύμητο αποτέλεσμα του γεγονότος αυτού είναι ότι το τελικό προϊόν, το οποίο σε αυτή την περίπτωση χαρακτηρίζεται και σαν ξηροπήκτωμα (xerogel), έχει επιφάνεια αλλά και όγκο πόρων αρκετά μικρό ώστε να το καθιστά αδιάφορο όσον αφορά την καταλυτική του χρήση. Για να αποφευχθούν τέτοια προβλήματα εφαρμόζεται η ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Τα τελικά υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται και σαν αεροπηκτώματα (aerogels), έχουν υψηλή επιφάνεια, πορώδες και χαμηλή πυκνότητα, ιδιότητες που τα καθιστούν ενδιαφέροντα για καταλυτικές χρήσεις.



Σχήμα 1.32: Δίκτυο πηκτώματος SiO_2 που προήλθε από όξινο καταλυόμενο πήκτωμα (A) και από βασικά καταλυόμενο πήκτωμα (B).

Για την παρασκευή μονοσυστατικών υλικών (single-component) η τεχνική Sol-Gel επιτυγχάνει πολύ υψηλή καθαρότητα τελικού προϊόντος, λόγω της υψηλής καθαρότητας των διαθέσιμων πρόδρομων ενώσεων. Εντούτοις, η παρασκευή πολυσυστατικών υλικών (multi-component systems) εφαρμόζεται με μεγαλύτερη επιτυχία, λόγω των εξής πλεονεκτημάτων [154]:

- α) Ικανότητα ελέγχου της δομής και της σύστασης σε μοριακό επίπεδο,
- β) Δυνατότητα εισαγωγής πολλών συστατικών σε ένα μόνο βήμα, και
- γ) Δυνατότητα επίδρασης στην κινητική με σκοπό τη σταθεροποίηση μιας μετασταθούς φάσης.

► **Έλεγχος δομής πόρων**

Μια παράμετρος της τεχνικής Sol-Gel που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της δομής των πόρων του τελικού προϊόντος είναι το pH. Σε όξινο περιβάλλον η υδρόλυση επιτυγχάνεται σε υψηλότερους ρυθμούς απ' ότι η συμπύκνωση και το τελικό πήκτωμα είναι ελαφρά διακλαδισμένο (Σχήμα 1.32α), ενώ με αύξηση του pH

συμβαίνει το αντίθετο. Έτσι, ένα βασικά καταλυόμενο πήκτωμα είναι ισχυρά διακλαδισμένο και περιέχει σε μεγάλο βαθμό κολλοειδή συσσωματώματα (Σχήμα 1.32β). Λόγω της διαφοράς στο βαθμό διακλάδωσης, τα όξινα καταλυόμενα πηκτώματα αποτελούνται κυρίως από μικροπόρους σε αντίθεση με τα βασικά καταλυόμενα πηκτώματα τα οποία αποτελούνται συνήθως από μεσοπόρους [154].

Άλλη μια σημαντική παράμετρος της τεχνικής Sol-Gel ως προς τον έλεγχο της δομής των πόρων είναι το είδος της πρόδρομης ένωσης. Το μέγεθος του αλκυλίου του αλκοξειδίου έχει βρεθεί να επιδρά σημαντικά στους ρυθμούς υδρόλυσης και συμπύκνωσης [155]. Όσο μεγαλύτερο είναι το αλκύλιο της πρόδρομης ένωσης τόσο μειώνεται η επιφάνεια και ο όγκος των πόρων.

Η συγκέντρωση του νερού και του οξέος επιδρά σημαντικά στη δομή των πόρων. Η μεταβολή αυτών των δύο παραμέτρων έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή στον χρόνο πήκτωσης (gelation time). Σαν χρόνος πήκτωσης ορίζεται ο χρόνος εκείνος που απαιτείται ώστε να παρατηρηθεί μια σημαντική αύξηση στο ιξώδες του λύματος, τέτοια ώστε να καθιστά αδύνατη την ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα. Αυτό το σημείο αντιστοιχεί στην έναρξη σχηματισμού του τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου.

Το είδος της πρόδρομης ένωσης παίζει ρόλο στη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων του τελικού προϊόντος. Όσο πιο μεγάλο είναι το αλκύλιο του αλκοξειδίου, τόσο πιο "χονδροειδής" είναι η δομή του υλικού [155].

Γενικά, οποιαδήποτε παράμετρος της τεχνικής λύματος-πηκτώματος μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες του προϊόντος όταν αυτή η παράμετρος μπορεί να αλλάξει τους ρυθμούς των δύο αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης που χαρακτηρίζουν την τεχνική αυτή.

► Επίδραση συνθηκών γήρανσης

Κατά το στάδιο της ξήρανσης λαμβάνουν χώρα ένα πλήθος από φυσικοχημικές αλλαγές: πολυμερισμός (polymerization), συναίρεση (syneresis), ωρίμανση (coarsening) και διαχωρισμός (segregation) [155].

Ο πολυμερισμός χαρακτηρίζεται από την αύξηση της συνεκτικότητας του δικτύου του πηκτώματος. Κατά τη διάρκεια της πήκτωσης ο αριθμός των διακλαδώσεων αυξάνει. Η αντίδραση συμπύκνωσης για την περίπτωση του SiO_2 είναι:



Ως αποτέλεσμα, παρουσιάζεται μια μείωση της ευκαμψίας του δικτύου αφού σχηματίζονται συνεχώς νέοι δεσμοί. Καθώς η αντίδραση συμπύκνωσης προχωρά, η αύξηση των διακλαδώσεων προκαλεί μια συστολή του δικτύου του πηκτώματος. Η συρρίκνωση του πηκτώματος, λόγω της απόσπασης του διαλύτη από τους πόρους, καλείται *συναίρεση*. Όταν χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες είναι πιθανή η εμφάνιση δεσμών υδρογόνου, γεγονός που αναστέλλει τη συμπύκνωση και μειώνει το ρυθμό συναίρεσης.

Κατά το στάδιο της *ωρίμανσης* αυξάνεται το μέγεθος των πόρων, κλείνουν οι μικροπόροι και κατ' επέκταση μειώνεται η ειδική επιφάνεια του υλικού. Οι πόροι με κυρτή επιφάνεια διαλύονται ευκολότερα από αυτούς με κοίλη επιφάνεια. Έτσι, εάν ένα πήκτωμα εμβαπτιστεί σε ένα υγρό στο οποίο είναι διαλυτό, τότε το διαλυμένο ποσοστό τείνει να επανακαταβυθιστεί σε περιοχές αρνητικής καμπυλότητας. Η επανακαταβύθιση συντελείται κυρίως σε μικροπόρους όπου ο υπερκορεσμός είναι πολύ υψηλότερος από οποιαδήποτε άλλη περιοχή μέσα στο λύμα. Ως αποτέλεσμα οι μικροπόροι εξαφανίζονται σταδιακά, αφού ουσιαστικά γεμίζουν με υλικό. Επιπλέον, παρατηρείται αύξηση του μέσου μεγέθους των πόρων. Τα πιο πάνω οδηγούν σε μείωση της επιφάνειας του τελικού προϊόντος.

Σε κάποιες περιπτώσεις η γήρανση οδηγεί στην ανάπτυξη ανομοιογενών φάσεων στο πήκτωμα, όπως για παράδειγμα κάποιο αλκάλιο (Na) μπορεί να διαχυθεί εκτός του πηκτώματος στο περιβάλλον υγρό κατά τη διάρκεια της συναίρεσης. Επίσης το νάτριο μπορεί να αντιδράσει με τον αέρα παράγοντας κρυστάλλους ανθρακικού νατρίου οι οποίοι προκαλούν την ανομοιογένεια του πηκτώματος [156].

► Επίδραση συνθηκών ξήρανσης

Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης (Σχήμα 1.33), το πήκτωμα αρχικά αποτελείται από ένα συνεχές στερεό δίκτυο που εμπεριέχει μια συνεχή υγρή φάση. Όταν αρχίζει η εξάτμιση, το υγρό τείνει να εξαπλωθεί πάνω στη στερεή φάση, λόγω του ότι η ενέργεια της διεπιφάνειας υγρού-στερεού (γ_{SV}) είναι υψηλότερη από εκείνη της διεπιφάνειας στερεού-υγρού (γ_{SL}). Η πίεση του υγρού στην εξωτερική επιφάνεια κατά την εξάτμιση δίνεται από τη σχέση:

$$P_E = 2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/r \quad (1.34)$$

όπου r η ακτίνα καμπυλότητας της διεπιφάνειας αερίου/υγρού.

Όταν το υγρό εκτείνεται για να καλύψει το στερεό, εμφανίζεται μια τάση η οποία προκαλεί συμπίεση στο στερεό δίκτυο. Έτσι, το δίκτυο του πηκτώματος υποχωρεί και καταρρέει μέσα στο υγρό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συρρίκνωση του δικτύου, καθώς το υγρό εξατμίζεται και έτσι ο μηνίσκος της διεπιφάνειας υγρού/στερεού παραμένει στην εξωτερική επιφάνεια του πηκτώματος. Κατά τη διάρκεια του σταδίου αυτού η καμπυλότητα της διεπιφάνειας είναι σχετικά μικρή, δηλαδή έχει μεγάλη ακτίνα και η εξάτμιση γίνεται όπως στην περίπτωση μιας ελεύθερης υγρής επιφάνειας.

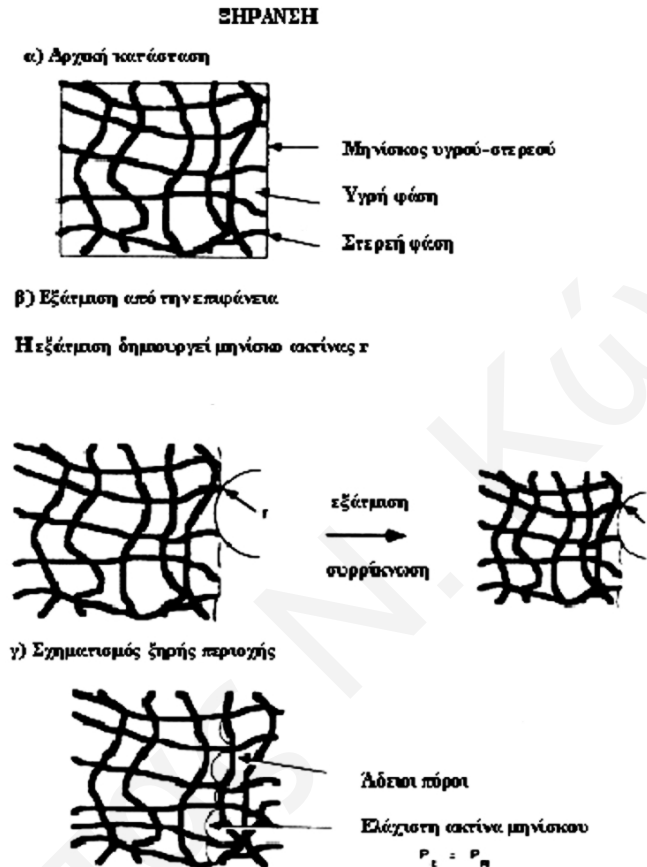
Η συρρίκνωση του πολυμερικού δικτύου έχει σαν αποτέλεσμα την περαιτέρω δυσκαμψία του, η οποία εντείνεται από τη διαδικασία γήρανσης. Όσο το πήκτωμα γίνεται πιο άκαμπτο τόσο η πίεση (P_E) στην επιφάνεια του υγρού αυξάνει, μέχρι ο μηνίσκος να φτάσει στο μέγιστο της καμπυλότητάς του. Αυτή η τιμή της ακτίνας αντιστοιχεί στην ακτίνα του πόρου. Η πίεση τριχοειδούς που αναπτύσσεται μέσα στον πόρο δίδεται από τη σχέση:

$$P_R = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) S_P / V_P \quad (1.35)$$

Όπου S_p, V_p : η επιφάνεια και ο όγκος του πόρου, αντίστοιχα. Στην κατάσταση όπου η ελεύθερη επιφάνεια έχει την μέγιστη καμπυλότητα, δηλαδή την ελάχιστη ακτίνα, ισχύει: $P_E = P_R$. Έτσι, από τις δύο πιο πάνω σχέσεις προκύπτει ότι:

$$P_R = 2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / r = 2\sigma \cos(\theta) / r \quad (1.36)$$

όπου σ η επιφανειακή τάση και θ η γωνία επαφής του υγρού με το στερεό.



Σχήμα 1.33: Ξήρανση του πηκτώματος: απόσπαση διαλύτη και σταδιακή συρρίκνωση του δικτύου.

Η σημαντικότερη αιτία για τη μείωση της επιφάνειας ενός πηκτώματος φαίνεται να είναι η εμφάνιση της τριχοειδούς πίεσης στον πόρο. Για να ελαχιστοποιηθεί ή εάν είναι δυνατό να μηδενιστεί η τριχοειδής πίεση στον πόρο πρέπει να γίνει χρήση τεχνικών οι οποίες συντείνουν στη διατήρηση της ακεραιότητας του δικτύου του πηκτώματος κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Έτσι, χρησιμοποιώντας ένα διαλύτη με χαμηλή επιφανειακή τάση μειώνεται η πίεση στον πόρο. Για τα βασικά καταλυόμενα πηκτώματα, αύξηση της επιφανειακής τάσης του διαλύτη οδηγεί σε γραμμική μείωση της επιφάνειας, του μεγέθους καθώς και του όγκου των πόρων των ξηραμένων δειγμάτων [157]. Για τα όξινα πηκτώματα, η επιφάνεια και ο όγκος των μικροπόρων αυξάνονται με αύξηση της επιφανειακής τάσης του διαλύτη, σε αντίθεση με τη συνολική επιφάνεια και τον όγκο πόρων που

δείχνουν μια αντίθετη τάση. Όλα αυτά δείχνουν ξεκάθαρα την επίδραση της ακαμψίας και της τριχοειδούς πίεσης στην δομή των ξηροπηκτωμάτων. Ερευνητές προσπάθησαν να αναπτύξουν υλικά με υψηλή ειδική επιφάνεια και χαμηλή πυκνότητα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, σε αντίθεση με την παρασκευή αεροπηκτωμάτων με ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες [158]. Όταν η ξήρανση γίνεται στις προαναφερθείσες συνθήκες, εξαφανίζεται η τριχοειδής πίεση στον πόρο. Συνηθισμένο μέσο ξήρανσης είναι η αιθανόλη λόγω του ότι χρησιμοποιείται στο στάδιο της παρασκευής ως διαλύτης. Παρόλα αυτά το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σαν μέσο ξήρανσης. Αναφέρεται ότι η επιφάνεια ενός βασικά καταλυόμενου πηκτώματος στο οποίο η ξήρανση έγινε με διοξείδιο του άνθρακα είναι περίπου 25% υψηλότερη από εκείνο το δείγμα στο οποίο η ξήρανση έγινε με αιθανόλη [158]. Λόγω του ότι η αιθανόλη έχει υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία από εκείνη του διοξειδίου του άνθρακα, οι διαφορές αυτές στην επιφάνεια αποδίδονται στην επιταχυνόμενη γήρανση του πηκτώματος σε υψηλές θερμοκρασίες.

Από τα πιο πάνω φαίνεται ότι το δίκτυο του πηκτώματος δεν παραμένει άθικτο κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Η θερμοκρασία ξήρανσης δεν επιφέρει αξιοσημείωτη αλλαγή στην ειδική επιφάνεια του υλικού, σε αντίθεση με την αλλαγή που σημειώνεται στον όγκο των πόρων του. Συμπερασματικά, τα πιο πάνω αποτελέσματα δείχνουν καθαρά ότι η θερμοκρασία ξήρανσης επηρεάζει τις ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων.

1.6.3 Σύνθεση Περοβσκιτικών Στερεών με την Κεραμική Μέθοδο

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή κεραμικών υλικών και για το λόγο αυτό αναφέρεται γενικότερα σαν κεραμική μέθοδος. Στις διεργασίες παρασκευής στερού-στερεού χρησιμοποιούνται συνήθως σαν πρώτες ύλες υδροξείδια, οξείδια, οξικά, οξαλικά και ανθρακικά άλατα των μετάλλων [159]. Για να ληφθούν μονοκρυσταλλοί ή λεπτά στρώματα σαν τελικό προϊόν απαιτείται υψηλή θερμοκρασία έψησης. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η ευκολία παρασκευής, ενώ το μεγαλύτερο μειονέκτημα είναι οι απαιτούμενες υψηλές θερμοκρασίες έψησης ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) έτσι ώστε να υπερνικηθούν οι αποστάσεις διάχυσης και να αντιδράσουν πλήρως μεταξύ τους τα οξείδια με αποτέλεσμα τη λήψη ομογενούς προϊόντος. Παρατηρήθηκε ότι οι ειδικές επιφάνειες των υλικών που έχουν παρασκευαστεί με αυτή την τεχνική είναι πολύ χαμηλές ($< 5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [159]. Ένα επιπλέον μειονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι η ανομοιογένεια της επιφάνειας των λαμβανομένων στερεών προϊόντων. Άρα, αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν η ειδική επιφάνεια και η ομοιογένεια των τελικών προϊόντων δεν αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους στον τομέα που θα χρησιμοποιηθούν. Για την επίλυση των προβλημάτων που έχουν προαναφερθεί, ακολουθούνται έμμεσοι τρόποι κατά τη διάρκεια της μεθόδου, όπως για παράδειγμα έψηση σε χαμηλή θερμοκρασία με επαναλαμβανόμενες ενδιάμεσες λειοτριβήσεις [159-161]. Επίσης, κατά την διάρκεια

της έψησης, η συμπίεση των πρόδρομων ουσιών και η έψηση υπό υψηλή πίεση αποτελούν χρήσιμες στρατηγικές για την αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων. Ο πιο χρήσιμος τρόπος έψησης είναι να γίνεται υπό υψηλή πίεση οξυγόνου σε ειδικά διαμορφωμένη συσκευή [162].

Με αυτή την μέθοδο τα στοιχεία που συμμετέχουν στην περοβσκιτική δομή σταθεροποιούνται σε ψηλές οξειδωτικές καταστάσεις. Με τη διαπίστωση των προβλημάτων που δημιουργούνται από την κεραμική μέθοδο ευνοήθηκε η ανάπτυξη άλλων μεθόδων έτσι ώστε να παρακαμφθούν ορισμένοι περιορισμοί. Μια από αυτές σχετίζεται με τη μείωση της έκτασης της διάχυσης. Σε κάποιο πολυκρυσταλλικό μίγμα αντιδρώντων τα σωματίδια που αντιδρούν είναι της τάξης μεγέθους των 10 μm. Ως αποτέλεσμα απαιτούνται πορείες διάχυσης των ατόμων σε αποστάσεις περίπου 10.000 μοναδιαίων κυψελίδων προκειμένου να γίνει πλήρης ομογενοποίηση [162]. Με τη χρήση των μεθόδων εξάτμισης υπό μορφή νέφους, λυοφιλοποίησης, συγκαταβύθισης καθώς και άλλες τεχνικές, περιορίζεται το μέγεθος των σωματιδίων σε μερικές εκατοντάδες Å και έτσι επιτυγχάνεται μια περισσότερο ομοιόμορφη ανάμιξη των αντιδρώντων.

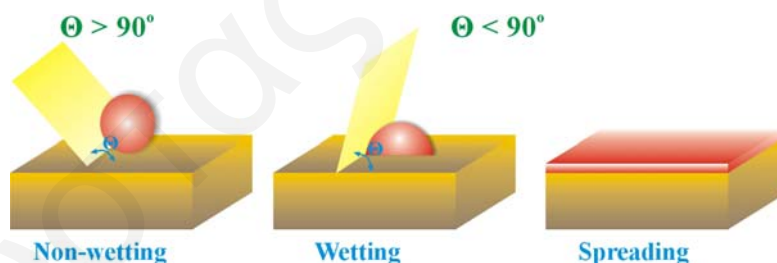
1.6.4 Φαινόμενα Εφάπλωσης και Διαβροχής (Spreading and Wetting)

Αρκετοί βιομηχανικοί καταλύτες αποτελούνται από πολλές στερεές φάσεις (τουλάχιστο δύο) οι οποίες βρίσκονται σε επαφή. Η μια από αυτές τις φάσεις είναι συνήθως το υπόστρωμα, πάνω στην επιφάνεια του οποίου εναποτίθενται οι κρυσταλλίτες της ενεργού φάσης. Το πιο σύνηθες παράδειγμα τέτοιων καταλυτών είναι οι στηριζόμενοι καταλύτες μετάλλων σε οξειδικά υποστρώματα (π.χ. Pt/SiO₂). Τα φαινόμενα εφάπλωσης και διαβροχής συμβαίνουν συχνά σε τέτοια πολύπλοκα συστήματα και μπορούν να επηρεάσουν τη δομή και μορφολογία των κρυσταλλιτών της ενεργού φάσης και κατά συνέπεια τις καταλυτικές τους ιδιότητες [163].

Τα φαινόμενα εφάπλωσης και διαβροχής μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο σε διάφορα στάδια της σύνθεσης ενός καταλύτη. Τυπικό παράδειγμα αποτελούν οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες, οι οποίοι συνήθως παρασκευάζονται με εμποτισμό σε διάλυμα το οποίο περιέχει την κατάλληλη πρόδρομη ένωση. Η διασπορά των κρυσταλλιτών του μετάλλου επιτυγχάνεται μετά από διαδοχικά βήματα οξείδωσης και αναγωγής του καταλύτη. Ο μηχανισμός ανάπτυξης των κρυσταλλιτών του μετάλλου, η συσσωμάτωση τους κατά την χρήση και η επαναδιασπορά τους κατά την αναγέννηση του καταλύτη, επηρεάζονται ισχυρά από τις ιδιότητες διαβροχής τόσο του μετάλλου όσο και του υποστρώματος. Οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος μπορούν να συζητηθούν στην βάση του φαινομένου διαβροχής. Ο εγκλωβισμός μικρών κρυσταλλιτών μετάλλου από ένα στρώμα του υποστρώματος, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος (strong metal-support interactions, SMSI), οφείλεται καθαρά στην εφάπλωση του υποστρώματος στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών του μετάλλου [164]. Επιπλέον, τα φαινόμενα ενίσχυσης καταλυτών

μπορούν να αποδοθούν με παρόμοιο τρόπο (Dopant Induced Metal Support Interactions, [165]).

Τα φαινόμενα εφάπλωσης και διαβροχής λαμβάνουν ακόμα μέρος στο σχηματισμό διμεταλλικών καταλυτών καθώς και στην δημιουργία φυσικών μιγμάτων μεταξύ δύο ή περισσότερων οξειδίων [165]. Παρόλη την μεγάλη σημασία που παίζουν τα φαινόμενα εφάπλωσης και διαβροχής στην ετερογενή κατάλυση, εντούτοις πολύ συχνά δεν λαμβάνονται υπόψιν στη βιβλιογραφία. Σε πρόσφατη ανασκόπηση, ο Κο και οι συνεργάτες του [166] αναφέρουν ότι το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι ο όρος διαβροχή (wetting) χρησιμοποιείται από τους περισσότερους ερευνητές για διεπιφάνειες υγρού-στερεού. Στην ίδια εργασία [166] οι συγγραφείς εγείρουν το ερώτημα κατά πόσο είναι σωστό να χρησιμοποιείται ο όρος διαβροχή για στερεά τα οποία, ως γνωστό, έχουν πολύ μικρή κινητικότητα ατόμων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Παρ' όλα αυτά, έστω και κάποια μικρή κινητικότητα ατόμων υπάρχει στα περισσότερα στερεά στις συνήθεις θερμοκρασίες αντίδρασης και γι' αυτό οι βασικές θερμοδυναμικές αρχές της διαβροχής μπορούν να εφαρμοστούν και στις διεπιφάνειες στερεού-στερεού. Το Σχήμα 1.34 παρουσιάζει διαγραμματικά τα φαινόμενα της εφάπλωσης και διαβροχής σε ένα τυπικό στηριζόμενο καταλύτη δύο φάσεων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.34, όταν οι κρυσταλλίτες της στηριγμένης φάσης έχουν σφαιρικό σχήμα ($\Theta < 90^\circ$), τότε δεν υπάρχει διαβροχή. Αντίθετα, για γωνίες επαφής μικρότερες των 90° υπάρχει διαβροχή και οι κρυσταλλίτες της στηριγμένης φάσης έχουν ημισφαιρικό σχήμα. Στην περίπτωση όπου υπάρχει πλήρης διαβροχή ή εφάπλωση τότε η στηριγμένη φάση έχει φυλλοειδή μορφή [150].



Σχήμα 1.34: Η διεπιφάνεια στερεού – στερεού – αερίου.

1.7 Επίδραση του Υποστρώματος στις Καταλυτικές Ιδιότητες Στηριζομένων Καταλυτών

Τα στηριζόμενα μέταλλα ή ιόντα μετάπτωσης (Transition Metal Ions, TMI), τα οποία συχνά αποτελούν τα ενεργά κέντρα ενός καταλύτη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της επίδρασης του υποστρώματος σε ένα καταλυτικό σύστημα μέσω της αλληλεπίδρασης τους με το τελευταίο. Λόγω των ημιπλήρων d τροχιακών τους, οποιαδήποτε αλλαγή στην πρώτη σφαίρα ένταξης τους επηρεάζει άμεσα τις οπτικές και μαγνητικές τους ιδιότητες και έτσι μπορεί να

ανιχνευθεί με την χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών. Η χρήση της ηλεκτρονικής (SEM, TEM, STM και HREEM) και φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας (XPS) έχει δώσει πολύ σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά τις αλληλεπιδράσεις στηριζόμενης φάσης και υποστρώματος. Γενικά, η επίδραση του υποστρώματος στην καταλυτική συμπεριφορά ενός στηριζόμενου καταλύτη μπορεί να αποδοθεί σε δύο βασικούς λόγους [168]:

α) Στη δημιουργία νέων ενεργών κέντρων στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, με αποτέλεσμα την δημιουργία νέων προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών ή / και την αλλαγή του μηχανισμού μιας αντίδρασης.

β) Στις ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος, με αποτέλεσμα την αλλαγή της ηλεκτρονιακής δομής του μετάλλου (ενεργός φάση) και άρα της καταλυτικής του συμπεριφοράς.

Οι ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος εμπίπτουν στην κατηγορία των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος (SMSI) οι οποίες περιγράφονται πιο κάτω. Μια από τις βασικότερες παραμέτρους που μπορούν να επηρεάσουν την μορφή καθώς και την έκταση των πιο πάνω αλληλεπιδράσεων είναι η οξύτητα και βασικότητα του υποστρώματος-φορέα [169].

1.7.1 Επιφανειακή Οξύτητα και Βασικότητα Στερεών

Οι κυριότερες θεωρίες που αναφέρονται στο θέμα της επιφανειακής οξύτητας και βασικότητας ενός στερεού υλικού είναι δύο: η θεωρία κατά Brønsted και η θεωρία κατά Lewis [169]. Σύμφωνα με την πρώτη θεωρία, σε μία οξεοβασική αντίδραση εμφανίζεται μεταφορά πρωτονίου από το οξύ (HA) στη βάση (B⁻), σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση:



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 το πρωτόνιο. Η σχετική ισχύς των δύο οξέων HA και HB μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά με τη μέτρηση του σημείου ισορροπίας (pKa) σε διάλυμα νερού ή στην αέρια φάση. Στις πλείστες των περιπτώσεων η pKa διαφόρων οξέων αναφέρεται σε σχέση με το νερό. Στην αέρια φάση, όπου δεν εμφανίζονται αλληλεπιδράσεις με τον διαλύτη, η σειρά οξύτητας θα είναι διαφορετική σε σχέση με την υγρή φάση [170].

Σύμφωνα με την κατά Lewis θεωρία, οξύ θεωρείται η οποιαδήποτε ένωση που διαθέτει κενά τροχιακά [171]. 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:



Είναι πλέον φανερό ότι η θεωρία περί οξύτητας και βασικότητας σύμφωνα με την θεωρία κατά Lewis είναι πιο γενική από την θεωρία κατά Brønsted αφού μπορεί να

εξηγήσει τη συμπεριφορά περισσότερων διεργασιών. Παρ' όλα αυτά, πολύ λίγες ποσοτικές μετρήσεις μπορούν να γίνουν όσον αφορά την ισχύ της οξύτητας (σε σύγκριση με τη θεωρία Brønsted) αφού η οξύτητα κατά Lewis εξαρτάται από τη φύση της βάσης [171].

1.7.2 Επιφανειακή Οξύτητα και Βασικότητα Στερεών Μεταλλοξειδίων

Στην πλειοψηφία των μεταλλοξειδίων ο δεσμός μεταξύ μετάλλου και οξυγόνου είναι κατά κύριο λόγο ιονικός [172, 173]. Η ιδανική επιφάνεια ενός μεταλλοξειδίου δημιουργείται από την επέκταση της μοναδιαίας κυψελίδας του στερεού στις τρεις διευθύνσεις στο χώρο. Η ένταξη των ιόντων σε μια ιδανική επιφάνεια είναι ασυμπλήρωτη, δηλαδή υπάρχει βαθμός ακορεστότητας. Τα κατιόντα (M^{n+}) και 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 πάντα με την θεωρία κατά Lewis. Έτσι, όξινες (ακόρεστα κατιόντα ως προς την ένταξη τους) και βασικές (ακόρεστα ανιόντα ως προς την ένταξη τους) θέσεις εμφανίζονται στην επιφάνεια των μεταλλοξειδίων.

Τα ακόρεστα ως προς την ένταξη τους κατιόντα μπορούν να αλληλεπιδρούν με βασικά μόρια σχηματίζοντας καινούργιας ένταξης δεσμούς. Όσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη πόλωσης (φορτίο προς ακτίνα ιόντος) ή το σθένος κατά Pauling του όξινου (κατά Lewis) κατιόντος και η βασικότητα του προσροφούμενου είδους, τόσο πιο ισχυρή θα είναι και η αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Έτσι, θα εμφανίζεται μεταφορά ηλεκτρονίων από τα βασικά είδη που προσροφούνται προς την καταλυτική επιφάνεια [174]. Από την άλλη, τα ακόρεστα ως προς την ένταξη 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. Κατ' αυτό τον τρόπο παρουσιάζεται μεταφορά ηλεκτρονίων από την καταλυτική επιφάνεια προς τα όξινα προσροφούμενα είδη.

Το CO_2 ως ασθενές οξύ κατά Lewis αλληλεπιδρά με βασικά κέντρα στην επιφάνεια του μεταλλοξειδίου και χρησιμεύει στην μέτρηση της βασικότητας της καταλυτικής επιφάνειας [175]. Σ' αντίθεση με το CO_2 , η NH_3 ως βάση κατά Lewis προσροφάται σε όξινα κέντρα της καταλυτικής επιφάνειας και χρησιμεύει στην μέτρηση της οξύτητας της.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα των πιο πάνω αποτελεί η χημική προσρόφηση του νερού σε επιφάνειες βασικών μεταλλοξειδίων. Στο Σχήμα 1.35 παρουσιάζεται διαγραμματικά η διασπαστική χημική προσρόφηση του H_2O σε επιφάνεια οξειδίου του μαγνησίου (MgO). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.35, 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 Εξ. 1.39 [169].

$$e^+ = Q^+ + \sum_i \mathbf{v}_i \quad (1.39)$$

όπου $\mathbf{v}_i = \frac{Q}{C}$, Q είναι το θεωρητικό φορτίο του υπο μελέτη ιόντος, και C είναι ο αριθμός ένταξης του ιόντος.

Εφαρμόζοντας την Εξ. 1.39 για τα κατιόντα Mg^{2+} και για τα οξυγόνα (1) και (2) όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.35 θα έχουμε:

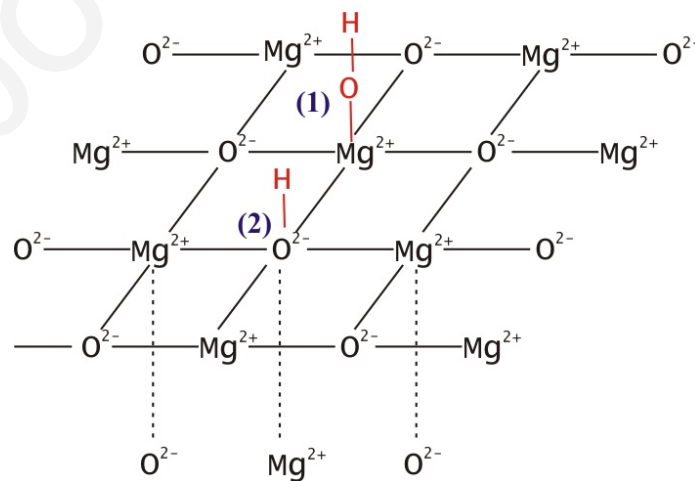
$$e(Mg) = 2 - \frac{5}{3} = +\frac{1}{3}$$

$$e(O_2) = -2 + 1 + \frac{5}{3} = +\frac{2}{3}$$

$$e(O_1) = -2 + 1 + \frac{1}{3} = -\frac{2}{3}$$

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. Κατά συνέπεια, η οξύτητα ή βασικότητα ενός κέντρου όπως και η ισχύς των δεσμών που σχηματίζει με διάφορα προσροφημένα είδη επηρεάζεται άμεσα από το γειτονικό του περιβάλλον.

Η μέτρηση της επιφανειακής οξύτητας και βασικότητας των διαφόρων στερεών στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή έγιναν με την διεξαγωγή πειραμάτων TPD τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 4 και αφορούν τον ποσοτικό προσδιορισμό των όξινων και βασικών θέσεων της επιφάνειας του στερεού, όπως επίσης την ποιοτική μελέτη της ισχύος του δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ του CO_2 και της NH_3 με την καταλυτική επιφάνεια.



Σχήμα 1.35: Η διασπαστική χημική προσρόφηση του H_2O σε επιφάνεια οξειδίου του μαγνησίου.

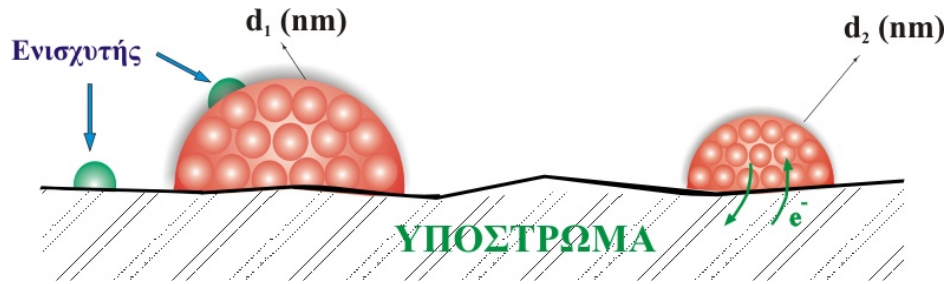
1.7.3 Φαινόμενα Ισχυρών Αλληλεπιδράσεων Μετάλλου-Φορέα (Strong Metal Support Interactions, SMSI)

Με τον όρο “ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα” (Strong Metal Support Interactions, SMSI) χαρακτηρίζεται το φαινόμενο της μεγάλης αύξησης ή ελάττωσης της καταλυτικής ενεργότητας και χημειοροφητικής ικανότητας που παρατηρείται σε μέταλλα της ομάδας VIII στηριζόμενα σε μεταλλοξείδια τα οποία μπορούν να αναχθούν σε υψηλή θερμοκρασία ($T > 400^\circ\text{C}$), όπως τα οξειδία του τιτανίου (TiO_2) και του λανθανίου (La_2O_3) [176]. Το φαινόμενο αυτό είναι συνήθως αντιστρεπτό και εξαφανίζεται με τη χρήση O_2 στην περιοχή θερμοκρασιών 300-400°C.

Πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν γίνει γύρω από το φαινόμενο SMSI και η εικόνα που αρχικά διατυπώθηκε για την εξήγηση του στηρίζεται σε γεωμετρικές κυρίως αλληλεπιδράσεις. Συγκεκριμένα, η μείωση της καταλυτικής και χημειοροφητικής ικανότητας αποδόθηκε σε γεωμετρική παρεμπόδιση των μεταλλικών κρυσταλλιτών από ανηγμένα είδη του υποστρώματος [177]. Το φαινόμενο SMSI εμφανίζεται όταν ο φορέας είναι μεταλλοξείδιο που μπορεί να αναχθεί. Το μέταλλο (π.χ. Pt, Rh, Pd) του στηριζόμενου καταλύτη καταλύει την αντίδραση αναγωγής του οξειδίου μετά από τον σχηματισμό ατομικού υδρογόνου στο ίδιο το μέταλλο και διάχυση του στο υπόστρωμα. Ο σχηματισμός των ανηγμένων ενώσεων του οξειδικού φορέα (π.χ. LaO_x) ακολουθείται από τη διάχυση αυτών των ειδών κατά τη διάρκεια της αναγωγής σε υψηλή θερμοκρασία προς την μεταλλική φάση. Η οξειδωση έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό και πάλι της κανονικής μορφής του οξειδίου (π.χ. La_2O_3) και την απελευθέρωση της μεταλλικής επιφάνειας από είδη του τύπου LaO_x . Επομένως, το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό [177]. Η διάχυση των ανηγμένων ειδών του φορέα προς τη μεταλλική φάση μπορεί να συνοδεύεται ταυτόχρονα και από την αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και La^{n+} . Τέτοια αλληλεπίδραση μπορεί να τροποποιήσει τις χημικές ιδιότητες του μετάλλου, επομένως και τις καταλυτικές ιδιότητες του [177].

Εκτός όμως από τη γεωμετρική ερμηνεία του φαινομένου SMSI, αρκετοί ερευνητές αποδίδουν το φαινόμενο σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-φορέα [178, 179].

Η ιδέα της αλλαγής των καταλυτικών ιδιοτήτων ενός μεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη, μέσω ενός μηχανισμού που περιλαμβάνει ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, πηγάζει από την ερευνητική δουλειά των Schwab [180] και Solymosi [181]. Η μεθοδολογία τους βασιζόταν στην μεταβολή της ηλεκτρονιακής δομής διαφόρων υποστρωμάτων-ημιαγωγών με την προσθήκη διαφόρων ενισχυτών (Σχήμα 1.36), με σκοπό να ελέγξουν την κατεύθυνση και το ποσό του φορτίου που μεταφέρεται μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος, όπως προβλέπεται από τη θεωρία επαφής μετάλλου-ημιαγωγού [180, 181].



Σχήμα 1.36: Χρήση ενισχυτών και μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος.

- **Θεωρία επαφής μετάλλου-ημιαγωγού**

Η προϋπόθεση για την ύπαρξη θερμοδυναμικής ισορροπίας σε μια διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού είναι η επικράτηση ενός ομοιόμορφου ηλεκτροχημικού δυναμικού σε όλο το σύστημα. Εάν πριν την επαφή το μέταλλο και ο ημιαγωγός έχουν διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά, τότε μετά την επαφή θα υπάρξει μεταφορά φορτίου από τη φάση με μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό προς αυτή με μικρότερο, έτσι ώστε να επέλθει εξίσωση των ηλεκτροχημικών δυναμικών των δύο φάσεων [182]. Όταν τα δύο υλικά δεν έχουν πλεόνασμα ηλεκτρικού φορτίου, τότε θα ισχύει:

$$\mu_e^M = -\Phi_M \quad (1.40)$$

$$\mu_e^{SC} = -\Phi_{SC} \quad (1.41)$$

όπου

μ_e : το ηλεκτροχημικό δυναμικό του μετάλλου (M) ή του ημιαγωγού (SC), και

Φ : το έργο εξόδου του μετάλλου (M) ή του ημιαγωγού (SC).

Εάν $\Phi_M > \Phi_{SC}$, τότε η ροή φορτίου θα είναι προς το μέταλλο. Στην ισορροπία, το κοινό ηλεκτροχημικό δυναμικό θα είναι:

$$\mu_e^{eq} = -\Phi_M - e\Psi_M = -\Phi_{SC} - e\Psi_{SC} \quad (1.42)$$

και

$$\Delta\Phi_M^{SC} = -e\Delta\Psi_M^{SC} \quad (1.43)$$

όπου

Ψ : το ηλεκτροστατικό δυναμικό του μετάλλου (M) ή του ημιαγωγού (SC), και

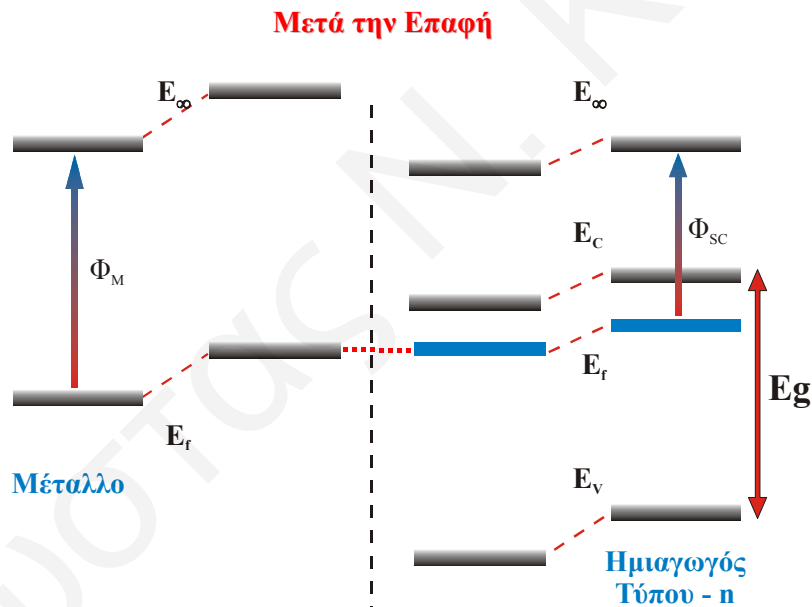
Ψ_M^{SC} : το ηλεκτροστατικό δυναμικό στην διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού.

Η επαφή ενός μετάλλου με ένα ημιαγωγό τύπου n, στην περίπτωση όπου ισχύει $\Phi_M > \Phi_{SC}$, παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 1.37. Τα ηλεκτρόνια τα οποία μεταφέρονται προς το μέταλλο προέρχονται από άτομα της διεπιφάνειας, ενώ η περιοχή του ημιαγωγού η οποία έχει χάσει ηλεκτρόνια χαρακτηρίζεται από κάμψη

των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας [183]. Το φράγμα Schottky, Φ_{SB} , στη διεπιφάνεια δίδεται από τη σχέση:

$$\Phi_{SB} = (\Phi_M - \Phi_{SC})/e \quad (1.44)$$

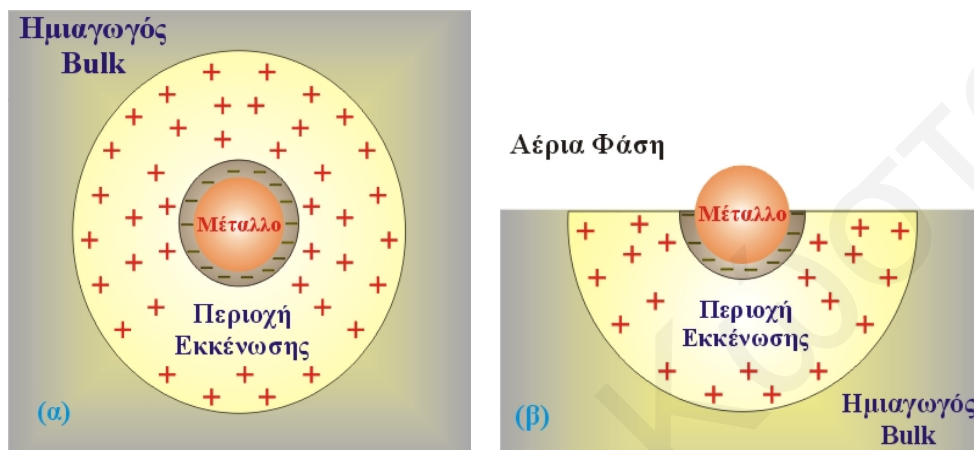
Οι ομοιοπολικοί ημιαγωγοί όπως το Si και GaAs έχουν μεγάλη επιφανειακή πυκνότητα τροχιακών μέσα στο ενεργειακό χάσμα με αποτέλεσμα να προκαλείται ελάττωση του ενεργειακού φράγματος. Από την άλλη, οι ιοντικοί ημιαγωγοί, όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), έχουν χαμηλή επιφανειακή πυκνότητα τροχιακών μέσα στο ενεργειακό χάσμα και γι' αυτό το ύψος του φράγματος εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ του έργου εξόδου του μετάλλου και του ημιαγωγού. Έχει αποδειχτεί [183] ότι για ισχυρά ιοντικούς ημιαγωγούς το ύψος του φράγματος είναι ίσο με την διαφορά μεταξύ του έργου εξόδου των δύο φάσεων, όπως φαίνεται στην Εξ. 1.44. Τα περισσότερα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή είναι ισχυρά ιοντικοί ημιαγωγοί και γι' αυτό η ιδανική θεωρία Schottky θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την επαφή μέταλλου-υποστρώματος.



Σχήμα 1.37: Επαφή μετάλλου, με έργο εξόδου Φ_M , με ημιαγωγό τύπου n με έργο εξόδου, Φ_{SC} , όταν ισχύει $\Phi_M > \Phi_{SC}$.

Ο υπολογισμός της ποσότητας του ηλεκτρικού φορτίου μπορεί να γίνει μέσω της ανάπτυξης θεωρητικών μοντέλων, τα οποία βασίζονται σε παραμέτρους που αφορούν το σύστημα μέταλλο / μεταλλοξείδιο [184]. Τα μοντέλα αυτά βασίζονται στις εξισώσεις Poisson στις τρεις διαστάσεις και Gauss στις δύο διαστάσεις. Θεωρούμε ότι έχουμε άπειρη διεπιφάνεια όταν το χαρακτηριστικό της μήκος είναι πολύ μεγαλύτερο από το μήκος εκκένωσης, συνήθως μεγαλύτερο από 10-50 nm.

Στην περίπτωση των μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος είναι πεπερασμένη, αφού οι τυπικοί μεταλλικοί κρυσταλλίτες έχουν μέγεθος 1-10 nm. Οι μεταλλικοί κρυσταλλίτες περιγράφονται συχνά σαν ημισφαιρικά ή σφαιρικά σωματίδια τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Μια τέτοια απεικόνιση παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.38, όπου οι μεταλλικοί κρυσταλλίτες έχουν σχήμα σφαίρας ακτίνας r_M .



Σχήμα 1.38: Σχηματική απεικόνιση των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος. Κάτοψη (α), εγκάρσια τομή (β).

Στην κατηγορία των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος εντάσσεται και το φαινόμενο *spillover* το οποίο πολύ συχνά εμπλέκεται σε διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις. Το φαινόμενο *spillover* εμφανίζεται συνήθως σε μεταλλικά στηριζόμενους καταλύτες ή γενικότερα σε συστήματα με δύο ή περισσότερες φάσεις.

1.8 Φαινόμενο Spillover Ροφημένων Ειδών σε Στερεά Επιφάνεια και Αλληλεπιδράσεις Μετάλλου-Υποστρώματος

1.8.1 Εισαγωγή

Όπως είναι γνωστό, οι επιφάνειες στερεών καταλυτών είναι από τη φύση τους ετερογενείς. Πρώτοι οι Langmuir και Hinshelwood χρησιμοποίησαν τον ορισμό “ενεργό κέντρο” για να συνδέσουν την ετερογένεια μιας καταλυτικής επιφάνειας με την κινητική μιας ετερογενούς αντίδρασης [185]. Αρχικά επιστεύετο ότι ο μόνος ρόλος του υποστρώματος σε ένα μεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη ήταν απλώς να διασπείρει το ενεργό μέταλλο και να αυξήσει την ενεργό επιφάνεια του. Αργότερα όμως έγινε δεκτό ότι το υπόστρωμα μπορεί να επηρεάσει και την ενεργότητα του μετάλλου, π.χ. αλληλεπίδραση μετάλλου - υποκαταστάτη (metal-support interaction, MSI).

Στην κινητική ανάλυση κατά Langmuir και Hinshelwood γίνεται η υπόθεση ότι ο αριθμός των ενεργών κέντρων που υπάρχουν αρχικά σε μια καταλυτική επιφάνεια είναι σταθερός και ότι τα προσροφημένα είδη αλληλεπιδρούν μόνο σ' αυτά τα απομονωμένα κέντρα. Δηλαδή, δεν υπάρχει διάχυση των προσροφημένων ειδών μεταξύ των κέντρων. Αργότερα όμως έγινε κατανοητό ότι υπάρχει κίνηση τέτοιων ειδών πάνω σε μια καταλυτική επιφάνεια [186]. Περισσότερο ενδιαφέρουσα όμως είναι η κίνηση προσροφημένων ειδών από μια στερεή φάση σε άλλη, όπου τα είδη δεν προσροφούνται άμεσα. Αυτό το φαινόμενο έχει ορισθεί ως "Spillover" [190].

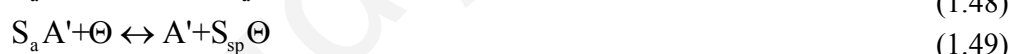
Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε αρχικά τη δεκαετία του 50 από τον Kuriacose [187] αλλά τα πρώτα πειραματικά αποτελέσματα που απέδειξαν την ύπαρξη του φαινομένου spillover δημοσιεύθηκαν το 1964 από τον Khoobiar [188]. Ο τελευταίος έδειξε ότι η μετατροπή του WO_3 σε H_xWO_3 στην παρουσία υδρογόνου ήταν δυνατή σε θερμοκρασία δωματίου για μηχανικό μείγμα WO_3 και Pt/A_2O_3 .

Ένας ολοκληρωμένος ορισμός του spillover δόθηκε σε πρόσφατο παγκόσμιο συμπόσιο [189] και έχει ως εξής :

“Το φαινόμενο spillover περιλαμβάνει την μεταφορά ενός ενεργού είδους, το οποίο προσροφάται ή σχηματίζεται σε μια πρώτη στερεή φάση, προς μια δεύτερη στερεή φάση όπου δεν προσροφάται ή σχηματίζεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες”.

Συμπληρωματικά προστέθηκε : “Το αποτέλεσμα δύναται να είναι αντίδραση αυτού του είδους πάνω στην δεύτερη φάση ή/και ενεργοποίηση της δεύτερης φάσης”.

Ο πιο πάνω ορισμός παρουσιάζεται από μια σειρά μηχανιστικών βημάτων όπως φαίνεται στο πιο κάτω Σχήμα 1.39 [189].



Σχήμα 1.39: Γενικός μηχανισμός του φαινομένου spillover.

όπου

S_{fluid} : Το είδος που προσροφάται στην στερεή επιφάνεια από την ρευστή φάση

A, A' : Επιφανειακά κέντρα τα οποία μπορούν να προσροφήσουν

S, S_a : Ενεργοποιημένα προσροφημένα είδη

S_{sp} : Είδη που μπορούν να μεταναστεύσουν από ένα ενεργό κέντρο σε άλλο

Θ, Θ' : Κέντρα που δεν μπορούν να προσροφήσουν απευθείας

$S_{\text{sp}} \Theta^*$: Νέα ενεργά κέντρα ή φάσεις που δημιουργούνται, και

P_{fluid} : Το προϊόν της αντίδρασης.

Αυτά τα επτά βήματα δίνουν μια εικόνα του φαινομένου που ονομάζεται Spillover και θα βοηθήσουν στην συζήτηση που ακολουθεί.

1.8.2 Φαινόμενα που Σχετίζονται με το Spillover

Τρία είναι κυρίως πειραματικά αποτελέσματα τα οποία ενισχύουν άμεσα το φαινόμενο spillover.

α) Αυξημένη χημική προσρόφηση

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται κυρίως η αυξημένη χημική προσρόφηση H_2 σε μόνο- ή διμεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες των ομάδων μετάλλων I, VI και VIII σε Al_2O_3 , SiO_2 και ζεόλιθους ως υποστρώματα [190, 191]. Οι αναφορές που υπάρχουν για αυξημένη χημική προσρόφηση H_2 αφορούν συνήθως συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας μεγαλύτερης των $200^\circ C$, ενώ σε μερικές περιπτώσεις αναφέρεται η εμφάνιση του φαινομένου και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στον Πίνακα 1.3 παρουσιάζονται αποτελέσματα που έχουν αναφερθεί μέχρι πρόσφατα και αφορούν τις τιμές που παίρνει ο λόγος H/M_t για διάφορες περιπτώσεις μετάλλων και φορέων, όπου H είναι ο αριθμός των ατόμων υδρογόνου που προσροφούνται και M_t είναι ο ολικός αριθμός των ατόμων του μετάλλου στο καταλυτικό δείγμα. Τιμές του λόγου $H/M_t > 1$ υποδεικνύουν πιθανότατα την ύπαρξη του φαινομένου spillover σύμφωνα με ένα ή περισσότερα από τα στάδια που περιγράφονται στο Σχήμα 1.39.

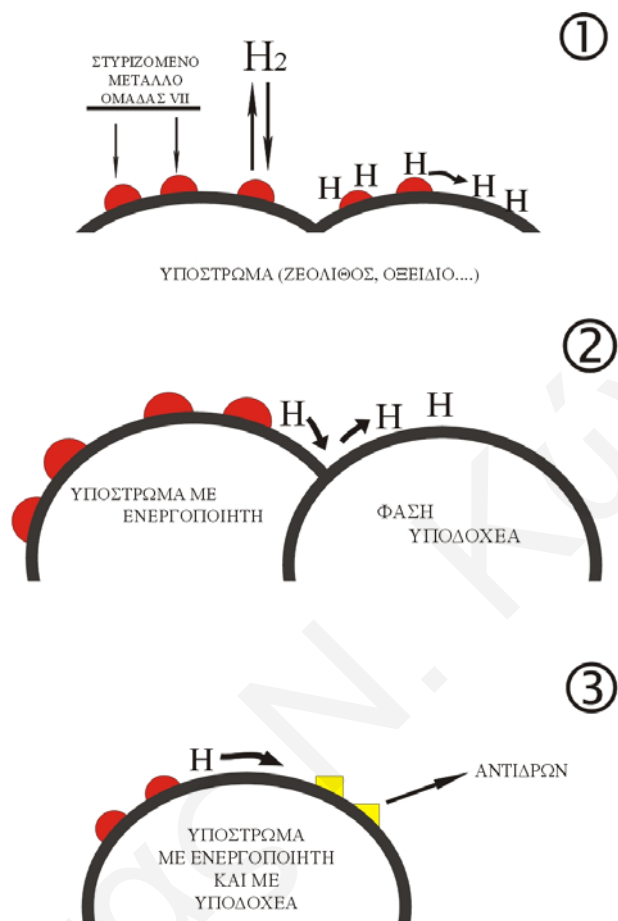
Από μελέτες της κινητικής της χημικής προσρόφησης H_2 είναι δυνατό να συμπεράνει κανείς ότι και ο ρυθμός της προσρόφησης μπορεί επίσης να είναι αυξημένος. Αξίζει να αναφερθεί η εργασία των Fujimoto και Toyoshi [192] οι οποίοι βρήκαν αυξημένους ρυθμούς προσρόφησης H_2 πάνω σε ενεργό άνθρακα για το σύστημα Co/C (Σχήμα 1.40α) ή όταν ο άνθρακας προστέθηκε σαν διαλύτης στο ίδιο μέταλλο (Σχήμα 1.40β) και (Σχήμα 1.40γ). Η έκταση της αυξημένης προσρόφησης H_2 εξαρτάται από το είδος της επαφής μεταξύ του μετάλλου και του υποστρώματος. Οι ίδιοι ερευνητές [192] απέδειξαν ακόμη ότι το ποσό του προσροφημένου H_2 δεν εξαρτάται από το μέταλλο (Ni, Cu, Fe) αλλά ότι το ποσοστό αυτό είναι το ίδιο σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Τέλος, όσον αφορά τα συστήματα μέταλλου/άνθρακα εξάγονται τα εξής συμπεράσματα:

- Το μέταλλο δρα ως πηγή σχηματισμού ατομικού H.
- Το μέταλλο δεν αυξάνει την ποσότητα του προσροφημένου H_2 αλλά αυξάνει τον ρυθμό της προσρόφησης.

Παρόμοια αποτελέσματα με τα πιο πάνω αναφέρθηκαν και για άλλα καταλυτικά συστήματα, όπως για παράδειγμα συστήματα του τύπου μέταλλο- Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 . Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε τέτοιες περιπτώσεις ακόμα και ίχνη μετάλλου (της τάξης των δεκάτων του ppm) είναι ικανά να ενεργοποιήσουν μια

μεγάλη σε έκταση αλλά αργή προσρόφηση [189]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα αποτελέσματα που παρουσίασε ο Van Meerbeck το 1977 για μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες πάνω σε SiO₂ [193].



Σχήμα 1.40: Τρεις μηχανισμοί Spillover: α) μέταλλο (ενεργοποιητής) πάνω σε υπόστρωμα, β) μέταλλο (ενεργοποιητής) πάνω σε υπόστρωμα με υποδοχέα και γ) μέταλλο (ενεργοποιητής) πάνω σε υπόστρωμα με αντιδρών (υποδοχέα).

Συγκεκριμένα, ο Van Meerbeck [193] έδειξε ότι ίχνη μετάλλων όπως Ta, Pt, Ni, και W πάνω σε SiO₂ μπορούν να ενεργοποιήσουν την προσρόφηση H₂ στους 1000°C και να σχηματίσουν είδη Si-H. Η ταυτοποίηση της σχηματιζόμενης φάσης Si-H έγινε με μετρήσεις IR που έδειξαν ότι η ποσότητα του προσροφημένου H₂ είναι πάνω από 100 φορές μεγαλύτερη από την ποσότητα των ατόμων μετάλλου στο υπόστρωμα SiO₂.

Τα πιο πάνω αποτελέσματα αφορούν μονο-μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες αλλά μπορούν εύκολα να γενικευθούν και για δι-μεταλλικά συστήματα, όπως για παράδειγμα: Pt-Ir σε Al₂O₃, Pt-Re σε Al₂O₃, Fe-Cu σε Al₂O₃ κ.α [193].

Πίνακας 1.3: Μέγιστες τιμές του λόγου H/M_t για διάφορους μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες μετά από χημική προσρόφηση υδρογόνου.

Μέταλλο	Υπόστρωμα	Μέγιστη τιμή H/M_t	Θερμοκρασία προσρόφησης ($^{\circ}C$)	P_{H_2} (cm Hg)
Pd	SiO ₂	4.0	-196	40
	Al ₂ O ₃	5.0		
	Al ₂ O ₃	3.2	25	
Pt	SiO ₂	1.35	20	0.1
	SiO ₂	1.5	-196	
	SiO ₂	1.6	-196	10 ⁻³ -10 ⁻⁶
	Al ₂ O ₃	2.44	250	12
	Al ₂ O ₃	2.19	250	12
	Al ₂ O ₃	2	300	
	Al ₂ O ₃	1.5	200	0.9
	Al ₂ O ₃	>1	200	0.9
	Al ₂ O ₃	10.0		
	C	75	250	60
	Zeolite	1.4	21	
	Zeolite	2	100	
	Zeolite	2	200	5-20
Rh	Al ₂ O ₃	1.39	25	0 ^f

Το φαινόμενο spillover παρατηρήθηκε ακόμα και σε πιο πολύπλοκα συστήματα, όπως π.χ. Ru-Ni- La₂O₃ με ενεργό άνθρακα ως υπόστρωμα. Γενικά έχει γίνει πλέον αποδεκτό ότι για να υπάρξει το φαινόμενο spillover πρέπει να τηρούνται τουλάχιστον δυο προϋποθέσεις [193]. Πρώτον η ύπαρξη μιας πηγής spilling species, και δεύτερον η ύπαρξη ενός δέκτη (π.χ. οξείδιο, ενεργός άνθρακας κ.α.). Οι λόγοι που μπορούν να επηρεάσουν το spillover είναι αρκετοί και μπορούν να διαφέρουν από σύστημα σε σύστημα, όπως επίσης κάποιοι παράγοντες μπορεί να είναι καθοριστικοί ενώ άλλοι λιγότερο σημαντικοί. Οι πιο σημαντικοί και γενικά αποδεκτοί παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο αυτό είναι οι εξής [194]:

- Η θερμοκρασία προσρόφησης
- Η ποσότητα και η διασπορά της πηγής παραγωγής ατομικού H
- Το είδος της επαφής μετάλλου-υποστρώματος
- Οι ειδικές επιφάνειες του μετάλλου και του υποστρώματος

- Η μερική πίεση του είδους (π.χ. H_2) στην αέρια φάση
- Το είδος του μετάλλου (πηγή ατομικού υδρογόνου)
- Το είδος του υποστρώματος
- Η παρουσία στοιχείων όπως ιόντα χλωρίου και θείου, O_2 και CO , και
- Το είδος του αερίου που χημειοροφάται.

β) Ανταλλαγή με την επιφάνεια

Ένα άλλο φαινόμενο που μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από το spillover είναι η εναλλαγή ειδών μεταξύ της επιφάνειας ενός στερεού και της αέριας φάσης. Η παρακολούθηση τέτοιων αντιδράσεων εναλλαγής ειδών μπορεί να γίνει εύκολα με τεχνικές όπως IR και φασματοσκοπίας μάζας με χρήση ισοτόπων (συνήθως D_2 για μελέτη του φαινομένου H_2 spillover).

Ο Carter ήταν από τους πρώτους που παρατήρησαν αυτό το φαινόμενο [195]. Συγκεκριμένα, παρατήρησε αυξημένο ρυθμό ανταλλαγής υδροξυλίων (OH-OD) πάνω στην επιφάνεια συστήματος Pt/ Al_2O_3 σε σχέση με το καθαρό οξειδικό υπόστρωμα. Παρόμοια ο Baumgarten και οι συνεργάτες του [196], χρησιμοποίησαν ισότοπα και βρήκαν αυξημένους ρυθμούς ανταλλαγής H_2 και D_2 σε Pd/ SiO_2 σε σχέση με το καθαρό οξειδικό υπόστρωμα. Επίσης και οι δύο ομάδες ερευνητών εισηγήθηκαν ότι ο ρυθμός του αντίστροφου spillover (ανταλλαγή ειδών από το υπόστρωμα στο μέταλλο) αυξανόταν με αύξηση της διασποράς και της φόρτισης σε μέταλλο [196].

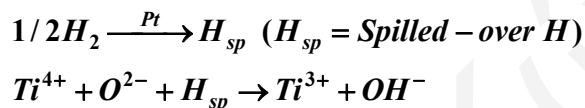
Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας στην αντίδραση εναλλαγής είναι και η δυνατότητα σχηματισμού νέων ειδών στην επιφάνεια του στερεού. Ο σχηματισμός τέτοιων ειδών μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει τον ρυθμό εναλλαγής από την επιφάνεια του στερεού στην αέρια φάση. Έχει αποδειχτεί ότι το αργό και καθοριστικό βήμα στο μηχανισμό της αντίδρασης εναλλαγής είναι η μετανάστευση των ειδών στην επιφάνεια του στερεού [197]. Επίσης, ο Bianchi και οι συνεργάτες του [198] έδειξαν τον καθοριστικό ρόλο του O_2 στην συγκεκριμένη αντίδραση και πρότειναν ότι αυτός οφείλεται στο σχηματισμό επιφανειακών υδροξυλίων OH και OD. Άλλα συστήματα που μελετήθηκαν είναι αυτά του τύπου μέταλλο-ζεόλιθος, τα οποία παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα με τα προαναφερθέντα.

γ) Αλληλεπιδράσεις μέταλλου-υποστρώματος

Οι αλληλεπιδράσεις μέταλλου-υποστρώματος και ο ρόλος τους στην κατάλυση απασχόλησαν πολλούς ερευνητές από το 1978 μέχρι σήμερα. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον φαίνεται να παρουσιάζουν οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις (SMSI) όπως έχουν αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα. Οι καταλύτες που βρίσκονται σε κατάσταση SMSI παρουσιάζουν συνήθως καλύτερες καταλυτικές ιδιότητες παρόλο που μπορεί να έχουν σε κάποιο βαθμό μειωμένη χημική προσρόφηση σε κάποιο αέριο (π.χ. H_2 ή CO). Το φαινόμενο spillover υδρογόνου θεωρείται αναγκαίο για τη δημιουργία της κατάστασης SMSI [199]. Τα καταλυτικά

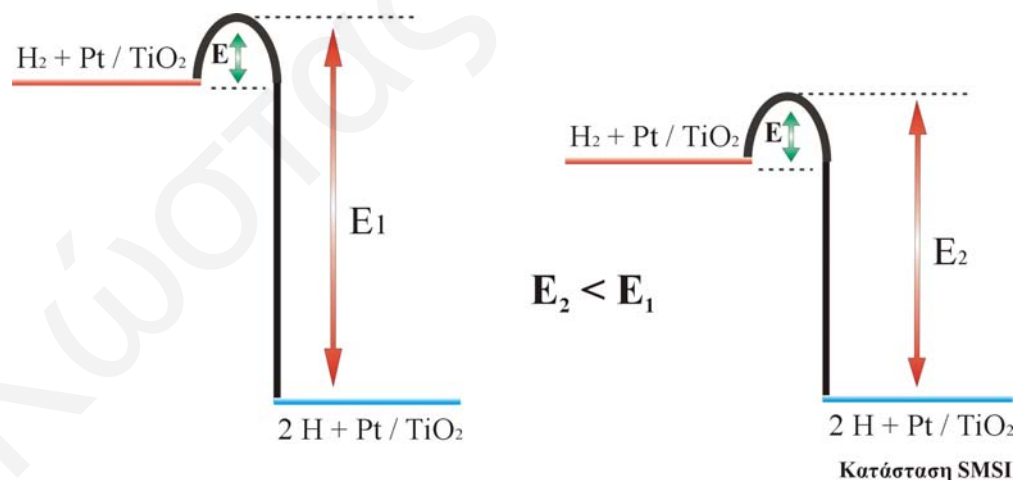
συστήματα που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα μετάλλων και υποκαταστατών όπως τα Pt, Ni, Rh, Ru, Au σε TiO₂, V₂O₅, Ta₂O₅, Ti₂O₃, αντίστοιχα.

Κοινό βήμα σε όλους τους μηχανισμούς που προτάθηκαν για το φαινόμενο SMSI είναι η αναγωγή του υποκαταστάτη από το ατομικά προσροφημένο H. Το H₂ χημειοροφάται διασπαστικά στο μέταλλο και η αναγωγή του υποκαταστάτη γίνεται σε θερμοκρασίες ~ 500°C. Το βήμα αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.41. Για να αποδείξουν ότι η διασπαστική προσρόφηση του H₂ από το μέταλλο είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την δημιουργία της κατάστασης SMSI, ο Baker και οι συνεργάτες του [200] χρησιμοποίησαν συστήματα Ag/TiO₂ με ή χωρίς Pt. Ο Ag δεν διασπά το H₂, γι' αυτό στην περίπτωση του συστήματος Ag/TiO₂ ο Ag αλληλεπιδρά ασθενώς με το υπόστρωμα (weak metal-support interaction, WMSI). Στην περίπτωση όμως του συστήματος Pt/Ag/TiO₂, ο Ag βρίσκεται σε κατάσταση SMSI με το υπόστρωμα.



Σχήμα 1.41: Αναγωγή υποκαταστάτη από ατομικά προσροφημένο υδρογόνο.

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την δημιουργία της κατάστασης SMSI είναι η φύση του υποκαταστάτη (Σχήμα 1.42). Η κατάσταση SMSI παρατηρείται στην περίπτωση όπου ο υποκαταστάτης είναι καλός αγωγός e⁻. Σ' αυτή την περίπτωση η θερμότητα προσρόφησης του H₂ μειώνεται δραστηκά.



Σχήμα 1.42: Δημιουργία κατάστασης SMSI όταν ο υποκαταστάτης είναι καλός αγωγός e⁻.

Εκτός από την κατάσταση ισχυρής αλληλεπίδρασης μέταλλου-υποκαταστάτη, μπορεί να υπάρξει και η κατάσταση διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης μέταλλου-

υποκαταστάτη (interface metal-support interaction, IFMSI). Η κατάσταση αυτή παρατηρήθηκε σε συστήματα Ni/TiO₂ και οφείλεται στην αλληλεπίδραση σωματιδίων Ni με τα μερικώς ανηγμένα ιόντα Ti³⁺ [198]. Τα ιόντα Ti³⁺ σχηματίζονται από την αναγωγή των αρχικών ιόντων Ti⁴⁺ από το ατομικό H το οποίο διαχέεται από το Ni στον υποκαταστάτη (Σχήμα 1.41). Η κατάσταση IFMSI διαφέρει από την SMSI αφού στην πρώτη το υδρογόνο συνεχίζει να χημειοροφάται κανονικά. Παρατηρήθηκε και σε αυτή την περίπτωση ότι το spilled-over H είναι απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό της κατάστασης IFMSI.

Γενικά λοιπόν γίνεται παραδεκτό ότι το spilled-over H είναι απαραίτητο για πολλές περιπτώσεις αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποκαταστάτη (IMSI και IFMSI).

1.8.3 Μηχανισμός και Κινητική του Φαινομένου Spillover

Οι μελέτες που έγιναν για πλήρη κατανόηση του φαινομένου spillover επικεντρώνονται κυρίως σε τρεις τομείς [201]:

- Μηχανισμός της χημικής προσρόφησης και του spillover
- Φύση των αλληλεπιδράσεων στην στερεά κατάσταση, και
- Κινητική και έκταση του φαινομένου spillover .

Οι μελέτες αυτές αφορούν κατά 90% το φαινόμενο spillover H₂, αλλά τα αποτελέσματα που εξάγονται είναι πολύ παρόμοια και προσαρμόζονται εύκολα σε άλλες περιπτώσεις ροφημένων ειδών όπως CO, O₂, CO₂, CN κ.α [201].

- **Ο Μηχανισμός της Χημειορόφησης και του Spillover**

Η φύση του φαινομένου spillover H₂ είναι ένα πολυσυζητημένο θέμα με αλληλοσυγκρουόμενες απόψεις. Σε όλους τους προτεινόμενους μηχανισμούς υπάρχει μόνο ένα κοινό στάδιο, η διασπαστική χημική προσρόφηση του H₂ πάνω σε μέταλλο ή άλλη επιφάνεια ικανή να προσροφήσει υδρογόνο (ZnO, Cr₂O₃, Co₃O₄). Η διαφωνία έγκειται στο πως συνεχίζεται η αντίδραση, ομολυτικά ή ετερολυτικά. Σύμφωνα με τους προτεινόμενους μηχανισμούς, τρία είναι τα πιθανά είδη που δημιουργούνται και μεταφέρονται στην καταλυτική επιφάνεια: H⁺, H⁻, H[·] ή H_s [201]. Δηλαδή, το ατομικό υδρογόνο μπορεί να είναι ιον, ρίζα ή χημικά δεσμευμένο είδος H_s.

Πρώτοι οι Sinfelt και Lucchesi [202] πρότειναν ότι το ενεργό υδρογόνο που σχηματίζεται πάνω στο Pt (σύστημα Pt/SiO₂ ή Pt/AlO₃) μπορεί να αντιδράσει με αιθυλένιο στην αέρια φάση. Εισηγήθηκαν δηλαδή ότι το υδρογόνο βρίσκεται σε μη ιονική μορφή. Ακολούθως, οι Vannice και Neikam [203] χρησιμοποιώντας ESR βρήκαν ότι η ποσότητα ελευθέρων ριζών ανθρακενίου και περυλενίου μειώνεται παρουσία Pt στηριζόμενου σε ζεόλιθο, όπως επίσης και παρουσία αερίου H₂. Η εξήγηση που δόθηκε είναι ότι σχηματίζονται ρίζες υδρογόνου (H[·]) πάνω στην επιφάνεια του Pt οι οποίες μπορούν να διαχυθούν και να αντιδράσουν με τις οργανικές ρίζες μειώνοντας έτσι τον αριθμό των τελευταίων.

Όμως, σε αντίθεση με τα πιο πάνω, ο Boudart και οι συνεργάτες του [204] απέδειξαν ότι κατά την μετατροπή του WO_3 στο κρατέρωμα H_xWO_3 το spilled-over υδρογόνο έχει ιοντική μορφή. Αρχικά παρατήρησαν ότι ο ρυθμός της συγκεκριμένης αντίδρασης αυξανόταν σημαντικά παρουσία νερού. Στην συνέχεια, χρησιμοποίησαν ένα ευρύ φάσμα αλκοολών και οξέων ως βοηθητικούς διαλύτες όπου παρατήρησαν ότι ο ρυθμός της αναγωγής του WO_3 αυξανόταν όσο αυξανόταν η πρωτονοφιλία του διαλύτη. Εισηγήθηκαν ότι κατά την αντίδραση σχηματίζονταν πρωτόνια τα οποία μπορούσαν ευκολότερα να διαχυθούν προς το WO_3 στην περίπτωση των πρωτονιόφιλων διαλυτών.

Όλα τα πιο πάνω αποτελέσματα δεν είναι κατ' ανάγκη αλληλοσυγκρουόμενα. Αντιθέτως, αποδεικνύουν ότι το φαινόμενο του spillover μπορεί να ακολουθήσει περισσότερους από ένα μηχανισμούς κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Από την άλλη, το είδος του spilled-over υδρογόνου που αντιδρά δεν είναι και τόσο σημαντικό στον μηχανισμό της αντίδρασης, αφού όπως αποδείχτηκε από τους Gonzales και Gadgil [205] το καθοριστικό βήμα στην αντίδραση είναι η προσρόφηση του ατομικού υδρογόνου και η ενεργοποίηση της επιφάνειας του υποστρώματος. Άρα, η προσρόφηση του υδρογόνου (για τον μηχανισμό της οποίας υπάρχει απόλυτη συμφωνία) είναι εκείνη η οποία θα καθορίσει τον ρυθμό της αντίδρασης.

Συμπεραίνοντας λοιπόν, το spilled-over υδρογόνο μπορεί να βρίσκεται είτε στην μορφή ιόντος ή ελεύθερης ρίζας ή ακόμα υπό τη μορφή χημικά δεσμευμένου είδους. Ακόμα υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις ότι περισσότερα από ένα είδη υδρογόνου μπορούν να συμμετάσχουν στο φαινόμενο spillover κάτω από τις ίδιες συνθήκες, γεγονός που περιπλέκει ακόμα περισσότερο την εικόνα [205].

- **Η Κινητική και η Έκταση του Φαινομένου Spillover**

Είναι πολύ δύσκολο να καθορίσει κανείς ποιος είναι ο μηχανισμός του spillover ακόμα και σήμερα. Ένα γενικό διάγραμμα του μηχανισμού έχει ήδη αναφερθεί (Σχήμα 1.39). Αυτό όμως είναι πολύ γενικό και δεν ισχύει για όλες τις περιπτώσεις συστημάτων. Ο μηχανισμός και η κινητική της αντίδρασης μπορεί να διαφέρει από σύστημα σε σύστημα. Ακόμα πιο δύσκολο να καθοριστεί εκ των προτέρων είναι το αργό ή ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το αργό βήμα (ή βήματα) μπορεί να είναι η ρόφηση του H_2 όπως επίσης και η διάχυση του spilled-over υδρογόνου. Ακόμα μπορεί να δύο βήματα να είναι αργά, γεγονός που περιπλέκει περισσότερο τα πράγματα [201].

Έγιναν πολλές προσπάθειες μέχρι σήμερα για την εξεύρεση ενός ικανοποιητικού μοντέλου που να προσομοιώνει το φαινόμενο του spillover. Όμως, όπως φάνηκε τελικά, κάθε καταλυτικό σύστημα προσομοιώνεται από διαφορετικό μοντέλο [201]. Γι' αυτό το λόγο ο καθορισμός του αργού βήματος στο μηχανισμό του spillover μπορεί να γίνει μόνο με απομόνωση των βημάτων και μέτρηση του ρυθμού τους.

1.8.4 Spillover Άλλων Ειδών Εκτός του Ατομικού Η

Παρόλο που οι περισσότερες πληροφορίες που υπάρχουν για το φαινόμενο spillover αφορούν το υδρογόνο, εντούτοις το υδρογόνο δεν είναι το μόνο είδος που μπορεί να διαχυθεί από ένα ενεργοποιητή σε ένα υπόστρωμα. Υπάρχουν αρκετές πληροφορίες που αφορούν spillover οξυγόνου, μονοξειδίου του άνθρακα, ισοκυανικών και άλλων οργανικών ριζών, με το οξυγόνο να ελκύει την περισσότερη προσοχή [202, 206-209].

- **Spillover Οξυγόνου**

Η οξείδωση του άνθρακα είναι η απλούστερη αντίδραση που παρατηρήθηκε να προάγεται από spilled-over οξυγόνο [206]. Ο γραφίτης μπορεί να προσροφήσει O_2 και να οξειδωθεί χωρίς την παρουσία κάποιου μεταλλικού ενεργοποιητή. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει η οξείδωση του γραφίτη παρουσία μετάλλου όπου ο ρυθμός οξείδωσης αυξάνεται δραματικά. Τα συστήματα αυτά (μείγμα γραφίτη-καρβίδιο ή γραφίτη-οξείδιο) παρουσιάζουν τις ίδιες ιδιότητες όπως και στην περίπτωση του Η. Το O_2 χημειοροφάται διασπαστικά πάνω στο μέταλλο και στην συνέχεια διαχέεται στο υπόστρωμα (γραφίτη) και το οξειδώνει. Ο μηχανισμός που ακολουθείται στην περίπτωση παρουσίας καρβιδίου είναι διαφορετικός από την περίπτωση οξειδίου, λόγω της διαφορετικής κρυσταλλικής δομής των δύο συστημάτων.

Ντοπαρισμένος γραφίτης (ή άλλες μορφές άνθρακα) με Pt μπορεί να αναχθεί παρουσία H_2O και σε θερμοκρασίες 652-852°C. Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι $CO+H_2$. Σ' αυτή την περίπτωση το spilled-over είδος είναι πιθανότατα κάποιο προϊόν διάσπασης του H_2O , δηλαδή Η, Ο ή ΟΗ [206].

Εκτός από τον άνθρακα και άλλες ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν ευκολότερα λόγω του φαινομένου spillover. Το CO είναι μια απ' αυτές τις ενώσεις και μπορεί να οξειδωθεί ευκολότερα σε καταλύτες Pd/SiO₂ και Pd/SnO₂ [206]. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του Pd/SiO₂ η μετατροπή του CO στους 150°C είναι 0.03% ενώ στην περίπτωση του Pd/SnO₂ 0.23%. Όταν όμως τα δύο καταλυτικά συστήματα αναμιχθούν (χωρίς άλεση) τότε η μετατροπή αυξάνεται σε 0.33%. Όταν οι δύο φάσεις αναμιχθούν και αλεσθούν τότε η μετατροπή αυξάνεται σημαντικά σε 3.75%. Στην τελευταία περίπτωση φαίνεται να υπάρχει συνέργεια μεταξύ των δύο φάσεων [206].

1.9 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Καταλυτών

Στην ενότητα αυτή γίνεται περιγραφή των τεχνικών που είναι διαθέσιμες στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου και που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα Διδακτορική Διατριβή. Οι τεχνικές αυτές είναι οι ακόλουθες:

- Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectroscopy)
- In Situ Δυναμικές Μέθοδοι για Μελέτη της Αλληλεπίδρασης Αερίου με Στερεές Επιφάνειες και του Μηχανισμού Καταλυτικών Αντιδράσεων
- Θερμοπρογραμματιζόμενες Τεχνικές (TPR, TPO, TPD)
- Μέθοδος Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA)
- Φασματοσκοπία Υπερύθρου

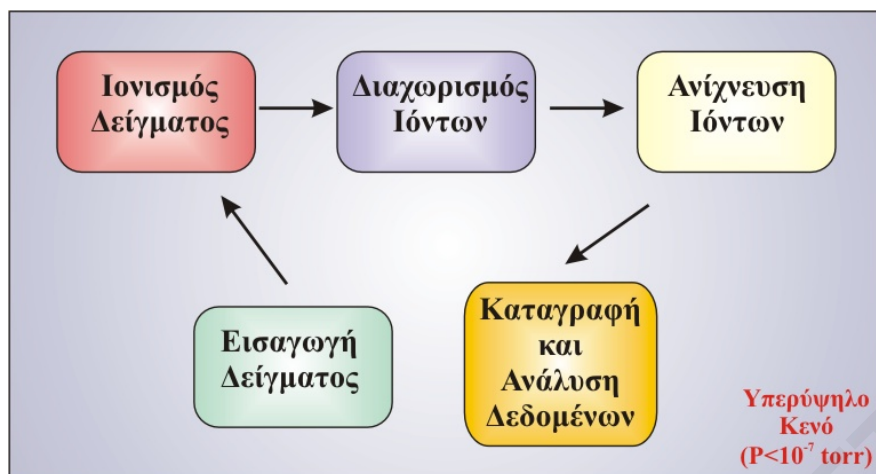
Οι υπόλοιπες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. σε συνεργασία με άλλα Πανεπιστήμια ή Ερευνητικά Ινστιτούτα του Εξωτερικού περιγράφονται αναλυτικά στο Παράρτημα Ι. Οι τεχνικές αυτές είναι οι εξής:

- Μέθοδος Β.Ε.Τ
- Φασματοσκοπία Mössbauer
- Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-Χ (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)
- Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD), και
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (SEM, TEM).

1.9.1 Φασματομετρία Μάζας (Mass Spectroscopy)

Ο φασματογράφος μάζας είναι το όργανο εκείνο το οποίο μπορεί να διαχωρίσει φορτισμένα άτομα ή μοριακά είδη στην αέρια φάση, ανάλογα με τον λόγο του ατομικού ή μοριακού βάρους του ιόντος προς το φορτίο του (m/z) [210]. Ένα σχηματικό διάγραμμα των λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα φασματογράφο μάζας απεικονίζεται στο Σχήμα 1.43.

Σύμφωνα με το διάγραμμα του Σχήματος 1.43, ο φασματογράφος μάζας μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα τμήματα: α) σύστημα εισαγωγής δείγματος, β) σύστημα ιονισμού δείγματος, γ) σύστημα διαχωρισμού ιόντων, και δ) σύστημα ανάλυσης ιόντων. Τέλος, μετά την ανάλυση των ιόντων τα δεδομένα καταγράφονται και επεξεργάζονται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι όλα τα μέρη του φασματογράφου μάζας βρίσκονται σε υπερυψηλό κενό ($P < 10^{-6}$ Pa).



Σχήμα 1.43: Διάγραμμα λειτουργιών που λαμβάνουν χώρα σε φασματογράφο μάζας.

- **Σύστημα εισαγωγής δείγματος**

Το σύστημα εισαγωγής δείγματος είναι απαραίτητο έτσι ώστε το δείγμα να υφίσταται στη σωστή κατάσταση (αέριο, πίεση) πριν την εισαγωγή του στο θάλαμο ιονισμού. Επειδή η φασματομετρία μάζας χρησιμοποιείται τόσο για αέρια όσο και υγρά και στερεά δείγματα, οι μέθοδοι που υπάρχουν για την εισαγωγή του δείγματος ποικίλουν. Στις πλείστες περιπτώσεις το προς ανάλυση δείγμα απαιτείται να είναι σε αέρια μορφή. Στις περιπτώσεις αυτές το δείγμα εισέρχεται στο φασματογράφο μάζας μέσω ειδικού τριχοειδούς σωλήνα (capillary). Ο τριχοειδής σωλήνας είναι απαραίτητος για την ρύθμιση της πίεσης του αέριου δείγματος από μια ατμόσφαιρα, που είναι συνήθως, σε 10^{-6} Pa που είναι η πίεση που επικρατεί τόσο στο θάλαμο ιονισμού που ακολουθεί όσο και στα υπόλοιπα μέρη του φασματογράφου μάζας [210].

- **Σύστημα ιονισμού δείγματος**

Η κύρια χρήση του συστήματος ιονισμού ή της πηγής ιόντων, είναι η παραγωγή ιόντων από τα μόρια του δείγματος και η επιτάχυνση των ιόντων αυτών προς τον θάλαμο ανάλυσης με τον επιθυμητό τρόπο. Πιο αναλυτικά, οι λειτουργίες που λαμβάνουν χώρα στο θάλαμο ιονισμού είναι τρεις [210]:

- Μετατροπή του δείγματος στη σωστή μορφή, όπου αυτό είναι απαραίτητο,
- Ιονισμός του δείγματος, και
- Επιτάχυνση και εστίαση των ιόντων προς τον θάλαμο ανάλυσης με τη χρήση κατάλληλου συστήματος διαφραγμάτων (slits).

Στις περισσότερες περιπτώσεις το δείγμα προς ανάλυση είναι απαραίτητο να είναι σε αέρια μορφή πριν τον ιονισμό του. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα για τον ιονισμό του δείγματος είναι: α) βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια (electron bombardment), β) επιφανειακός ή θερμικός ιονισμός (surface or thermal ionization),

γ) φωτοϊονισμός (photo-ionization), δ) ιονισμός πεδίου (field ionization), ε) βομβαρδισμός με σωματίδια (sputtering), ζ) πηγές υψηλής εντάσεως (high intensity sources) και η) πηγές αποφόρτισης κενού (vacuum discharge sources) [210].

Η κυριότερη και συνηθέστερη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον ιονισμό του δείγματος στους πλείστους φασματογράφους μάζας είναι ο βομβαρδισμός των μορίων του αερίου δείγματος με ηλεκτρόνια. Αυτό έχει σαν συνέπεια την εκπομπή ενός ή περισσοτέρων ηλεκτρονίων από τα ουδέτερα μόρια του δείγματος με αποτέλεσμα το σχηματισμό θετικών ιόντων. Η πηγή εκπομπής ηλεκτρονίων έχει αναπτυχθεί από τον Dempster και έχει βελτιωθεί σε μεγάλο βαθμό από τότε [211].

Η εκπομπή ηλεκτρονίων γίνεται μετά από θέρμανση σε κενό ειδικών μεταλλικών ινιδίων (filaments) γι' αυτό και η μέθοδος αυτή ονομάζεται και θερμιονική εκπομπή (thermionic). Στην απουσία ηλεκτρικού πεδίου στην επιφάνεια των ινιδίων, τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια σχηματίζουν ένα νέφος το οποίο απωθεί την περαιτέρω εκπομπή ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την διακοπή του ρεύματος εκπομπής. Εάν όμως, εφαρμοστεί θετικό ηλεκτρικό πεδίο, με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στην επιφάνεια των ινιδίων, τότε το αρχικό ηλεκτρονιακό νέφος επιταχύνεται μακριά από την πηγή με αποτέλεσμα την μείωση των απωστικών δυνάμεων και την συνέχεια της ροής ηλεκτρονίων. Η πηγή ιονισμού καλείται συχνά κάθοδος (cathode), ενώ η πλάκα συλλογής των ηλεκτρονίων καλείται άνοδος (anode) [212]. Η σχέση που συνδέει την πυκνότητα του εκπεμπόμενου ηλεκτρικού ρεύματος με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου, δίνεται από την Εξ. 1.52.

$$j_e = \frac{2.34V_a^{3/2}}{d^2} \quad (1.52)$$

όπου V_a είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ ανόδου και καθόδου σε volts (V), και d είναι η απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου σε εκατοστά του μέτρου (cm).

Η σχέση που συνδέει τη μέγιστη πυκνότητα του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος με τη θερμοκρασία του μεταλλικού ινιδίου δίνεται από την εξίσωση Richardson-Dushman (Εξ. 1.53).

$$j_{e,max} = AT^2 \exp\left(-\frac{eW}{kT}\right) \quad (1.53)$$

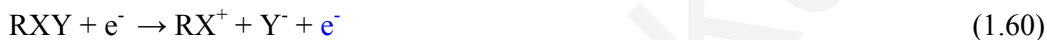
όπου A είναι σταθερά που παίρνει τιμές από 10 έως 100 $A \cdot cm^{-2} \cdot K^{-2}$, ανάλογα με το είδος του ινιδίου, T είναι η θερμοκρασία του ινιδίου (K), e είναι το ηλεκτρονιακό φορτίο, W είναι το έργο εξόδου του ινιδίου (V), και k είναι η σταθερά Boltzman.

Τα μόρια του δείγματος που εισέρχονται στο φασματογράφο μάζας μέσω του τριχοειδούς σωλήνα, εξαιτίας της διαφοράς πίεσης, κινούνται κατά μήκος του διαφράγματος στον προθάλαμο κενού και ακολούθως φτάνουν στο θάλαμο ιονισμού. Όταν ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας προσκρούσει σε κάποιο μονοατομικό μόριο, εκτοπίζει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια από την στοιβάδα σθένους του μορίου,

δημιουργώντας ένα θετικά φορτισμένο ιόν. Το μόριο χάνοντας ηλεκτρόνια αποκτά θετικό φορτίο, όπως φαίνεται από τις πιο κάτω εξισώσεις [213]:



Το ηλεκτρόνιο βομβαρδισμού (μαύρο χρώμα) δεν συλλαμβάνεται από το θετικό ιόν που δημιουργείται, αλλά συνεχίζει την πορεία του με διαφορετική ενέργεια και τροχιά (μπλέ χρώμα). Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τον ιονισμό του μορίου (κόκκινο χρώμα) έχουν διαφορετική ενέργεια τόσο μεταξύ τους όσο και με το ηλεκτρόνιο βομβαρδισμού (βλέπε Εξς. 1.54-1.56). Στην περίπτωση που το αέριο δείγμα περιέχει διατομικά ή και πολυατομικά μόρια, τότε οι διαδικασίες που μπορούν να λάβουν χώρα κατά τον ιονισμό περιγράφονται από τις εξισώσεις 1.57-1.60 [213].



Όπως φαίνεται από τις εξισώσεις 1.57-1.60, ένα πολυατομικό μόριο εκτός από φόρτιση μπορεί και να διασπαστεί σε μικρότερα είδη μετά την σύγκρουση του με ένα ηλεκτρόνιο. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται σχάση του μορίου (cracking) [212].

Κατ' αυτόν τον τρόπο προκύπτουν μικρά θραύσματα, μερικά από τα οποία έχουν θετικό φορτίο, ενώ μερικά είναι ηλεκτρικά ουδέτερα. Το ποσοστό και το είδος της σχάσης, καθώς και το ποσοστό των μορίων του δείγματος που ιονίζονται, εξαρτάται από την ενέργεια των ηλεκτρονίων ιονισμού. Είναι φανερό ότι για την ταυτόχρονη σχάση και ιονισμό ενός μορίου XY θα πρέπει το ηλεκτρόνιο βομβαρδισμού να έχει αρκετή ενέργεια έτσι ώστε από τη μια να διασπάσει το δεσμό X-Y και από την άλλη να ιονίσει τα προκύπτοντα είδη X και Y.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι η πιθανότητα σύγκρουσης των μορίων του δείγματος με ένα ηλεκτρόνιο είναι σχετικά μικρή και γι' αυτό το λόγο το ποσοστό των μορίων του δείγματος που ιονίζονται είναι συνήθως μικρό. Συνεπώς, η πιθανότητα σύγκρουσης ενός μορίου με δύο ηλεκτρόνια είναι ακόμα μικρότερη, σχεδόν αμελητέα, κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας των πλείστων φασματογράφων μάζας [213].

• Διαχωριστές ιόντων

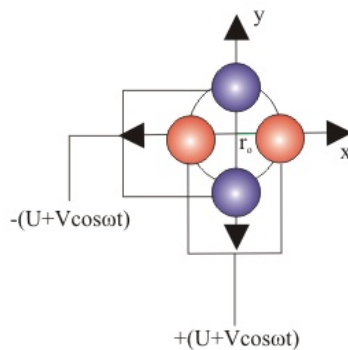
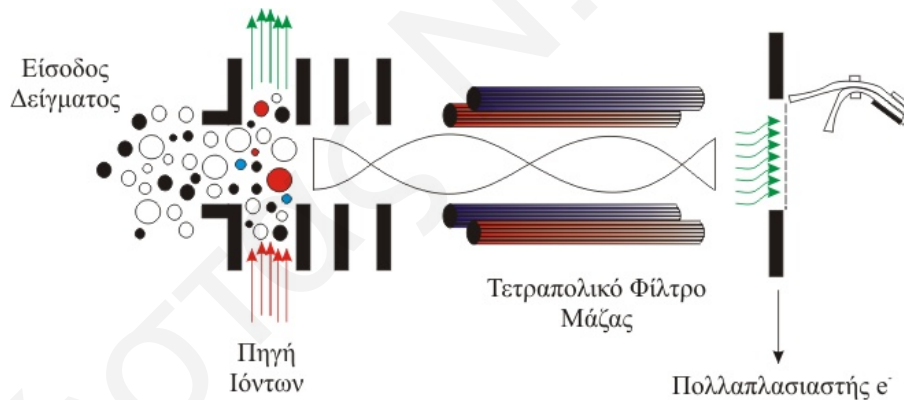
Ο διαχωρισμός των ιόντων τα οποία παράγονται μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Οι συνηθέστεροι αναλυτές-διαχωριστές ιόντων που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι εξής [210]:

- i. Αναλυτής μαγνητικής απόκλισης (magnetic deflection analyzer)
- ii. Αναλυτής χρόνου πτήσης (time of flight analyzer)
- iii. Αναλυτής ραδιοσυχνοτήτων (radio frequency mass analyzer)

- iv. Κυκλικός αναλυτής μάζας (cycloidal mass analyzer)
- v. Μονοπολικό φίλτρο μάζας (monopole mass analyzer), και
- vi. Τετραπολικό φίλτρο μάζας (quadrupole mass analyzer).

Από τους πιο πάνω αναλυτές, ο αναλυτής μαγνητικής απόκλισης έχει την υψηλότερη διακριτικότητα και είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος, ενώ το τετραπολικό φίλτρο μάζας είναι αναλυτής με μικρότερη διακριτικότητα. Παρόλα αυτά, ο δεύτερος αναλυτής έχει σημαντικά χαμηλότερο κόστος από τον πρώτο και είναι ιδανικός στις περιπτώσεις που δεν απαιτείται πολύ μεγάλη διακριτική ικανότητα ($\Delta m \geq 0.2$ amu). Στην περίπτωση των πειραμάτων που έλαβαν χώρα στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή χρησιμοποιήθηκε φασματογράφος μάζας ο οποίος διαθέτει τετραπολικό φίλτρο μάζας.

Το τετραπολικό φίλτρο μάζας αναπτύχθηκε αρχικά από τον Paul και τους συνεργάτες του [214]. Το τετραπολικό φίλτρο μάζας διαθέτει τέσσερις παράλληλες ράβδους που είναι τοποθετημένες με τέτοιο τρόπο ώστε οι άξονες τους να βρίσκονται στις κορυφές ενός τετραγώνου όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.44 [215]. Η δέσμη των ιόντων επιταχύνεται στο κέντρο αυτής της διεύθυνσης κατά μήκος του άξονα Z. Το ένα ζεύγος από τα διαγωνίως αντίθετα ηλεκτρόδια διατηρείται σε δυναμικό $+V_{dc}$ volts, ενώ το άλλο σε $-V_{dc}$ volts.



Σχήμα 1.44: Σχηματικό διάγραμμα τετραπολικού αναλυτή μάζας.

Μια εναλλασσόμενη τάση ραδιοσυχνοτήτων (rf) υπερτίθεται στο πρώτο ζεύγος των ηλεκτροδίων, ενώ μια δεύτερη τάση rf (με διαφορά φάσης 180° από την πρώτη) εφαρμόζεται στο δεύτερο ζεύγος.

Το δυναμικό που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια του τετραπολικού φίλτρου μάζας δίνεται από την Εξ. 1.61.

$$\Phi_0 = \pm(U + V \cos \omega t) \quad (1.61)$$

όπου ω είναι η συχνότητα των ραδιοκυμάτων (rf), V είναι το δυναμικό των ραδιοκυμάτων μεταξύ των ηλεκτροδίων, και U είναι το συνεχές δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Η εφαρμογή του πιο πάνω δυναμικού (Εξ. 1.61) έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός δευτερογενούς δυναμικού μεταξύ των ράβδων, που δίνεται από την Εξ. 1.62.

$$\Phi(x, y) = \pm(U + V \cos \omega t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (1.62)$$

όπου x, y είναι οι συντεταγμένες στο χώρο μεταξύ των ράβδων (Σχ. 1.44), και r_0 είναι η ακτίνα του κυκλικού χώρου μεταξύ των ράβδων (Σχ. 1.44).

Το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει από το πιο πάνω δυναμικό είναι:

$$E_x = -\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{2\Phi_0 x}{r_0^2}, \quad E_y = -\frac{\partial \Phi}{\partial y} = -\frac{2\Phi_0 y}{r_0^2}, \quad E_z = -\frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0 \quad (1.63)$$

Οι εξισώσεις της κίνησης ενός σωματιδίου μάζας m και φορτίου e^- το οποίο βρίσκεται μέσα στο πιο πάνω ηλεκτρικό πεδίο είναι:

$$m \ddot{x} = eE_x = -\frac{2e\Phi_0 x}{r_0^2} = -\frac{2e(U + V \cos \omega t)x}{r_0^2} \quad (1.64)$$

$$m \ddot{y} = eE_y = \frac{2e\Phi_0 y}{r_0^2} = \frac{2e(U + V \cos \omega t)y}{r_0^2} \quad (1.65)$$

$$m \ddot{z} = eE_z = 0 \quad (1.66)$$

Οι εξισώσεις 1.64-1.66 είναι μη γραμμικές διαφορικές εξισώσεις, γνωστές και σαν εξισώσεις Mathieu [216]. Οι εξισώσεις αυτές λύνονται αναλυτικά μόνο με τη μέθοδο απείρων σειρών (infinite series). Η μελέτη των πιο πάνω εξισώσεων αποκάλυψε ότι η κίνηση των σωματιδίων μέσα στο τετραπολικό φίλτρο είναι σχεδόν ταλαντωτική (quasi-oscillatory).

Τα περισσότερα από τα ιόντα που εισέρχονται στο τετραπολικό φίλτρο πάλλονται με ένα αυξανόμενο πλάτος και προσκρούουν σε ένα από τα ηλεκτρόδια. Παρόλα αυτά, ένας ορισμένος λόγος m/z μπορεί να περάσει τελείως μέσα από τον αναλυτή και να ανιχνευθεί [217]. Αυτός ο λόγος εξαρτάται από το δυναμικό και τη συχνότητα rf και καθορίζει την απόδοση του φασματομέτρου μάζας σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{m}{z} = 0.136 \frac{V}{r_0^2 \omega^2} \quad (1.67)$$

όπου V είναι δυναμικό επιτάχυνσης, r_0 είναι απόσταση ράβδων σε cm, και f είναι η συχνότητα rf σε MHz (μόνο για απλό φορτίο).

Οι τετραπολικοί φασματογράφοι έχουν ως πλεονέκτημα ότι δε χρησιμοποιούν μαγνήτη, γεγονός που τους καθιστά συμπαγείς και φθηνότερους από τα όργανα μαγνητικής εστίασης. Με τη σάρωση της συχνότητας rf ή του δυναμικού δε προκύπτει το φάσμα μάζας. Τέτοια συστήματα μπορούν όμως να λειτουργήσουν μόνο με συνθήκες μικρής διακριτικής ικανότητας ($\Delta m \geq 0.2$ amu).

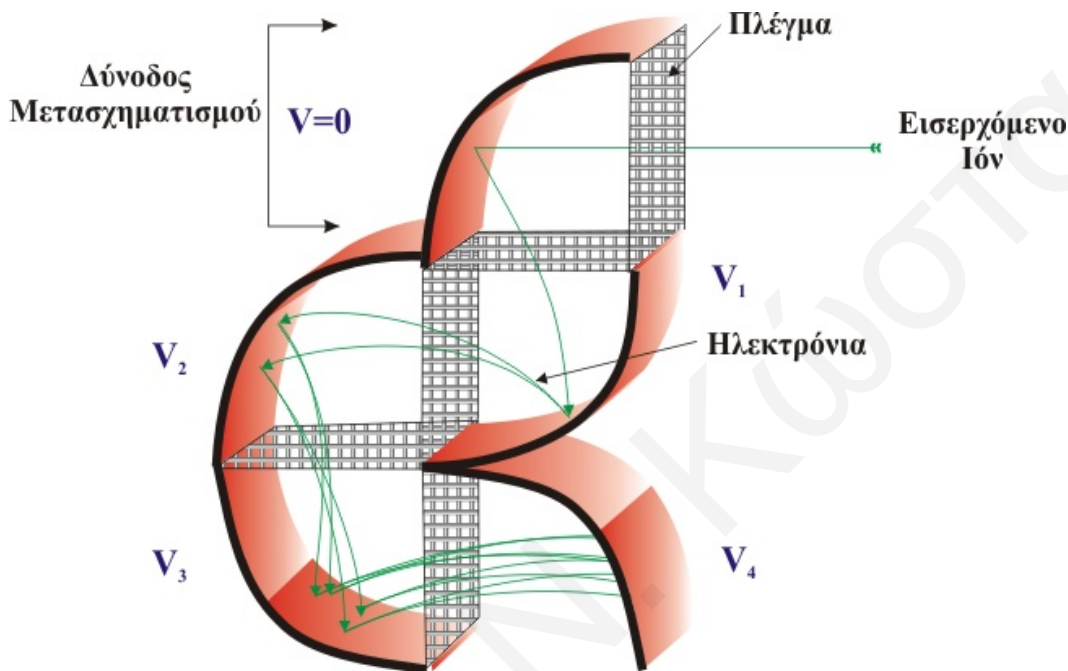
• Ανίχνευση και καταγραφή ιόντων

Οι διαχωρισμένες δέσμες των ιόντων συλλέγονται διαδοχικά από έναν αναλυτή του οποίου το σήμα ενισχύεται και καταγράφεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή. Με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή δημιουργούνται ταχύτατες σαρώσεις σε μια περιοχή μάζας, π.χ. από 1-300 amu. Όπως και στην περίπτωση του αναλυτή ιόντων, υπάρχουν διάφοροι τύποι ανιχνευτών όπως και παραλλαγές αυτών [212]. Οι δύο συχνότερα χρησιμοποιούμενοι τύποι ανιχνευτών είναι ο ανιχνευτής Faraday (Faraday Cup) και ο πολλαπλασιαστής δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electron Multiplier, SEM). Ο πρώτος ανιχνευτής έχει σχετικά χαμηλό κόστος αλλά μικρή ευαισθησία ενώ ο δεύτερος υψηλότερο κόστος αλλά πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία. Το ρεύμα ανίχνευσης στην περίπτωση του ανιχνευτή SEM μπορεί να πολλαπλασιαστεί και μέχρι 10^7 φορές [212].

Η αρχή λειτουργίας του ανιχνευτή SEM παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχήμα 1.45 [218]. Τα εισερχόμενα ιόντα προσκρούουν αρχικά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου στην είσοδο του πολλαπλασιαστή. Αυτή η επιφάνεια καθώς και οι υπόλοιπες επιφάνειες όπου σχηματίζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια ονομάζονται δύνοδοι (dynodes). Η πρώτη δύνodos συχνά ονομάζεται δύνodos μετατροπής, γιατί μετατρέπει τα εισερχόμενα ιόντα σε ισάριθμα ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια τα οποία εκπέμπονται από την πρώτη δύνοδο έχουν ενέργεια χαμηλότερη των 10 eV. Για το λόγο αυτό τα ηλεκτρόνια αυτά είναι απαραίτητο να επιταχυνθούν για να αποκτήσουν ενέργεια της τάξης των 100-300 eV πριν προσκρούσουν στην δεύτερη δύνοδο, έτσι ώστε να προκαλέσουν την εκπομπή επιπλέον δευτερογενών ηλεκτρονίων. Το ίδιο ισχύει και για τα ηλεκτρόνια που θα προκύψουν από την δεύτερη δύνοδο κ.ο.κ. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος των δυνόδων τέτοιο ώστε να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια κάθε δυνόδου. Το πεδίο αυτό δεν είναι το ίδιο για όλες τις δυνόδους και έχει τέτοιο σχηματισμό κατά μήκος των δυνόδων έτσι ώστε από την μια να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια που παράγονται από μια δύνοδο και από την άλλη να μην αποτρέπει την παραγωγή ηλεκτρονίων από την επόμενη δύνοδο.

Ο πολλαπλασιαστής ηλεκτρονίων είναι απαραίτητο να λειτουργεί κάτω από συνθήκες υψηλού κενού έτσι ώστε τα εκπεμπόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια να έχουν

ικανοποιητική μέση ελεύθερη διαδρομή (mean free path) για να ταξιδέψουν από τη μια δυνόδο στην άλλη. Επιπλέον, επειδή το δυναμικό μεταξύ των δυνόδων είναι αρκετά υψηλό (1-5 kV), υπάρχει κίνδυνος ηλεκτρικής εκκένωσης εάν η πίεση δεν είναι αρκετά χαμηλή [218]. Ο σχηματισμός της συστοιχίας των δυνόδων είναι σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την ευαισθησία του πολλαπλασιαστή.



Σχήμα 1.45: Σχηματικό διάγραμμα πολλαπλασιαστή δευτερογενών ηλεκτρονίων τύπου Pie (Pie-type Secondary Electron Multiplier, SEM).

1.9.2 In Situ Δυναμικές Μέθοδοι για Μελέτη της Αλληλεπίδρασης Αερίων και Επιφάνειας Στερεών Καταλυτών

Η μελέτη της δραστηριότητας ενός καταλυτικού συστήματος σε βασικό επίπεδο γίνεται συνήθως ακολουθώντας την αναγωγική προσέγγιση. Τα διάφορα επιμέρους βήματα τα οποία λαμβάνουν μέρος στο καταλυτικό φαινόμενο και τα οποία θεωρούνται σημαντικά, όπως η διάχυση, προσρόφηση, επιφανειακή διάχυση, επιφανειακή αντίδραση και εκρόφηση, μελετούνται το κάθε ένα ξεχωριστά. Με τον τρόπο αυτό έχουν γίνει σημαντικές συνεισφορές όσον αφορά το θέμα της κατανόησης ενός πολύπλοκου μηχανισμού καταλυτικής αντίδρασης. Ενδεικτικά αναφέρεται η πολύ διαφωτιστική εργασία του Roberts [220] ο οποίος απέδειξε με μελέτες φωτοεκπομής ότι η προσρόφηση του οξυγόνου σε μια επιφάνεια στερεού ακολουθεί τον μηχανισμό: $O_2(g) \rightarrow O_2^{\delta-}(s) \rightarrow O^{\delta-}(s) \rightarrow O^{2-}(ad)$.

Παρόλα αυτά, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην επιστήμη της χημείας επιφανειών, οι οποίες εξελίσσονται ολοένα και περισσότερο, παρουσιάζουν ένα σημαντικό μειονέκτημα [221]. Η πλειονότητα των τεχνικών αυτών απαιτεί τη χρήση υψηλού ή υπερυψηλού κενού και γι' αυτό το λόγο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μελέτες αντιδράσεων σε ατμοσφαιρική πίεση (1 bar) ή μεγαλύτερη, συνθήκη λειτουργίας των βιομηχανικών καταλυτών. Συχνά γίνονται μελέτες καταλυτών σε πολύ χαμηλές πιέσεις με αποτέλεσμα να γίνεται ανάλυση επιφανειακών αντιδράσεων που δεν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα. Εάν για παράδειγμα ένα μέταλλο M σχηματίζει το αντίστοιχο οξειδίο MO_x , το οποίο κατά τη διάσπαση του βρίσκεται υπό μερική πίεση ισορροπίας, P_{O_2} , μεγαλύτερη από τη μερική πίεση του οξυγόνου στην αέρια φάση πάνω από το στερεό που μελετάται, τότε μόνο η μεταλλική φάση M και όχι η οξειδική φάση MO_x μπορεί να μελετηθεί, όπου η τελευταία είναι αυτή που ενδιαφέρει [221]. Επίσης, η μελέτη καταλυτικών αντιδράσεων υπό κενό έμμεσα επιβάλλει την μελέτη της κινητικής της αντίδρασης σε επιφανειακές καλύψεις (θ) ενδιαμέσων ειδών μικρότερες από αυτές που αναμένονται σε πολύ υψηλότερες πιέσεις (π.χ., 1 atm). Είναι γνωστή η εξάρτηση της κινητικής σταθεράς k από τη παράμετρο θ , επομένως η εύρεση της τιμής της σταθεράς k υπό συνθήκες κενού δεν αναμένεται να είναι η σωστή για συνθήκες αντίδρασης σε υψηλότερες πιέσεις.

Για τους πιο πάνω λόγους καθίσταται απαραίτητη η εύρεση και χρήση νέων τεχνικών οι οποίες να μπορούν να δώσουν δομικές και άλλες πληροφορίες για την επιφάνεια ενός καταλύτη κάτω από πραγματικές συνθήκες αντίδρασης (in situ techniques). Υπάρχουν ορισμένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται σαν εργαλεία για την μελέτη των επιφανειών και οι οποίες μπορούν να προσαρμοστούν σε ενδιάμεσες πιέσεις. Τέτοιες τεχνικές είναι η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία κάτω από ελεγχόμενη ατμόσφαιρα και η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Φωτοεκπομπής [222].

Στον Πίνακα 1.4 αναφέρονται όλες οι τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σήμερα κάτω από τυπικές συνθήκες ενός καταλυτικού συστήματος. Κάποιες δεν έχουν αναπτυχθεί πλήρως ακόμη και κάποιες άλλες βρίσκονται ακόμα υπό μελέτη, όπως η υπέρυθρη θερμογραφία, ακουστική εκπομπή, ελλειψομετρία και η παραγωγή αθροιστικών συχνοτήτων [221]. Όμως οι τεχνικές αυτές είναι ικανές για την παρακολούθηση των αλλαγών που συμβαίνουν στη δομή ή την επιφάνεια ενός καταλύτη κατά την διάρκεια της ενεργοποίησης, χρήσης ή επαναενεργοποίησης του.

Πίνακας 1.4: Επιλογή in situ τεχνικών για το χαρακτηρισμό καταλυτών [221].*Φασματοσκοπικές και Οπτικές (Spectroscopic and Optical)*

- Infrared: diffuse reflectance¹, transmission (compressed disks), reflection-absorption
- Raman, resonant Raman (laser-stimulated)¹
- X-ray absorption (XRA)¹: pre-edge, near-edge, extended-edge, fine structure
- Inelastic neutron scattering
- Mössbauer¹
- Magnetic resonance¹: multinuclear, MASNMR, 2D, etc, ESR (EPR), spin-echo
- Fluorescence¹: lifetime and emission
- Sum-frequency generation
- Ellipsometry and Ellipsomicroscopy
- Scanning Tunnelling Microscopy (STM)
- Confocal laser microscopy
- Conventional hot-stage microscopy

Περίθλαση (Diffraction)

- X-rays¹: conventional, energy-dispersive, position-sensitive detection
- Neutrons²

Scanning Probe Methods

- STM
- AFM

Tracer and Other Methods

- Positron Emission Spectroscopy¹
- IR Thermography
- Nuclear-Chemical Reactions
- Acoustic Emission

Κινητικές (Kinetic and Temporal)

- Transient Response¹ (isotopic labeling)
- Temperature-Programmed Desorption (TPD)¹
- Temporal Analysis of Products (TAP)
- Temperature-Programmed Reaction Spectroscopy (TPSR)¹: Reduction, desulphurization, etc
- Chromatography¹: frontal, stopped-flow, etc
- Microreactor studies¹

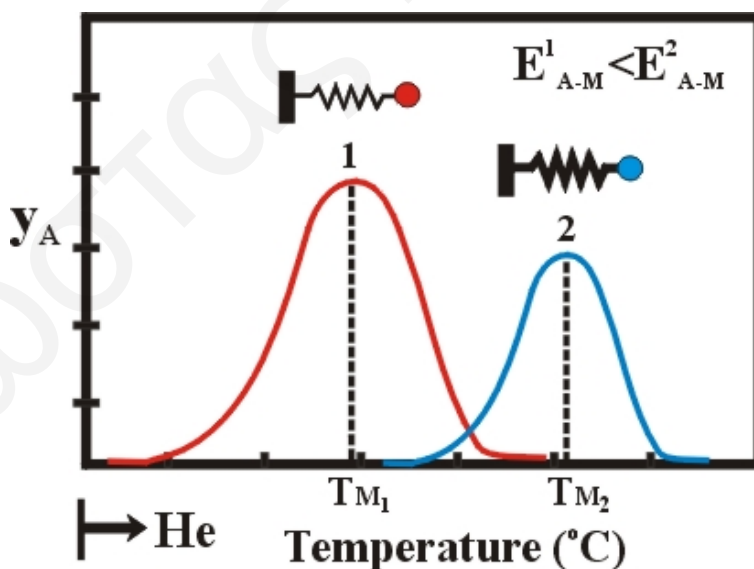
Συνδυασμένες (Combined approaches (examples))

- XRD/XRA¹
- TPD/MS
- Mössbauer, TPR, XRD
- FTIR/microreactor/TPD

¹Χρησιμοποιείται ήδη στην βιομηχανία για χαρακτηρισμό εμπορικών καταλυτών.

1.9.2.1 Θερμοπρογραμματιζόμενες Τεχνικές

Η θερμοκρασία στην οποία εκροφούνται ή αντιδρούν τα διάφορα προσροφημένα είδη από μια επιφάνεια ενός θερμαινόμενου στερεού, αντικατοπτρίζει την ισχύ του δεσμού ροφημένου είδους-επιφάνειας. Στην περίπτωση της εκρόφησης ενός προσροφημένου μοριακού είδους από μια στερεή καταλυτική επιφάνεια, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία εκρόφησης τόσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός (Σχήμα 1.46). Αυτός είναι και ο λόγος που οι πρωτοπόροι των επιφανειακών επιστημών Irving Langmuir και J.K. Roberts κατάφεραν να παρασκευάσουν υλικά υπερυψηλής επιφανειακής καθαρότητας από κράματα βολφραμίου (W) και γραφίτη μετά από θέρμανση τους σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (~3000 K) [223]. Αυτή η σημαντική πληροφορία της γνώσης της ισχύος του χημικού δεσμού προσροφημένου είδους-στερεάς επιφάνειας είναι ο λόγος για τον οποίο οι θερμοπρογραμματιζόμενες τεχνικές, ανεξάρτητα αν η εκρόφηση των προσροφημένων ειδών παρακολουθείται με καταγραφή της συγκέντρωσης τους (χρήση φασματογράφου μάζας) ή με άμεση παρακολούθηση της επιφανειακής τους συγκέντρωσης (χρήση FTIR, XPS, AES κτλ.), έγιναν τόσο δημοφιλείς για τον χαρακτηρισμό των επιφανειακών ιδιοτήτων καταλυτών και άλλων στερεών προσροφητικών υλικών. Από τις πιο γνωστές θερμοπρογραμματιζόμενες τεχνικές είναι η θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (Temperature Programmed Desorption, TPD) και η θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση (Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR) αερίου [224].



Σχήμα 1.46: Τυπικό φάσμα TPD. Υψηλότερη θερμοκρασία εκρόφησης για το αέριο A αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού E_{A-M} του προσροφημένου είδους A με την επιφάνεια M.

• **Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση Αερίου (TPD)**

Η μέτρηση της θερμοκρασίας εμφάνισης μεγίστου (T_M) στο ρυθμό εκρόφησης ενός είδους κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD, μπορεί να δώσει την θερμότητα προσρόφησης του είδους αυτού για σχηματισμό του αντίστοιχου προσροφημένου είδους, όπως αναλύεται πιο κάτω. Η Εξ. 1.68 δίνει την σχέση μεταξύ ενέργειας ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_d), και προσρόφηση (E_a) και της θερμότητας προσρόφησης (ΔH°) ενός είδους. Εάν η ενέργεια ενεργοποίησης της χημικής προσρόφησης είναι ίση με το μηδέν, τότε η θερμότητα προσρόφησης θα ισούται με την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση. Εάν όμως η προσρόφηση είναι ενεργοποιημένη διεργασία, τότε η ενέργεια E_d αποτελεί ένα άνω φράγμα για την θερμότητα προσρόφησης. Ανεξάρτητα του αν μελετούμε την εκρόφηση απλών μορίων όπως το CO το H₂ και το O₂ ή πιο πολύπλοκων μορίων όπως είναι τα αλκάνια και τα αλκένια από μια στερεή επιφάνεια, οι αρχές που διέπουν την τεχνική TPD είναι οι ίδιες.

$$\Delta H^\circ = E_d - E_a \quad (1.68)$$

- *Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση σε Συνθήκες Κενού*

Έστω ότι υπάρχουν N_a προσροφημένα είδη σε μια επιφάνεια και m είναι η τάξη της κινητικής της εκρόφησης. Ο ρυθμός εκρόφησης δίνεται από την Εξ. 1.69 [221]:

$$-\frac{dN_a}{dt} = \nu N_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (1.69)$$

όπου ν είναι ο παράγοντας συχνότητας για την εκρόφηση (ή απλά προεκθετικός παράγοντας).

Σε ένα μη-ισοθερμοκρασιακό σύστημα, γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας της στερεής επιφάνειας με ρυθμό θέρμανσης β , θα δίνεται από τη σχέση:

$$T = T_o + \beta \cdot t \quad (1.70)$$

όπου β είναι ο ρυθμός θέρμανσης του καταλύτη (°C/s), T_o είναι η αρχική θερμοκρασία του στερεού (°C), και t είναι ο χρόνος από τη στιγμή έναρξης της θέρμανσης του στερεού (s).

Με βάση την τελευταία σχέση η Εξ. 1.69 γράφεται:

$$-\frac{dN_a}{dT} \cdot \beta = \nu N_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (1.71)$$

Η τιμή του m για την οποία η γραφική παράσταση του $\ln(dN_a/dt)$ ως προς $1/T$ είναι ευθεία γραμμή ονομάζεται τάξη εκρόφησης. Η κλίση της πιο πάνω ευθείας δίνει την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση, E_d , η οποία αποτελεί ένα ποσοτικό μέτρο για την ισχύ του δεσμού μεταξύ προσροφημένου είδους και επιφάνειας. Τα προσροφημένα είδη που μπορούν να δημιουργηθούν σε μια επιφάνεια μετά από

προσρόφηση ενός συγκεκριμένου αερίου μπορεί να είναι περισσότερα του ενός, το καθένα με διαφορετική ενέργεια δεσμού. Ακόμα και η επιφάνεια ενός μονοκρυστάλλου μπορεί να παρουσιάσει πολυπλοκότητα στις ενεργειακές καταστάσεις προσρόφησης της (ενεργά κέντρα προσρόφησης). Στην επιφάνεια (111) του βολφραμίου (W), για παράδειγμα, υπάρχουν πέντε τέτοιες καταστάσεις με κορυφές εκρόφησης από 120 μέχρι 650 K, ενώ η επιφάνεια (211) του ίδιου μετάλλου παρουσιάζει μόνο δύο κορυφές εκρόφησης στους 400 και 650 K, αντίστοιχα [225]. Στην Εξ. 1.71 θεωρήθηκε ότι τα ν και E_d είναι ανεξάρτητα της κάλυψης (θ). Αυτό οδήγησε σε μια σχετικά απλή μέθοδο για τον υπολογισμό της ενέργειας E_d . Έτσι, η θερμοκρασία T_M όπου ο ρυθμός εκρόφησης είναι μέγιστος, μπορεί να βρεθεί εάν θέσουμε $-d/dT (dN_a/dT) = 0$. Έτσι λοιπόν από την Εξ. 1.71 θα έχουμε:

$$\frac{d}{dT} \left\{ \frac{\nu}{\beta} N_a^m \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T}\right) \right\} = 0 \quad (1.72)$$

ή

$$\frac{\nu}{\beta} N_a^m \left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T^2}\right) \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T}\right) = \frac{m\nu}{\beta} N_a^{(m-1)} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T}\right) \left(\frac{dN_a}{dT}\right) \quad (1.73)$$

όπου \mathfrak{R} είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Για πρώτης τάξης εκρόφησης ($m=1$) θα έχουμε:

$$\frac{E_d}{\mathfrak{R}T_M^2} = \frac{\nu}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M}\right) \quad (1.74)$$

Για δεύτερης τάξης εκρόφησης ($m=2$) θα έχουμε:

$$\frac{E_d}{\mathfrak{R}T_M^2} = 2(N_a)_M \frac{\nu}{\beta} \exp\left(\frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M}\right) \quad (1.75)$$

Από τις Εξ. 1.74 και 1.75 βλέπουμε ότι η τιμή της θερμοκρασίας μεγίστου, T_M , είναι ανεξάρτητη της αρχικής κάλυψης (ή του N_a) στην περίπτωση όπου έχουμε πρώτης τάξης κινητική εκρόφησης, ενώ σε μια διεργασία εκρόφησης με δεύτερης τάξης κινητική, η τιμή της θερμοκρασίας T_M μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές όταν η αρχική κάλυψη αυξάνει.

Μεταβάλλοντας τον ρυθμό θέρμανσης, β , από το διάγραμμα $\ln(\beta/T_M^2) = f(1/T_M)$, μπορεί κανείς να υπολογίσει την ενέργεια ενεργοποίησης E_d . Από τις Εξ. 1.74 και 1.75 θα έχουμε:

$$\ln \frac{\beta E_d}{\nu \mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} \Rightarrow \ln \frac{\beta}{\mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} - \ln \frac{E_d}{\nu} \quad (1.76)$$

$$\ln \frac{\beta E_d}{2\nu(N_a)_p \mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} \Rightarrow \ln \frac{\beta}{\mathfrak{R}T_M^2} = \frac{-E_d}{\mathfrak{R}T_M} - \ln \frac{E_d}{2(N_a)_M \nu} \quad (1.77)$$

Για εκρόφηση 1^{ης} τάξης η κλίση του διαγράμματος $\ln(\beta/T_M^2) = f(1/T_M)$ θα ισούται με $-E_d/\mathfrak{R}$.

- Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση σε $P = 1 \text{ atm}$ σε Αυλωτό Αντιδραστήρα ή Αντιδραστήρα Πλήρους Μίξης (CSTR)

Θεωρούμε τη εκρόφηση ενός μορίου A από την επιφάνεια ενός στερεού, σύμφωνα με την Εξ. 1.78.



όπου s είναι τα ενεργά κέντρα της καταλυτικής επιφάνειας, k_a και k_d είναι οι κινητικές σταθερές (s^{-1}) του βήματος προσρόφησης και εκρόφησης, αντίστοιχα.

Από το μερικό ισοζύγιο ως προς το A θα έχουμε:

$$W.R = V \cdot \frac{dC}{dt} + Q.C \quad (1.79)$$

όπου W είναι η μάζα του καταλύτη (g), R είναι ο καθαρός ρυθμός εκρόφησης του A ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{s}$), V είναι ο αέριος όγκος της καταλυτικής κλίνης (cm^3), Q είναι η ολική ογκομετρική ροή (cm^3/s) του φέροντος αερίου, και C είναι η συγκέντρωση του αερίου A στην έξοδο του αντιδραστήρα ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3$).

Ο όρος $\frac{dC}{dt}$ στην Εξ. 1.79 αντιστοιχεί στην συσσώρευση του A στον αέριο όγκο της καταλυτικής κλίνης.

Η Εξ. 1.80 συνδέει την ογκομετρική ροή σε συνθήκες αναφοράς με την αντίστοιχη ροή στην καταλυτική κλίνη (για ιδανικά αέρια).

$$Q = Q_o \cdot \frac{T}{T_o} \quad (1.80)$$

όπου, T_o είναι η θερμοκρασία στην οποία μετριέται η ογκομετρική ροή Q_o (π.χ. $T=25^\circ\text{C}$).

Με βάση την Εξ. 1.80 και θεωρώντας την ολική πίεση και μοριακή ροή σταθερή [226], ο όρος $Q.C$ της Εξ. 1.79 γράφεται:

$$\begin{aligned} Q.C &= Q_o \cdot \frac{T}{T_o} \cdot C_T \cdot y = Q_o \cdot \frac{T}{T_o} \cdot \frac{P}{\mathfrak{R}T} \cdot y \\ \Rightarrow Q.C &= \frac{Q_o \cdot P}{\mathfrak{R} \cdot T_o} y \end{aligned} \quad (1.81)$$

όπου, P είναι η ολική πίεση διεξαγωγής του πειράματος (1 atm), y είναι το μοριακό κλάσμα του A στην έξοδο του αντιδραστήρα, και \mathfrak{R} είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Η σχέση που συνδέει τη θερμοκρασία της καταλυτικής κλίνης με το χρόνο δίνεται από την Εξ. 1.70. Με βάση την τελευταία εξίσωση, ο όρος $V \cdot dC/dt$ της Εξ. 1.79 γράφεται:

$$\begin{aligned}
 V \cdot \frac{dC}{dt} &= V \cdot \beta \cdot \frac{dC}{dT} = V \cdot \beta \cdot \frac{d(C_T \cdot y)}{dT} \\
 \Rightarrow V \cdot \frac{dC}{dt} &= V \cdot \beta \cdot \frac{P}{\mathfrak{R}} \cdot \frac{d(y/T)}{dT} = V \cdot \beta \cdot \frac{P}{R} \cdot \left[\frac{(dy/dT) \cdot T - y}{T^2} \right] \\
 \Rightarrow V \cdot \frac{dC}{dt} &= V \cdot \beta \cdot \mathfrak{R} \cdot \left[\frac{dy}{dT} \cdot \frac{1}{T} - \frac{y}{T^2} \right] \quad (1.82)
 \end{aligned}$$

Συνδυάζοντας τις Εξς. 1.79, 1.81 και 1.82, το μερικό ισοζύγιο μάζας ως προς το εκροφούμενο είδος Α γράφεται:

$$W \cdot R = V \cdot \beta \cdot \frac{P}{\mathfrak{R}} \cdot \left[\frac{dy}{dT} \cdot \frac{1}{T} - \frac{y}{T^2} \right] + \frac{Q_o \cdot P}{R \cdot T_o} y \quad (1.83)$$

Ο καθαρός ρυθμός εκρόφησης, R, δίνεται από τη Εξ. 1.84.

$$R = -H \cdot \gamma \cdot \frac{d\theta}{dt} \quad (1.84)$$

όπου H είναι ο αριθμός των ενεργών κέντρων ανά γραμμάριο καταλύτη, και γ είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής της προσρόφησης ($\gamma = 1$ για την Εξ. 1.78).

Ο όρος $d\theta/dt$ της Εξ. 1.84 προκύπτει από το ισοζύγιο ενεργών κέντρων στην επιφάνεια του στερεού και με βάση την εξίσωση προσρόφησης του Α (Εξ. 1.78).

$$-\frac{d\theta}{dt} = k_d \cdot \theta - k_a \cdot y \cdot (1 - \theta) \quad (1.85)$$

Ο 1^{ος} όρος της Εξ. 1.85 αντιστοιχεί στον ρυθμό εκρόφησης του Α από την επιφάνεια του στερεού, ενώ ο 2^{ος} όρος αντιστοιχεί στον ρυθμό επαναπροσρόφησης του Α.

Συνδυάζοντας τις Εξς. 1.70 και 1.85 θα έχουμε:

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{1}{\beta} [k_d \cdot \theta - k_a \cdot y \cdot (1 - \theta)] \quad (1.86)$$

Επίσης από τις Εξς. 1.83 και 1.85 θα έχουμε:

$$\frac{dy}{dT} = \left(\frac{W \cdot H \cdot \gamma \cdot \mathfrak{R}}{V \cdot \beta \cdot P} \cdot T \right) \cdot [k_d \cdot \theta - k_a \cdot y \cdot (1 - \theta)] + \frac{y}{T^2} - \frac{Q_o}{T_o \cdot V \cdot \beta} y \quad (1.87)$$

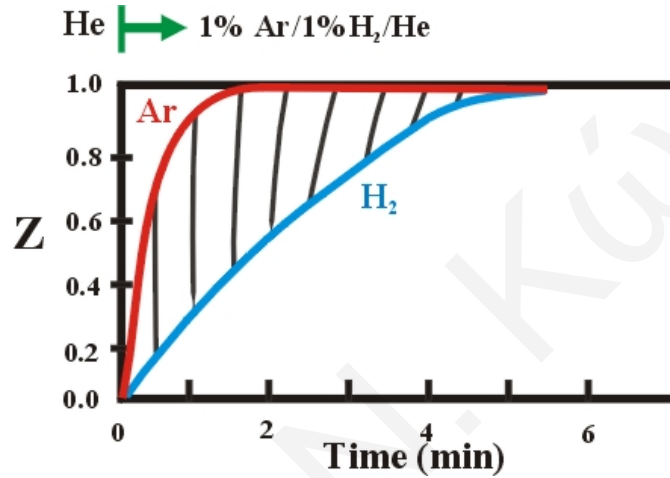
Η λύση των Εξς. 1.86 και 1.87, οι οποίες είναι συζευγμένες διαφορικές εξισώσεις 1^{ης} τάξης, μας δίνει την εξάρτηση του μοριακού κλάσματος και της κάλυψης του Α συναρτήσει της θερμοκρασίας (φάσμα TPD, y vs. T). Ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος μπορούν να γίνουν κάποιες υποθέσεις που μπορούν να οδηγήσουν σε απλοποίηση των Εξς. 1.86 και 1.87 [224, 226].

- *Χαρακτηρισμός Μεταλλικών Στηριζομένων Καταλυτών με Εφαρμογή της Τεχνικής TPD H_2 .*

Στο Σχήμα 1.47 περιγράφεται η απόκριση στη συγκέντρωση υδρογόνου και αργού με τη χρήση φασματογράφου μάζας ως προς το χρόνο προσρόφησης μετά από

εναλλαγή της τροφοδοσίας από 1 mol% H₂/1 mol% Ar/98 mol% He σε He στην είσοδο του αντιδραστήρα.

Το εμβαδόν μεταξύ της καμπύλης του H₂ και του άξονα y αντιπροσωπεύει το ποσό του υδρογόνου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις και ο αντιδραστήρας και αυτό που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη. Το εμβαδόν μεταξύ της καμπύλης του Ar και του άξονα y αντιπροσωπεύει το ποσό του υδρογόνου που απαιτείται για να γεμίσουν οι σωληνώσεις και ο αντιδραστήρας (παρουσία του καταλύτη). Επομένως, η διαφορά των εμβαδών των δύο καμπυλών (το σκιασμένο μέρος του γραφήματος) δίνει την ποσότητα του υδρογόνου που προσροφήθηκε στον καταλύτη.



Σχήμα 1.47: Δυναμική απόκριση του σήματος H₂ και Ar του φασματογράφου μάζας σε αλλαγή της τροφοδοσίας He→1%Ar/1%H₂/He.

Επίσης, η ποσότητα H₂ που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη προκύπτει από τις πιο κάτω σχέσεις.

$$A = \int_0^t F_T y_{Ar} dt \quad \text{ποσότητα } H_2 \text{ που εισήλθε στον αντιδραστήρα} \quad (1.88)$$

$$B = \int_0^t F_T y_{H_2} dt \quad \text{ποσότητα } H_2 \text{ που εξήλθε από τον αντιδραστήρα} \quad (1.89)$$

$$A - B = \int_0^t F_T (y_{Ar} - y_{H_2}) dt$$

όπου F_T είναι η μοριακή παροχή του μίγματος (mol/min), και y_i είναι το μοριακό κλάσμα του αερίου i .

Από το ποσό του υδρογόνου που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τη διασπορά της μεταλλικής καταλυτικής φάσης. Η ποσότητα (A-B) εκφράζει τα mols H₂ που προσροφήθηκαν στην επιφάνεια. Επομένως,

$$\text{atoms H} = 2(A-B) = M_s \quad (1.90)$$

Η Εξ. 1.90 αντιστοιχεί στον αριθμό των επιφανειακών ατόμων μετάλλου M_S (αριθμός ατόμων μετάλλου που βρίσκονται στην επιφάνεια του καταλύτη) γνωρίζοντας ότι $H:M_S=1:1$ (M = άτομο μετάλλου). Η διασπορά του μετάλλου δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$D (\%) = (M_S/M_T) \times 100\% \quad (1.91)$$

όπου M_T είναι ο ολικός αριθμός ατόμων μετάλλου στο δείγμα του καταλύτη.

Τα moles του υδρογόνου που εκροφούνται (πείραμα TPD) από την επιφάνεια του μετάλλου ισοδυναμούν επομένως με τα διπλάσια moles του μετάλλου που βρίσκονται στην επιφάνεια. Τα moles υδρογόνου που εκροφούνται από την επιφάνεια του μετάλλου μπορούν εύκολα να υπολογιστούν με βάση το εμβαδόν που περικλείει η καμπύλη του φάσματος εκρόφησης TPD και με τη χρήση ισοζυγίου μάζας για αντιδραστήρα συνεχούς ροής.

Γνωρίζοντας την διασπορά του μετάλλου και υποθέτοντας συγκεκριμένο σχήμα κρυσταλλιτών, είναι δυνατό να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών μετάλλου:

Για σφαιρικό σχήμα κρυσταλλιτών, η επιφάνεια ενός κρυσταλλίτη δίνεται από τη Εξ. 1.92:

$$S_{\text{crystal}} = n_i^{\text{surf}} \cdot a_m = 4\pi r_c^2 \quad (1.92)$$

όπου S_{crystal} είναι η επιφάνεια ενός σφαιρικού κρυσταλλίτη (m^2), n_i^{surf} είναι ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη, a_m είναι η επιφάνεια ενός ατόμου του μετάλλου (m^2), και r_c είναι η ακτίνα του κρυσταλλίτη.

Ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη μπορεί να υπολογιστεί μέσω της διασποράς από την Εξ. 1.93.

$$n_i^{\text{surf}} = n_i \cdot D \quad (1.93)$$

όπου n_i είναι ο ολικός αριθμός ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη, και D είναι η διασπορά του μετάλλου (%).

Ο ολικός αριθμός ατόμων μετάλλου σε ένα κρυσταλλίτη δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$n_i = \frac{m_{\text{crystal}}}{A.W.} = \frac{\rho \cdot V_{\text{crystal}}}{A.W.} = \frac{\rho \cdot \frac{4}{3} \pi r_c^3}{A.W.} \quad (1.94)$$

όπου $A.W.$ είναι το ατομικό βάρος του μετάλλου (g/mol), και ρ είναι η πυκνότητα του μετάλλου (g/m^3).

Συνδυάζοντας τις Εξς. 1.92-1.94 θα έχουμε:

$$d_c = \frac{6A.W.}{\rho \cdot a_m} D^{-1} \quad (1.95)$$

Όπως φαίνεται από την Εξ. 1.95, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου (d_c) εκτός από τη διασπορά εξαρτάται και από το είδος του μετάλλου (A.W., a_m και πυκνότητα). Οι τελευταίες τιμές δίνονται από τη βιβλιογραφία για κάθε μέταλλο [221].

- *Εύρεση ρυθμού προσρόφησης*

Ο ρυθμός (R_a) με τον οποίο γίνεται η προσρόφηση του αερίου H_2 είναι ανάλογος της μεταβολής της κάλυψης (θ) του υδρογόνου σε σχέση με τον χρόνο, δηλαδή:

$$R_a = W H_S \frac{d\theta}{dt} \quad [\text{mols/s}] \quad (1.96)$$

H_S : mols ενεργών κέντρων / g καταλύτη

$$\theta = \frac{\int_0^t (y_{Ar} - y_{H_2}) dt}{\int_0^{t_r} (y_{Ar} - y_{H_2}) dt} \quad (1.97)$$

Από το γράφημα θ ως συνάρτηση του t (μέσω της Εξ. 1.97) μπορούμε να υπολογίσουμε το $d\theta/dt$ σε κάθε χρονική στιγμή t και από την Εξ. 1.96 μπορούμε να υπολογίσουμε τον ρυθμό σαν συνάρτηση του χρόνου προσρόφησης.

- *Μελέτη της ετερογένειας της καταλυτικής επιφάνειας*

Πληροφορίες όσον αφορά την ετερογένεια της επιφάνειας (δηλαδή τον αριθμό των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια) μπορούμε να έχουμε από το στάδιο εκρόφησης του αερίου από την επιφάνεια του καταλύτη (τεχνική TPD H_2). Η ολοκλήρωση της καμπύλης εκρόφησης δίνει επίσης την ποσότητα του H_2 που προσροφήθηκε στον καταλύτη. Τυπικό αποτέλεσμα είναι η λήψη φάσματος εκρόφησης αερίου (Σχήμα 1.48) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στο Σχ. 1.48 φαίνεται τυπικό φάσμα εκρόφησης H_2 από καταλύτη Pt/υπόστρωμα όπου αρχικά το υδρογόνο προσροφήθηκε στους 25°C . Το αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση μιας κορυφής. Το γεγονός αυτό φανερώνει την ύπαρξη ενός είδους κέντρου προσρόφησης. Το σχήμα και η θέση της κορυφής εκρόφησης εξαρτάται άμεσα από την κινητική της εκρόφησης του αερίου από τη στερεή επιφάνεια. Κινητική 1ης και 2ης τάξης δίνουν διαφορετικά ποιοτικά φάσματα εκρόφησης [221, 223]. Η θερμοκρασία εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής (T_M) εξαρτάται άμεσα από την ισχύ του δεσμού του προσροφημένου είδους με την επιφάνεια.

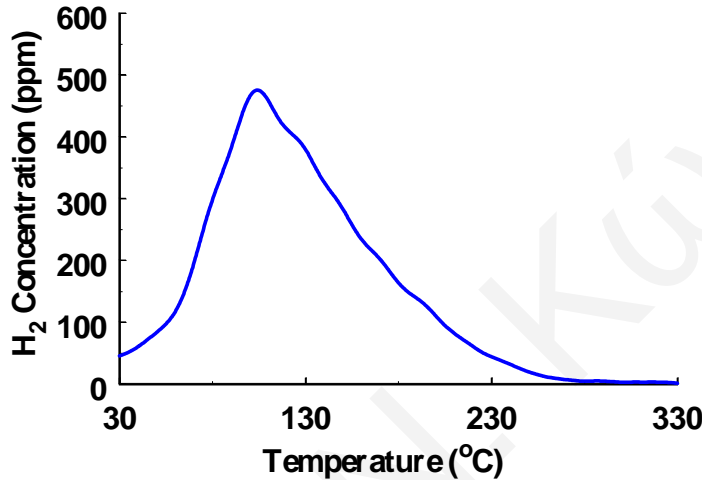
Το ποσό του υδρογόνου που εκροφάται (φάσμα TPD) δίδεται από την ακόλουθη σχέση:

$$F_T \int y_{H_2} dt = \text{ποσό } H_2 \text{ που εκροφάται (mols)} \quad (1.98)$$

Ο αριθμός των κορυφών που παρουσιάζονται στο φάσμα εκρόφησης χαρακτηρίζει την ετερογένεια της επιφάνειας. Οι κορυφές αντιστοιχούν σε διαφορετικά ενεργά κέντρα (διαφορετική θερμοκρασία T_M) και επομένως σε διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση. Για εκρόφηση 1^{ης} τάξης η ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_d) δίδεται από την πιο κάτω σχέση [221, 223]:

$$\ln(T_M^2/\beta) = (E_d/R) \times (1/T_M) + \ln(E_d W H_S / 2 R A_d) \quad (1.99)$$

όπου A_d είναι ο προεκθετικός παράγοντας της ειδικής ταχύτητας για εκρόφηση, k_d .



Σχήμα 1.48: Τυπικό διάγραμμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) H_2 για μεταλλικά στηριζόμενο καταλύτη Pt.

Από το γράφημα $2\ln T_M - \ln \beta = f(1/T_M)$ και την κλίση της ευθείας που προκύπτει υπολογίζουμε την ενέργεια ενεργοποίησης για εκρόφηση (E_d). Επίσης, από την αποτέμνουσα υπολογίζουμε τον προεκθετικό παράγοντα (A_d). Κατ' αυτόν τον τρόπο μπορεί εύκολα να υπολογιστεί και η κινητική σταθερά (k_d) της εκρόφησης σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius:

$$k_d = A_d \exp(-E_d/RT) \quad (1.99)$$

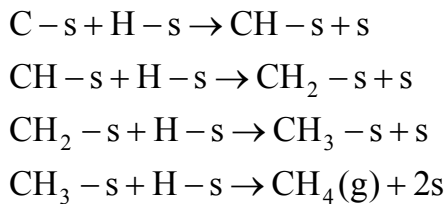
- **Θερμοπρογραμματιζόμενη Επιφανειακή Αντίδραση Αερίου (TPSR)**

Εάν η αύξηση της θερμοκρασίας ενός στερεού, το οποίο διαθέτει προσροφημένα είδη στην επιφάνεια του, γίνει κάτω από μια μη-αδρανή ατμόσφαιρα αερίου (π.χ., H_2 , O_2 , CO κ.α.), τότε εκτός από εκρόφηση μπορούμε να έχουμε και επιφανειακή αντίδραση [221, 227]. 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, φτηνή 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 δραστηρότητας διαφόρων προσροφημένων ειδών σε συγκεκριμένο αέριο (π.χ. H₂, O₂ κ.α.).

Η μαθηματική ανάλυση της τεχνικής αυτής είναι παρόμοια με την τεχνική TPD μόνο που στην περίπτωση της τεχνικής TPSR δεν έχουμε εκρόφιση κάποιου αερίου αλλά επιφανειακή αντίδραση [228]. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η μαθηματική ανάλυση της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής υδρογόνωσης των προσροφημένων ειδών CH_x που σχηματίζονται μετά από την αντίδραση υδρογόνωσης του CO [227] σύμφωνα με το πιο κάτω σχήμα.



Ανάλογα με τον αριθμό των αργών βημάτων από τα 4 προαναφερθέντα που έχουν παρόμοια κινητική σταθερά k, μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός παραγωγής μεθανίου σε σταθερή θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου της αντίδρασης [229].

- Ένα ρυθμορυθμιστικό βήμα

$$\Phi = k \cdot C_o \cdot H \cdot e^{-kHt} \quad (1.101)$$

- Δύο ρυθμορυθμιστικά βήματα

$$\Phi = C_o \cdot (k \cdot H)^2 \cdot t \cdot e^{-kHt} \quad (1.102)$$

- Τρία ρυθμορυθμιστικά βήματα

$$\Phi = \frac{C_o \cdot (k \cdot H)^3}{2} \cdot t^2 \cdot e^{-kHt} \quad (1.103)$$

- Τέσσερα ρυθμορυθμιστικά βήματα

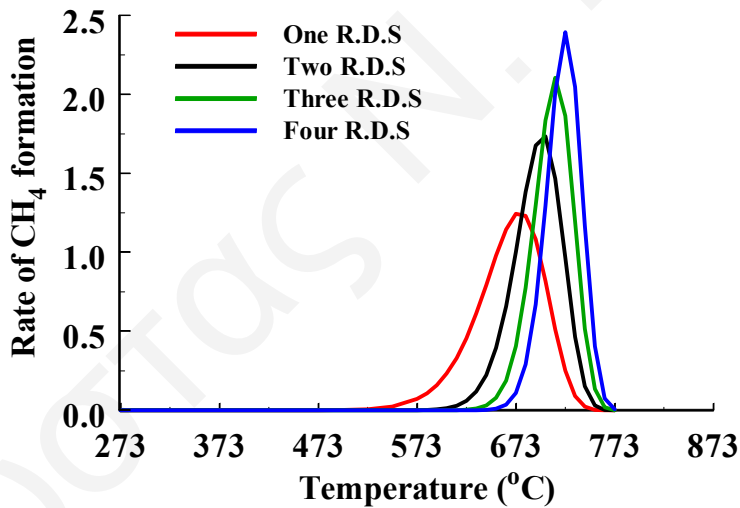
$$\Phi = \frac{C_o \cdot (k \cdot H)^4}{6} \cdot t^3 \cdot e^{-kHt} \quad (1.104)$$

όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση των CH_x ειδών, k είναι η κινητική σταθερά της υδρογόνωσης ($k=A \cdot \exp(-E_a/RT)$), H είναι η κάλυψη του υδρογόνου σε θερμοκρασία T , και t είναι ο χρόνος της ισοθερμοκρασιακής υδρογόνωσης.

Στο Σχήμα 1.49 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των πιο πάνω εξισώσεων (1.101-1.104) για γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας και χρησιμοποιώντας τις πιο κάτω παραμέτρους:

$C_0 = 10^{14}$ άτομα CH_x/cm^2 , $H = 10^{11}$ άτομα H/cm^2 , $E_a = 117$ kJ/mol, $A = 10^{-2}$, και $\beta = 5$ °C/s.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 1.49, ο αριθμός των αργών βημάτων της αντίδρασης έχει μικρή επίδραση στο σχήμα των κορυφών TPR CH_4 που λαμβάνονται [227]. Σε όλες τις περιπτώσεις λαμβάνονται μη συμμετρικές κορυφές που μοιάζουν με κορυφές εκρόφησης (TPD) 1^{ης} τάξης [228, 230]. Όμως, η θέση της κορυφής (T_M) εξαρτάται άμεσα από τον αριθμό των αργών βημάτων. Με βάση τις εξισώσεις του ρυθμού παραγωγής μεθανίου (Εξς. 1.101-1.104), δίνονται πιο κάτω οι υπολογισμοί που οδηγούν στην εξαγωγή της σχέσης μεταξύ της θερμοκρασίας T_M , και των κινητικών παραμέτρων της διεργασίας TPR.



Σχήμα 1.49: Μαθηματική προσομοίωση πειράματος TPSR. Επίδραση του μηχανισμού υδρογόνωσης. RDS = αργό βήμα της αντίδρασης.

Η συγκέντρωση του προσροφημένου υδρογόνου στην επιφάνεια του καταλύτη (εκφρασμένη σαν επιφανειακή κάλυψη) δίνεται από την εξίσωση Langmuir:

$$H = \frac{\sqrt{\lambda p}}{1 + \sqrt{\lambda p}} \cdot H_0 \quad (1.105)$$

όπου p είναι η πίεση προσρόφησης, H_0 είναι η αρχική επιφανειακή συγκέντρωση του υδρογόνου, και λ είναι ο παράγοντας προσρόφησης που δίνεται από την στατιστική θερμοδυναμική.

$$\lambda = \frac{\text{σταθερά}}{T^{5/2}} \cdot e^{\frac{Q_a}{RT}} \quad (1.106)$$

όπου Q_a είναι η θερμότητα προσρόφησης (kJ/mol).

Στην θερμοκρασία όπου ο ρυθμός παραγωγής CH_4 εμφανίζει μέγιστο θα ισχύει:

$$\left(\frac{d\Phi}{dt}\right)_{T_m} = 0 \quad (1.107)$$

Ανάλογα με το ποιος είναι ο αριθμός των αργών βημάτων (ρυθμορυθμιστικών) της αντίδρασης που έχουν την ίδια κινητική σταθερά k , θα ισχύουν τα ακόλουθα:

- Ένα ρυθμορυθμιστικό βήμα



Συνδυάζοντας τις Εξς. 1.101 και 1.105-1.107 θα έχουμε για $T = T_M$:

$$\beta \cdot \frac{E_r}{R \cdot T_M^2} \cdot C_{ads} + \left(\frac{dC_{ads}}{dt}\right)_{T_M} + \frac{C_{ads}}{H} \cdot \left(\frac{dH}{dt}\right)_{T_M} = 0 \quad (1.109)$$

Επιπλέον,

$$-\frac{dC_{ads}}{dt} = A \cdot e^{-E_r/RT} \cdot C_{ads} \cdot H \quad (1.110)$$

$$\frac{1}{H} \cdot \frac{dH}{dt} = \frac{d \ln H}{dt} \quad (1.111)$$

Χρησιμοποιώντας την προσέγγιση του μοντέλου Langmuir και υποθέτοντας ότι $\sqrt{\lambda P} \ll 1$ (ισχύει για υψηλές θερμοκρασίες), θα έχουμε:

$$H = \sqrt{\lambda P} \cdot H_0 \quad (1.112)$$

Συνδυάζοντας τις Εξς. 1.110-1.112 έχουμε:

$$\frac{d \ln H}{dt} = -\frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M} \cdot \beta - \frac{1}{2} \cdot \frac{Q_a}{R \cdot T_M^2} \cdot \beta \quad (1.113)$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. 1.109 έχουμε:

$$\frac{E_r - \frac{1}{2}Q_a}{\mathfrak{R} \cdot T_M^2} = \frac{A \cdot H}{\beta} \cdot e^{-E_r / \mathfrak{R} T_M} + \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M} \quad (1.114)$$

Χρησιμοποιώντας κάποιες παραδοχές η Εξ. 1.114 μπορεί να απλοποιηθεί. Με βάση πειραματικά αποτελέσματα [227] αποδεικνύεται ότι:

$$\frac{A \cdot H}{\beta} \cdot e^{-E_r / \mathfrak{R} T_M} \gg \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M} \quad (1.115)$$

Η Εξ. 1.114 γράφεται τότε ως εξής:

$$\frac{E_r}{\mathfrak{R} T_M} = \ln \frac{A \cdot H}{\beta} - \ln \frac{E_r - \frac{1}{2}Q_a}{\mathfrak{R} \cdot T_M^2} \quad (1.116)$$

Με σκοπό την εξαγωγή μιας πιο απλής και εύχρηστης σχέσης που να συνδέει την ενέργεια ενεργοποίησης E_r με την θερμοκρασία T_M , ο τελευταίος όρος της Εξ. 1.116 μπορεί να θεωρηθεί πολύ μικρότερος του προτελευταίου. Η Εξ. 1.116 μετασχηματίζεται ως εξής:

$$E_r = \mathfrak{R} \cdot T_M \cdot \ln \frac{A \cdot H}{\beta} \quad (1.117)$$

Αντικαθιστώντας την τιμή του E_r από την Εξ. 1.117 στην Εξ. 1.116 έχουμε:

$$E_r = \mathfrak{R} \cdot T_M \cdot \ln \frac{A \cdot H}{\beta} - \ln \left[\frac{1}{T_M} \cdot \left(\ln \frac{A \cdot H}{\beta} \right) - \frac{1}{2} \frac{Q_a}{\mathfrak{R} \cdot T_M^2} \right] \quad (1.118)$$

Η τελευταία σχέση μοιάζει πολύ με αυτή η οποία ισχύει στην περίπτωση της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) για κινητική 2^{ης} τάξης (Εξ. 1.119).

$$E_d = \mathfrak{R} \cdot T_M \cdot \left[\ln \frac{v}{\beta} - \ln \frac{1}{T_M} \cdot \left(\ln \frac{v}{\beta} \right) \right] \quad (1.119)$$

- Δύο ρυθμορυθμιστικά βήματα



Με βάση την εξίσωση του ρυθμού παραγωγής CH_4 θεωρώντας δύο ρυθμορυθμιστικά βήματα και ακολουθώντας την ίδια διαδικασία φτάνουμε στην τελική εξίσωση:

$$\frac{E_r - \frac{1}{2}Q_a}{\mathfrak{R} \cdot T_M^2} = \frac{A \cdot H}{\beta} \cdot e^{-E_r / \mathfrak{R} T_M} \cdot \left(1 - \frac{C_{ads}}{CH_{ads}} \right) + \frac{5}{4} \cdot \frac{1}{T_M} \quad (1.121)$$

Θεωρώντας ότι στην περιοχή του μεγίστου του ρυθμού παραγωγής CH_4 ισχύει $\text{CH}_{\text{ads}} > \text{C}_{\text{ads}}$, τότε καταλήγουμε στην Εξ. 1.114 και από εκεί με τις ανάλογες προσεγγίσεις καταλήγουμε στις Εξς. 1.16 και 1.117.

Ανάλογα αποτελέσματα βρίσκουμε και στην περίπτωση όπου θεωρούμε τρία ή τέσσερα ρυθμορυθμιστικά βήματα. Το τελευταίο αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του Σχ. 1.49.

1.9.2.2 Μέθοδος της Ισοτοπικής Εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA)

- **Εισαγωγή**

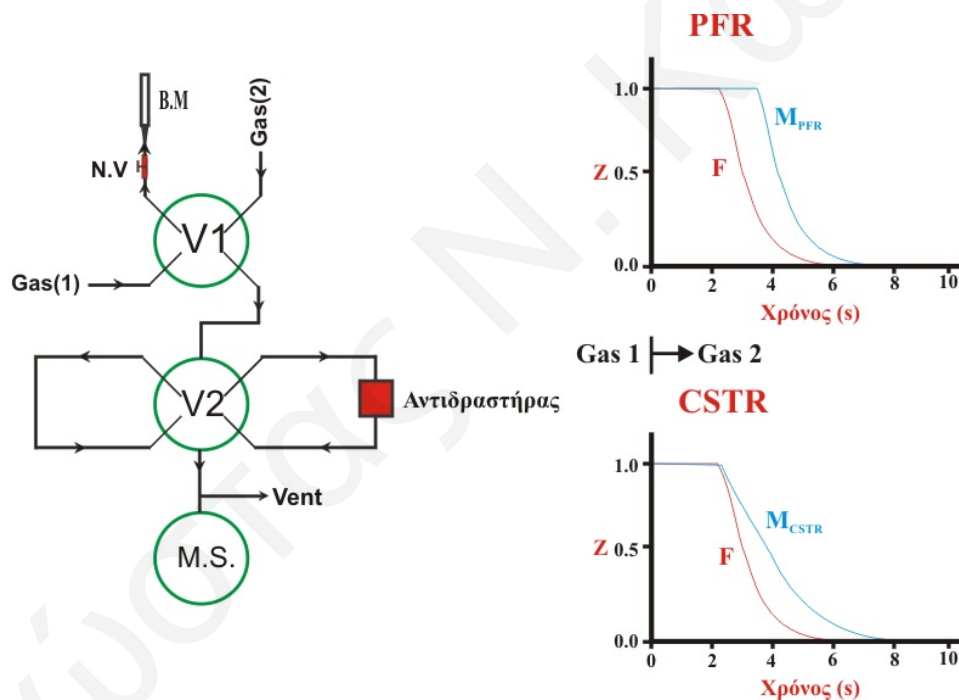
Από τότε που ο H.S. Taylor [221] χρησιμοποίησε το δευτέριο (D) για σήμανση των πρωτονίων που λαμβάνουν μέρος στο μηχανισμό καταλυτικών αντιδράσεων υδρογονανθράκων, η μέθοδος της ισοτοπικής εναλλαγής έγινε και παρέμεινε μια από τις πιο ακριβείς μεθόδους για τη μελέτη του μηχανισμού μιας καταλυτικής αντίδρασης σε συνθήκες αντίδρασης. Από τότε έχουν γίνει πολύ σημαντικές μηχανιστικές μελέτες με τη χρήση της τεχνικής αυτής. Μια τέτοια μελέτη που έγινε με τη χρήση $^{18}\text{O}_2$, απέδειξε ότι ορισμένα στερεά έχουν την ικανότητα να ελευθερώνουν οξυγόνο της δομής τους προς αντίδραση με εισερχόμενα αντιδρώντα, ενώ προσροφούν οξυγόνο από την αέρια φάση στις κενές θέσεις οξυγόνου που δημιουργούνται [231]. Η εύρεση του μηχανισμού της οξειδωσης της μεθανόλης καθώς και της μετατροπής των υδρογονανθράκων, αποτελεί επίσης αξιοσημείωτο επίτευγμα αυτής της μεθόδου [222].

Η τεχνική της ισοτοπικής εναλλαγής βασίζεται στην παρακολούθηση ενός ή περισσοτέρων ισοτόπων σε αντιδρώντα ή προϊόντα αέρια μίγματα σε σχέση με το χρόνο, μετά από εναλλαγή ενός αντιδρώντος με το αντίστοιχο ισότοπο του σε συνθήκες αντίδρασης (SSITKA) [232]. Με τη βοήθεια χρωματογραφικής βαλβίδας γίνεται βηματική εναλλαγή μεταξύ δύο αερίων μιγμάτων τα οποία διαφέρουν μόνο ως προς την παρουσία του ισοτόπου αερίου. Η απόκριση του αδρανούς αερίου (π.χ., Ar) που βρίσκεται στο ισότοπο μίγμα δίνει την υδροδυναμική απόκριση του συστήματος (καμπύλη αναφοράς). Όπως όλες οι δυναμικές τεχνικές (Transient Techniques) έτσι και η τεχνική SSITKA επιτρέπει τον υπολογισμό κινητικών παραμέτρων καθώς και των επιφανειακών συγκεντρώσεων διαφόρων προσροφημένων ειδών τα οποία συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης [332, 333]. Παρόλα αυτά, η τεχνική SSITKA παρουσιάζει ένα μεγάλο πλεονέκτημα έναντι των άλλων δυναμικών τεχνικών. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης, με άλλα λόγια χωρίς την διατάραξη της κινητικής της υπό μελέτη αντίδρασης, γεγονός που δεν συμβαίνει με τις υπόλοιπες δυναμικές τεχνικές [232]. Για το λόγω αυτό οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των διαφόρων προσροφημένων ειδών δεν αλλάζουν μετά την ισοτοπική εναλλαγή. Οι δυναμικές αποκρίσεις που παίρνονται από την

εφαρμογή της τεχνικής αυτής μπορούν να δώσουν πληροφορίες για την χημική δομή, την ενεργότητα καθώς και την συγκέντρωση των ενδιάμεσων ειδών που συμμετέχουν σε μια αντίδραση.

• **Επιλογή του αντιδραστήρα**

Για την σωστή αξιοποίηση των δεδομένων SSITKA, οι δυναμικές αποκρίσεις των αντιδρώντων και προϊόντων, στην έξοδο του αντιδραστήρα πρέπει να ανταποκρίνονται σε καθαρά κινητικές διεργασίες. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η σωστή μέτρηση και περιγραφή της βηματικής μεταβολής του αερίου. Η δυναμική αυτή απόκριση ορίζεται σαν συνάρτηση εισόδου (*forcing function*) [233] και δίνεται διαγραμματικά στο Σχήμα 1.50. Η συνάρτηση εισόδου, $F(t)$, καθορίζεται από τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά της χρωματογραφικής βαλβίδας και των σωληνώσεων του συστήματος ροής αερίων προς και από των αντιδραστήρα και είναι ανεξάρτητη του είδους του αντιδραστήρα.



Σχήμα 1.50: Σχηματική απεικόνιση της συνάρτησης εισόδου (F) και της καμπύλης μίξης για αντιδραστήρα PFR (M_{PFR}) και CSTR (M_{CSTR}), αντίστοιχα.

Η δυναμική απόκριση στην έξοδο του αντιδραστήρα καθορίζεται εκτός από τα χαρακτηριστικά της συνάρτησης εισόδου $F(t)$ και από τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα. Η τελευταία μετριέται με την βοήθεια αδρανούς αερίου (Ar) και ορίζεται σαν καμπύλη μίξης (*mixing curve*) [233]. Στο Σχ. 1.50 δίνονται οι καμπύλες μίξης για αντιδραστήρα συνεχούς ανάδευσης (CSTR) καθώς και για αντιδραστήρα PFR. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.50, η καμπύλη μίξης είναι διαφορετική για κάθε αντιδραστήρα. Το σχήμα της καμπύλης μίξης επηρεάζει άμεσα

τις αποκρίσεις των αντιδρώντων και προϊόντων. Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά χρόνου απόκρισης (τ , sec) για την καμπύλη μίξης, τόσο περισσότερες πληροφορίες που αφορούν γρήγορες κινητικές διεργασίες αλλοιώνονται ως αποτέλεσμα της επικάλυψης από την υδροδυναμική απόκριση του συστήματος [234]. Εάν η σταθερά χρόνου των κινητικών διεργασιών που μελετούνται είναι μεγαλύτερη από αυτή της καμπύλης μίξης, τότε μπορούν να εξαχθούν οι σωστές κινητικές πληροφορίες.

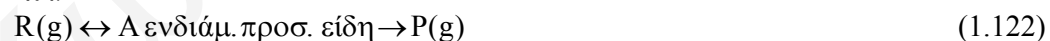
Σε ένα αντιδραστήρα CSTR η σταθερά χρόνου απόκρισης της καμπύλης μίξης είναι πάντοτε μεγαλύτερη από αυτή της συνάρτησης εισόδου. Η αύξηση αυτή της σταθεράς χρόνου απόκρισης οφείλεται στο μέσο χρόνο παραμονής του αερίου στο σύστημα του αντιδραστήρα.

Η λειτουργία και διάταξη ενός αυλωτού αντιδραστήρα PFR είναι πολύ πιο απλή από αυτή ενός αντιδραστήρα CSTR και η κατανάλωση ισότοπου είναι μικρότερη. Για το λόγο αυτό ο αντιδραστήρας PFR σε μικρές μετατροπές αντιδρώντων (διαφορική λειτουργία) είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος αντιδραστήρας για τα πειράματα SSITKA. Ο μόνος παράγοντας που καθορίζει την ακρίβεια εφαρμογής ενός αντιδραστήρα PFR είναι η σταθερά χρόνου της καμπύλης μίξης του.

- **Μαθηματική Ανάλυση SSITKA**

Η μαθηματική ανάλυση των πειραμάτων SSITKA βασίζεται στην υπόθεση κάποιου μηχανισμού (σειρά μηχανιστικών βημάτων) για μια συγκεκριμένη αντίδραση [232, 233]. Ανάλογα με τα στοιχειώδη μηχανιστικά βήματα που υποθέτονται (π.χ. αντιστρεπτή χημική αντίδραση και προσρόφηση ή όχι), αλλάζει και το αποτέλεσμα της δυναμικής απόκρισης αντιδρώντων και προϊόντων. Στο Σχήμα 1.51 δίνονται οι σχέσεις των δυναμικών αποκρίσεων με το χρόνο που προκύπτουν για διάφορα μοντέλα [232].

Παρακάτω δίνεται η ανάλυση για την περίπτωση όπου τόσο η χημική αντίδραση όσο και η προσρόφηση θεωρούνται ως αντιστρεπτά μηχανιστικά βήματα. Ας θεωρήσουμε το μοντέλο 3 του Σχήματος 1.51, σύμφωνα με το μηχανιστικό σχήμα:



όπου R είναι το αντιδρών, και P είναι το προϊόν ή τα προϊόντα.

Από το ισοζύγιο μάζας στην δεξαμενή των ενδιαμέσων προσροφημένων ειδών θα έχουμε:

$$\frac{d}{dt} N^A(t) = r_a^R(t) - r^P(t) - r_{a-}^R(t) \quad (1.123)$$

Διαιρώντας και τα δύο μέλη της τελευταίας με τη σταθερά, $\bar{N}^A(t)$ έχουμε:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{N^A(t)}{N^A(t)} \right] = \frac{r_a^R(t)}{N^A(t)} - \frac{r^P(t)}{N^A(t)} - \frac{r_{a-}^R(t)}{N^A(t)} \quad (1.124)$$

Ο πρώτος όρος της Εξ. 1.124 σε αγκύλες αντιπροσωπεύει την κανονικοποιημένη δυναμική απόκριση η οποία γράφεται ως εξής:

$$F^A(t) = \frac{N^A(t)}{N^A(t)} \quad (1.125)$$

Συνδυάζοντας τις Εξς. 1.124 και 1.125 προκύπτει:

$$\frac{d}{dt} F^A(t) = \frac{r_a^R}{N} \cdot F^R(t) - \frac{r^P}{N} \cdot F^P(t) - \frac{r_{a-}^R}{N} \cdot F^R(t) \quad (1.126)$$

Για το συγκεκριμένο μοντέλο ο μέσος χρόνος παραμονής των ενδιάμεσων ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη δίνεται από την Εξ. 1.127 [232].

$$\tau^A = \left[\frac{r^P}{N} \right]^{-1} = \left[\frac{r_a^R - r_{a-}^R}{N} \right]^{-1} \quad (1.127)$$

Συνδυάζοντας τις δύο τελευταίες εξισώσεις και θέτοντας $F^P(t) = F^A(t)$ έχουμε:

$$\frac{d}{dt} F^P(t) = (\tau^A)^{-1} \cdot F^R(t) - (\tau^A)^{-1} \cdot F^P(t) \quad (1.128)$$

Για βηματική αφαίρεση (step down) του ισοτόπου R, θα ισχύει $F^R(t) = 0$ για $t > 0$. Τότε ολοκληρώνοντας την Εξ. 1.128 για $F^P(t) = 1$ και $t = 0$, προκύπτει:

$$F^P(t) = \exp(-t/\tau^A) \quad (1.129)$$

Η ολοκλήρωση της τελευταίας δυναμικής απόκρισης δίνει τον συνολικό μέσο χρόνο παραμονής των ενδιάμεσων ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη (Εξ. 1.130).

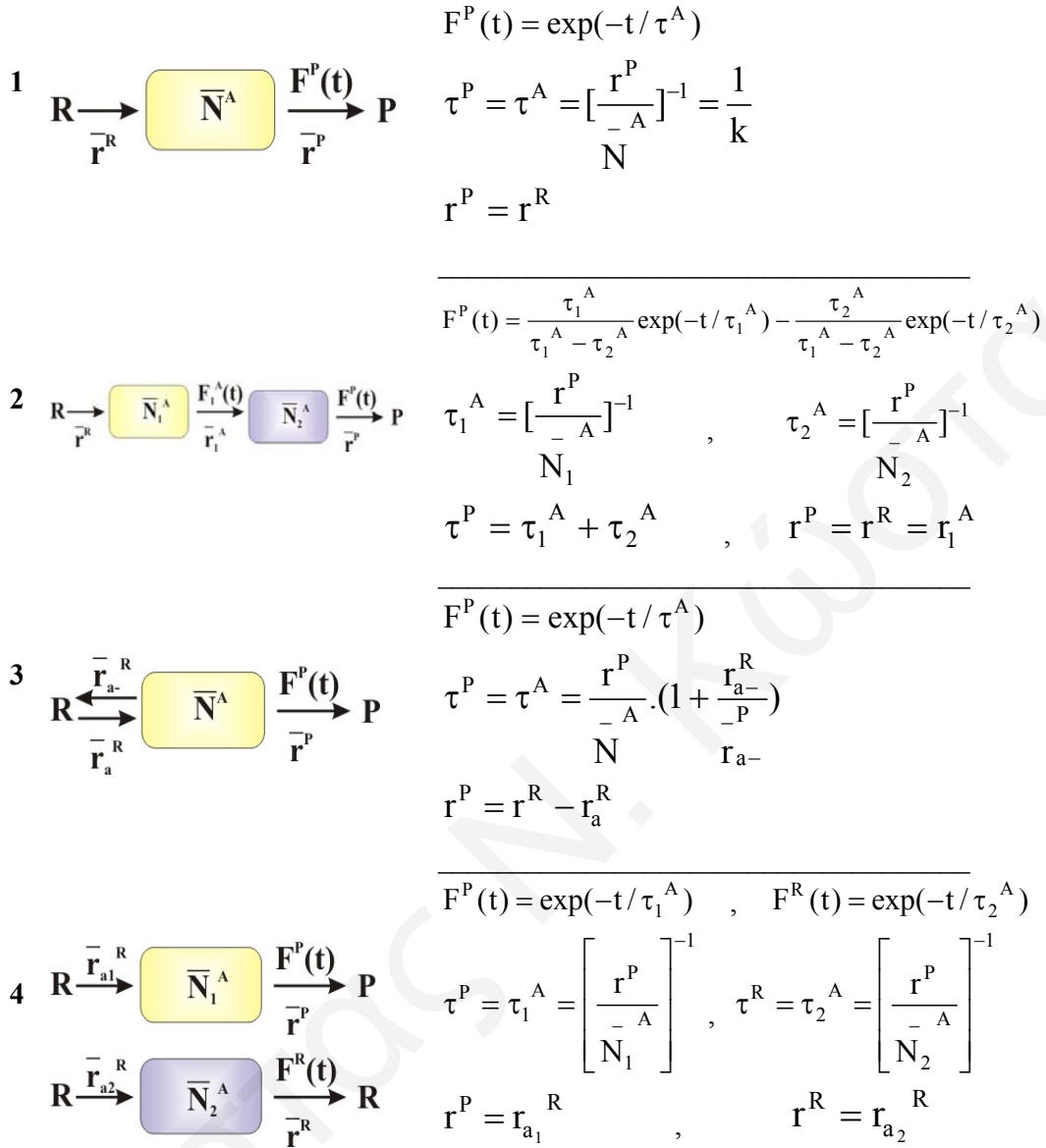
$$\tau^P = \int_0^{\infty} F^P(t) dt = \tau^A = \frac{r^P}{N} \cdot \left(1 + \frac{r_{a-}^R}{r_a^R} \right) \quad (1.130)$$

Εάν υποθέσουμε ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης, τότε

$$r^P = k \cdot N^A \Rightarrow k = r^P / N^A \quad \text{Επομένως,} \quad (1.131)$$

$$k = \frac{1}{\tau^P} \cdot \left(\frac{r^P}{r^P + r_{a-}^R} \right)$$

Όπως φαίνεται από την Εξ. 1.131, εάν γνωρίζουμε την τιμή του r_{a-}^R μπορούμε να υπολογίσουμε την κινητική σταθερά k.



Σχήμα 1.51: Καταλυτικά μηχανιστικά μοντέλα, δυναμικές αποκρίσεις και κινητικές παράμετροι [232]. Μη-αντιστρεπτή χημική αντίδραση και προσρόφηση με μια δεξαμενή (1) και δύο δεξαμενές σε σειρά (2). Αντιστρεπτή χημική αντίδραση και προσρόφηση με μια δεξαμενή (3) και δύο δεξαμενές παράλληλα (4).

1.9.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

1.9.3.1 Εισαγωγή

Η συνολική ενέργεια ενός μορίου οφείλεται σε πυρηνικές (E_{nuc}) και ηλεκτρονιακές (E_{elec}) συνεισφορές και δίδεται από την σχέση [236-242]:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{nuc}} + E_{\text{elec}} \quad (1.132)$$

Η ενεργειακή αυτή σχέση βασίζεται στο γεγονός ότι η ταχύτητα των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερη αυτής των πυρήνων. Η E_{nucl} απαρτίζεται από επί μέρους ενέργειες όπου ισχύει η σχέση:

$$E_{\text{nucl}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} \quad (1.133)$$

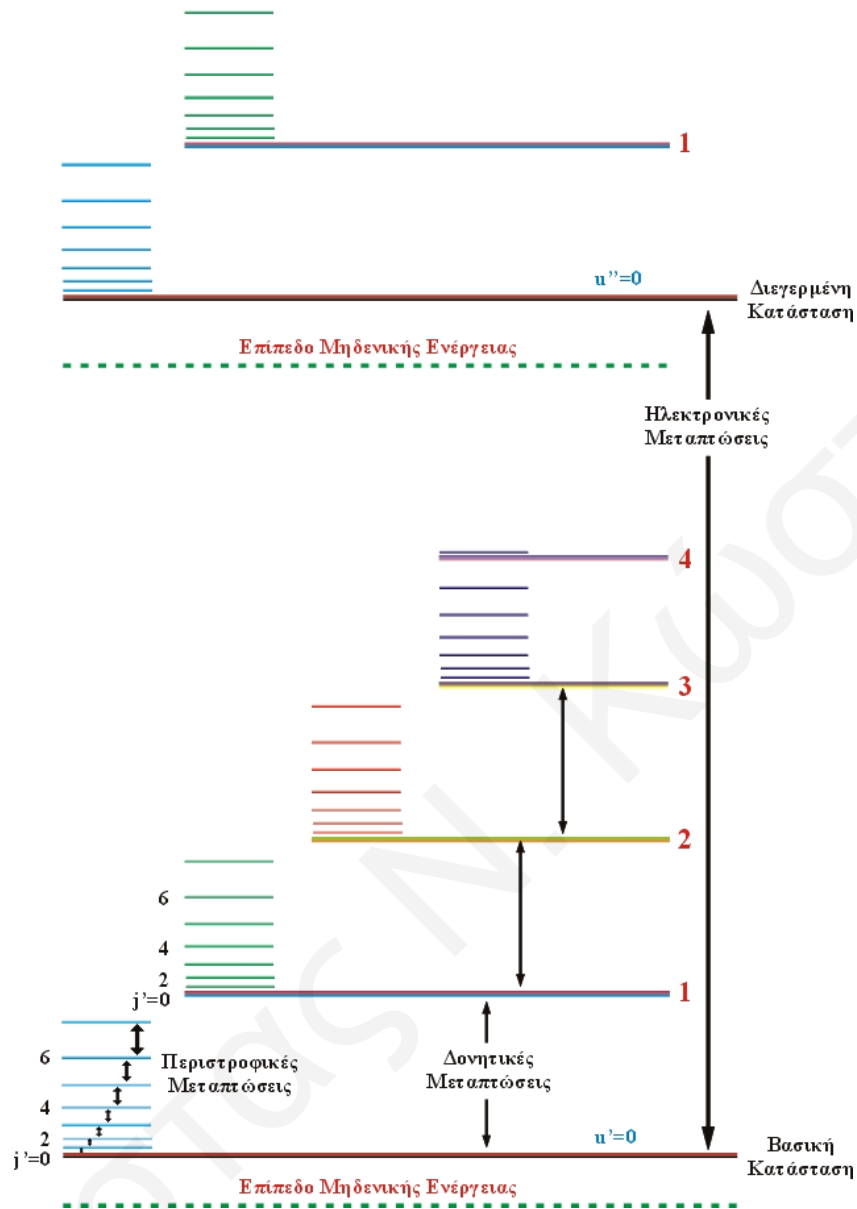
όπου E_{trans} είναι η ενέργεια μεταφορικής κίνησης του μορίου, E_{rot} είναι η ενέργεια περιστροφής, και E_{vib} είναι η ενέργεια ταλάντωσης (δόνησης) μοριακών δεσμών στο μόριο.

Στην μελέτη των ηλεκτρονιακών διεγέρσεων και εσωτερικών δονήσεων του μορίου δεν ενδιαφέρει η E_{trans} .

Όταν ένα μόριο βρεθεί σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο όπου διεγείρεται με ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας, τότε γίνεται μεταφορά ενέργειας από το πεδίο στο μόριο όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bohr, $\Delta E = h\nu$, όπου ΔE η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο κβαντισμένων ενεργειακών καταστάσεων του μορίου, h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας [237]. Στο Σχήμα 1.52 δίδονται σχηματικά οι ενεργειακές στάθμες ενός διατομικού μορίου. Κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη υποδιαιρείται σε στάθμες ταλαντώσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό ταλάντωσης, ν , ενώ κάθε στάθμη ταλάντωσης υποδιαιρείται σε στάθμες περιστροφής των οποίων η ενέργεια χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό J [237].

Οι ενεργειακές στάθμες λόγω περιστροφής του μορίου ευρίσκονται η μία πλησίον της άλλης και επομένως μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών σταθμών λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές συχνότητες (ή μεγάλα μήκη κύματος). Τέτοιες μεταπτώσεις περιγράφουν τα φάσματα περιστροφής (rotational spectra) τα οποία μετρώνται στην περιοχή των μικροκυμάτων και του άπω υπερύθρου, δηλαδή 1cm^{-1} ($10^4 \mu\text{m}$) έως περίπου 10^2cm^{-1} ($10^2 \mu\text{m}$). Υπενθυμίζεται ότι η συχνότητα, ν , μετατρέπεται σε κυματάριθμους, $\tilde{\nu}$, ή σε μήκος κύματος, λ , μέσω της γνωστής σχέσεως $\lambda = c/\nu = 1/\tilde{\nu}$, όπου c η ταχύτητα του φωτός. Η απόσταση μεταξύ δονητικών ενεργειακών σταθμών είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα οι σχετικές ενεργειακές μεταπτώσεις να λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες συχνότητες (μικρότερα μήκη κύματος) απ' ό,τι οι μεταπτώσεις λόγω περιστροφής του μορίου. Τα δονητικά φάσματα (vibrational spectra) μετρώνται συνήθως στην περιοχή 10^2cm^{-1} ($10^2 \mu\text{m}$) έως 10^4cm^{-1} ($1\mu\text{m}$) (περιοχή υπερύθρου). Τέλος, η μεγάλη ενεργειακή απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών έχει ως αποτέλεσμα τα αντίστοιχα ηλεκτρονικά φάσματα (electronic spectra) να μετρώνται στην περιοχή 10^4cm^{-1} ($1\mu\text{m}$) έως 10^5cm^{-1} ($0.1 \mu\text{m}$) (περιοχή ορατού και υπεριώδους).

Τα φάσματα ταλάντωσης ή δονητικά φάσματα συνήθως μετρώνται 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 [237].



Σχήμα 1.52: Σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα διατομικού μορίου.

1.9.3.2 Ταλάντωση Διατομικού Μορίου

Υποθέτουμε διατομικό μόριο AB με μάζες ατόμων m_1 και m_2 . Η ταλάντωση του διατομικού μορίου μπορεί να αναχθεί στην κίνηση ενός σώματος μάζας μ , του οποίου η μετατόπιση από την θέση ισορροπίας x ισούται με την μεταβολή της απόστασης των ατόμων, $x=r-r_e$, όπου r_e είναι η απόσταση ισορροπίας. Η μάζα μ ονομάζεται ανηγμένη μάζα και δίδεται από την σχέση:

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (1.134)$$

Η κινητική ενέργεια του συστήματος είναι:

$$T = (1/2) \mu (dx/dt)^2 \quad (1.135)$$

Εάν υποθέσουμε ότι η δύναμη επαναφοράς στην θέση ισορροπίας υπακούει στον νόμο του Hooke (Εξ. 1.136),

$$F(x) = -kx \quad (1.136)$$

όπου k είναι η σταθερά δυναμικής επαναφοράς, τότε το δυναμικό $V(x)$ που δημιουργεί η δύναμη $F(x)$ προκύπτει από την σχέση:

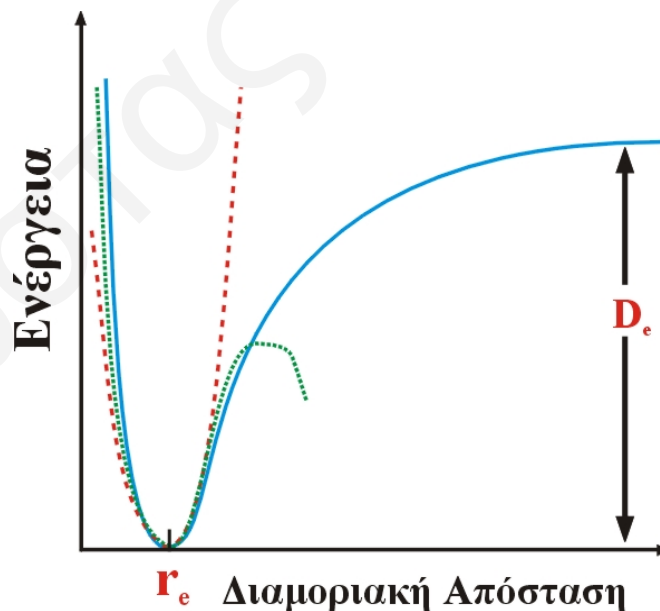
$$F(x) = -(dV(x)/dx) \Rightarrow V(x) = -\int F(x) dx = (1/2) kx^2 \quad (1.137)$$

Η παραπάνω σχέση δείχνει ότι υπό τις συνθήκες αυτές το σύστημα αποτελεί έναν αρμονικό ταλαντωτή του οποίου η δυναμική ενέργεια δίδεται γραφικά στο Σχήμα 1.53. Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται και στο Σχ. 1.53, η εξίσωση του αρμονικού ταλαντωτή δεν προσομοιάζει τέλεια ένα πραγματικό μόριο. Όπως φαίνεται στο Σχ. 1.53, η εξάρτηση της δυναμικής ενέργειας του μορίου για αρμονικό ταλαντωτή και για πραγματικό διατομικό μόριο συμφωνούν μόνο στην περίπτωση όπου τα δύο άτομα βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη από αυτή της ισορροπίας. Για αποστάσεις μεγαλύτερες του r_e η σχέση του αρμονικού ταλαντωτή δίνει σημαντικά υψηλότερες ενέργειες μορίου από ότι συμβαίνει στην πραγματικότητα. Ακόμα και αν προστεθεί κυβικός όρος (ax^3 , όπου a = σταθερά) στην εξίσωση του αρμονικού ταλαντωτή (Εξ. 1.137) δεν προκύπτει ικανοποιητική συμφωνία (Σχ. 1.53).

Η κβαντομηχανική εξέταση του προβλήματος προϋποθέτει επίλυση της χρονικά ανεξάρτητης μορφής της εξίσωσης Schrödinger με δυναμικό $V(x)$.

$$-(\hbar^2/2\mu) (d^2\Psi/dx^2) + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (1.138)$$

όπου $\Psi(x)$ είναι οι ιδιοσυναρτήσεις και E οι ιδιοτιμές της ενέργειας που προκύπτουν από την επίλυση της παραπάνω διαφορικής εξίσωσης.



Σχήμα 1.53: Δυναμική ενέργεια αρμονικού ταλαντωτή (---), αρμονικού ταλαντωτή με κυβικό όρο (.....) και πραγματικού διατομικού μορίου (—).

1.9.3.3 Κανόνες Επιλογής

Κλασική θεώρηση

Σύμφωνα με την κλασική ηλεκτρομαγνητική θεωρία ένα παλλόμενο δίπολο εκπέμπει ή απορροφά ακτινοβολία της οποίας η συχνότητα είναι ίση με αυτή της ταλάντωσης του [243]. Η ένταση της απορρόφησης ή εκπομπής της ακτινοβολίας είναι ανάλογος του τετραγώνου της μεταβολής της διπολικής του ροπής, μ , ως προς την μεταβολή της απόστασης του δίπολου, x .

$$I \propto (\partial\mu / \partial x)^2 \quad (1.139)$$

Είναι προφανές ότι μη-μηδενική ένταση απορρόφησης ή εκπομπής ακτινοβολίας προϋποθέτει,

$$(\partial\mu / \partial x) \neq 0 \quad (1.140)$$

Η εξίσωση αυτή αποτελεί τον “κλασικό” κανόνα επιλογής για απορρόφηση / εκπομπή ακτινοβολίας υπερύθρου.

Κβαντομηχανική θεώρηση

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική θεωρία, η απορρόφηση ακτινοβολίας οδηγεί σε μετάπτωση από την δονητική κατάσταση που χαρακτηρίζεται από την ιδιοσυνάρτηση Ψ_k σε αυτή που χαρακτηρίζεται από την ιδιοσυνάρτηση Ψ_m εφ’ όσον το παρακάτω ολοκλήρωμα (transition moment) είναι μη-μηδενικό.

$$\int \Psi_m^* \mu \Psi_k \, dr \neq 0 \quad (1.141)$$

όπου μ είναι ο τελεστής διπολικής ροπής (transition moment operator). Αναπτύσσοντας το μ σε σειρά ως προς x ,

$$\mu = \mu_0 + (\partial\mu / \partial x)_0 x + \dots \quad (1.142)$$

η Εξ. 1.141 παίρνει τη μορφή,

$$\int \Psi_m^* \mu \Psi_k \, dr = \int \Psi_m^* [\mu_0 + (\partial\mu / \partial x)_0 x] \Psi_k \, dr \quad (1.143)$$

$$\mu_0 \int \Psi_m^* \Psi_k \, dr + (\partial\mu / \partial x)_0 \int \Psi_m^* x \Psi_k \, dr = (\partial\mu / \partial x)_0 \int \Psi_m^* x \Psi_k \, dr \neq 0$$

Το παραπάνω ολοκλήρωμα (Εξ. 1.143) είναι μη-μηδενικό εφ’ όσον,

$$(\partial\mu / \partial x)_0 \neq 0 \text{ και } m = k \pm 1 \text{ δηλ. } \Delta v = \pm 1. \quad (1.144)$$

Από την Εξ. 1.144 συνεπάγονται τα πιο κάτω:

- μόνο μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών δονητικών καταστάσεων είναι επιτρεπτές ($\Delta v = \pm 1$)
- μόνο δονήσεις για τις οποίες ισχύει $(\partial\mu / \partial x)_0 \neq 0$ είναι ενεργές στο φάσμα υπερύθρου, και
- η μόνιμη διπολική ροπή (μ_0) δεν συνεισφέρει στην ένταση ταινίας απορρόφησης στο υπέρυθρο.

Τονίζεται ότι στην περίπτωση μη αρμονικού ταλαντωτή (όπως είναι η πλειοψηφία των μορίων) γίνεται δυνατή η μετάπτωση και μεταξύ μη γειτονικών δονητικών καταστάσεων, γεγονός που οδηγεί στην εμφάνιση υπέρτονων ταινιών (overtones) με συχνότητα $n\nu_0$, όπου $n=1,2,3..$ και ταινιών εκ συνδυασμού με συχνότητα $n\nu_1 \pm \nu_2$ (combination bands) [237].

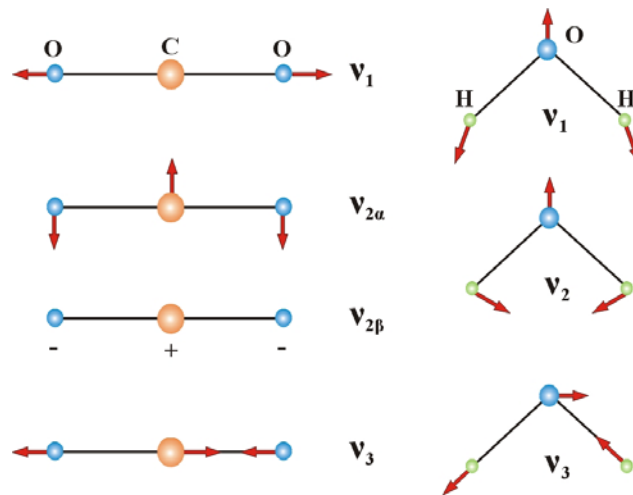
1.9.3.4 Κανονικοί Τρόποι Δόνησης Μορίου

Ένα μόριο που αποτελείται από N άτομα έχει $3N$ βαθμούς ελευθερίας, εκ των οποίων τρεις περιγράφουν την μετατόπιση του κέντρου βάρους του και άλλοι τρεις την περιστροφή του γύρω από τους τρεις καρτεσιανούς άξονες [243]. Συνεπώς, $3N-6$ βαθμοί ελευθερίας περιγράφουν τις ταλαντώσεις (δονήσεις) του μορίου. Στην περίπτωση γραμμικών μορίων αρκούν δύο βαθμοί ελευθερίας για την περιγραφή της περιστροφής και επομένως οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας γίνονται $3N-5$. Οι βασικοί αυτοί τρόποι δόνησης του μορίου ($3N-6$, ή $3N-5$) ονομάζονται *κανονικοί τρόποι δόνησης* (normal vibrations, ή normal vibrational modes), δεδομένου ότι οποιαδήποτε δόνηση του μορίου μπορεί να περιγραφεί ως γραμμικός συνδυασμός των κανονικών τρόπων δόνησης.

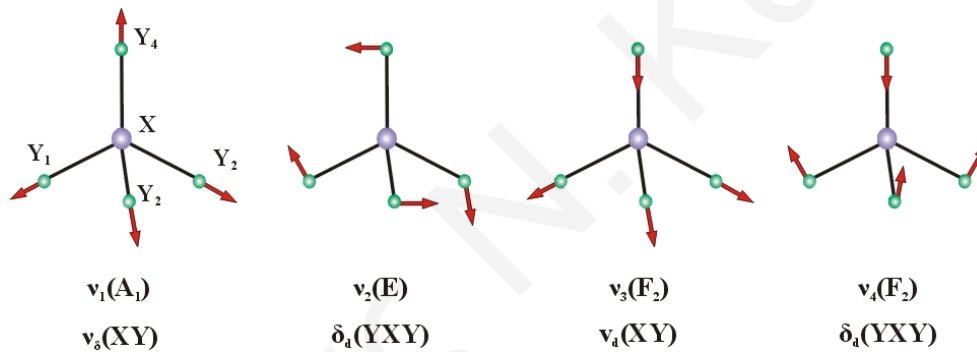
Στο Σχήμα 1.54 δίδονται ως παράδειγμα οι κανονικές δονήσεις δύο τριατομικών μορίων, ενός γραμμικού (CO_2) και ενός μη γραμμικού (H_2O). Η δόνηση του CO_2 με συχνότητα ν_2 είναι διπλά εκφυλισμένη, δηλ. $\nu_{2a}=\nu_{2b}$. Είναι προφανές ότι η δόνηση συχνότητας ν_1 δεν μεταβάλλει την διπολική ροπή του CO_2 και συνεπώς είναι *ανενεργή* στο υπέρυθρο, αλλά *ενεργή* στο Raman. Αντίθετα, οι δονήσεις ν_2 και ν_3 του CO_2 είναι ενεργές στο υπέρυθρο και *ανενεργές* στο Raman. Γενικώς, σε μόρια με κέντρο συμμετρίας οι δονήσεις που είναι ενεργές στο IR δεν είναι ενεργές στο Raman, και αντίστροφα. Στο μη γραμμικό H_2O και οι τρεις δονήσεις είναι ενεργές στο IR και Raman ταυτόχρονα.

Στο Σχήμα 1.55 δίδονται οι κανονικές δονήσεις ενός τετραεδρικού συστήματος XY_4 (π.χ. το ιόν SO_4^{2-}). Τονίζεται ότι η τελείως συμμετρική δόνηση έκτασης του δεσμού X-Y (ν_1) είναι ενεργή μόνο στο Raman, όπως και η δόνηση κάμψεως με συχνότητα ν_2 . Αντίθετα, η ασύμμετρη δόνηση έκτασης του X-Y δεσμού (ν_3) και η δόνηση κάμψης (ν_4) είναι ενεργές ταυτόχρονα στο υπέρυθρο και στο Raman. Να σημειωθεί ότι καθώς αυξάνει ο αριθμός ατόμων ενός μορίου, ιόντος, ή ατομικού συγκροτήματος γενικότερα, αυξάνει και η πολυπλοκότητα των κανονικών δονήσεων [237].

Η συμμετρία των κανονικών δονήσεων ενός μορίου, καθώς και η ενεργότητά τους στο IR/Raman μπορεί να ευρεθεί με εφαρμογή της θεωρίας ομάδων, η οποία αποτελεί ιδιαίτερο κεφάλαιο της δονητικής φασματοσκοπίας [244].



Σχήμα 1.54: Κανονικοί τρόποι δόνησης γραμμικού (CO₂) και κεκαμμένου (H₂O) τριατομικού μορίου.



Σχήμα 1.55: Κανονικοί τρόποι δόνησης τετραεδρικού μορίου / ιόντος.

1.9.3.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

- Εισαγωγή

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερύθρου έχει επεκταθεί σημαντικότερα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Τούτο οφείλεται κατά κύριο λόγο στην θεαματική ανάπτυξη των υπολογιστών και στην βαθμιαία χρήση τους σε θέματα φασματοσκοπίας. Στην συνήθη φασματοσκοπία υπερύθρου (dispersive IR spectroscopy), η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτων (πρίσμα ή φράγμα) και ανιχνεύεται κατά συχνότητες $\nu + \Delta\nu$, όπου το $\Delta\nu$ καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου [245-250]. Αντίθετα, στην φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) το συμβολόμετρο Michelson, γνωστό ήδη από τα τέλη του περασμένου αιώνα, αποτελεί την καρδιά της τεχνικής. Το συμβολόμετρο Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα

κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης (beam splitter) που παρεμβάλλεται μεταξύ των σε γωνία 45° (Σχήμα 1.56).

Για την κατανόηση της λειτουργίας του συμβολόμετρου ας θεωρήσουμε την απλούστερη περίπτωση κατά την οποία η ακτινοβολία μίας μονοχρωματικής πηγής συχνότητας ν_0 (όπου ν_0 ο κυματάρριθμος της ακτινοβολίας, δηλ. $\nu_0 = 1/\lambda_0$) χωρίζεται σε δύο δέσμες ίσης εντάσεως $I(\nu_0)$. Όταν μετά την ανάκλαση στους δύο καθρέπτες οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στον διαιρέτη δέσμης συμβάλλουν και δίδουν συνολική ένταση η οποία δίδεται από την πιο κάτω σχέση [245]:

$$I(\varphi) = 2 I(\nu_0) (1 + \cos\varphi) \quad (1.145)$$

Η ακτινοβολία έντασης $I(\varphi)$ κατευθύνεται στο δείγμα και στη συνέχεια στον ανιχνευτή. Η διαφορά φάσης φ μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση της διαφοράς των δύο οπτικών διαδρομών, s , και του μήκους κύματος λ_0 της ακτινοβολίας.

$$\varphi = 2\pi (s/\lambda_0) \quad (1.146)$$

Συνεπώς, η ένταση της ακτινοβολίας μετά την συμβολή δίδεται από την σχέση:

$$I(s) = 2 I(\nu_0) (1 + \cos 2\pi\nu_0 s) \quad (1.147)$$

Είναι προφανές ότι παρατηρείται ενισχυτική συμβολή (constructive interference) όταν $s = n \lambda_0$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Αντίθετα, παρατηρείται μηδενική ένταση όταν,

$$s = (n + 1/2) \lambda_0 \quad (1.148)$$

Στην πραγματικότητα όμως η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα συχνοτήτων ν και επομένως η ένταση της ακτινοβολίας δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$I(s) = 2 \int_0^\infty I(\nu) (1 + \cos 2\pi\nu s) d\nu = 2 \int_0^\infty I(\nu) d\nu + 2 \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu = I_\sigma + 2 \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu \quad (1.149)$$

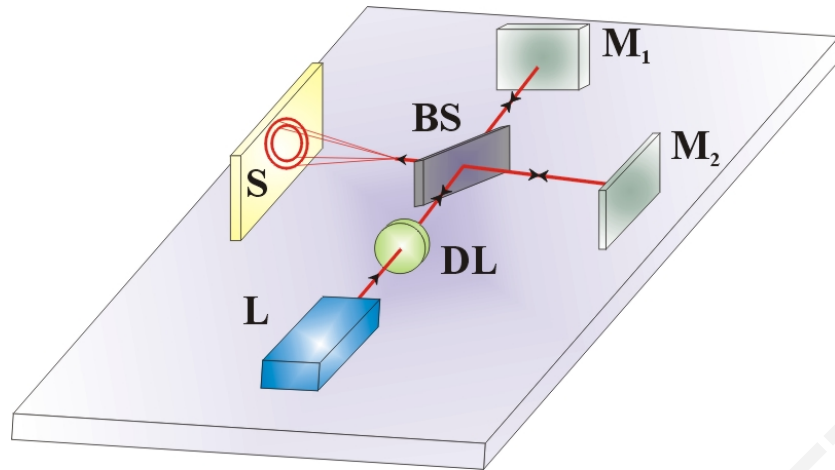
Συνεπώς, η ένταση $I(s)$ αποτελείται από ένα σταθερό μέρος, I_σ , και ένα μεταβαλλόμενο: $2 \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu$. Το μεταβαλλόμενο μέρος είναι υπεύθυνο για την χαρακτηριστική εμφάνιση του φάσματος συμβολής (interferogram) και ονομάζεται συνάρτηση του συμβολόμετρου:

$$F(s) = 2 \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu = \int_{-\infty}^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu \quad (1.150)$$

Στο Σχήμα 1.57 φαίνονται τα φάσματα εκπομπής και τα συμβολογράμματα μιας μονοχρωματικής και μιας πολυχρωματικής πηγής. Τα συμβολογράμματα είναι συμμετρικά ως προς $s=0$ και η μέγιστη ένταση για την πολυχρωματική πηγή λαμβάνεται για $s=0$.

Από την μετρούμενη συνάρτηση $F(s)$, δηλαδή την ένταση ακτινοβολίας σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου, προκύπτει εύκολα το φάσμα υπερύθρου $I(\nu)$, μέσω του μετασχηματισμού Fourier, εκ του οποίου προέρχεται και η ονομασία *Fourier transform spectroscopy* (Εξ. 1.151).

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^\infty F(s) \cos 2\pi\nu s ds = 2 \int_0^\infty F(s) \cos 2\pi\nu s ds \quad (1.151)$$



Σχήμα 1.56: Οπτική διάταξη συμβολομέτρου Michelson: L - πηγή Laser, BS - Beam Splitter, M - Καθρέπτες, S - Οθόνη (screen), DL - αποκλίνων φακός

Σύμφωνα με την Εξ. 1.151, ο υπολογισμός του φάσματος $I(\nu)$ προϋποθέτει την γνώση του συμβολογράμματος για διαφορές οπτικών διαδρομών $0 \leq s \leq 8$. Στην πράξη τούτο δεν είναι δυνατό δεδομένου ότι το s λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και s_{\max} . Μαθηματικά, τούτο αντιστοιχεί με πολλαπλασιασμό του $F(s)$ με μια συνάρτηση $D_r(s)$ (instrumental line shape) η οποία μηδενίζει την ένταση για ορισμένες τιμές του s . Η διαδικασία αυτή λέγεται αποδισμός (apodization) και αντιστοιχεί στην γνωστή συνάρτηση σχισμής (slit function) σε dispersive φασματοφωτόμετρο [237]. Παράδειγμα συνάρτησης $D_r(s)$ είναι η συνάρτηση boxcar,

$$D_r(s) = 1 \text{ όταν } -s_{\max} < s < +s_{\max}$$

$$D_r(s) = 0 \text{ όταν } s < -s_{\max}, s > +s_{\max}$$

Αν $D_r(\nu)$ είναι η μετασχηματισμένη Fourier της $D_r(s)$ τότε το προκύπτον φάσμα δίνεται από τη σχέση:

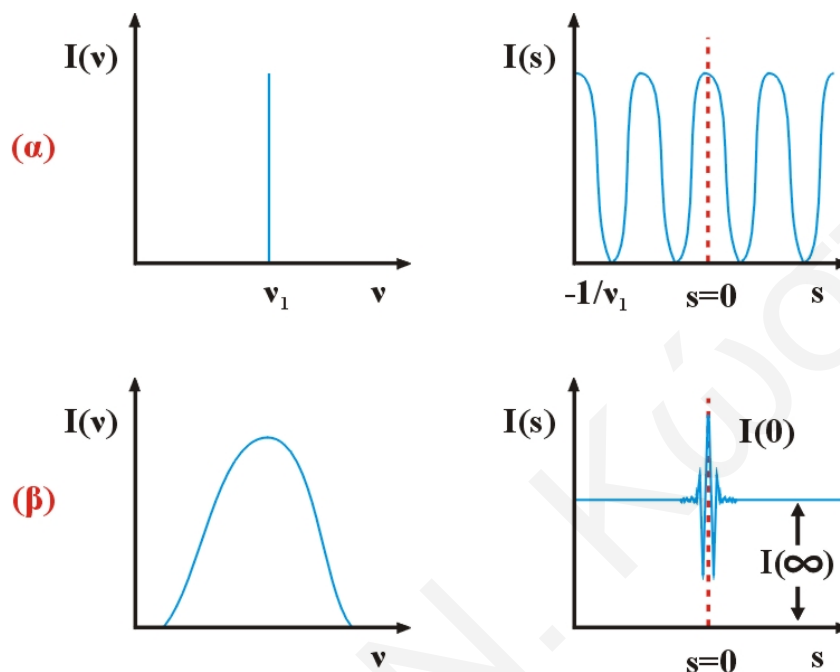
$$I(\nu).D_r(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F(s).D_r(s) \cos 2\pi\nu s \, ds \quad (1.152)$$

όπου $I(\nu)$ είναι το πραγματικό φάσμα.

Η φυσική σημασία του $I(\nu).D_r(\nu)$ είναι ότι το φάσμα έχει καθορισμένο εύρος το οποίο ισούται με $\Delta\nu = 1/2s_{\max}$ για τετραγωνικό αποδισμό και $\Delta\nu = 1/s_{\max}$ για τριγωνικό αποδισμό. Επίσης, η διακριτική ικανότητα του οργάνου είναι $R = 2\nu s_{\max}$ για τετραγωνικό αποδισμό και $R = \nu s_{\max}$ για τριγωνικό αποδισμό [248].

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 1.56, το κινητό κάτοπτρο του συμβολόμετρου Michelson αποτελεί επίσης μέρος ενός μικρότερου συμβολόμετρου (συμβολόμετρο αναφοράς) όπου οι φωτεινές πηγές είναι ένα μικρό laser He-Ne και μια πηγή λευκού φωτός. Το laser He-Ne χρησιμοποιείται για την μέτρηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου με μεγάλη ακρίβεια, και συνεπώς της συχνότητας της ακτινοβολίας, δεδομένου ότι η $\nu(\text{He-Ne}) = 15802.4117 \text{ cm}^{-1}$. Το συμβολογράφημα του λευκού φωτός

χρησιμοποιείται για να καθορίζει την έναρξη της διαδικασίας συλλογής δεδομένων (trigger). Το σταθερό κάτοπτρο του συμβολόμετρου αναφοράς ρυθμίζεται έτσι ώστε το μέγιστο του συμβολογράμματος του λευκού φωτός να εκδηλώνεται όταν $s > s_{\max}$ για το κυρίως συμβολόμετρο.



Σχήμα 1.57: Συμβολογράμματα $[I(s)]$ και αντίστοιχα φάσματα εκπομπής $[I(v)]$ μονοχρωματικής (α) και πολυχρωματικής (β) πηγής.

• **Δυνατότητες και Πλεονεκτήματα της Φασματοσκοπίας FT-IR**

Κατά την διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι φασματοφωτομέτρων FTIR τα οποία παρουσιάζουν διαφορές ως προς το είδος του συμβολόμετρου Michelson που χρησιμοποιούν, το είδος του διαχωριστή δέσμης, την σχεδίαση της οπτικής διαδρομής, το είδος των ανιχνευτών κ.λπ [251]. Τα πλεονεκτήματα / μειονεκτήματα των διαφόρων φασματοφωτόμετρων FTIR αναφέρονται αναλυτικά σε εξειδικευμένη βιβλιογραφία [251].

Η χρήση των υπολογιστών στην φασματοσκοπία FTIR προσφέρει την δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού της μέσης τιμής τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των δεδομένων. Τούτο συνεπώς οδηγεί στην μέτρηση φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων (difference spectroscopy) και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στην μεταβαλλόμενη σύσταση όσο και στην φυσική κατάσταση του δείγματος.

Η ύπαρξη “βιβλιοθήκης” φασμάτων υπερύθρου παρέχει την δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών σε αυτά των επί μέρους

συστατικών και επομένως την δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν συνήθως είτε μετατοπίσεις στην συχνότητα απορρόφησης, είτε αλλαγή στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει την φασματοσκοπία FTIR μετατρέπεται σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φασματοφωτόμετρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί, ή αντικατασταθεί με άζωτο. Το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει τότε έντονες απορροφήσεις που οφείλονται στο H_2O και το CO_2 του χώρου του φασματοφωτόμετρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου, κυρίως του συμβολομέτρου Michelson. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα IR, που δίνουν κακής ποιότητας αλλά χρησιμοποιήσιμα φάσματα όταν δεν είναι καλώς ρυθμισμένα, τα φασματοφωτόμετρα FTIR δεν παρέχουν καμιά πληροφορία όταν δεν έχουν καλή ρύθμιση [237].

- **Τεχνική Ανακλαστικότητας με Σκέδαση (Diffuse Reflectance Spectroscopy)**

Υλικά που παρουσιάζουν μικρό συντελεστή απορρόφησης, αλλά ικανότητα ισχυρής σκέδασης της ακτινοβολίας υπερύθρου λόγω πολλαπλών ανακλάσεων στην επιφάνεια τους, μελετώνται με χρήση της φασματοσκοπίας ανακλάσεως με σκέδαση (Diffuse Reflectance Spectroscopy), αντί της φασματοσκοπίας FTIR με διαπερατότητα (transmission FTIR). Η τεχνική είναι γνωστή ως DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Η προσπίπτουσα δέσμη κατευθύνεται με ελλειψοειδές κάτοπτρο στο δείγμα υπό ευρεία στερεά γωνία, ανακλάται από την πορώδη ή κοκκώδη επιφάνεια του υλικού, τυχόν κατοπτρική συνεισφορά αποκόπτεται, και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται επίσης από ελλειψοειδές κάτοπτρο και αναλύεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.58 [237].

Πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι η ευκολία συλλογής δεδομένων από δείγματα σε μορφή σκόνης, ή με ανώμαλη εξωτερική επιφάνεια, καθώς και η υψηλή ευαισθησία σε ασθενή σήματα (δυνατότητα ανίχνευσης ακόμα και μερικών ppm) [252]. Το πιο πάνω γεγονός καθιστά δυνατή τη χρήση της τεχνικής DRIFTS σε ένα μεγαλύτερο φάσμα δειγμάτων σε σχέση με την τεχνική διέλευσης FTIR. Επιπλέον, το γεγονός ότι η τεχνική DRIFTS δεν απαιτεί την χρήση δισκίων, επιτρέπει τη χρήση της σε πραγματικές συνθήκες αντίδρασης (*in situ*), δηλαδή, σε συνθήκες όπου ο καταλύτης έχει την μορφή σκόνης όπως σε καταλυτικές μετρήσεις σε χημικό αντιδραστήρα [252]. Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει η τεχνική DRIFTS έναντι της τεχνικής FTIR με διαπερατότητα είναι το οικονομικό κόστος [253]. Θα μπορούσε επίσης να αναφερθεί η μεγαλύτερη δυσκολία ποσοτικοποίησης του σήματος (absorbance) το οποίο λαμβάνεται με την τεχνική DRIFTS σε σχέση με τη τεχνική FTIR διέλευσης [253].

Το μετρούμενο σήμα στην τεχνική DRIFTS σχετίζεται με τον συντελεστή μοριακής απορρόφησης του υλικού k , και τον συντελεστή σκέδασης s μέσω της συνάρτησης *Kubelka-Munk*, $KM(R_{\infty})$ [254]:

$$KM = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} = k/s \quad (1.153)$$

όπου R_{∞} είναι η ανακλαστικότητα που παρουσιάζει “άπειρο” πάχος υλικού (2-3 mm), k είναι ο συντελεστής απορρόφησης του προσροφημένου είδους, και s είναι ο παράγοντας σκέδασης.

Ο συντελεστής απορρόφησης, k , ορίζεται ως εξής:

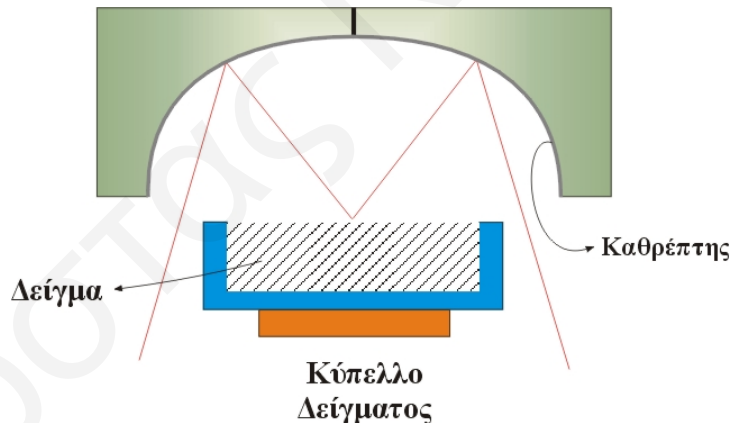
$$k = 2.303a \cdot c \quad (1.154)$$

όπου a είναι η απορροφικότητα (absorptivity) του χημικού είδους, και c είναι η συγκέντρωση του χημικού είδους.

Συνδυάζοντας τις δύο τελευταίες εξισώσεις έχουμε:

$$KM = 2.303ac/s \quad (1.155)$$

Στην πράξη το R_{∞} αντικαθίσταται από τον λόγο $R(\text{sample})/R(\text{standard})$, όπου $R(\text{sample})$ και $R(\text{standard})$ είναι τα φάσματα ανάκλασης του δείγματος και του υλικού αναφοράς, αντίστοιχα. Ως δείγμα αναφοράς επιλέγεται υλικό που δεν απορροφά στο IR (π.χ. KBr).



Σχήμα 1.58: Σχηματικό διάγραμμα κελίου DRIFTS.

Από την παραπάνω Εξ. 1.155 προκύπτει ότι ποσοτικές συγκρίσεις μεταξύ φασμάτων (π.χ. εφαρμογές του νόμου Beer-Lambert) είναι δυνατές μόνο εάν αυτά αντιστοιχούν σε δείγματα παρόμοιας φύσης και κοκκομετρίας, ώστε ο συντελεστής s να μπορεί να θεωρηθεί σταθερός. Σαν παράδειγμα αναφέρεται το γεγονός μέτρησης της επιφανειακής συγκέντρωσης συγκεκριμένου προσροφημένου είδους (ολοκλήρωση κορυφής IR) με το χρόνο αντίδρασης, όπου η αναφορά γίνεται ακριβώς στο ίδιο δείγμα και χημικό είδος [255].

Βιβλιογραφία

1. Peña, M.A., Gomez, J. P. and Fierro, J.L.G., Appl. Catal. A: Chemical 144, 7 (1996).
2. McGraw-Hill Multimedia Encyclopedia of Science and Technology, McGraw-Hill, New York (1994).
3. Εγκυκλοπαίδεια Σχολική Υδρία, “Βιομηχανίας Ιστορία”, Τόμος 2, Εκδόσεις Γ.Αξιοτέλλη, Αθήνα 701-703 (1998).
4. Εγκυκλοπαίδεια Πρώτη, “Πετρέλαιο”, Τόμος 16, Εκδοτική Πρώτη, Θεσσαλονίκη 101-110 (1980).
5. Fritz, A., and Pitchon, V., Appl. Catal. B: Envir. 13, 1 (1997).
6. Ponc. V, J. Mol. Catal. A: Chemical 133, 221 (1998).
7. Pârvulescu, V.I., Grange, P., Delmon, B., Catal. Today 46, 233 (1998).
8. Armor, J.N., Appl. Catal. B 1, 221 (1992).
9. Impens, R., Stud. Surf. Sci. Catal. 30, 11 (1987).
10. Kowalok, M.E., Environment 35(6), 12 (1993).
11. Kondo, Y., et. al., J. Geophysical Res. 98, 20527 (1993).
12. Kermikri, I.De., La Recherche 279, 887 (1995).
13. Seinfeld, J.H., Science, 243, 745 (1989).
14. Waldman, J.M., Science 218, 677 (1982).
15. Johnston, H.S. and Alyea, F.N., Acc. Chem. Res. 8, 289 (1975).
16. Snyder, S. and Bredt, D., Pour la Science 177, 70 (1992).
17. Bosch, H. and Janssen, F., Catal. Today 2, 369 (1988).
18. Chiron, M., Stud. Surf. Sci. Catal. 30, 1 (1987).
19. Kuo, R.C., Nature 406, 633 (2000).
20. Busca, G., Lietti, L., Ramis, G. and Berti, F., Appl. Catal. B 18, 1 (1998).
21. Pereira, C.J. and Phumlee, K.W., Catal. Today 13, 23 (1992).
22. Obuchi, A., Ohi, A., Nakamura, M., Ogata, A., Mizuno K. and Ohuchi, H., Appl. Catal. B 2, 71 (1993).
23. Burch, R., Millington, P.J. and Walker, A.P., Appl. Catal. B 4, 65 (1995).
24. Captain, D.K., Roberts, K.L. and Amiridis, M.D., Catal. Today 42, 93 (1998).
25. Burch, R., Sullivan, J.A. and Watling, T.C., Catal. Today 42, 13 (1998).
26. Burch, R. and Ramli, A., Appl. Catal. B 15, 63 (1998).
27. Amiridis, M.D., Roberts, K.L. and Perreira, C.J., Appl. Catal. B 14, 203 (1997).

28. Bamwenda, G.R., Ogata, A., Obuchi, A., Mizuno, J. Oi, K. and Skrzypek, J., Appl. Catal. B 2, 71 (1993).
29. Efthimiades, E.A., Christoforou, S.C., Nikolopoulos, A.A. and Vasalos, I.A., Appl. Catal. B: Envir. 22, 91 (1999).
30. Seker, E., Cavataio, J., Gulari, E., Lorpongpaiboon, P. and Osuwan, S., Appl. Catal. A 183, 121 (1999).
31. Hirabayashi, H., Yahiro, H., Mizuno, N., Iwamoto, M., Chem. Lett. 2235 (1992).
32. Zhang, G., Yamaguchi, T., Kawakami, H. and Suzuki, T., Appl. Catal. B: Envir. 1, L1519 (1992).
33. Rausenberger, B., Swiech, W., Schmid, A.K., Rastomjee, C.S., Emgel, W. and Bradshaw, A.M., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94(7), 963 (1998).
34. Dumpelmann, R., Cant, N.W. and Trimm, D.L., in Frennet, A. and Bastin, J.-M., (Eds.), 3rd ICC and Automotive Pollution Control, Brussels 2, 13 (1994).
35. Tomishige, K., Asakura, K. and Iwasawa, Y., J. Catal. 157, 472 (1995).
36. Hecker, W.C. and Bell, A.T., J. Catal. 92, 247 (1985).
37. Hornung, A., Muhler, M. and Ertl, G., Catal. Lett. 53, 77 (1998).
38. Kobylinski, T.P. and Taylor, B.W., J. Catal. 33, 376 (1974).
39. Huang, S.J., Walters, A.B. and Vannice, M.A., J. Catal. 173, 229 (1998).
40. Burch, R. and Squire, S., Catal. Lett. 27, 177 (1994).
41. Salama, T.M., Ohnishi, R., Shido, T. and Ichikawa, M., J. Catal. 162, 169 (1996).
42. Tanaka, T., Yokota, K., Doi, H. and Sugiura, M., Chem. Lett. 273 (1997).
43. Lindstedt, A., Strömberg, D. and Milh, M.A., Appl. Catal. 116, 109 (1994).
44. Ferri, D., Forni, L., Dekkers, M.A.P. and Nieuwenhuys, B.E., Appl. Catal. B: Envir. 16, 339 (1998).
45. Rostrup-Nielsen, J-R., Catal. Today 18, 305 (1993).
46. Alstrup, I., J. Catal. 109, 241 (1998).
47. Ceyer, S.T., Yang, Q.Y., Lee, M.B., Beckerle, J.D. and Johnson, A.D., Stud. Surf. Sci. Catal. 36, 51 (1987).
48. Alstrup, I. and Tavares, M.T., J. Catal. 135, 147 (1992).
49. Beebe, T.B., Goddman, Jr., D.W., Kay, B.D. and Yates Jr., T.J., J. Chem. Phys. 87, 2305 (1987).
50. Alstrup, I., Chorkendorff, I. and Ullmann, S., Surf. Sci. 234, 79 (1990).
51. Topfer, H.J., Wasserfach, G., 117, 412 (1976).
52. Tenner, S., Hydrocarbon Processing 66(7), 52 (1987).

53. Ashcroft, A.T., Cheetham, A.K., Green, M.L.H. and Vernon, P.D.F., *Nature* 352, 225 (1991).
54. Richardson, J.T. and Paripatyadar, S.A., *Appl. Catal.* 61, 293 (1990).
55. Bodrov, I.M. and Apel'baum, L.O., *Kinet. Katal.* 8, 379 (1967).
56. Bodrov, I.M. and Apel'baum, L.O., *Kinet. Katal.* 5, 696 (1964).
57. Burch, R., Millington, P.J., Walker, A.P., *Appl. Catal. B:Envir.* 4, 160 (1994).
58. Centi, G., *J. Mol. Catal. A: Chemical* 173, 287 (2001).
59. Yokota, K., Fukui, M., Tanaka, T., *Appl. Surf. Sci.* 121/122, 273 (1997).
60. Machida, M., Ikeda, S., Kurogi, D., Kijima, T., *Appl. Catal. B:Envir.* 35, 107 (2001).
61. Frank, B., Emig, G., Renken, A., *Appl. Catal. B: Envir.* 19, 45 (1998).
62. Burch, R., Coleman, M.D., *Appl. Catal. B: Envir.* 23, 115 (1999).
63. Ueda, A., Nakao, T., Azuma, M., and Kobayashi, T., *Catal. Today* 45, 135 (1998).
64. Satterfield, C.N., *Heterogeneous Catal. In Practice*, McGraw-Hill (1980).
65. Balandin, A.A., *Adv. Catal.* 19, 1 (1969).
66. Burwell, R.L., Jr., *Adv. Catal.* 16, 351 (1977).
67. Roginskii, S.Z., in A.A. Balandin et al. (eds.), *Scientific Selection of Catalysts*, Israel (1968).
68. Schlosser, E.-G., *Heterogene Katalyse*, Verlag Chemie (1972).
69. Tamaru, K., *Dynamic Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York (1978).
70. Taylor, H.S., *Adv. Catal.* 1, 1 (1948).
71. Kaspar, J., Fornasiero, P. and Graziani, M., *Catal. Today* 50, 285 (1999).
72. Duprez, D., Descorme, C., Birhem, T. and Rohart, E., *Stud. Surf. Sc. Catal.*, "Catalysis and Automotive Pollution Control, IV", Elsevier, (2000).
73. Jen, H.-W., et al., *Catal. Today* 50, 309 (1999). Shelef, M., Graham, G.W., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36(3), 433 (1994).
74. Shustorovich, E., *Metal-Surface Reaction Energetics*, VCH Pub., New York (1991).
75. Blomberg, M.R.A. and Siegbahn, P.E.M., *J. Chem. Phys.* 78, 786, 5682 (1983).
76. Siegbahn, P.E.M., Blomberg, M.R.A. and Bauschlicher, C.W., *J. Chem. Phys.* 81, 1373 (1984).
77. Brundle, C.R., Behm, J. and Barker, J.A., *J. Vac. Sci. Technol.* A2, 1033 (1984).
78. Hoffmann, R., *Solids and Surfaces*, WILEY-VCH, New York (1988).

79. Ryczkowski, J., *Catal. Today* 68, 263 (2001).
80. Klingenberg, B. and Vannice, M.A., *Appl. Catal. B21*, 19 (1999).
81. Huang, S.-J., Walters, A.B. and Vannice, M.A., *Appl. Catal. B26*, 101 (2000).
82. Meunier, F.C., Breen, J.P., Zuzaniuk, V., Olsson M. and Ross, J.R.H., *J. Catal.* 187, 493 (1999).
83. Root, T.W., Fisher, G.B. and Schmidt, L.D., *J. Chem. Phys.* 85, 4679 (1986).
84. Villarrubia, J.S. and Ho, W., *J. Chem. Phys.* 87, 750 (1987).
85. Levoguer, C.L. and Nix, R.M., *Surf. Sci.* 365, 672 (1996).
86. Dulaurent, O. and Bianchi, D., *Appl. Catal. A* 196, 271 (2000).
87. Freysz, J-L., Saussey, J., Lavalley, J-C. and Bourges, P. *J. Catal.* 197, 131 (2001).
88. Haneda, M., Kintaichi, Y., Inaba, M. and Hamada, H., *Catal. Today* 42, 127 (1998).
89. Huang, S.-J., Walters, A.B. and Vannice, M.A., *Catal. Lett.* 64, 77 (2000).
90. Schneider, H., Tsuchudin, S., Schneider, M., Wokaun, A. and Baiker, A., *J. Catal.* 147, 5 (1994).
91. Ruckenstein, E. and Khan, A.Z., *J. Catal.* 141, 628 (1993).
92. Binet, C., Daturi, M. and Lavalley, J-C., *Catal. Today* 50, 207 (1999).
93. Brogan, M.S., Dines, T.J. and Cairns, J.A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 1461 (1994).
94. Cordatos, H. and Gorte, R.J., *J. Catal.* 159, 112 (1996).
95. Zirconium in Emission Control, Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, P.A. (1997).
96. Koper, M.T.M. and van Santen, R.A., *J. Electroanalyt. Chem.* 476, 64 (1999).
97. Libby, W.F., *Science* 171, 499 (1971).
98. Bednorz, J.G. and Muller, K.A., *Z. Phys.* 64, 189 (1986).
99. Von Helmolt, R., Holzappel, B., Scultz, L. and Sammer, K., *Phys. Rev. Lett.* 71, 2331 (1993).
100. Tejuca, L.G., Fierro, J.L.G. and Tascon, J.M.D., *Adv. Catal.* 36, 237 (1988).
101. Reller, A. and Williams, T.B., *Chem. In Brit.*, 25, 1227 (1989).
102. West, A.R., "Basic Solid State Chemistry", Wiley-VCH, Chichester 56 (1996).
103. Goodenough, J.B., "Solid State Chemistry" (C.N. Rao, ed.), Marcel Dekker, New York (1974).
104. Goldschmidt, V.M., *Skr. Nor. Videnk.-Akad., K.L.1:Mat.-Naturvidensk.* K1 No.8 (1926).

105. Ruddlesden, S.N. and Popper, P., *Acta Crystallogr.* 11, 178 (1969).
106. Ganguly, P. and Rao, C.N.R., *J. Solid State Chem.* 53, 193 (1984).
107. Rao, C.N.R. and Raveau, B., "Transition Metal Oxides", Wiley-VCH, New York (1998).
108. Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T. and Dokiya, M., *J. Solid State Ionics* 52, 43 (1992).
109. Sekar, M.M.A. and Patil, K.C., *Mater. Res. Bull.* 28, 485 (1993).
110. Aurivillius, B., *Ark. Kemi* 5, 39 (1953).
111. Raveau, B., *Proc. Indian Natl. Sci. Acad.* 52A, 67 (1986).
112. Nanot, M., Queyoux, F., Gilles, J.C., Carpy, A. and Galy, J., *J. Solid State Chem.* 11, 272 (1974).
113. Gallasso, F.S., "Structure Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds", Pergamon Press, Oxford (1969).
114. Nomura, S., *Landolt-Bornstein Tabellen, New Series, III/12a*, Springer-Verlag, Berlin (1978).
115. Jona, F. and Shirane, G., "Ferroelectric Crystals", Pergamon Press, New York (1962).
116. Vidyasagar, K., Reller, A.M., Gopalakrishnan, J. and Rao, C.N.R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 7 (1985).
117. Rao, C.N.R., et. al., *J. Mater. Res.* 1, 280 (1985).
118. Bertaut, E.F., Blum, P. and Sagnieres, A. *C.R. Acad. Sci.* 244, 2944 (1957).
119. Colville, A.A., *Acta Crystallogr.* B26, 1469 (1970).
120. Battle, P.D., Gibb, T.C. and Nixon S., *J. Solid State Chem.* 77, 124 (1988).
121. Rao, C.N.R. and Gopalakrishnan, J., "New Directions in Solid State Chemistry", Cambridge University Press, New York (1997).
122. Rao, C.N.R., Gopalakrishnan, J. and Vidyasagar, K., *Indian J. Chem.* 23A, 265 (1984).
123. Anderson, M.T., Vaughley, J.T. and Poeppelmeier, K.R., *Chem. Mater.* 5, 151 (1993).
124. Wachowski, L., Zieli, ski S. and Burewicz, A., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 106, 217 (1981).
125. Takahashi, J., Toyoda, T., Ito, T. and Takatsu, M., *J. Mater. Sci.* 25, 1557 (1990).
126. Hansteen, O.H., Fjellvang, H. and Hauback, B.C., *J. Mater. Chem.* 8(9), 2081 (1998).

127. Dougier, P., Fan, J.C.C. and Goodenough, J.B., *Solid State Chem.* 14, 247 (1975).
128. Demazeau, G., et. al., *Adv. Ceram. Mater.*, 5(4), 553 (1995).
129. Takeda, Y., et. al., *Catal. Lett.* 63, 237 (1986).
130. Grenier, J.C., Ea N., Pouchard, M. and Hagenmuller, P., *J. Solid State Chem.* 58, 243 (1985).
131. McChesney, J.B., Shewood, R.C. and Potter, J.F. 43, 1907 (1965).
132. Shin, S., et. al., *Mater. Res. Bull.* 14, 633 (1979).
133. Soderholm, L., Morss, L.R. and Mohar, M.F., *Less Common Metals* 127, 131 (1987).
134. Patil, S.B., Bandyopadhyay, A., Chakrabarty, D.K. and Keer, H.V., *Thermochim. Acta* 61, 269 (1983).
135. Seiyama, T., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 34(4), 281 (1992).
136. Yamazoe, N., Teraoka, Y. and Seiyama, T., *Chem. Lett.* 1767 (1981).
137. Fierro, J.L.G. and Tejuka, L.G., *Appl. Surf. Sci.* 27, 453 (1987).
138. Tabata, K., Matsumoto I. And Kohiki, S., *J. Mater. Sci.* 22, 1882 (1987).
139. Morikawa, K., Shirasaki, T. And Okada, M., *Adv. Catal.* 20, 97 (1969).
140. Imelik, B. and Vedrine, J.C., *Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*, Plenum Press, New York (1994).
141. Richardson, J.T., *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press, New York, 134 (1989).
142. Che, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75A, 31 (1993).
143. Acres, G.J.K., Bird, A.J., Jenkins, J.W. and King, A., *Catalysis (London)* 4, 1 (1981).
144. Gates, B.C., Guzzi, L. and Knozinger, H., *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam (1986).
145. Ickikawa, M., *Adv. Catal.* 38, 283 (1992).
146. Α.Σ. Λυκουργιώτη “Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής”, Τόμος 1, Εκδόσεις Α.Σταμούλη, (1987).
147. Crank, J., *Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford (1964).
148. Marcilly, C., in *Catalyse par les Metaux*, CNRS, Paris, 121 (1984).
149. Geus, J.W., in *Sintering in Catalysis* (Ed.: Kuczynski, G.C.), Plenum, New York, 29 (1975).

150. Geus, J.W., in Preparation of Catalysts III (Eds: Poncelet, G., Grange, P. and Jacobs, P.A.) Elsevier, Amsterdam, 1 (1983).
151. Satterfield, C.N., Heterogeneous Catal. In Practice, McGraw-Hill, New York, 131 (1980).
152. Zaera, F., Prog. Surf. Sci. 69, 1 (2001).
153. Α.Σ. Λυκουργιώτη “Παρασκευή Στηριζόμενων Καταλυτών”, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2001).
154. Hermans, L.A.M. and Geus, J.W., in Preparation of Catalysts II (Eds: Poncelet, G., Grange, P. and Jacobs, P.A.) Elsevier, Amsterdam, 113 (1979).
155. Burch, R. And Flambard, A.R., in Preparation of Catalysts III (Eds: Poncelet, G., Grange, P. and Jacobs, P.A.) Elsevier, Amsterdam, 311 (1983).
156. Richardson, J.T., Dubus, R.J., Crump, J.G., Desai, P., Osterwalder, U. and Cale, T.S., in Preparation of Catalysts II (Eds: Poncelet, G., Grange, P. and Jacobs, P.A.) Elsevier, Amsterdam, 131 (1979).
157. Vogels, R.J.M.J., Kerkhoffs, M.J.H.V. and Geus J.W., in Preparation of Catalysts IV (Eds: Poncelet, G., Grange, P. and Jacobs, P.A.) Elsevier, Amsterdam, 1153 (1995).
158. Λυκουργιώτη, Α.Σ., “Παρασκευή μη Στηριζόμενων Καταλυτών”, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2001).
159. Μπέλεση, Β., Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2001).
160. Elkechai, O., Marchet, P., Thomas, P., Manier, M. and Mercurio, J-P., Adv. Ceram. Mater. 7(1), 91 (1997).
161. Park, J-H., et al., Adv. Chem. Mater. 11, 177 (1999).
162. Demazeau, G., et al., J. Solid State Chem. 45, 881 (1982).
163. Haber, J., in Surface Properties and Catalysis by Non-Metals (Eds.: Bonnelle, J.P., Delmon, B. and Derouane, E.), Reidel, Dordrecht, 1 (1983).
164. Stevenson, S.A., Dumesic, J.A., Baker, R.T.K. and Ruckenstein, E., Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion, Van Nostrand and Reinhold, New York (1987).
165. Sinfelt, J.H., Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications, Wiley, New York (1983).
166. Ko, E.I., in Wettability (Ed.: Berg, J.C.), Dekker, M., New York, 431 (1993).

167. Lepit, C. and Che, M., *J. Mol. Catal.* 100, 147 (1995).
168. Bonneviot, L., Legendre, O., Kermarec, M., Olivier, D. And Che, M., *J. Colloid Interface Sci.* 134, 534 (1990).
169. Huheey, J.E., “Inorganic Chemistry”, Μετάφραση στα Ελληνικά, Εκδόσεις Ιών (1993).
170. Szuleiko, J.E. and McMahon, T.B., *J. Am. Chem. Soc.* 115, 7839 (1993).
171. March, J., *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 218 (1985).
172. Zecchina, A., Scarano, D., Bordiga, S., Ricchiardi, G., Spoto, G. and Geobablo, F., *Catal. Today* 27, 403 (1996).
173. Zecchina, A., Scarano, D., Bordiga, S., in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2, Ertl, G., Knotzinger, H. and Weitkamp, J., Eds., VCH, Weinheim (D), 838 (1997).
174. Busca, G., *Catal. Today* 41, 191 (1998).
175. Zecchina, A., Lamberti, C. and Bordiga, S., *Catal. Today* 41, 169 (1998).
176. Ioannides, T. and Verykios., X., *J. Catal.* 161, 560 (1996).
177. Bond, G.C., Elsevier, Amsterdam, 1 (1983).
178. Larsen, G. and Haller, G.L., *Catal. Lett.* 3, 103 (1989).
179. Miller, J.T., Mojet, B.L., Ramaker, D.E. and Koningsberger, D.C., *Catal. Today* 62, 101 (2000).
180. Schwab, G.M., in “Advances in Catalysis” (D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weisz, Eds.), Academic Press 27, 1 (1978).
181. Solymosi, F., *Catal. Rev.* 1, 233 (1967).
182. Brillson, L.J., *Surf. Sci. Rep.* 2, 123 (1982).
183. Tyagi, M.S., in “Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and their Applications”, (B.L. Sharma, Ed.), Plenum, New York (1984).
184. Jackson, J.D., “Classical Electrodynamics”, 2nd ed. Wiley, New York (1975).
185. Okazaki, A., “Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis,” Academic Press, New York (1997).
186. Khoobiar, S., *J. Phys. Chem.* 68, 411, (1964)
187. Kuriacose, J., *Ind. J. Chem.* 5, 646 (1957).
188. Khoobiar, S., Peck, R. E. and Reitzer, B. J., *Proc. Int. Cong. Catal.* 3rd, 1964, 338 (1965).
189. Conner, W. C., “Discussions,” p.71. University of Claude Bernard-Lyon 1, Villeurbanne (1984).

190. Pajonk, G. M., Teichner, S. J. and Germain, J. E., "Spillover of Adsorbed Species," Elsevier, Amsterdam (1983).
191. Bond G. C., "Spillover of Adsorbed Species," p1. Elsevier, Amsterdam (1983).
192. Fujimoto, K. and Toyoshi, S., Proc. Int. Congr. Catal. 7th, 1980, 235 (1981).
193. Van Meerbeck, A., Jelli, A. and Fripiat, J.J., J. Catal. 46, 320 (1977).
194. Conner, W.C., Pajonk, G.M. and Teichner, S.J., Adv. Catal. 34, 1 (1986).
195. Carter, J.L., et al., J. Phys. Chem. 69, 3070 (1965).
196. Baumgarten, E., Lentjes-Wagner, C. and Wagner, R., J. Mol. Catal. 50(2), 153 (1989).
197. Jiang, X.-Z., Hayden, T.F. and Dumesic, J.A., J. Catal. 83, 168 (1983).
198. Bianchi, D., Maret, D., Pajonk, G.M. and Teichner, S. J., "Spillover of Adsorbed Species" p.45 Elsevier, Amsterdam (1983).
199. Bond, G.C. and Tripathi, J.B.P., J. Less-Common. Met. 36, 31 (1974).
200. Baker, R.T.K., Prestridge, E.B., and Murrell, L.L., J. Catal. 80, 348 (1983).
201. Sachtler, W.M.H. and Bostelaar, L., "Spillover of Adsorbed Species", p.207, Elsevier, Amsterdam (1983).
202. Sinfelt, J.M. and Lucchesi, P.J., J. Am. Chem. Soc. 85, 3365 (1963).
203. Vannice, M.A. and Neikam, W.C., J. Catal. 20, 260 (1971).
204. Boudart, M., Benson, J. and Kohn, H., J. Catal. 5, 307 (1966).
205. Gadgil, K. and Gonzalez, R.D., J. Catal., 40, 190 (1975).
206. Fleisch, T. and Abermann, R., J. Catal. 50, 268 (1977).
207. Tascon, J.M.D., Mestdagh, M.M., Grange, P. and Delmon, B., Iberoam Symp. Catal. 8th 1982, 710 (1983).
208. Solymoshi, F., Volgyesi, L. and Sarkany, J., J. Catal. 54, 336 (1978).
209. Palazov, A., Kadinov, G., Bonev, H. and Shopov, D., J. Catal. 74, 44 (1982).
210. Marshall, D.A., "Fundamental of Mass Spectroscopy", *personal notes* (1977).
211. Beynon, J.H., "Mass Spectroscopy and its Applications to Organic Chemistry", Elsevier, 640 (1960).
212. Hill, H.C., "Introduction to Mass Spectroscopy", Heyden, 116 (1972).
213. Marmet, P. and Morrison, J.D., J. Chem. Phys. 36, 1238 (1962).
214. Paul, W., Reinhard, H.P. and Zahn, U., Zeit fur Phys. 152(2), 143 (1958).
215. Brubaker, W.M. and Tuul, J., Rev. Sci. Inst. 35, 1007 (1964).
216. Lever, R.F., IPM Jour. of Res. 10, 26 (1966).

217. Inghram, M.C. and Hayden, R.J., "Mass Spectroscopy", Nuc. Sci. Series, Rept. 14, Nat. Acad. Of Sci., Washington, DC, 51 (1954).
218. Brion, C.E., Phys. Chem., Series one, v5, 102 (1972).
219. Field, F.H. and Franklin, J.L., "Electron Impact Phenomena", Academic Press, Inc., New York (1957).
220. Roberts, M.R., Surf. Sci., 299/300, 769 (1994).
221. Thomas, J.M. and Thomas, W.J., "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", VCH, New York (1997).
222. Imelik, B. and Vedrine, J.C. (Eds), Catalyst Characterization: Physical Techniques of Solid Materials, Plenum, New York (1994).
223. Dwyer, D.J. and Hoffman, F.M. (Eds), Surface Science of Catalysis: In situ Probes and Reaction Kinetics, ACS Symp. Series No. 482, ACS Washington DC (1992).
224. Ευσταθίου, Α.Μ., Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος ΧΗΜ 671, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία (2000).
225. Konsolakis, M., Yentekakis, I.V., Palermo, A. and Lambert, R.M., Appl. Catal. B: Envir., 33(4), 293 (2001).
226. Ευσταθίου, Α.Μ., Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος ΧΗΜ 462, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία (2000).
227. Bianci, D. and Gass, J.L., J. Catal., 123, 310 (1990).
228. Falconer, J.L. and Schwarz, J.A., Catal. Rev., 25, 141 (1983).
229. Bianci, D. and Gass, J.L., J. Catal., 123, 298 (1990).
230. Carter, G., Vacuum 12, 203 (1962).
231. Bennet, C.O., "Catalysis Under Transient Conditions", Bell, A.T. and Hegedus, L.L. Eds., ACS Symposium Series, Washington DC, 178, 1 (1982).
232. Shannon, S.L. and Goodwin, J.G., Chem. Rev., 95, 677 (1995).
233. Happel, J., "Isotopic Assessment of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, Inc., New York (1986).
234. Xin, M., Hwang, I.Ch., Woo, S.I., Catal. Today 38, 187 (1997).
235. Vallyon, J., Millman, W.S., Hall, W.K., Catal. Lett. 24 (1994).
236. Σημειώσεις Φαραντάνου, Σ.Κ., "Εφαρμοσμένη Μοριακή Φασματοσκοπία", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.
237. Johnston, S., "Fourier Transform Infrared: A Constantly Evolving Technology", Ellis Horwood, London (1991).

238. Griffiths, P.R. et al., Analytical Instrumentation (Inst. Society of America) 8, II-4 (1970).
239. Harrick, N.J., "Internal Reflection Spectroscopy", Wiley, New York (1967).
240. Azarraga, L.V., Appl. Spec. 34, 224 (1980).
241. Hirschfeld, T. and Chase, B., Appl. Spec. 40, 133 (1993).
242. Wong, P., Lacle, S. and Yazdi, H., Appl. Spec. 47, 1830 (1993).
243. Diem, M., "Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy", Wiley, New York (1993).
244. Cotton, F.A., "Chemical Applications of Group Theory", 2nd Ed., Wiley-Interscience, 1971.
245. Griffiths, P. and de Haseth, J., "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", Wiley, New York (1986).
246. Colthup, N., Daly, L. and Wiberley, S., "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, Boston (1990).
247. Coleman, P. Ed., "Practical Sampling Techniques for Infrared Spectroscopy", CRC Press, Boca Raton (1993).
248. Skoog, D. and West, D., "Principles of Instrumental Analysis", Holt, Rinehart and Winston, New York (1971).
249. Robinson, J., "Undergraduate Instrumental Analysis", Marcel Dekker, New York (1995).
250. Fuller, M. and Griffiths, P., Anal. Chem. 50, 1906 (1978).
251. Santen, R.A., Van Leeuwen, P.W.N.M., Moulijn, J.A. and Averill, B.A., "Catalysis: An integrated Approach", Stud. Surf. Sc. Catal. 123 (1999).
252. Smith, B.C., "Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy", CRC Press, New York (1996).
253. Harrick, N.J., "Optical Spectroscopy: Sampling Techniques Manual", Harrick Scientific, Ossining, NY (1987).
254. Kubelka, P. and Munk, F., Z. Tech. Phys. 12, 593 (1931).
255. Bourane, A., Dulaurent, O., Chandès, K., Bianchi, D., Appl. Catal. A: 214, 193 (2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

2.1 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Στερεών Καταλυτών

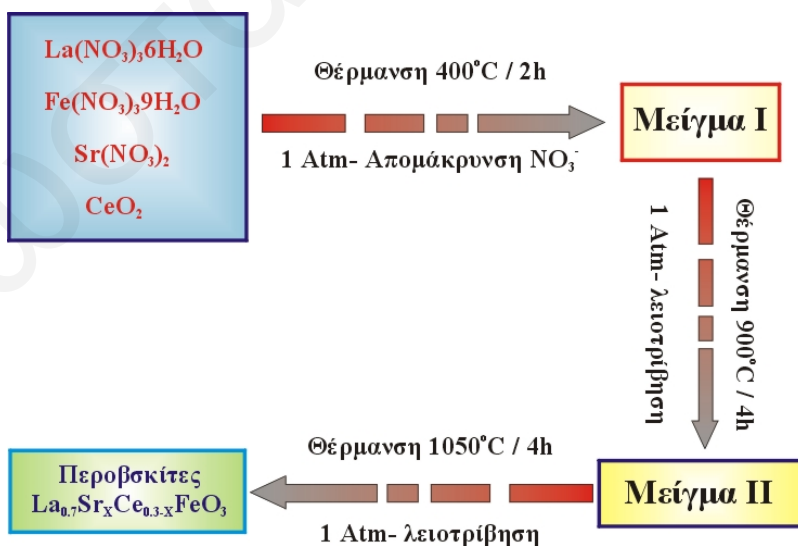
2.1.1 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Περοβσκιτικά Υποστρώματα

• Σύνθεση Καταλυτών

Η σύνθεση των περοβσκιτικών υλικών που μελετήθηκαν σε αυτή τη διατριβή ως υποστρώματα στηριζομένων καταλυτών Pt έγινε με την κεραμική μέθοδο [1] (αντίδραση πρώτων υλών-πρόδρομων ενώσεων στη στερεά κατάσταση) σε συνεργασία με το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η παρασκευή των περοβσκιτικών υλικών των σειρών $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.3-x}\text{FeO}_3$ έγινε με αντίδραση μεταξύ των οξειδίων και νιτρικών αλάτων των μετάλλων που μετέχουν στη δομή.

➤ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.3-x}\text{FeO}_3$

Για την παρασκευή των στερεών της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.3-x}\text{FeO}_3$ έγινε ανάμειξη των νιτρικών αλάτων $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.99+%, Merck), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99+%, Ferak) καθώς και του CeO_2 (99.9%, Aldrich) σε κατάλληλες αναλογίες [1, 2]. Το μείγμα των πρόδρομων ενώσεων θερμάνθηκε στους 400°C για 2h σε ατμόσφαιρα αέρα προκειμένου να επιτευχθεί διάσπαση των νιτρικών αλάτων. Ακολούθησε περαιτέρω θέρμανση του μείγματος για 4h στους 900°C στον αέρα. Στη συνέχεια, αφού το μείγμα ψύχθηκε και λειοτριβήθηκε, υποβλήθηκε σε επιπλέον θέρμανση στον αέρα στους 1050°C για 4h. Μετά το τέλος της συνολικής έψησης ακολούθησε η τελική λειοτρίβηση του μείγματος. Στο Σχήμα 2.1 απεικονίζεται διαγραμματικά η διαδικασία παρασκευής των υλικών αυτών.



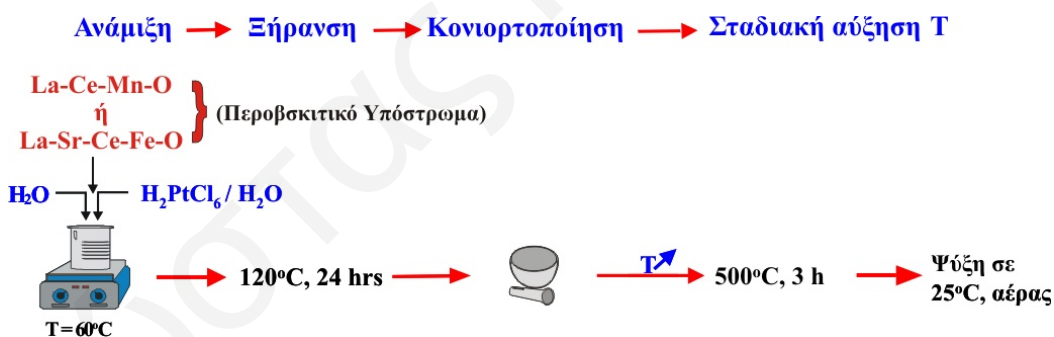
Σχήμα 2.1: Σχηματική περιγραφή της πορείας σύνθεσης των περοβσκιτικών οξειδίων $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.3-x}\text{FeO}_3$.

➤ **La_{0.5}Sr_xCe_{0.5-x}MnO₃**

Για την παρασκευή της περοβσκιτικής σειράς La_{0.5}Sr_xCe_{0.5-x}MnO₃ έγινε ανάμειξη των νιτρικών αλάτων La(NO₃)₃·6H₂O, Mn(NO₃)₃·9H₂O (99.99%, Merck), Sr(NO₃)₂ καθώς και του οξειδίου CeO₂ σε κατάλληλες αναλογίες [1, 2]. Όπως και στην περίπτωση των περοβσκιτών σιδήρου έτσι και σε αυτή την περίπτωση το μείγμα των πρόδρομων ενώσεων θερμάνθηκε στους 400°C για 2h σε ατμόσφαιρα αέρα, ακολούθησε περαιτέρω θέρμανση του μείγματος για 4h στους 900°C στον αέρα, το μείγμα κατόπιν ψύχθηκε στους 25°C και λειοτριβήθηκε, και στη συνέχεια υποβλήθηκε σε επιπλέον θέρμανση στον αέρα στους 1050°C για 4h. Μετά το τέλος της συνολικής έψησης ακολούθησε η τελική λειοτρίβηση του μείγματος.

➤ **Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃**

Ένα στερεό υλικό από την κάθε σειρά περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν επιλέγηκε ως υπόστρωμα για την παρασκευή των αντίστοιχων μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών Pt με φόρτιση 0.1%κ.β.. Η επιλογή αυτή έγινε με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα τα οποία έδωσαν τα πιο πάνω περοβσκιτικά υλικά όσον αφορά την αντίδραση NO/H₂/O₂. Οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες των πιο πάνω περοβσκιτικών υποστρωμάτων (0.1%κ.β. Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ και 0.1%κ.β. Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃) παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας το H₂Pt(IV)Cl₆ (Aldrich) σαν πρόδρομη ένωση του λευκοχρύσου. Μετά τον εμποτισμό ακολούθησε ξήρανση των καταλυτών στους 120°C για 12h. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Σχηματική περιγραφή της πορείας σύνθεσης των στηριζόμενων καταλυτών Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃.

• **Χαρακτηρισμός Υποστρωμάτων La_{0.7}Sr_xCe_{0.3-x}FeO₃**

➤ **Ειδική Επιφάνεια (B.E.T.)**

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των υποστρωμάτων της σειράς La_{0.7}Sr_xCe_{0.3-x}FeO₃ έγινε με φυσική προσρόφηση N₂ στους 77 K (μέθοδος BET) χρησιμοποιώντας το σύστημα multi-point Fisons Sorpty 1900 σε συνεργασία με το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η ειδική επιφάνεια όλων των πιο πάνω υποστρωμάτων βρέθηκε να είναι μικρότερη των 4 m²/g. Το αποτέλεσμα αυτό

ήταν αναμενόμενο λόγω της απαιτούμενης υψηλής θερμοκρασίας που έγινε η σύνθεση των περοβσκιτικών αυτών υλικών. Παρόλα αυτά, όπως θα φανεί και στην συνέχεια (βλ. Κεφ. 3 και 4), η υψηλή επιφάνεια BET δεν είναι αναγκαία συνθήκη για την ύπαρξη υψηλής δραστηριότητας σε ένα στηριζόμενο καταλύτη για την υπόψη αντίδραση και καταλυτικό σύστημα.

➤ Περίθλαση Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction)

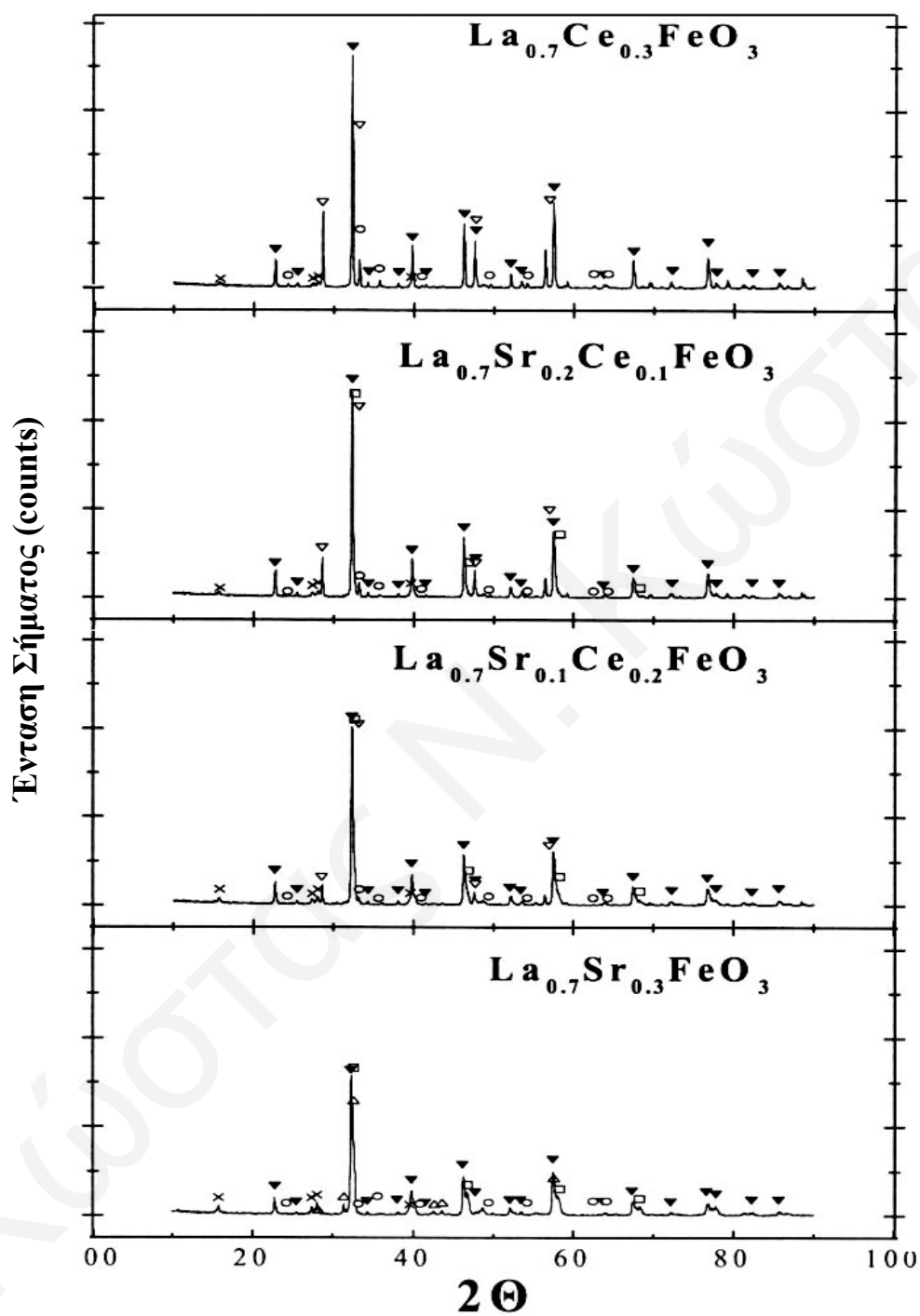
Η μελέτη της δομής των παρασκευασθέντων περοβσκιτικών υποστρωμάτων για εξακρίβωση των φάσεων έγινε με ακτίνες-X στην περιοχή $20^\circ < 2\Theta < 80^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$. Για την καταγραφή των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε περιθλασόμετρο SIEMENS Diffract 500 με πηγή ακτινοβολίας $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) σε συνεργασία με το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα φάσματα ακτίνων-X (ένταση σήματος vs. 2Θ) των υποστρωμάτων της σειράς $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.3-x}\text{FeO}_3$ απεικονίζονται στο Σχήμα 2.3. Με βάση τα φάσματα αυτά η κρυσταλλική δομή των στερεών επιβεβαιώθηκε με βάση τις πρότυπες καρτέλες ASTM (American Society for Testing Materials). Εκτός από τις περοβσκιτικές φάσεις LaFeO_3 και SrFeO_{3-x} ανιχνεύθηκαν και οι φάσεις του οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) και οξειδίου του σιδήρου (Fe_2O_3), ενώ σε ίχνη βρέθηκαν οι ενώσεις $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ και $\text{La}(\text{OH})_3$. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται αναλυτικά οι φάσεις που ανιχνεύθηκαν σε κάθε ένα από τα υποστρώματα της σειράς $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.3-x}\text{FeO}_3$.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί η παρουσία της περοβσκιτικής φάσης SrFeO_{3-x} στα περισσότερα υλικά του Πίνακα 2.1 και ειδικά στο υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ το οποίο χρησιμοποιήθηκε και σαν υπόστρωμα για την παρασκευή του καταλύτη 0.1%κ.β./ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$. Η περοβσκιτική φάση SrFeO_{3-x} έχει την ιδιότητα να παρουσιάζει διαφορετική στοιχειομετρία σε οξυγόνο με αλλαγή της δομής της. Ο Shin [3] αναφέρει ότι η φάση αυτή είναι η μοναδική που μπορεί να υφίσταται με σημαντικό έλλειμμα οξυγόνου. Όπως θα φανεί σε επόμενα κεφάλαια, το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό όσον αφορά τις ιδιότητες του υλικού $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ για την αντίδραση που μελετάται στην παρούσα Δ.Δ.

Πίνακας 2.1: Κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X για τη σειρά $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ [1].

Υπόστρωμα	Κρυσταλλικές Φάσεις
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^*$
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{SrFeO}_{3-x} / \text{SrFeLaO}_4^* / \text{La}(\text{OH})_3^* / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}^*$
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2 / \text{SrFeO}_{3-x} / \text{La}(\text{OH})_3^* / \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}^*$
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$	$\text{LaFeO}_3 / \text{SrFeO}_{3-x} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^*$

(*) Φάσεις που ανιχνεύθηκαν σε ίχνη.



Σχήμα 2.3: Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X της περοβσκιτικής σειράς $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.3-x}\text{FeO}_3$: LaFeO_3 (\blacktriangledown), Fe_2O_3 (\bullet), CeO_2 (∇), SrFeO_{3-x} (\circ), $\text{La}(\text{OH})_3$ (\times).

➤ Φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe

Για τη μελέτη των περοβσκιτικών υλικών σιδήρου με φασματοσκοπία Mössbauer ^{57}Fe , χρησιμοποιήθηκε πηγή ^{57}Co . Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε με μεταλλικό σίδηρο και οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης είναι ως προς $\alpha\text{-Fe}$ [4].

Στο Σχήμα 2.4 απεικονίζονται τα φάσματα Mössbauer του περοβσκιτικού υλικού $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ στο Σχήμα 2.5 σε θερμοκρασία 20 K. Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν την κάθε συνιστώσα των φασμάτων που λήφθηκαν στους 20 K ως συνάρτηση της χημικής σύστασης του στερεού. Τα αποτελέσματα αυτά λήφθηκαν σε συνεργασία με το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

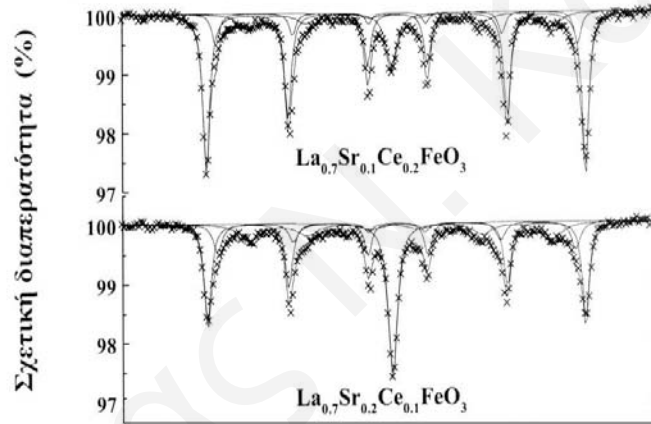
Πίνακας 2.2: Τιμές των παραμέτρων των φασμάτων Mössbauer ($T=20\text{ K}$) για τα υλικά της σειράς $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.3-x}\text{FeO}_3$ [1].

		<i>Υλικά</i>			
		$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$
Fe^{3+} (LaFeO_3)	$\delta_{\text{Fe}}^{\wedge}$ (mm/s)	0.49	0.49	0.49	0.49
	$\Delta E_{\text{q}}^{\wedge}$ (mm/s)	-0.05	-0.06	-0.06	-0.05
	H^{\blacklozenge} (T)	57.0	56.7	56.7	56.8
	A (%)	64	55	53	39
Fe^{3+} (Fe_2O_3)	$\delta_{\text{Fe}}^{\wedge}$ (mm/s)	0.56	0.48	0.45	0.44
	$\Delta E_{\text{q}}^{\wedge}$ (mm/s)	0.32	0.13	0.06	0.02
	H^{\blacklozenge} (T)	54.6	53.6	53.7	53.2
	A (%)	36	33	25	28
Fe^{3+} (SrFeO_{3-x})	$\delta_{\text{Fe}}^{\wedge}$ (mm/s)		0.43	0.43	0.41
	$\Delta E_{\text{q}}^{\wedge}$ (mm/s)		0.18	0.04	-0.07
	H^{\blacklozenge} (T)		51.2	50.3	47.8
	A (%)		6	14	19
Fe^{5+} (SrFeO_{3-x})	$\delta_{\text{Fe}}^{\wedge}$ (mm/s)		-0.02	-0.03	-0.02
	$\Delta E_{\text{q}}^{\wedge}$ (mm/s)		-0.02	-0.02	-0.02
	H^{\blacklozenge} (T)		27.0	27.1	26.6
	A (%)		6	8	14

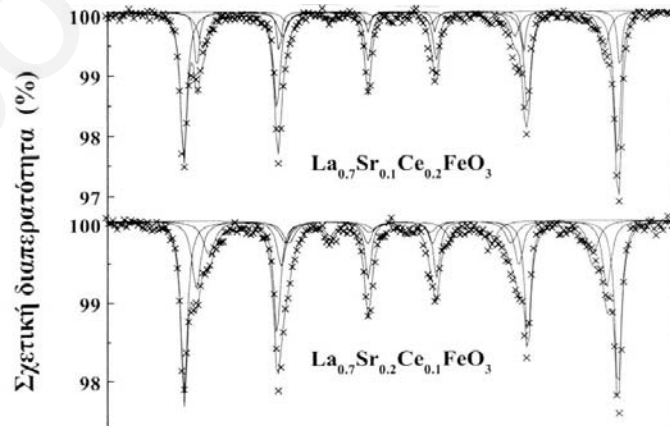
\wedge Σχετικό σφάλμα $\pm 0.02\text{ mm/s}$.

\blacklozenge Σχετικό σφάλμα $\pm 0.5\text{ T}$.

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 2.4 και 2.5, καθώς και στον Πίνακα 2.2, το στερεό $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ συνίσταται από τέσσερις μαγνητικές συνιστώσες εκ των οποίων οι τρεις αντιστοιχούν σε σίδηρο στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{3+} ενώ η τέταρτη συνιστώσα αντιστοιχεί σε σίδηρο στην οξειδωτική κατάσταση Fe^{5+} . Η πρώτη συνιστώσα αντιστοιχεί στην περοβσκιτική δομή LaFeO_3 , η δεύτερη στη φάση του Fe_2O_3 , ενώ η τρίτη και τέταρτη πολύ πιθανόν να οφείλεται σε μια φάση πλούσια σε στρόντιο (SrFeO_{3-x}) της οποίας η ύπαρξη έχει ταυτοποιηθεί με XRD [5]. Όσον αφορά τις τιμές της ισομερούς μετατόπισης, δ_{Fe} , που αντιστοιχούν στην τέταρτη συνιστώσα, αυτές είναι αρνητικές και είναι χαρακτηριστικές σιδήρου σε οξειδωτική κατάσταση Fe^{5+} [4]. Από τις τιμές της τετραπολικής αλληλεπίδρασης ΔE_q οι οποίες τείνουν στο μηδέν συμπεραίνουμε ότι ο Fe^{3+} βρίσκεται σε οκταεδρική συμμετρία, όπως ακριβώς εμφανίζεται σε B-θέσεις περοβσκιτικής δομής [5]. Τα παραπάνω αποτελέσματα, όσον αφορά την ύπαρξη των διαφόρων φάσεων, έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των ακτίνων-X και η σημασία τους θα εξηγηθεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στα κεφάλαια που ακολουθούν.



Σχήμα 2.4: Φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασία 293K για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ [1].



Σχήμα 2.5: Φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασία 20 K για τα υλικά $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ [1]

- Χαρακτηρισμός Υποστρωμάτων $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.5-x}\text{MnO}_3$

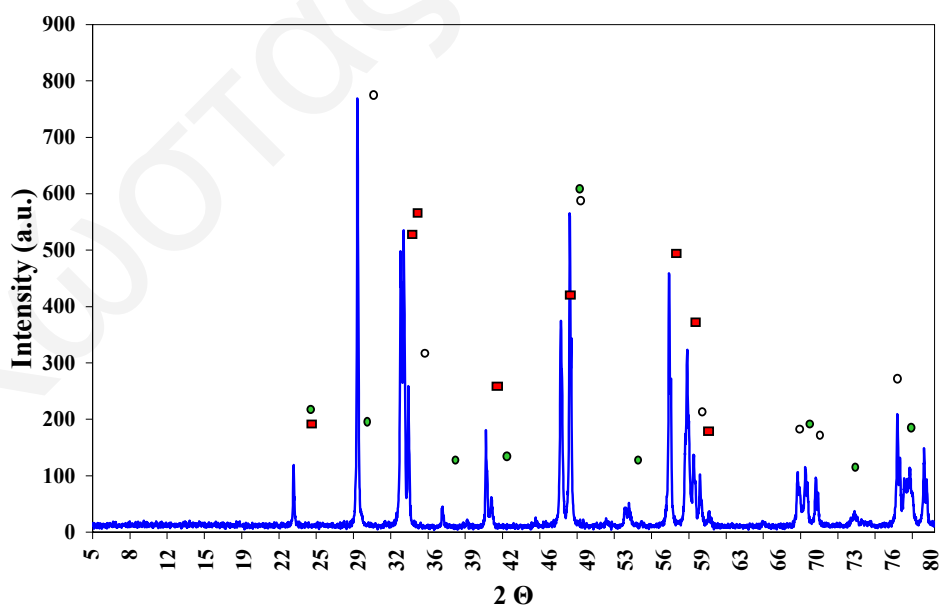
- Ειδική Επιφάνεια (BET)

Όπως και στην περίπτωση των περοβσκιτικών υλικών σιδήρου, η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των υποστρωμάτων της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ έγινε με φυσική προσρόφηση N_2 στους 77 K (μέθοδος BET) σε συνεργασία με το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η ειδική επιφάνεια ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) των πιο πάνω περοβσκιτικών υποστρωμάτων μαγγανίου βρέθηκε να είναι επίσης μικρότερη των $4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Η εξήγηση για το αποτέλεσμα αυτό είναι η ίδια όπως και στην περίπτωση των υποστρωμάτων σιδήρου.

- Περίθλαση Ακτίνων-X

Όπως και στην περίπτωση των περοβσκιτικών υποστρωμάτων σιδήρου, η μελέτη της δομής των παρασκευασθέντων περοβσκιτικών υποστρωμάτων μαγγανίου ($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.5-x}\text{MnO}_3$) για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων που τα αποτελούν έγινε με ακτίνες-X με τη βοήθεια του ίδιου περιθλασομέτρου που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση των στερεών $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.3-x}\text{FeO}_3$.

Η κρυσταλλική δομή τους επιβεβαιώθηκε με βάση τις πρότυπες καρτέλες ASTM. Εκτός από τις περοβσκιτικές φάσεις LaMnO_3 και SrMnO_{3-x} ανιχνεύθηκαν και οι φάσεις του οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) και οξειδίου του μαγγανίου (MnO_2), ενώ σε ίχνη βρέθηκε να συνυπάρχει η ένωση $\text{La}(\text{OH})_3$. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται το φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του υποστρώματος $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$, ενώ στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται αναλυτικά οι φάσεις που ανιχνεύθηκαν σε κάθε ένα από τα υποστρώματα της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.5-x}\text{MnO}_3$.



Σχήμα 2.6: Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X για το στερεό καταλύτη $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$: LaMnO_3 (■), MnO_2 (●), CeO_2 (●).

Η περοβσκιτική φάση SrMnO_{3-x} παρουσιάζει παρόμοιες ιδιότητες με την φάση SrFeO_{3-x} που παρατηρήθηκε στα περοβσκιτικά υποστρώματα σιδήρου. Όπως και στην περίπτωση του SrFeO_{3-x} , η περοβσκιτική φάση SrMnO_{3-x} έχει την ιδιότητα να αλλάζει την στοιχειομετρία της σε οξυγόνο, δημιουργώντας έτσι αυξημένη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ικανότητα του μαγγανίου (Mn) να αλλάζει εύκολα οξειδωτική κατάσταση από Mn^{3+} σε Mn^{5+} . Παρόλα αυτά, με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα (βλέπε Κεφ. 3), το υλικό που επιλέγηκε σαν υπόστρωμα για την παρασκευή του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη Pt είναι το $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ το οποίο δεν περιέχει την περοβσκιτική φάση SrMnO_{3-x} . Περισσότερες εξηγήσεις για το ρόλο που παίζει η κάθε κρυσταλλική φάση στις καταλυτικές ιδιότητες του υποστρώματος $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ θα δοθούν στα Κεφάλαια 3 και 5.

Πίνακας 2.3: Κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X για τη σειρά $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ [6].

Υπόστρωμα	Κρυσταλλικές Φάσεις
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{LaMnO}_3 / \text{MnO}_2 / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^*$
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{LaMnO}_3 / \text{SrMnO}_{3-x} / \text{MnO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^*$
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$	$\text{LaMnO}_3 / \text{MnO}_2 / \text{CeO}_2 / \text{SrMnO}_{3-x} / \text{La}(\text{OH})_3^*$
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$	$\text{LaMnO}_3 / \text{MnO}_2 / \text{CeO}_2 / \text{La}(\text{OH})_3^* / \text{SrMnO}_{3-x}^*$

(*) Φάσεις που ανιχνεύθηκαν σε ίχνη.

2.1.2 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Οξειδικό Υπόστρωμα

- **Σύνθεση Καταλυτών**

- **Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt/Υπόστρωμα**

Ένας από τους στόχους της παρούσας Δ.Δ. ήταν και η μελέτη της επίδρασης της χημικής σύστασης του υποστρώματος στις καταλυτικές ιδιότητες (ενεργότητα, εκλεκτικότητα, απενεργοποίηση) του στερεού Pt/υπόστρωμα ως προς την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν οκτώ νέοι καταλύτες Pt με φόρτιση 0.1%κ.β. στηριζόμενοι σε οκτώ διαφορετικά υποστρώματα. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το οξείδιο του λανθανίου (99.99%, La_2O_3), το οξείδιο του τιτανίου (99.9+%, TiO_2), το οξείδιο του μαγνησίου (99+%, MgO), το οξείδιο του ασβεστίου (99.9%, CaO), το οξείδιο του υτρίου (99.99%, Y_2O_3), το οξείδιο του πυριτίου (99.6%, SiO_2), το οξείδιο του αλουμινίου (99.999%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) και το οξείδιο του δημητρίου (99.9%, CeO_2). Όλα τα υποστρώματα ήταν εμπορικά (Aldrich) και χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν και χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Οι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες για τα προαναφερθέντα υποστρώματα παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού χρησιμοποιώντας το $\text{H}_2\text{Pt}(\text{IV})\text{Cl}_6$ (Aldrich) σαν

πρόδρομο άλας του λευκοχρύσου. Μετά τον εμποτισμό ακολούθησε ξήρανση των καταλυτών στους 120°C για 12h. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.

➤ **Καταλύτες Pt/50%MgO-CeO₂ και Pt/s-50%MgO-CeO₂**

Με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα καθώς και τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού που λήφθηκαν στους πιο πάνω καταλύτες Pt/υπόστρωμα (Κεφ. 3 και 5), παρασκευάστηκαν έξι νέοι καταλύτες Pt στηριζόμενοι σε μικτά υποστρώματα x%κ.β. MgO/(100-x)CeO₂, όπου x = 10, 20, 30, 50, 70, 90. Η παρασκευή των πιο πάνω μικτών οξειδίων έγινε με απλή μηχανική ανάμειξη των καθαρών οξειδίων του μαγνησίου (MgO) και του δημητρίου (CeO₂). Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι η αναφορά σε μικτά οξείδια MgO/CeO₂ υποδηλώνει συστήματα που αποτελούνται από δύο ξεχωριστές φάσεις οξειδίων, MgO και CeO₂. Η φόρτιση του Pt που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την περίπτωση ήταν 0.5%κ.β. και η μέθοδος σύνθεσης των στηριζομένων καταλυτών Pt που ακολουθήθηκε ήταν ο υγρός εμποτισμός (wet impregnation), όπως περιγράφεται σε προηγούμενη ενότητα. Ο καταλύτης 0.5%κ.β. Pt/50%MgO-50%CeO₂ παρουσίασε τα καλύτερα καταλυτικά αποτελέσματα σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες της σειράς 0.5%κ.β. Pt/x%MgO-(100-x)CeO₂ όσον αφορά την αντίδραση NO/H₂/O₂.

Όπως είναι ήδη γνωστό, η μέθοδος παρασκευής ενός στερεού παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό των χημικών και φυσικοχημικών του ιδιοτήτων. Για το λόγο αυτό, εκτός από την μέθοδο του υγρού εμποτισμού μελετήθηκαν και άλλες μέθοδοι σύνθεσης του καταλύτη 0.5%κ.β. Pt/50%MgO-CeO₂. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η κεραμική μέθοδος [7] καθώς και η μέθοδος Sol-Gel [8]. Η κεραμική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του υποστρώματος 50%MgO-CeO₂ όπου στην συνέχεια έγινε εναπόθεση του μετάλλου (Pt) με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Για τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε νιτρικό μαγνήσιο (Mg(NO₃)₂) ως πρόδρομο άλας του MgO και νιτρικό δημήτριο (Ce(NO₃)₃) ως πρόδρομο άλας του CeO₂. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την έψηση των υλικών είναι αυτή που περιγράφεται στο Σχήμα 2.1.

Στην περίπτωση της μεθόδου Sol-Gel χρησιμοποιήθηκε αιθοξείδιο του μαγνησίου (Mg(OEt)₂) ως πρόδρομο άλας του MgO, νιτρικό δημήτριο (Ce(NO₃)₃) ως πρόδρομο άλας του CeO₂ και Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ ως πρόδρομο άλας του λευκοχρύσου. Συγκεκριμένα, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται ως εξής: Προζυγισμένη ποσότητα (ανάλογα με την επιθυμητή αναλογία του οξειδίου MgO στο τελικό υπόστρωμα) της πρόδρομης ένωσης Mg(OEt)₂ διαλύθηκε σε σύστημα διαλυτών αποτελούμενο από EtOH και H₂O σε αναλογία 1:1 (50 ml:50 ml). Κατάλληλη ποσότητα από το πρόδρομο άλας Ce(NO₃)₃ διαλύθηκε σε 40 ml H₂O. Ποσότητα της συμπλόκου ένωσης του Pt, ανάλογη με την επιθυμητή φόρτιση του μετάλλου στον τελικό καταλύτη, διαλύθηκε σε 10 ml H₂O. Τα διαλύματα των πρόδρομων ενώσεων του υποστρώματος αναμίχθηκαν υπό συνεχή ανάδευση. Στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε το διάλυμα του Pt. Στο νέο

διάλυμα προστέθηκε διάλυμα αποτελούμενο από 10 ml H₂O διαλυμένα σε 100 ml EtOH. Στο τελικό διάλυμα εφαρμόστηκε ανάδευση και θέρμανση στους 60°C μέχρι ολικής εξάτμισης της συνολικής ποσότητας των διαλυτών (σχηματισμός gel). Το τελικό στερεό προϊόν λήφθηκε μετά από εξάτμιση των διαλυτών στους 120°C για 12h.

Με σκοπό την περαιτέρω μελέτη και βελτιστοποίηση των παραμέτρων που αφορούν το πιο πάνω καταλυτικό σύστημα, μελετήθηκε η επίδραση της %κ.β. φόρτισης του μετάλλου Pt στο στηριζόμενο καταλύτη του οποίου το υπόστρωμα παρουσίασε τη καλύτερη επίδραση στις καταλυτικές ιδιότητες του συστήματος Pt/υπόστρωμα. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκε σειρά καταλυτών με σύσταση x%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ (όπου x= 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2). Όλοι οι καταλύτες της σειράς αυτής παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας H₂Pt(IV)Cl₆ (Aldrich) σαν πρόδρομο άλας του λευκοχρύσου.

Εκτός από το πιο πάνω δυαδικό μικτό οξειδίο MgO-CeO₂ το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν υπόστρωμα στις πιο πάνω μελέτες, έγινε επίσης μελέτη του τριαδικού μικτού οξειδίου MgO-CeO₂-ZrO₂. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε σειρά καταλυτών 0.5%κ.β.Pt/x%MgO-y%CeO₂-(100-x-y)ZrO₂, όπου x = 20, 40 και 50, y = 20, 40 και 50. Η σύνθεση των πιο πάνω καταλυτών έγινε με τη μέθοδο Sol-Gel [8] χρησιμοποιώντας αιθοξείδιο του μαγνησίου (Mg(OEt)₂) ως πρόδρομο άλας του MgO, νιτρικό δημήτριο (Ce(NO₃)₃) ως πρόδρομο άλας του CeO₂, Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ ως πρόδρομο άλας του λευκοχρύσου και Zr[acetylacetonate]₄ ως πρόδρομο άλας του Zr. Χρησιμοποιήθηκε σύστημα διαλυτών αποτελούμενο από EtOH και H₂O σε αναλογία 1:1 (50 ml:50 ml), ενώ η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια όπως και στην περίπτωση των μικτών οξειδίων της σειράς x%MgO-(100-x)CeO₂.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο στερεός καταλύτης Pt/s-50%MgO-CeO₂, στον οποίο θα γίνει αναφορά σε επόμενα κεφάλαια, διαφέρει από τον καταλύτη Pt/50%MgO-CeO₂ όσον αφορά την χημική του σύσταση. Ο δείκτης s χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει ότι προηγήθηκε κατεργασία σουλφωσης (sulphidation) στον καταλύτη Pt/s-50%MgO-CeO₂. Συγκεκριμένα, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του τελευταίου καταλύτη περιγράφεται ως εξής:

Προζυγισμένες ποσότητες MgO (99+%, Aldrich) και CeO₂ (99.9%, Aldrich) εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα το οποίο περιείχε 7.1 mg (90 μmoles) νιτρικού αμμωνίου (NH₄NO₃, Aldrich, ultra pure). Στη συνέχεια το νερό εξατμίστηκε κάτω από συνεχή ανάδευση και το στερεό προϊόν ξηράθηκε στους 100°C για 4h. Ακολούθως, το ξηρό προϊόν κονιορτοποιήθηκε, ομογενοποιήθηκε και θερμάνθηκε στους 300°C σε περιβάλλον αέρα για 2h με σκοπό την ολοκληρωτική απομάκρυνση των κατιόντων αμμωνίου. Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε με σκοπό την προστασία των κέντρων προσρόφησης νιτρικών στην επιφάνεια του υποστρώματος MgO-CeO₂ από την σουλφωση η οποία ακολούθησε. Το προϊόν που προέκυψε από την πιο πάνω διαδικασία εμβαπτίστηκε σε υδατικό διάλυμα το οποίο περιείχε 24 mg (90 μmoles)

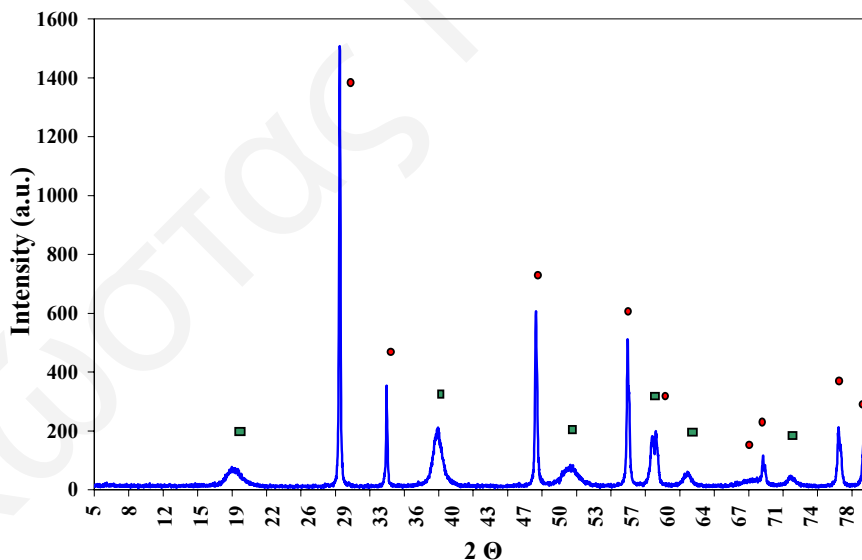
θεικού αμμωνίου ((NH₄)₂SO₄) (Aldrich, ultra pure). Στη συνέχεια, το νερό εξατμίστηκε κάτω από συνεχή ανάδευση και το στερεό προϊόν ξηράθηκε στους 100°C για 4h. Ακολούθως, το ξηρό προϊόν κονιορτοποιήθηκε, ομογενοποιήθηκε και θερμάνθηκε στους 600°C σε περιβάλλον αέρα για 2h με σκοπό την ολοκληρωτική απομάκρυνση των κατιόντων αμμωνίου. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η εναπόθεση του λευκοχρύσου με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού σύμφωνα με τη διαδικασία η οποία έχει ήδη αναφερθεί.

- **Χαρακτηρισμός Καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂**

- **Περίθλαση Ακτίνων-X**

Όπως και στην περίπτωση των περοβσκιτικών υποστρωμάτων, η μελέτη της δομής του καταλύτη για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων που το αποτελούν έγινε με ακτίνες-X στην περιοχή 20°<2Θ<80° με ταχύτητα σάρωσης 2° / min. Για την καταγραφή των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε περιθλασόμετρο SIEMENS Diffract 500 με πηγή ακτινοβολίας CuKα (λ = 1.5418 Å) με τη συνεργασία του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Η κρυσταλλική δομή του στερεού επιβεβαιώθηκε με βάση τις πρότυπες καρτέλες ASTM. Το Σχήμα 2.7 παρουσιάζει το φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7, οι μόνες φάσεις που ανιχνεύτηκαν στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ είναι η φάση του οξειδίου του δμητρίου (CeO₂) και αυτή του υδροξειδίου του μαγνησίου (Mg(OH)₂).



Σχήμα 2.7: Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X για το στερεό καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂: Mg(OH)₂ (■), CeO₂ (●).

Τα αποτελέσματα αυτά σχολιάζονται ως εξής:

α) Λόγω της διαδικασίας σύνθεσης του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, δεν αναμενόταν να εμφανιστεί οποιαδήποτε μικτή οξειδική φάση. Συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες

έγνησης του πιο πάνω καταλύτη δεν ξεπέρασαν σε καμία περίπτωση τους 600°C τόσο κατά την διάρκεια της παρασκευής του όσο και κατά την διάρκεια των καταλυτικών πειραμάτων που έγιναν. Είναι γνωστό όμως ότι για την παρασκευή μικτών οξειδικών φάσεων χρειάζονται πολύ ψηλές θερμοκρασίες, υψηλότερες των 900°C [7].

β) Το φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για τον πιο πάνω καταλύτη λήφθηκε σε ατμόσφαιρα αέρα και χωρίς να προηγηθεί οποιαδήποτε κατεργασία του δείγματος. Στις συνθήκες αυτές είναι γνωστό ότι το οξείδιο του μαγνησίου μπορεί να προσροφήσει νερό από την ατμόσφαιρα και να μετατραπεί σε υδροξείδιο. Η αντίδραση αυτή γίνεται με σχετικά μεγάλο ρυθμό και λαμβάνει χώρα όχι μόνο στην επιφάνεια του MgO αλλά μπορεί να προχωρήσει και στη κυρίως δομή του [9]. Γι' αυτό το λόγο το φάσμα XRD του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ εμφάνισε κορυφές που οφείλονται στο Mg(OH)₂ και όχι στο MgO. Αντίθετα, τόσο το MgO όσο και το CeO₂ μπορούν εύκολα να προσροφήσουν στην επιφάνεια τους CO₂ από την ατμόσφαιρα και να σχηματίσουν επιφανειακό ανθρακικό δημήτριο και ανθρακικό μαγνήσιο. 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 επιφάνεια του. Έτσι, στο περιθλασόγραμμα δεν βλέπουμε κορυφές που οφείλονται στο Ce₂(CO₃)₃ και MgCO₃, αφού η τεχνική XRD χαρακτηρίζει την δομή και όχι την επιφάνεια ενός στερεού.

γ) Όπως φαίνεται στο φάσμα του Σχήματος 2.7, δεν εμφανίζεται καμιά κορυφή που να οφείλεται σε φάση του λευκοχρύσου. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι γιατί ο λευκόχρυσος βρίσκεται στον καταλύτη σε πολύ μικρή συγκέντρωση (0.1%κ.β.) με αποτέλεσμα οποιαδήποτε φάση του να μην μπορεί να ανιχνευθεί. Σημειώνεται ότι το όριο ανίχνευσης μιας φάσης με την τεχνική XRD είναι συνήθως 1%κ.β. [10].

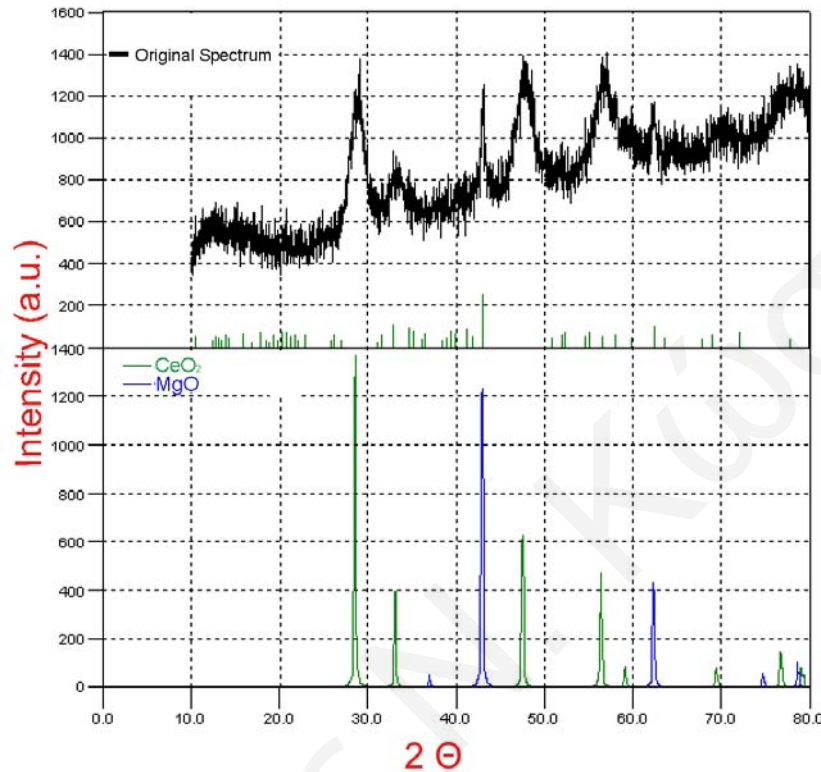
• Χαρακτηρισμός Καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O

➤ Περίθλαση Ακτίνων-X

Το Σχήμα 2.8 παρουσιάζει το φάσμα περίθλασης ακτίνων-X του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Sol-Gel. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8, οι μόνες φάσεις που ανιχνεύτηκαν στον καταλύτη Pt/Mg-Ce-O είναι η φάση του οξειδίου του δημητρίου (CeO₂) και αυτή του οξειδίου του μαγνησίου (MgO).

Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν όπως και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/Mg-Ce-O, σε αντίθεση με τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, παρατηρούνται κορυφές που αντιστοιχούν στη φάση του MgO και όχι του Mg(OH)₂. Όπως έχει προαναφερθεί, η δημιουργία του υδροξειδίου του μαγνησίου οφείλεται στην αντίδραση του οξειδίου του μαγνησίου με το νερό της ατμόσφαιρας. Να σημειωθεί ότι ο ρυθμός της τελευταίας αντίδρασης επηρεάζεται σημαντικά από την υφή των σωματιδίων του στερεού MgO [9]. Τα σωματίδια του καταλύτη Pt/Mg-Ce-O λόγω της διαδικασίας σύνθεσης του έχουν σημαντικά διαφορετική υφή από τα αντίστοιχα σωματίδια του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκε με τη

μέθοδο του υγρού εμποτισμού (βλέπε επόμενη ενότητα). Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/Mg-Ce-O η αντίδραση σχηματισμού $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ίσως να περιορίζεται στην επιφάνεια των σωματιδίων του υποστρώματος και να μην προχωρεί στην δομή του.



Σχήμα 2.8: Φάσματα περίθλασης ακτίνων-X για το στερεό καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O: MgO (■), CeO₂ (■).

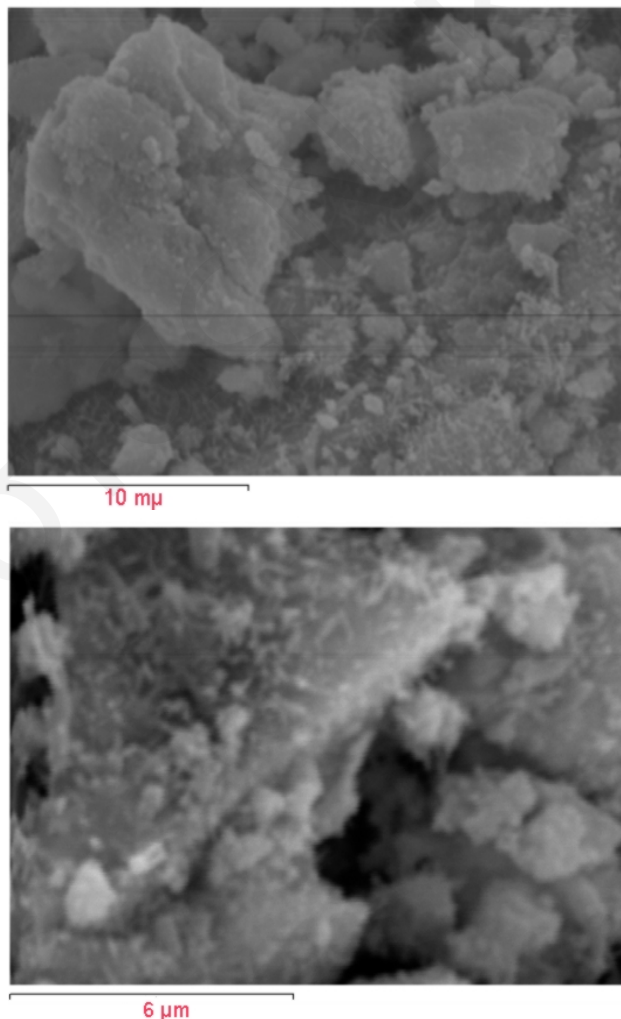
➤ **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης-Μικροανάλυση ακτίνων-X (Scanning Electron Microscopy, SEM- Electron Diffraction X-Ray Analysis, EDX)**

Για την εξακρίβωση της υφής καθώς και της ομοιομορφίας στην σύσταση των σωματιδίων του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με μικροανάλυση ακτίνων-X σε συνεργασία με το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

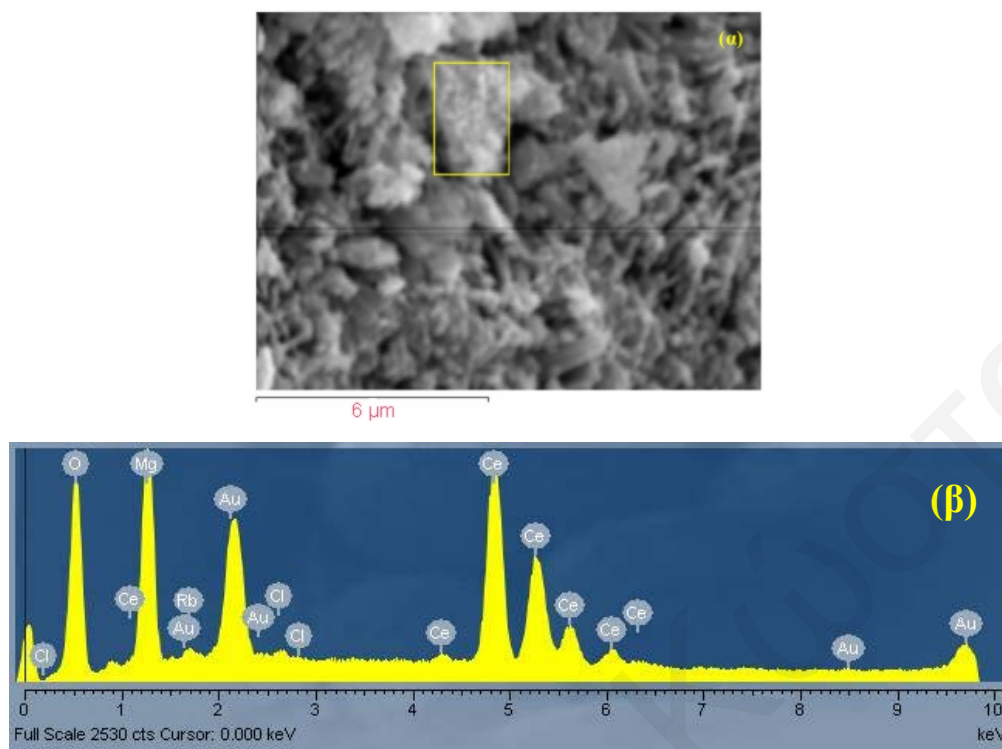
Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.9 και 2.10. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM χρησιμοποιώντας διαφορετική μεγέθυνση. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.9, τα σωματίδια του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O έχουν σπογγώδη υφή, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη πολύ μικρών κρυσταλλιτών των φάσεων του MgO και CeO₂ και πιθανώς άμορφης δομής [8]. Οι μικροί κρυσταλλίτες συσσωματώνονται δημιουργώντας τα μεγαλύτερα σπογγώδη σωματίδια. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα

αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων-Χ που λήφθηκαν για τον ίδιο καταλύτη (Σχήμα 2.8). Συγκεκριμένα, οι κορυφές XRD εμφανίστηκαν να είναι αρκετά διευρυμένες, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μικρών κρυσταλλιτών. Επιπλέον, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9 τα σωματίδια του υποστρώματος του καταλύτη δεν έχουν συγκεκριμένο μέγεθος. Αντίθετα, παρατηρείται μια αρκετά μεγάλη κατανομή μεγεθών στην περιοχή 1-10 μm.

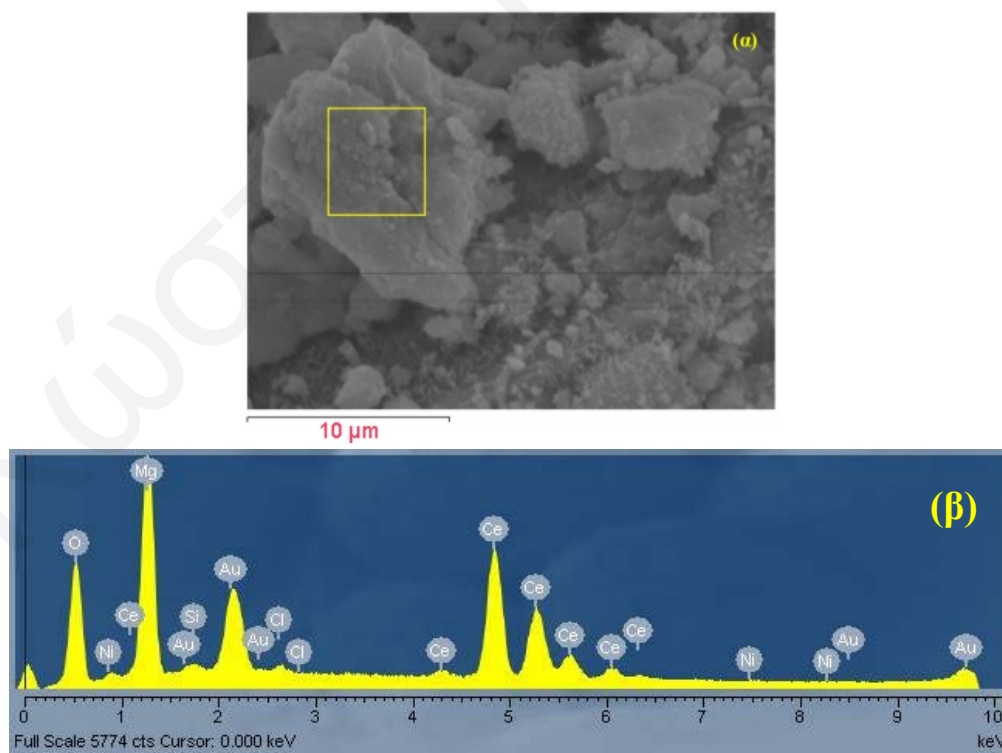
Στα Σχήματα 2.10 και 2.11 παρουσιάζονται τα φάσματα μικροανάλυσης ακτίνων-Χ που λήφθηκαν σε επιλεγμένα τμήματα σωματιδίων του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O. Στα ίδια Σχήματα παρουσιάζονται επίσης και οι ηλεκτρονικές φωτογραφίες σάρωσης (SEM) στις οποίες είναι σημειωμένη η περιοχή όπου έγινε η μικροανάλυση ακτίνων-Χ. Όπως φαίνεται η σύσταση των σωματιδίων του καταλύτη Pt/Mg-Ce-O είναι πρακτικά ανεξάρτητη του μεγέθους τους. Η μικροανάλυση έδειξε ότι τα σωματίδια αποτελούνται τόσο από MgO όσο και από CeO₂. Επίσης, έχει βρεθεί ότι η σύσταση των σωματιδίων του καταλύτη είναι πρακτικά ανεξάρτητη της περιοχής που επιλέγεται για μικροανάλυση.



Σχήμα 2.9: Φωτογραφίες (SEM) για το στερεό καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O.



Σχήμα 2.10: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X (β) σωματιδίων του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O.

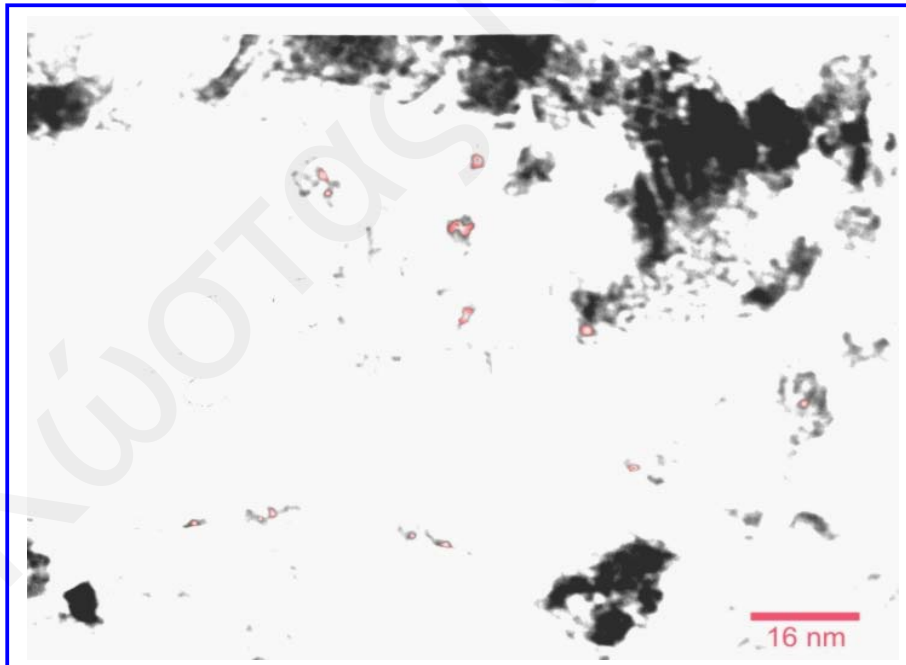


Σχήμα 2.11: Ηλεκτρονική φωτογραφία σάρωσης (SEM) (α) και φάσμα μικροανάλυσης ακτίνων-X (β) σωματιδίων του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O.

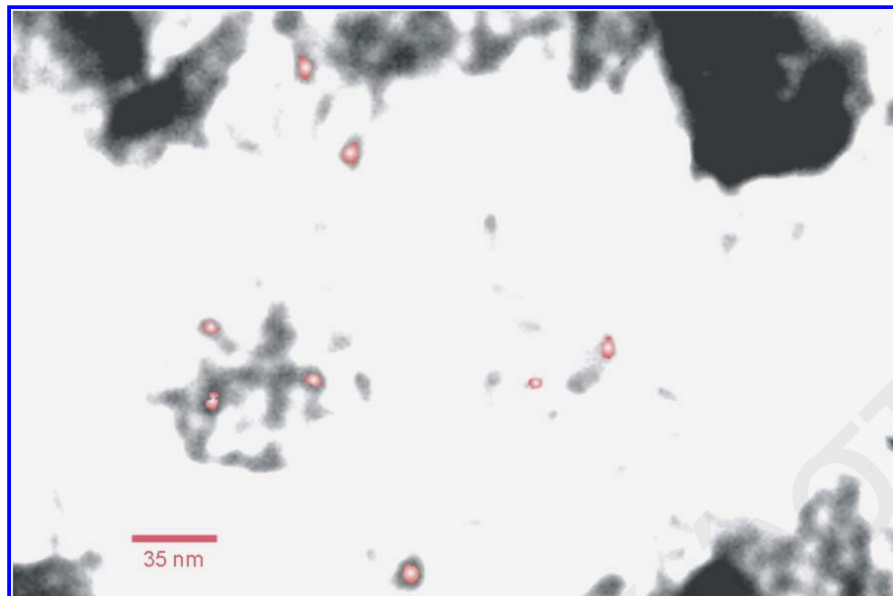
Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι υπάρχει μια πολύ καλή κατανομή των φάσεων του MgO και του CeO₂ στον καταλύτη που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο Sol-Gel. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, αφού είναι γνωστό ότι η μέθοδος Sol-Gel οδηγεί στη δημιουργία ομοιόμορφων σε σύσταση στερεών [8]. Η σημασία των πιο πάνω αποτελεσμάτων θα συζητηθεί στο Κεφάλαιο 6.

➤ **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία 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 σε στηριζόμενους καταλύτες. Με σκοπό την εύρεση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt λήφθηκαν φωτογραφίες TEM από τους στηριζόμενους καταλύτες 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O και 1%κ.β.Pt/Mg-Ce-O σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Γενετικής στη Λευκωσία. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από τους πιο πάνω καταλύτες παρουσιάζονται στον Σχήμα 2.12 και 2.13, αντίστοιχα. Στα Σχήματα αυτά οι κρυσταλλίτες Pt σημειώνονται με κόκκινο χρώμα. Με βάση τα αποτελέσματα TEM έχει βρεθεί ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών Pt κυμαίνεται από 20 έως 40 Å για τον καταλύτη 1%κ.β.Pt/Mg-Ce-O και από 14 έως 21 Å για τον καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O.



Σχήμα 2.12: Φωτογραφία TEM για τον στερεό καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O.



Σχήμα 2.13: Φωτογραφία TEM για τον στερεό καταλύτη 1%κ.β.Pt/Mg-Ce-O.

Όπως θα παρουσιαστεί στην επόμενη υποενότητα, τα αποτελέσματα που λήφθηκαν με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα εκλεκτικής χημειορρόφησης H_2 που λήφθηκαν στους ίδιους καταλύτες (ενότητα 2.2). Σημειώνεται ότι στην τελευταία περίπτωση το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών Pt υπολογίστηκε να είναι 16.1 και 28.6 Å για τους καταλύτες 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O και 1%κ.β.Pt/Mg-Ce-O, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό από την μια επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα μέτρησης της διασποράς Pt με εκλεκτική χημειορρόφηση H_2 , ενώ από την άλλη υποδεικνύει ότι η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πειράματα εκλεκτικής χημειορρόφησης H_2 (ενότητα 2.2) πέτυχε στον αποκλεισμό διαφόρων φαινομένων αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποστρώματος (π.χ., spillover υδρογόνου), τα οποία πιθανόν να οδηγούσαν σε λάθος αποτελέσματα (π.χ., αυξημένη προσρόφηση H_2 και άρα υποεκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt).

2.1.3 Στηριζόμενος Καταλύτης 1%κ.β.Pd/CeO₂

- **Σύνθεση Καταλύτη**

Για την παρασκευή του καταλύτη ακολουθήθηκε επίσης η μέθοδος του υγρού εμποτισμού όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Χρησιμοποιήθηκε νιτρικό παλλάδιο ($Pd(NO_3)_2$) ως πρόδρομη ένωση για την παρασκευή των καταλυτών παλλαδίου, ενώ χρησιμοποιήθηκε εμπορικό οξείδιο του δημητρίου (CeO_2 , Aldrich) ως υπόστρωμα.

2.2 Χαρακτηρισμός Επιφάνειας Καταλυτών: Πειράματα Αλληλεπίδρασης Αερίου-Στερεού

Σε αυτή την υποενότητα γίνεται παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού της επιφάνειας των καταλυτών και των υποστρωμάτων που μελετήθηκαν με τη βοήθεια τεχνικών αλληλεπίδρασης αερίου-στερεής επιφάνειας. Οι καταλύτες που μελετήθηκαν μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: (α) τους στηριζόμενους καταλύτες Pt, και (β) τους στηριζόμενους καταλύτες Pd. Η πρώτη κατηγορία καταλυτών μελετήθηκε ως προς την αντίδραση αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου (NO) με χρήση H_2 ως αναγωγικού σε συνθήκες πλούσιες σε O_2 (lean de- NO_x). Οι καταλύτες της δεύτερης σειράς (Pd/CeO₂) χρησιμοποιήθηκαν σαν καταλύτες-μοντέλα για την μαθηματική προσομοίωση της κινητικής του φαινομένου “Oxygen Storage Capacity”.

Συγκεκριμένα, όσον αφορά την πρώτη σειρά καταλυτών μελετήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα τα μεταλλοξείδια MgO, CeO₂, CaO, Al₂O₃, SiO₂, Y₂O₃, La₂O₃ και TiO₂. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν τα περοβσκίτικα υποστρώματα La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ καθώς και μηχανικά μίγματα οξειδίων του μαγνησίου (MgO), δημητρίου (CeO₂) και Ζιρκονίου (ZrO₂).

Για το χαρακτηρισμό της επιφάνειας των στηριζόμενων καταλυτών Pt χρησιμοποιήθηκαν οι πιο κάτω τεχνικές:

1. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υδρογόνου (TPD H₂). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της διασποράς και του υπολογισμού του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt των στηριζόμενων καταλυτών Pt.
2. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση μονοξειδίου του αζώτου (TPD NO). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την μελέτη της αλληλεπίδρασης της επιφάνειας των καταλυτών ή υποστρωμάτων με το NO που είναι το κύριο αντιδρών στην υπό μελέτη αντίδραση NO/H₂/O₂.
3. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση οξυγόνου (TPD O₂). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της αποθηκευτικής ικανότητας των υποστρωμάτων σε οξυγόνο (Oxygen Storage Capacity).
4. In-situ φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS). Με την βοήθεια της τεχνικής αυτής έγινε προσδιορισμός της χημικής σύστασης της επιφάνειας καθώς και προσδιορισμός της οξειδωτικής κατάστασης των ατόμων που την αποτελούν κάτω από συνθήκες αντίδρασης.

2.2.1 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt

- Προσδιορισμός της Διασποράς και Μέσου Μεγέθους Κρυσταλλιτών Pt

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για τον προσδιορισμό της διασποράς του λευκοχρύσου στους αντίστοιχους μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες έγινε χρήση της τεχνικής εκλεκτικής χημικής προσρόφησης H_2 ακολουθούμενης από την τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD H₂), όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο

1. Η μέθοδος αυτή θεωρείται μια από τις πλέον πρακτικές τεχνικές για τη μέτρηση της διασποράς του μετάλλου σε ένα στηριζόμενο καταλύτη και τον υπολογισμό από αυτό το αποτέλεσμα του μέσου μεγέθους (nm) των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Η τεχνική αυτή μπορεί ακόμα να δώσει σημαντικές πληροφορίες για την ετερογένεια της μεταλλικής επιφάνειας, δηλαδή για την ύπαρξη διαφορετικών ειδών επιφανειακών ατόμων μετάλλου στους μεταλλικούς κρυσταλλίτες ή ακόμη για την ύπαρξη χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του μετάλλου και του υποστρώματος [11]. Παρόλα αυτά, η χρήση της τεχνικής αυτής πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή λόγω των διαφόρων φαινομένων αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποστρώματος τα οποία πιθανόν να λαμβάνουν χώρα και που μπορούν να οδηγήσουν σε εσφαλμένες μετρήσεις [12]. Τέτοια φαινόμενα είναι τα φαινόμενα ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος (SMSI) [13] καθώς και το φαινόμενο spillover H (βλέπε Κεφ. 1) [14]. Για την αποφυγή των προαναφερθέντων φαινομένων είναι απαραίτητη η τήρηση ενός συγκεκριμένου πειραματικού πρωτοκόλλου. Το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε κατά την εκτέλεση των πειραμάτων TPD H₂ στην παρούσα Διατριβή είναι το ακόλουθο:

20% O₂/He (500°C, 2h) → He (500°C, 15min) → ψύξη υπό ροή He στους 300°C
 (1) (2) (3)
 → H₂ (300°C, 2h) → He (350°C, 1h) → ψύξη υπό ροή He στους 25°C
 (4) (5) (6)
 → 2% H₂/He (25°C, 30min) → He (25°C, 30min) → TPD σε He.
 (7) (8) (9)

Τόσο η θερμοκρασία της οξείδωσης όσο και η θερμοκρασία αναγωγής του καταλύτη επιλέγηκαν για την αποφυγή ή την εξάλειψη των φαινομένων SMSI που μπορούν να υφίστανται με βάση τη βιβλιογραφία [14]. Επιπλέον, τα βήματα 5 και 8 (μπλέ χρώμα) είναι εξίσου σημαντικά αφού στα βήματα αυτά γίνεται εκρόφιση πιθανώς ασθενώς ροφημένου H₂ πάνω στο υπόστρωμα (λόγω spillover).

➤ Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Απλό Οξειδικό Υπόστρωμα

Οι τιμές της διασποράς στους στηριζόμενους καταλύτες Pt σε απλό οξειδικό υπόστρωμα που μελετήθηκαν βρέθηκαν να είναι μεταξύ 80-92% και δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 2.4. Στον ίδιο Πίνακα 2.4 παρουσιάζεται και η αντίστοιχη τιμή του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών λευκοχρύσου (d_p), η οποία υπολογίζεται από την Εξ. 1.95 που έχει δοθεί στο Κεφάλαιο 1.

Πίνακας 2.4: Τιμές διασποράς και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών Pt που μετρήθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες Pt σε απλό οξειδικό υπόστρωμα.

Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/Υπόστρωμα	Διασπορά D (%)	Μέση Διάμετρος Κρυσταλλιτών Pt d (Å)
MgO	89	11.2
CeO ₂	82	12.2
CaO	85	11.8
Y ₂ O ₃	92	10.9
La ₂ O ₃	80	12.5
TiO ₂	88	11.4
SiO ₂	91	11.0
Al ₂ O ₃	90	11.1
La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	88	11.4
La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	89	11.2

➤ **Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt/50%MgO/CeO₂**

Οι τιμές της διασποράς στους στηριζόμενους καταλύτες Pt σε δυαδικό οξειδικό υπόστρωμα MgO-CeO₂ και με διαφορετική %κ.β. φόρτιση σε Pt, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με διαφορετικές τεχνικές, βρέθηκαν να είναι μεταξύ 8-92% και δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 2.5. Στον ίδιο Πίνακα 2.5 παρουσιάζεται και η τιμή του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών λευκοχρύσου.

Πίνακας 2.5: Τιμές διασποράς και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών Pt που μετρήθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες Pt σε οξειδικό υπόστρωμα 50%MgO/CeO₂.

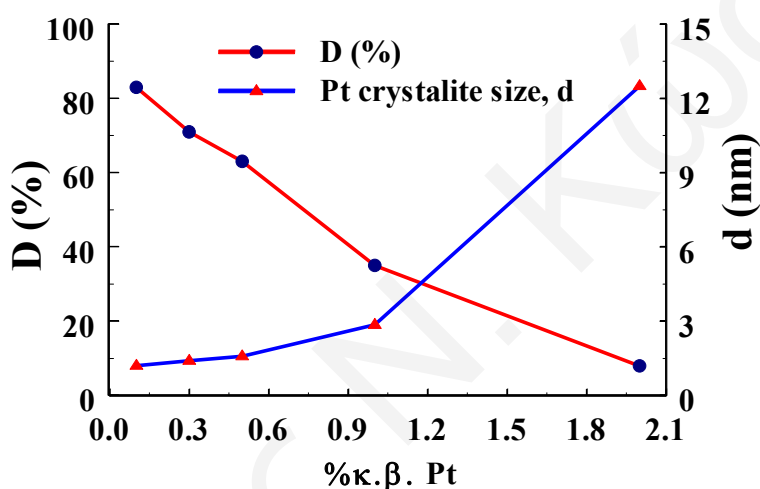
Καταλύτης	Διασπορά D (%)	Μέση Διάμετρος Κρυσταλλιτών Pt, d (Å)
0.1%Pt/ 50%MgO-CeO ₂ (W.I.)*	90	11.1
0.3%Pt/ 50%MgO-CeO ₂ (W.I.)	70	14.3
0.5%Pt/ 50%MgO-CeO ₂ (W.I.)	62	16.1
1%Pt/ 50%MgO-CeO ₂ (W.I.)	35	28.6
2%Pt/ 50%MgO-CeO ₂ (W.I.)	8	125.0
0.1%Pt/50%MgO-CeO ₂ (S.G.)**	92	10.9
0.1%Pt/50%MgO-CeO ₂ (M.M.)***	82	12.3

* W.I.: Υγρός Εμποτισμός

** S.G.: Sol-Gel

*** M.M.: Μηχανική Ανάμιξη

Στο Σχήμα 2.8 φαίνεται ο τρόπος εξάρτησης της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt συναρτήσει της φόρτισης του καταλύτη σε Pt για το καταλυτικό σύστημα $x\%κ.β. Pt/50\%MgO-CeO_2$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8, η διασπορά μειώνεται όσο αυξάνει η φόρτιση σε Pt, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με το μέγεθος των κρυσταλλιτών Pt. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [15], όπου αναφέρεται ότι στην περίπτωση του καταλύτη Pt/CeO₂ και για χαμηλές φορτίσεις Pt δημιουργούνται μικροί και δισδιάστατοι (2-D) κρύσταλλοι Pt στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οι κρυσταλλίτες αυτοί έχουν μέση διάμετρο 1-3 nm. Με αύξηση της φόρτισης παρατηρείται δημιουργία τρισδιάστατων δομών (3-D) και μεγαλύτερων κρυσταλλιτών Pt. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν επιβεβαιωθεί και με πειράματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (TEM) [16].



Σχήμα 2.8: Εξάρτηση της διασποράς (D, %) και μέσου μεγέθους κρυσταλλιτών (d, nm) συναρτήσει της φόρτισης (%κ.β.) Pt για το σύστημα $x\%κ.β. Pt/50\%MgO-CeO_2$ (W.I.).

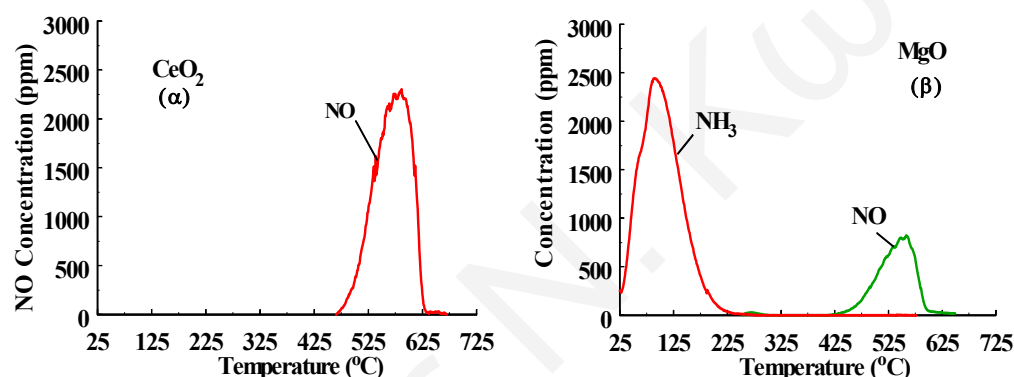
- **Μέτρηση Βασικότητας και Οξύτητας Υποστρωμάτων**
 - **Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt/μεταλλοξείδιο**

Η μέτρηση της οξύτητας και βασικότητας της καταλυτικής επιφάνειας των υποστρωμάτων που έχουν μελετηθεί (βλέπε Πίνακα 2.4) έγινε με πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) NH₃ και CO₂, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζονται τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NH₃ για τα υποστρώματα CeO₂ (Σχήμα 2.9α) και MgO (Σχήμα 2.9β) μετά από χημική προσρόφηση NH₃ σε θερμοκρασία δωματίου. Το φάσμα εκρόφησης για το CeO₂ παρουσιάζει μόνο μία οξεία κορυφή NO με μέγιστο στους 575°C και καθόλου εκροφούμενη ποσότητα NH₃. Η εξήγηση για το πιο πάνω αποτέλεσμα έχει ως εξής. Με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα [17-19], είναι γνωστό ότι το CeO₂ διαθέτει σημαντικό αριθμό ευκίνητων επιφανειακών και υποεπιφανειακών ατόμων οξυγόνου.

Η NH_3 που προσροφήθηκε στα όξινα κέντρα του υποστρώματος (βλέπε Σχήμα 2.10) έχει τη δυνατότητα να αντιδράσει με αυτά τα “ευκίνητα” άτομα οξυγόνου του CeO_2 προς σχηματισμό NO (αντίδραση οξείδωσης της αμμωνίας το οποίο εκροφάται σύμφωνα με το πιο κάτω μηχανιστικό σχήμα:



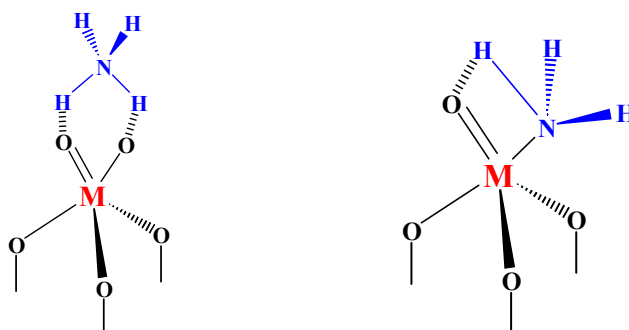
Οι ποσότητες της NH_3 που προσροφήθηκαν σε κάθε υπόστρωμα κατά το στάδιο της προσρόφησης δίνονται στο Σχήμα 2.13 και στον Πίνακα 2.6.



Σχήμα 2.9: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) NH_3 για τα υποστρώματα CeO_2 (α) και MgO (β). Συνθήκες προσρόφησης: 0.5% NH_3/He , $Q_T=30\text{cc/min}$, $T=25^\circ\text{C}$; Συνθήκες εκρόφησης: $Q_{\text{He}}=30\text{cc/min}$, $\beta=30^\circ\text{C/min}$.

Στο φάσμα εκρόφησης για το MgO (Σχήμα 2.9β) εμφανίζονται δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή παρουσιάζει μέγιστο στους 100°C και οφείλεται στην εκρόφηση NH_3 . Η δεύτερη κορυφή παρουσιάζει μέγιστο στους 550°C και οφείλεται στην εκρόφηση NO . Σε αντίθεση με το CeO_2 , τα άτομα οξυγόνου του MgO είναι λιγότερο δραστικά για αντίδραση οξείδωσης της προσροφημένης NH_3 , με αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό της NH_3 που προσροφάται να μην οξειδώνεται προς NO και να εκροφάται.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η εκρόφηση της NH_3 γίνεται σε πολύ πιο χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με την οξείδωση της προς σχηματισμό NO και H_2O . Αυτό σημαίνει ότι για την διάσπαση του χημικού δεσμού μεταξύ του υποστρώματος και της NH_3 (Σχήμα 2.10) απαιτείται λιγότερη ενέργεια ενεργοποίησης από ότι στην περίπτωση του δεσμού Mg-O και αντίδρασης με την προσροφημένη NH_3 (βλέπε Εξς. 2.1-2.5).

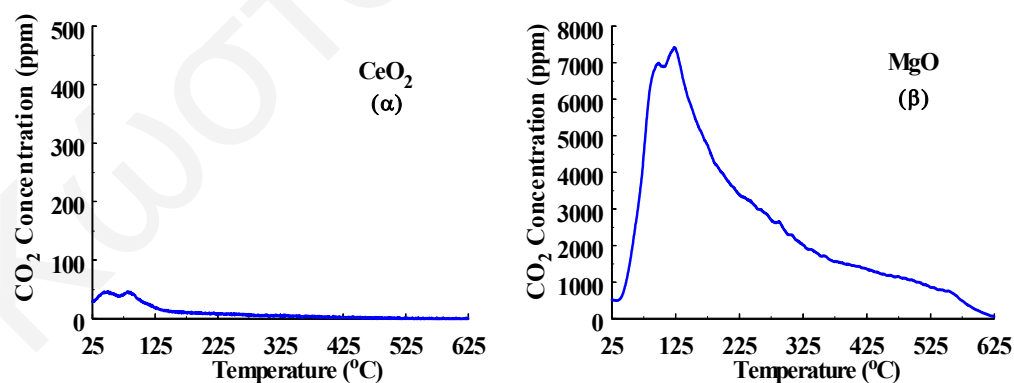


Σχήμα 2.10: Χημική προσρόφηση NH_3 σε όξινα κέντρα μεταλλοξειδίου [20].

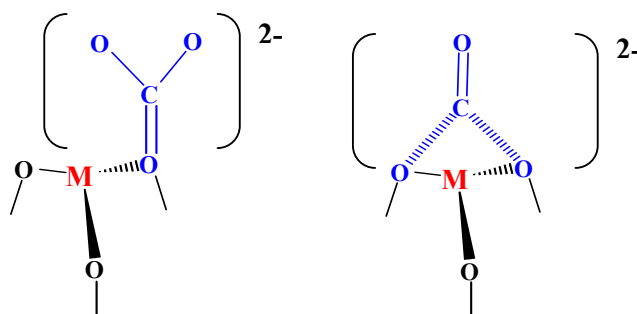
Πίνακας 2.6: Ποσότητες NH_3 και CO_2 που προσροφήθηκαν στα υποστρώματα που μελετήθηκαν.

Υπόστρωμα	NH_3 ($\mu\text{moles/g}$)	CO_2 ($\mu\text{moles/g}$)
MgO	44.8	204.1
CeO ₂	40.3	0.14
CaO	1.6	13.5
La ₂ O ₃	1.3	12.8
Y ₂ O ₃	5.4	63.2
TiO ₂	4.6	1.62
SiO ₂	0.2	15.1
50%MgO-CeO ₂	13.5	92.6

Στο Σχήμα 2.11 παρουσιάζονται τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) CO_2 για τα υποστρώματα CeO₂ (Σχήμα 2.11α) και MgO (Σχήμα 2.11β) μετά από χημική προσρόφηση CO_2 σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 2.11: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) CO_2 για τα υποστρώματα CeO₂ (α) και MgO (β). Συνθήκες προσρόφησης: 0.5% CO_2/He , $Q_{\text{T}}=30\text{cc/min}$, $T=25^\circ\text{C}$; Συνθήκες εκρόφησης: $Q_{\text{He}}=30\text{cc/min}$, $\beta=30^\circ\text{C/min}$.

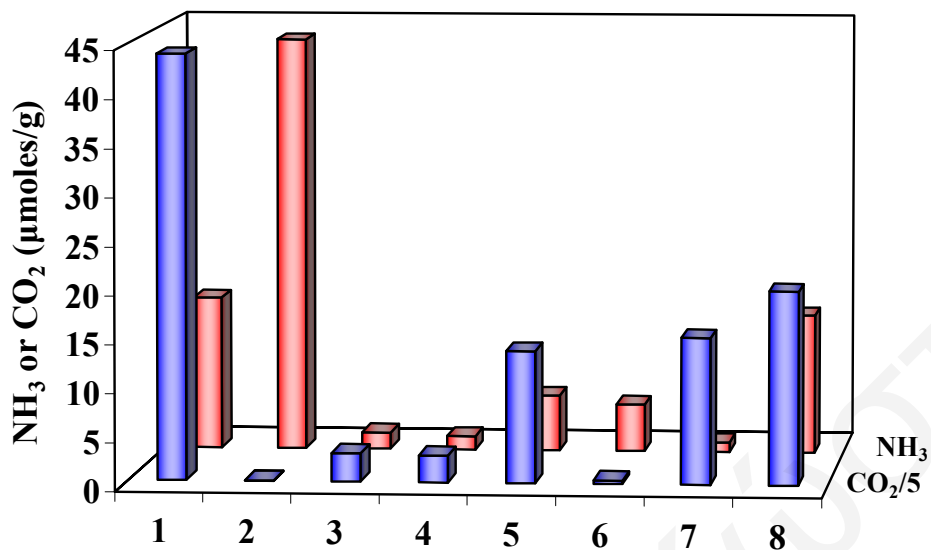


Σχήμα 2.12: Χημική προσρόφηση CO₂ σε όξινα κέντρα μεταλλοξειδίου [20].

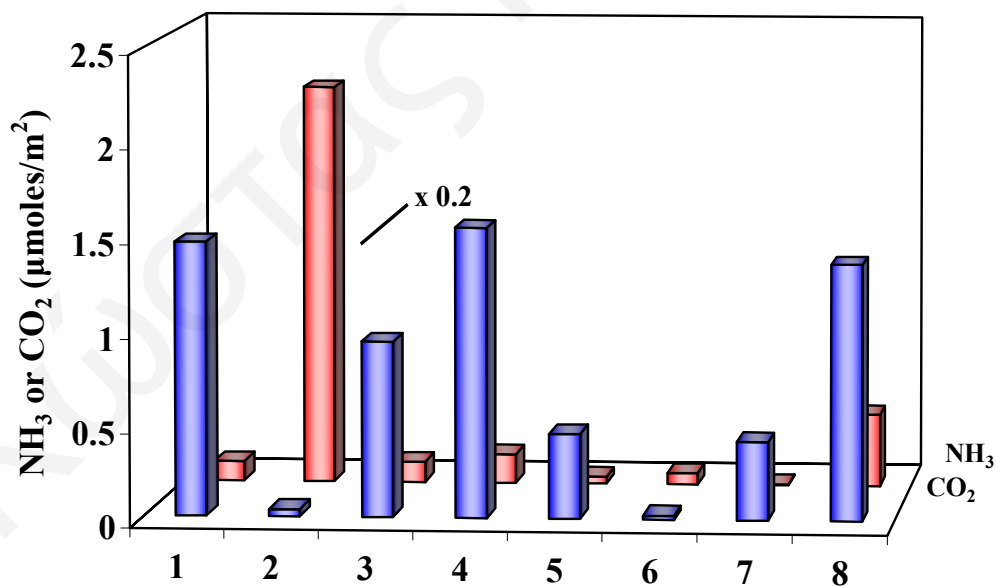
Από το φάσμα του Σχήματος 2.11α παρατηρείται ότι το CeO₂ δεν φαίνεται να έχει ισχυρά βασικά ενεργά κέντρα, αφού πρακτικά δεν εκροφά CO₂ (κατά συνέπεια δεν προσροφά CO₂). Να σημειωθεί ότι καμιά εκρόφηση CO₂ δεν παρατηρήθηκε μέχρι του 800°C. Αντίθετα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.11β το MgO παρουσιάζει μια μεγάλη και πλατιά κορυφή εκρόφησης CO₂ με μέγιστο στους 125°C. Από το γεγονός αυτό εξάγεται το συμπέρασμα ότι το MgO διαθέτει σημαντική ποσότητα βασικών επιφανειακών κέντρων. Συγκεκριμένα, το MgO διαθέτει περίπου πέντε φορές μεγαλύτερη ποσότητα βασικών επιφανειακών κέντρων από την αντίστοιχη ποσότητα σε επιφανειακά όξινα κέντρα (βλέπε Πίνακα 2.6). Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [20] αφού το MgO είναι γνωστό ως ένα από τα πιο βασικά μεταλλικά οξείδια. Επίσης, το φάσμα TPD CO₂ για το MgO υποδηλώνει περισσότερα του ενός ενεργά κέντρα προσρόφησης, γεγονός που συμφωνεί με το Σχήμα 2.12. Άλλες δομές προσροφημένου CO₂ σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων έχουν επίσης αναφερθεί στη βιβλιογραφία [19, 20].

Στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα των ποσοτήτων CO₂ και NH₃ που μετρήθηκαν στα πειράματα TPD CO₂ και NH₃ αντίστοιχα, για όλα τα οξείδια που μελετήθηκαν. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.13, το CeO₂ παρουσιάζει την μεγαλύτερη ποσότητα όξινων επιφανειακών κέντρων, ενώ το MgO παρουσιάζει την μεγαλύτερη ποσότητα βασικών επιφανειακών κέντρων. Είναι επίσης σημαντικό να αναφερθεί ότι τα υποστρώματα MgO και λιγότερο το Y₂O₃ είναι τα μόνα που διαθέτουν μεγάλες ποσότητες τόσο βασικών όσο και όξινων επιφανειακών κέντρων. Αντίθετα, τα υπόλοιπα υποστρώματα παρουσιάζουν πρακτικά μόνο βασικά ή μόνο όξινα επιφανειακά κέντρα.

Στο Σχήμα 2.14 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα των ποσοτήτων CO₂ και NH₃ εκφρασμένων σε μmols ανά m² του υποστρώματος που προσροφήθηκαν στα πειράματα TPD CO₂ και NH₃ αντίστοιχα, για όλα τα οξείδια που μελετήθηκαν. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.14, οι διαφορές μεταξύ των διαφόρων υποστρωμάτων γίνονται πιο έντονες όταν η ποσότητες των CO₂ και NH₃ εκφράζονται ανά m² υποστρώματος. Το CeO₂ παρουσιάζει την μεγαλύτερη ποσότητα όξινων επιφανειακών κέντρων, ενώ τα MgO, La₂O₃, και το μικτό οξείδιο 50%MgO-CeO₂ παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ποσότητα βασικών επιφανειακών κέντρων σε τιμές εκφρασμένες ανά μονάδα επιφάνειας (μmols/m²).



Σχήμα 2.13: Συγκριτικό διάγραμμα της ποσότητας (μmoles/g) NH₃ και CO₂ που προσροφήθηκε στα υποστρώματων που μελετήθηκαν: MgO (1), CeO₂ (2), CaO (3), La₂O₃ (4), Y₂O₃ (5), TiO₂ (6), SiO₂ (7), 50%MgO-CeO₂ (8).



Σχήμα 2.14: Συγκριτικό διάγραμμα της ποσότητας (μmoles/m²) NH₃ και CO₂ που προσροφήθηκε στα υποστρώματων που μελετήθηκαν: MgO (1), CeO₂ (2), CaO (3), La₂O₃ (4), Y₂O₃ (5), TiO₂ (6), SiO₂ (7), 50%MgO-CeO₂ (8).

- **Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)**
- **Καταλύτες Pt/50%MgO-CeO₂**

Η επιφανειακή σύσταση τριών καταλυτών 0.5%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης, ήτοι μηχανική ανάμειξη (MM), υγρό εμποτισμό (WI) και Sol-Gel (SG), προσδιορίστηκε με in-situ φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X. Τα φάσματα XPS καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτρονικό φασματογράφο τύπου Fisons Escalab 200R, εξοπλισμένο με ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων και πηγή MgKα (photon energy 1253.6 eV). Η πίεση στο φασματογράφο ήταν 10⁻⁹ torr περίπου. Η πηγή ακτίνων-X λειτουργούσε στα 12kV και 10mA (120W). Για την ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό PDP 11/53 της εταιρίας Digital Equipment [21]. Τα πειράματα XPS διεξήχθησαν σε συνεργασία με το Ερευνητικό Ινστιτούτο CSIC/ICP της Μαδρίτης (Ισπανία).

Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS για το Mg(2p) και Ce(3d) που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/50%MgO-CeO₂ (SG) μετά από οξείδωση (O₂/He) στους 500°C για 2h, αναγωγή (H₂/He) στους 300°C για 2h, και κάτω από συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ στους 140°C για 30min. Στον Πίνακα 2.7 παρουσιάζονται οι ενέργειες σύνδεσης (binding energies) καθώς και ο επιφανειακός ατομικός λόγος Ce/Mg που υπολογίστηκαν για τους τρεις καταλύτες Pt/50%MgO-CeO₂ κάτω από τις προαναφερθείσες συνθήκες κατεργασίας.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.15, καθώς και στον Πίνακα 2.7, οι ενέργειες σύνδεσης του Ce δεν μεταβάλλονται με την κατεργασία που προηγήθηκε στον καταλύτη. Συγκεκριμένα, το δημήτριο (Ce) βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση Ce⁴⁺ (882.5 eV) τόσο σε αναγωγικές όσο και σε οξειδωτικές συνθήκες. Το μαγνήσιο (Mg) επίσης παρουσιάζεται να βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση Mg²⁺ στην επιφάνεια του καταλύτη Pt/50%MgO-CeO₂. Παρόλα αυτά, η ύπαρξη δύο κορυφών στα φάσματα XPS του μαγνησίου (Mg 2p) υποδεικνύουν την ύπαρξη δύο μορφών ιόντων Mg²⁺ τα οποία βρίσκονται σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον. Η πρώτη μορφή (50.1 eV) φαίνεται να αντιστοιχεί στα ιόντα Mg²⁺ του οξειδίου του μαγνησίου (MgO), ενώ η δεύτερη (51.5 eV) σε ομάδες Mg-OH. Παρόλο που η προκατεργασία του καταλύτη δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τις οξειδωτικές καταστάσεις του μαγνησίου και του δημητρίου, εντούτοις παρουσιάζεται μια μικρή επίδραση στις συγκεντρώσεις τους στην επιφάνεια του καταλύτη. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.7, το ατομικό κλάσμα Ce/Mg στην επιφάνεια του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ παίρνει τιμές χαμηλότερες σε οξειδωτικές παρά σε αναγωγικές συνθήκες. Μια λογική εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς είναι η ευκολότερη αναγωγή του CeO₂ σε σχέση με το MgO παρουσία H₂. Η απομάκρυνση “επιφανειακού” οξυγόνου από το CeO₂ εμπλουτίζει την % επιφανειακή σύσταση του στερεού σε Ce. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο

με τα πειραματικά αποτελέσματα TPD NH_3 , όπου η τελευταία παρουσιάζεται πιο δραστική ως προς τα οξυγόνα δομής του CeO_2 σε σχέση με αυτά του MgO .

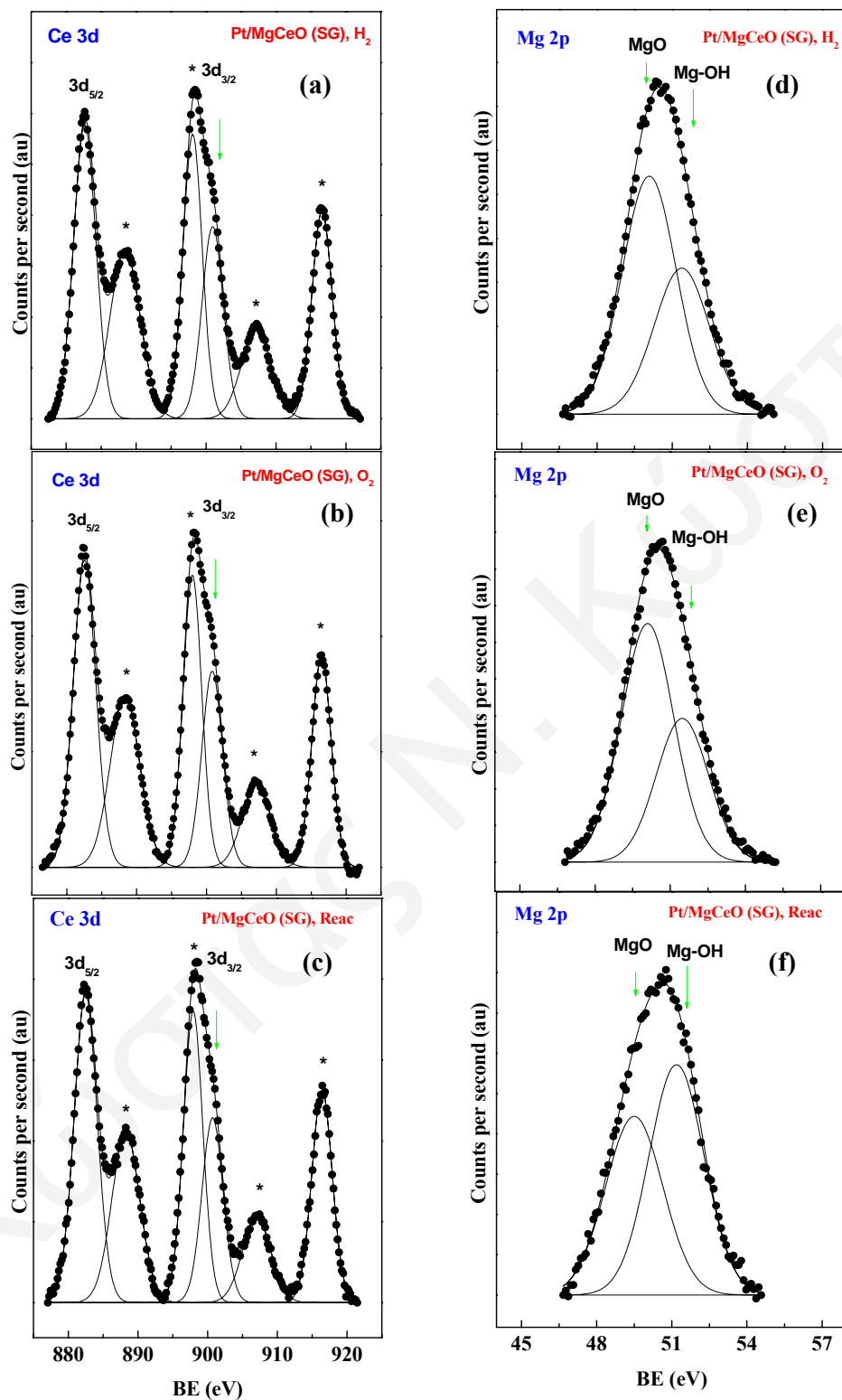
Επιπλέον, το επιφανειακό κλάσμα Ce/Mg φαίνεται να αλλάζει σημαντικά ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής του καταλύτη, ειδικότερα στην περίπτωση του καταλύτη που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Sol-Gel (SG). Συγκεκριμένα, ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει από 30 μέχρι 60 φορές μεγαλύτερους λόγους Ce/Mg σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως ακολούθως. Για την παρασκευή του καταλύτη Pt/MgO-CeO_2 , είτε με μηχανική ανάμειξη των στερεών Pt/MgO και Pt/CeO_2 είτε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού του Pt στο υπόστρωμα MgO-CeO_2 γίνεται ανάμειξη των ήδη υπάρχουσων φάσεων των οξειδίων του μαγνησίου και δημητρίου. Μικρές διαφορές στην επιφανειακή συγκέντρωση Ce/Mg μπορούν να εξηγηθούν με βάση μικρές διαφορές στη διασπορά Pt για τα δύο καταλυτικά συστήματα. Αντίθετα, στην περίπτωση του καταλύτη Pt/Mg-Ce-O που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Sol-Gel το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός πλέγματος δεσμών των ατόμων Ce , Mg και O με διαφορετική στοιχειομετρία από ότι στις φάσεις MgO και CeO_2 . Στο πλέγμα αυτό είναι δυνατόν να συμμετέχουν και τα άτομα Pt [22].

Στο Σχήμα 2.16 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS ($\text{O } 1s$) που λήφθηκαν στους καταλύτες Pt/50%MgO-CeO_2 μετά από αντίδραση $\text{NO/H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C για 30min. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.16, οι τρεις στηριζόμενοι καταλύτες παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές όσον αφορά την συγκέντρωση του επιφανειακού οξυγόνου (O^{2-}). Συγκεκριμένα, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με την μέθοδο Sol-Gel παρουσιάζει σημαντικά χαμηλότερη επιφανειακή συγκέντρωση O^{2-} σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με την κεραμική μέθοδο και την μέθοδο του υγρού εμποτισμού παρουσιάζουν την ίδια επιφανειακή συγκέντρωση σε O^{2-} . Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να εξηγηθεί όπως και προηγουμένως, δηλαδή, για την παρασκευή του καταλύτη Pt/MgO-CeO_2 , είτε με μηχανική ανάμειξη των στερεών Pt/MgO και Pt/CeO_2 είτε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού του Pt στο υπόστρωμα MgO-CeO_2 γίνεται ανάμειξη των ήδη υπάρχουσων φάσεων των οξειδίων του μαγνησίου και δημητρίου. Στους τελευταίους καταλύτες η ύπαρξη κενοτήτων οξυγόνου οφείλεται αποκλειστικά στο CeO_2 . Αντίθετα, στην περίπτωση του καταλύτη Pt/Mg-Ce-O που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Sol-Gel το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός πλέγματος δεσμών των ατόμων Ce , Mg και O με διαφορετική στοιχειομετρία από ότι στις φάσεις MgO και CeO_2 . Αυτό πιθανόν να προκαλεί τη δημιουργία αυξημένης συγκέντρωσης κενοτήτων οξυγόνου στην επιφάνεια / υποεπιφάνεια του στερεού που προκύπτει. Η αυξημένη συγκέντρωση κενοτήτων οξυγόνου συνεπάγεται τη μειωμένη συγκέντρωση O^{2-} στην επιφάνεια του στερεού. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.16 και στον Πίνακα 2.7, οι τρεις καταλύτες παρουσιάζουν διαφορετική επιφανειακή συγκέντρωση H_2O μετά από συνθήκες αντίδρασης $\text{NO/H}_2/\text{O}_2$. Το αποτέλεσμα αυτό εξηγείται ως ακολούθως. Η παραγωγή νερού οφείλεται κυρίως στην αντίδραση του H_2 με το O_2 και στην αντίδραση αναγωγής του NO προς σχηματισμό N_2 και H_2O . Λαμβάνοντας υπόψιν το

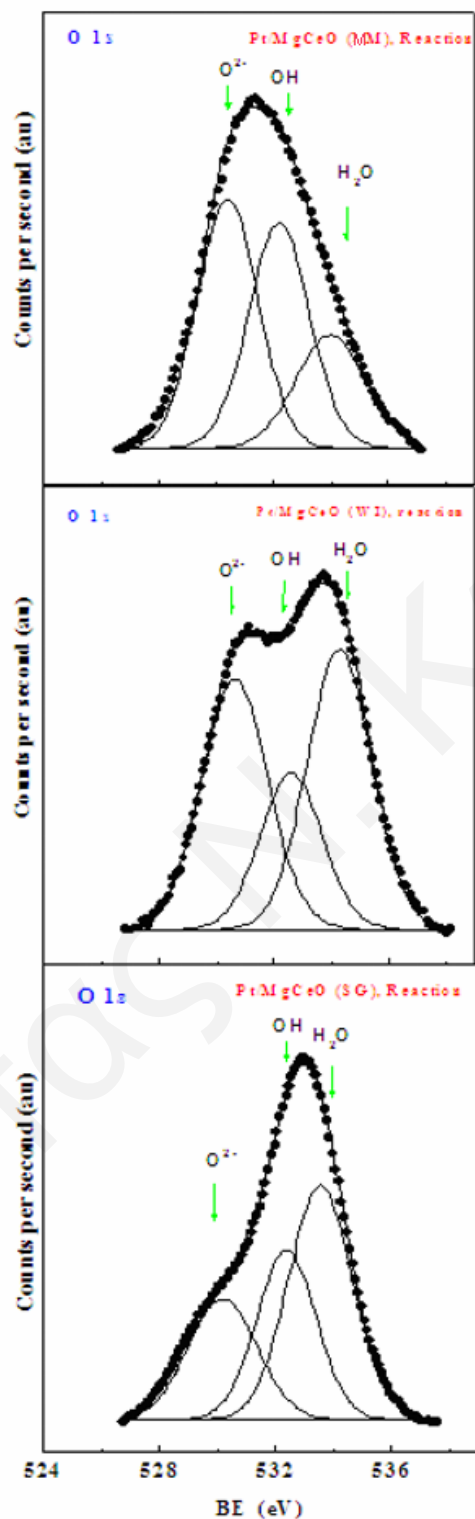
γεγονός ότι ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με την μέθοδο Sol-Gel εμφανίζει την υψηλότερη δραστηριότητα σε TOF(s⁻¹) και την υψηλότερη διασπορά, η συγκέντρωση του παραγόμενου H₂O αναμένεται να είναι η μεγαλύτερη. Αντίθετα, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με μηχανική ανάμιξη αναμένεται να εμφανίζει την χαμηλότερη επιφανειακή συγκέντρωση σε H₂O αφού διαθέτει τη χαμηλότερη διασπορά Pt και TOF_{N₂}.

Πίνακας 2.7: Ενέργειες σύνδεσης και ατομικά κλάσματα που μετρήθηκαν με XPS σε καταλύτες Pt/MgO-CeO₂ μετά από διαφορετικές κατεργασίες.

Καταλύτης	Κατεργασία Καταλύτη	Ce3d _{5/2} eV	Mg 2p eV	O 1s eV	Ατομικό Κλάσμα Ce/Mg
Μηχανική Ανάμιξη	O ₂	882.0	49.9 (40)	530.6 (60)	0.003
		916.1 (14)	51.8 (60)	532.9 (40)	
	H ₂	882.0	50.0 (63)	530.7 (61)	0.004
		916.1 (14)	51.5 (37)	532.8 (39)	
	NO/H ₂ /O ₂	882.2	50.0 (62)	530.5 (39)	0.004
		916.2 (13)	51.6 (38)	532.8 (38) 534.0 (23)	
Sol-Gel	O ₂	882.5	50.1 (63)	530.2 (57)	0.188
		916.5 (14)	51.4 (27)	532.3 (43)	
	H ₂	882.6	50.1 (61)	530.3 (57)	0.199
		916.6 (14)	51.4 (39)	532.4 (43)	
	NO/H ₂ /O ₂	882.5	49.6 (47)	530.3 (25)	0.234
		916.4 (14)	51.2 (53)	532.5 (30) 533.6 (45)	
Υγρός Εμποτισμός	O ₂	882.5	50.0 (60)	530.5 (60)	0.005
		916.1 (16)	51.4 (40)	532.5 (40)	
	H ₂	882.3	50.1 (60)	530.6 (60)	0.005
		916.0 (16)	51.5 (40)	532.7 (40)	
	NO/H ₂ /O ₂	882.4	50.2 (64)	530.6 (39)	0.007
		916.3 (15)	51.6 (36)	532.6 (21) 534.2 (40)	



Σχήμα 2.15: Φάσματα XPS για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Sol-Gel, μετά από αναγωγή σε H₂/He: (a) και (d), οξείδωση σε O₂/He: (b) και (e) και αντίδραση σε NO/H₂/O₂: (c) και (f).



Σχήμα 2.16: Φάσματα XPS (O1s) για τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C. Μέθοδοι παρασκευής: Μηχανική ανάμιξη (MM), Υγρός Εμποτισμός (WI), Sol-Gel (SG).

- **Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση NO**
- **Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt/μεταλλοξείδιο**

Η μελέτη της αλληλεπίδρασης του NO με την καταλυτική επιφάνεια των στερεών Pt/MgO-CeO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂ καθώς και των αντίστοιχων υποστρωμάτων, έγινε με πειράματα εκλεκτικής χημικής προσρόφησης NO σε θερμοκρασία δωματίου ακολουθούμενα από πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) υπό ροή He.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ακόλουθη:

20% O₂/He (500°C, 2h) → He (500°C, 5min) → ψύξη υπό ροή He στους 300°C
 (1) (2) (3)
 → H₂ (300°C, 2h) → He (300°C, 10 min) → ψύξη υπό ροή He στους 25°C
 (4) (5) (6)
 → 0.5% NO/He (25°C, 30min) → He (25°C, 5min) → TPD σε He.
 (7) (8) (9)

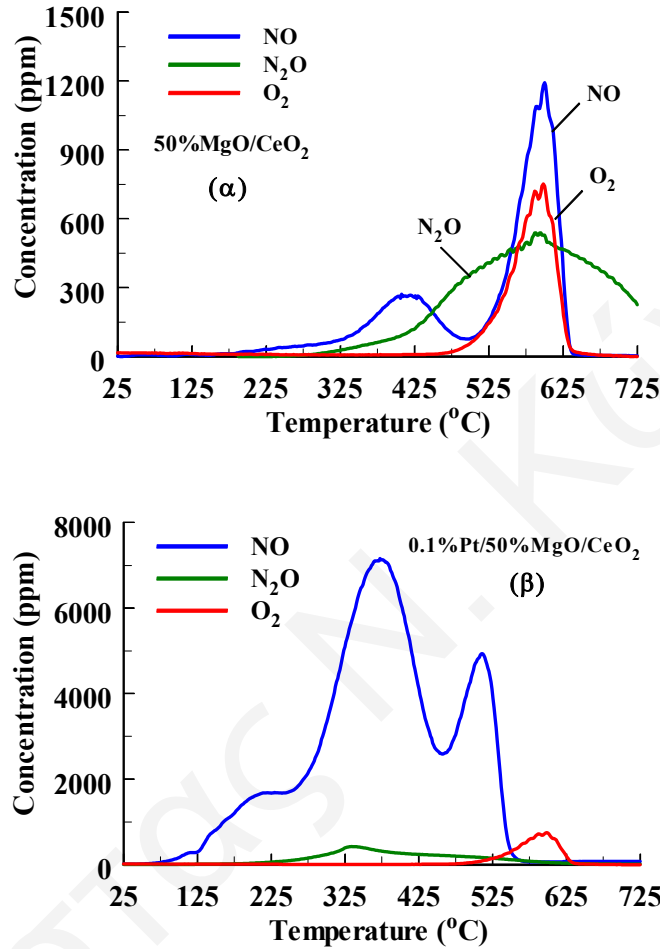
Στην περίπτωση των υποστρωμάτων ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία εκτός από τα βήματα 3-5 (μπλε χρώμα).

Στο Σχήμα 2.17 παρουσιάζονται τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) NO, N₂O και O₂ για το υπόστρωμα 50%MgO/CeO₂ (Σχήμα 2.17α) και για τον καταλύτη 0.1%κ.βPt/50%MgO/CeO₂ (Σχήμα 2.17β). Το φάσμα εκρόφησης για το NO του υποστρώματος 50%MgO/CeO₂ (Σχήμα 2.17α) παρουσιάζει δύο κορυφές, γεγονός που αποδεικνύει την ετερογένεια της επιφάνειας του υποστρώματος αυτού. Δηλαδή, μόρια NO προσροφούνται στην επιφάνεια του υποστρώματος με σχηματισμό χημικού δεσμού διαφορετικής ισχύος. Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη δύο ειδών ενεργών κέντρων προσρόφησης. Η πρώτη κορυφή εμφανίζεται στους 425°C με σχετικά χαμηλή συγκέντρωση εκροφημένου NO σε αντίθεση με τη δεύτερη πιο οξεία κορυφή η οποία εμφανίζεται στους 600°C με μεγαλύτερη ποσότητα εκροφημένου NO. Η μεγαλύτερη ποσότητα NO είναι χημειοροφημένη ισχυρά στο υπόστρωμα αφού χρειάζονται πολύ μεγαλύτερες θερμοκρασίες για την εκρόφηση της (μεγάλη 2^η κορυφή). Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατηρούνται επίσης κορυφές εκρόφησης N₂O και O₂, μία για το κάθε είδος. Για το N₂O παρατηρείται μια πολύ πλατιά κορυφή στους 330°C ενώ για το O₂ μία οξεία κορυφή στους 600°C. Η εκρόφηση του N₂O από την επιφάνεια του υποστρώματος υποδηλώνει ότι το προσροφημένο NO διασπάται προς ατομικό άζωτο και οξυγόνο στην επιφάνεια του μεικτού οξειδίου σε T>300°C προς σχηματισμό N₂O. Ο μηχανισμός παραγωγής N₂O και O₂ αποδίδεται από τα εξής στοιχειώδη βήματα [23]:





όπου [NO - S] φανερώνει προσροφημένα είδη NO ήτοι: NO_3^- , NO_2^- και NO^+ (βλέπε Πίνακα 2.10), και S είναι ενεργό κέντρο του υποστρώματος MgO/CeO_2 .



Σχήμα 2.17: Φάσμα NO TPD για το υπόστρωμα 50%MgO/CeO₂ (α) και τον καταλύτη 0.1%wtPt/50%MgO/CeO₂ (β). Συνθήκες προσρόφησης: 0.5%NO/He, T=25°C, Q_T= 30cc/min. Συνθήκες εκρόφησης: Q_{He}= 30cc/min, β= 30°C/min.

Να σημειωθεί ότι μέρος της παραγωγής O₂ θα μπορούσε να προέλθει και από την εκρόφιση O₂ από το υπόστρωμα του CeO₂, όπως έχει αναφερθεί και στην βιβλιογραφία [24, 25]. Όμως, το γεγονός ότι οι ποσότητες του O₂ και N₂O που μετρήθηκαν βρίσκονται στη στοιχειομετρική αναλογία 1:2, ενισχύει ξεκάθαρα την ύπαρξη των μηχανιστικών βημάτων τα οποία περιγράφονται από τις Εξς. 2.6, 2.7 και 2.9. Η ποσότητα των εκροφημένων NO, N₂O, N₂ και O₂ που μετρήθηκαν τόσο για το υπόστρωμα 50%MgO/CeO₂ όσο και για τον καταλύτη 0.1%wtPt/50%MgO/CeO₂ παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.8.

Πίνακας 2.8: Ποσότητες εκροφημένων ειδών ($\mu\text{moles/g}_{\text{κατ}}$) κατά την διάρκεια πειραμάτων Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης (TPD) στους καταλύτες Pt/MgO/CeO₂, Pt/Al₂O₃ και Pt/SiO₂ καθώς και στα υποστρώματα τους.

Δείγμα Καταλύτη	NO	N ₂ O	N ₂	O ₂	Συνολική ποσότητα ατομικού N	θ_{NO}
	$\mu\text{moles/g}$					
0.1%Pt/ 50%MgO/CeO ₂	91.7	5.6			92.9	23.2
50%MgO/CeO ₂	7.0	5.4		2.7	17.8	----
0.1%Pt/Al ₂ O ₃	14.3	1.6			17.45	3.9
Al ₂ O ₃	7.3				7.31	
0.1%Pt/SiO ₂	1.7				1.7	0.5
SiO ₂						

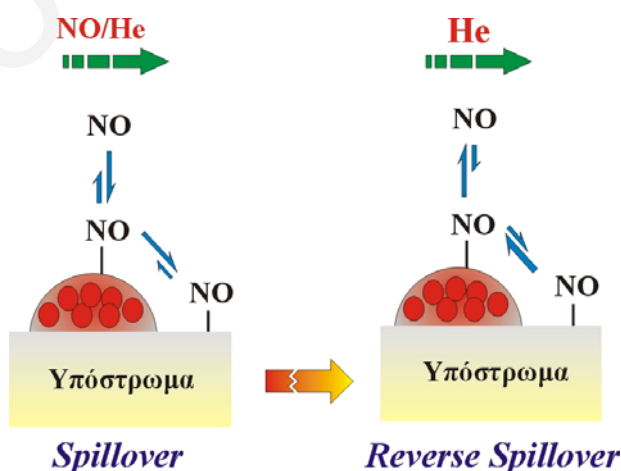
Το φάσμα εκρόφησης NO για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO/CeO₂ παρουσιάζει δύο ευδιάκριτες κορυφές εκρόφησης ($T_M=370^\circ\text{C}$ και 500°C) μετατοπισμένες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με τις κορυφές εκρόφησης του NO από το υπόστρωμα, καθώς και μία μικρή κορυφή (ώμος) σε πολύ πιο χαμηλές θερμοκρασίες ($T_M=225^\circ\text{C}$). Η ύπαρξη των τριών αυτών κορυφών φανερώνει σε μεγάλο βαθμό την ύπαρξη διαφορετικών ειδών προσροφημένου NO στην επιφάνεια του καταλύτη. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα FTIR που λήφθηκαν για τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από χημειορόφηση NO στους 25°C (Σχ. 2.26). Να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ (Σχήμα 2.17β) το πείραμα NO TPD οδηγεί μόνο σε εκρόφηση μοριακά προσροφημένου NO χωρίς περαιτέρω αντίδραση προς σχηματισμό N₂ και N₂O, σε αντίθεση με την περίπτωση του υποστρώματος (Σχήμα 2.17α).

Το γεγονός ότι στον στηριζόμενο καταλύτη Pt η μεγαλύτερη ποσότητα του ροφημένου NO εκροφάται σε αρκετά πιο χαμηλή θερμοκρασία σε σχέση με το υπόστρωμα, αυτό οφείλεται στην παρουσία του μετάλλου. Ένα σημαντικό αποτέλεσμα το οποίο φαίνεται στον Πίνακα 2.8 είναι το γεγονός ότι η ποσότητα του εκροφημένου NO από το στηριζόμενο καταλύτη Pt ξεπερνά αυτή που αντιστοιχεί αθροιστικά σε χημική προσρόφηση στο μέταλλο (μονομοριακή κάλυψη, 4.4 $\mu\text{moles/g}$) και στο υπόστρωμα. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται ως εξής. Όταν το αέριο μίγμα NO/He αντιδρά με την επιφάνεια του στηριζόμενου καταλύτη Pt, αναμένεται ταυτόχρονη χημική προσρόφηση του NO στο μέταλλο, στο υπόστρωμα όσο και σε κέντρα προσρόφησης τα οποία βρίσκονται στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Η παρουσία του μετάλλου φαίνεται να ενεργοποιεί κέντρα προσρόφησης NO στο υπόστρωμα, όπου αρχικά προσροφημένο NO στο μέταλλο διαχέεται προς αυτά τα κέντρα κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **spillover** από το μέταλλο στο υπόστρωμα. Κατά την διάρκεια της

εκρόφησης (TPD), το προσροφημένο NO στις διάφορες θέσεις που αναφέρθηκαν πιο πάνω μπορεί να εκροφηθεί σαν μοριακό NO ή να διαχυθεί από το υπόστρωμα στο μέταλλο όπου στη συνέχεια αντιδρά πιο εύκολα προς N₂O και N₂. Το φαινόμενο αυτό, όπου το NO διαχέεται από το υπόστρωμα στο μέταλλο ονομάζεται **reverse spillover** και η όλη διαδικασία περιγράφεται διαγραμματικά στο Σχήμα 2.18. Παρόλο που ο μηχανισμός spillover NO δεν έχει αναφερθεί προηγουμένως στη βιβλιογραφία για στηριζόμενους καταλύτες Pt, εντούτοις υπάρχουν αναφορές για την ύπαρξη του φαινομένου στην περίπτωση της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής του NO με NH₃ (NH₃-SCR) στον καταλύτη V₂O₅/TiO₂ [26]. Μια άλλη εξήγηση για το φαινόμενο αυτό μπορεί να βασιστεί στη δημιουργία νέων ενεργών κέντρων για την προσρόφηση του NO στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Παρόλα αυτά, η μεγάλη διαφορά της ποσότητας του εκροφημένου NO στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ σε σχέση με το άθροισμα των επιφανειακών ατόμων Pt (4.4 μmoles/g) και της ποσότητας που προσροφά το υπόστρωμα, υποδεικνύει ότι τουλάχιστον μέρος της ποσότητας του εκροφημένου NO οφείλεται στο μηχανισμό spillover.

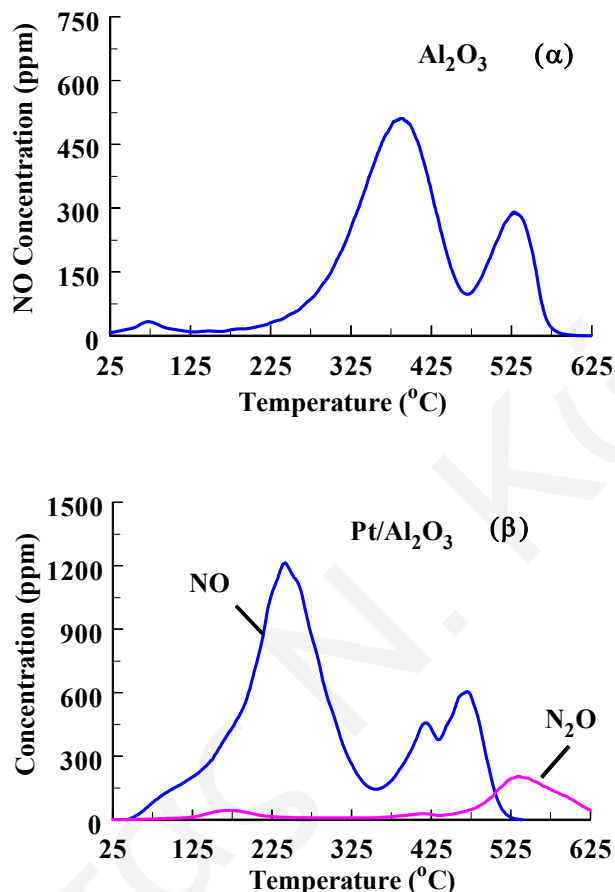
Επιπλέον, όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.17, η μεγαλύτερη ποσότητα του προσροφημένου NO τόσο στο υπόστρωμα όσο και στον στηριζόμενο καταλύτη εκροφάται χωρίς να διασπαστεί. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η σχάση του δεσμού N-O (Εξ. 2.6) είναι κατά πάσα πιθανότητα το αργό βήμα της αντίδρασης διάσπασης του NO προς σχηματισμό των ενδιάμεσων NO_x ειδών. Περισσότερες μηχανιστικές πληροφορίες τόσο για το μηχανισμό διάσπασης όσο και για το μηχανισμό αναγωγής του NO θα δοθούν σε επόμενο κεφάλαιο.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η χημική προσρόφηση του NO στον στηριζόμενο καταλύτη Pt έχει αυξηθεί σημαντικά με την παρουσία του Pt (θ=20.7, Πίνακας 2.8). Στο αποτέλεσμα αυτό μπορεί να συμβάλλει επίσης και η μεγάλη διασπορά του Pt στο υπόστρωμα (D=90%) η οποία μπορεί να επηρεάσει τόσο ηλεκτρονικά όσο και γεωμετρικά (νέες θέσεις προσρόφησης στην διεπιφάνεια μετάλλου/υποστρώματος) τα ενεργά κέντρα προσρόφησης του NO στο υπόστρωμα [15].



Σχήμα 2.18: Διαγραμματική παρουσίαση του φαινομένου *spillover* και *reverse spillover* NO μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος.

Στο Σχήμα 2.19 παρουσιάζονται φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) NO και N₂O για το υπόστρωμα Al₂O₃ (Σχήμα 2.19α) και τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ (Σχήμα 2.19β) μετά από χημική προσρόφηση NO στους 25°C και εκρόφηση κάτω από συνεχή ροή He.



Σχήμα 2.19: Φάσμα NO TPD για το υπόστρωμα Al₂O₃ (α) και τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ (β). Συνθήκες προσρόφησης: 0.5%NO/He, T=25°C, Q_T= 30cc/min. Συνθήκες εκρόφησης: Q_{He}= 30cc/min, β= 30°C/min.

Στην περίπτωση του υποστρώματος (Σχ. 2.19α) παρατηρείται μόνο εκρόφηση NO. Οι δύο κύριες κορυφές εκρόφησης παρατηρούνται στους 375 και 525°C, ενώ μια πολύ μικρότερη κορυφή εμφανίζεται στους 75°C. Η εξήγηση για την μορφή του φάσματος εκρόφησης είναι η ίδια όπως και στην περίπτωση του υποστρώματος 50%MgO-CeO₂ (Σχ. 2.17α). Δηλαδή, η ύπαρξη περισσοτέρων της μιας κορυφής υποδηλώνει την ύπαρξη περισσοτέρων του ενός είδους ενεργών κέντρων για την προσρόφηση του NO (π.χ. NO₃⁻ vs NO₂⁻) ή διαφορετικού τρόπου χημικής προσρόφησης του NO στο ίδιο ενεργό κέντρο. Όπως και στην περίπτωση του υποστρώματος 50%MgO-CeO₂, η εκρόφηση της μεγαλύτερης ποσότητας του προσροφημένου NO λαμβάνει χώρα σε σχετικά ψηλές θερμοκρασίες (>300°C) λόγω

ισχυρής προσρόφησης του NO στα κέντρα του υποστρώματος. Σε αντίθεση όμως με το υπόστρωμα 50%MgO-CeO₂ (Σχήμα 2.17α), στην περίπτωση του Al₂O₃ δεν παρατηρείται εκρόφηση N₂O αλλά ούτε O₂. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι η διάσπαση του NO δεν λαμβάνει χώρα στη επιφάνεια του Al₂O₃, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [27].

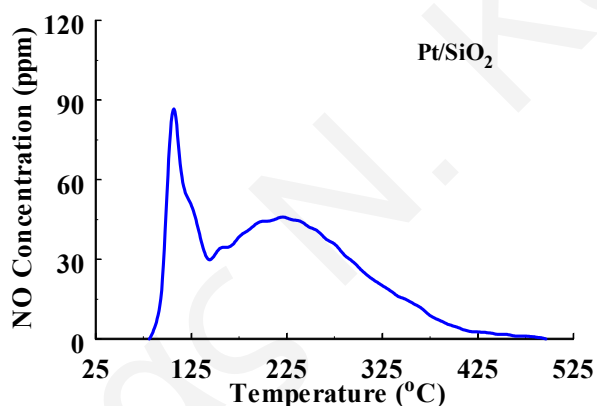
Στην περίπτωση του στηριζόμενου καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ (Σχήμα 2.19β), εκτός από το NO παρατηρείται και εκρόφηση N₂O. Συγκεκριμένα, μια μεγάλη κορυφή NO παρατηρείται στους 240°C, ενώ δύο μικρότερες κορυφές εμφανίζονται στους 420 και 470°C. Μια μικρή κορυφή που αντιστοιχεί σε εκρόφηση N₂O εμφανίζεται στους 535°C, ενώ μια ακόμη μικρότερη κορυφή παρατηρείται μεταξύ 120-230°C. Από την σύγκριση των Σχημάτων 2.19α και 2.19β φαίνεται ξεκάθαρα ότι το φάσμα εκρόφησης του NO στον καταλύτη Pt/Al₂O₃ έχει μετατοπιστεί σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με αυτό του υποστρώματος Al₂O₃. Όπως και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, η ποσότητα του εκροφημένου NO από το μεταλλικά στηριζόμενο καταλύτη Pt/Al₂O₃ ξεπερνά αυτή που αντιστοιχεί αθροιστικά σε χημική προσρόφηση στο μέταλλο (μονομοριακή κάλυψη, 4.45 μmoles/g) και στο υπόστρωμα (Πίνακας 2.8). Η εξήγηση για το φαινόμενο αυτό είναι η ίδια όπως δόθηκε προηγουμένως και παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.18. Από τη σύγκριση των φασμάτων εκρόφησης NO που παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.19α και 2.19β, θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι η εμφάνιση της νέας κορυφής NO στους 240°C στον καταλύτη Pt/Al₂O₃ πιθανότατα να οφείλεται στην δημιουργία ενός νέου είδους ροφημένου NO το οποίο δημιουργήθηκε λόγω *reverse spillover* από το υπόστρωμα.

Η παραγωγή N₂O στον καταλύτη Pt/Al₂O₃ προέρχεται από αντίδραση του NO του υποστρώματος με ατομικό προσροφημένο N που βρίσκεται στο Pt σύμφωνα με την Εξ. 2.7. Το γεγονός ότι η κορυφή του N₂O καταλύτη στον Pt/Al₂O₃ εμφανίζεται στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή με την τελευταία κορυφή NO στο υπόστρωμα Al₂O₃ ενισχύει την πιο πάνω άποψη. Επιπλέον, όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.19, η μεγαλύτερη ποσότητα του προσροφημένου NO τόσο στο υπόστρωμα όσο και στον στηριζόμενο καταλύτη εκροφάται χωρίς να διασπαστεί. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, και επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η σχάση του δεσμού N-O (Εξ. 2.6) είναι κατά πάσα πιθανότητα το αργό βήμα της αντίδρασης διάσπασης του NO.

Στο Σχήμα 2.20 παρουσιάζεται το φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) NO για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ μετά από χημική προσρόφηση NO στους 25°C. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι το υπόστρωμα SiO₂ δεν εκρόφησε καθόλου NO ή άλλο παράγωγο του κατά το πείραμα αυτό.

Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το φάσμα εκρόφησης NO που παρατηρήθηκε στον καταλύτη Pt/SiO₂ οφείλεται αποκλειστικά σε προσρόφηση του NO πάνω στο Pt και ίσως μερικώς στην διεπιφάνεια του με το υπόστρωμα. Πιο αναλυτικά, θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι η πρώτη κορυφή εκρόφησης NO

που εμφανίζεται στους 110°C (Σχήμα 2.20) οφείλεται σε προσροφημένο NO πάνω στο Pt, ενώ η δεύτερη πολύ πλατιά κορυφή που εμφανίζεται μεταξύ 130-420°C πιθανώς να οφείλεται σε προσροφημένο NO στην διεπιφάνεια Pt-SiO₂. Τα φάσματα FTIR που λήφθηκαν για το παρόν καταλυτικό σύστημα μετά από χημειορόφηση NO στους 25°C επιβεβαιώνουν την ύπαρξη προσροφημένων ειδών στην διεπιφάνεια μετάλλου υποστρώματος (βλέπε Σχ. 2.31). Ο Burch και οι συνεργάτες του [28] έχουν παρουσιάσει ένα διαφορετικό φάσμα εκρόφησης NO για τον καταλύτη 5%κ.β.Pt/SiO₂, τόσο σε ότι αφορά τη μορφή όσο και τη θέση του. Επιπλέον, παρατηρήθηκε η εμφάνιση δύο κορυφών που αντιστοιχούσαν σε N₂ και N₂O [28], αποτέλεσμα εντελώς αντίθετο με αυτό που λήφθηκε στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ στην παρούσα Διατριβή. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός προσρόφησης του NO στον καταλύτη Pt/SiO₂ πιθανώς να επηρεάζεται από το μέγεθος και μορφολογία των κρυσταλλιτών Pt (structure sensitive), αφού το υπόστρωμα δεν προσροφά NO. Περισσότερες λεπτομέρειες για το μηχανισμό προσρόφησης του NO θα δοθούν σε επόμενο Κεφάλαιο.

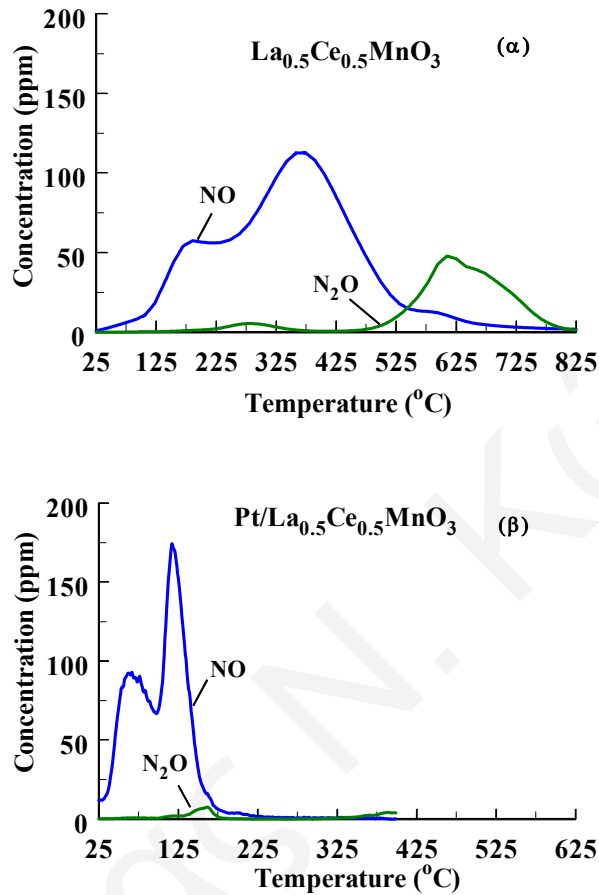


Σχήμα 2.20: Φάσμα εκρόφησης NO TPD για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃. Συνθήκες προσρόφησης: 0.5%NO/He, T=25°C, Q_T= 30cc/min. Συνθήκες εκρόφησης: Q_{He}= 30cc/min, β= 30°C/min.

➤ Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Περοβσκιτικό Υπόστρωμα

Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO στους καταλύτες Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ καθώς και στα υποστρώματά τους έγιναν σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται στη προηγούμενη ενότητα. Στο Σχήμα 2.21 παρουσιάζονται φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) NO και N₂O για το υπόστρωμα La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχήμα 2.21α) και για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχήμα 2.21β) μετά από χημική προσρόφηση NO στους 25°C. Στην περίπτωση του φάσματος εκρόφησης του υποστρώματος La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ παρατηρείται μια ευδιάκριτη κορυφή εκρόφησης NO στους 365°C και μια μικρότερη στους 175°C (ώμος). Επιπλέον, μια πλατειά κορυφή εκρόφησης N₂O εμφανίζεται στους 620°C, ενώ μια πολύ μικρότερη κορυφή παρατηρείται στους 280°C. Αντίθετα, στην περίπτωση του καταλύτη

Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχήμα 2.21β) παρατηρούνται δύο κορυφές εκρόφησης NO με μέγιστα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η πρώτη κορυφή εμφανίζεται στους 65°C, ενώ η δεύτερη πιο οξεία κορυφή εμφανίζεται στους 120°C.



Σχήμα 2.21: Φάσμα εκρόφησης (TPD) NO για το υπόστρωμα La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (α) και τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (β). Συνθήκες προσρόφησης: 0.5%NO/He, T=25°C, Q_T= 30cc/min. Συνθήκες εκρόφησης: Q_{He}= 30cc/min, β= 30°C/min.

Επιπλέον, παρατηρείται μια μικρή κορυφή εκρόφησης N₂O στην θερμοκρασιακή περιοχή 130-185°C, σε αντίθεση με το υπόστρωμα La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ όπου η εκρόφηση του N₂O παρατηρήθηκε σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι ποσότητες του NO και N₂O που εκροφήθηκαν από τα δύο στερεά είναι σημαντικά διαφορετικές και δίνονται στον Πίνακα 2.9. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ η ποσότητα του εκροφημένου NO είναι περίπου 2 φορές μικρότερη από αυτή που εκροφήθηκε από το αντίστοιχο υπόστρωμα. Επιπλέον, τόσο το σχήμα όσο και η θέση του φάσματος παρουσιάζουν σημαντική διαφορά για τα δύο στερεά. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στους πιο κάτω λόγους:

α) Η εναπόθεση Pt πιθανόν να έχει αλλάξει την προσροφητική ικανότητα του υποστρώματος. Αυτό είναι δυνατό να συμβαίνει λόγω ηλεκτρονιακών

αλληλεπιδράσεων (short-range electronic interactions) μεταξύ των κρυσταλλιτών Pt και των κέντρων προσρόφησης NO του υποστρώματος.

β) Η εναπόθεση Pt πιθανόν να έχει προκαλέσει την μερική επικάλυψη ενεργών κέντρων προσρόφησης NO του υποστρώματος από κρυσταλλίτες Pt.

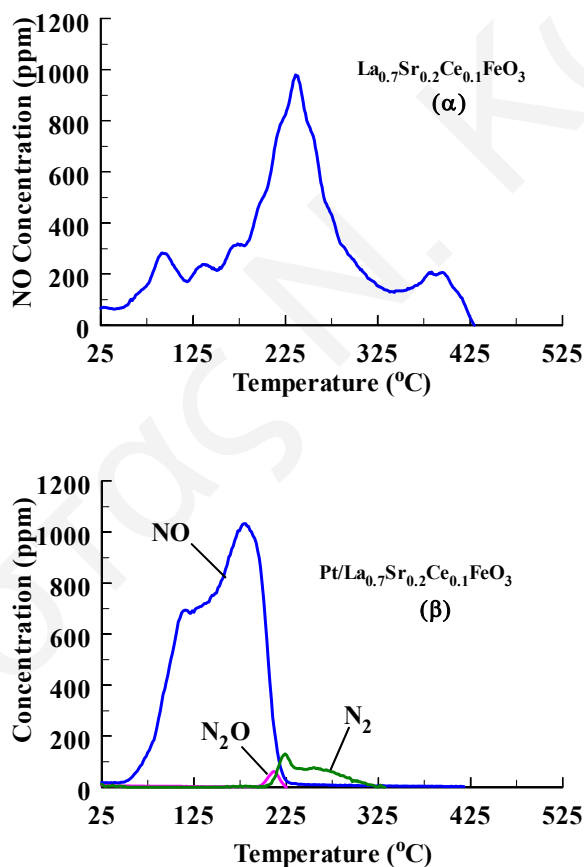
Πίνακας 2.9: Ποσότητες εκροφημένων ειδών (μmoles/g_{κατ}) και ισοδυναμικής κάλυψης θ κατά την διάρκεια Θερμοπρογραμματιζόμενης Εκρόφησης (TPD) στους καταλύτες Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ καθώς και στα υποστρώματα τους.

Δείγμα Καταλύτη	NO	N ₂ O	N ₂	O ₂	Συνολική ποσότητα ατομικού N μmoles/g	θ _{NO}
	μmoles/g					
Pt/La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	2.95	0.03			3.01	0.65
La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	6.26	0.8			7.86	
Pt/La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	11.3	0.1	1.3		14.1	3.1
La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	12.2				12.2	

Όπως είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία [29], η χημική προσρόφηση του NO στα μεταλλοξείδια γίνεται με τη συμμετοχή μεταλλοκατιόντων του υποστρώματος, ανιόντων οξυγόνου και κενοτήτων οξυγόνου προς σχηματισμό διαφόρων νιτρικών (nitrate) ή νιτρώδων (nitrite) ενδιάμεσων ειδών. Από την σύγκριση των φασμάτων εκρόφησης που παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.21α και 2.21β, μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι η διάσπαση των δεσμών N-O στα πιο πάνω νιτρικά ή νιτρώδη είδη γίνεται αρκετά δυσκολότερα στην περίπτωση του υποστρώματος La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ παρά στην περίπτωση του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη. Η παραγωγή του N₂O προέρχεται από την διάσπαση του NO στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών Pt, σύμφωνα με τις Εξς. 2.6, 2.7 και 2.9. Επιπλέον, όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.21, η μεγαλύτερη ποσότητα προσροφημένου NO εκροφάται χωρίς να διασπαστεί. Το γεγονός αυτό, όπως και στην περίπτωση των προηγούμενων καταλυτών, υποδεικνύει ότι η σχάση του δεσμού N-O είναι κατά πάσα πιθανότητα το αργό βήμα της αντίδρασης διάσπασης του NO.

Στο Σχήμα 2.22 παρουσιάζονται φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) NO και N₂O για το υπόστρωμα La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχήμα 2.22α) και τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχήμα 2.22β) μετά από χημική προσρόφηση NO στους 25°C. Στην περίπτωση του υποστρώματος La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ παρατηρείται μια έντονη και ευδιάκριτη κορυφή εκρόφησης NO στους 230°C, ενώ μικρότερες κορυφές εμφανίζονται αριστερά και δεξιά της κύριας κορυφής. Αντίθετα, στην περίπτωση του στηριζόμενου καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχήμα 2.22β), εκτός από NO παρατηρούνται επίσης κορυφές εκρόφησης N₂O και N₂. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μια πλατειά κορυφή εκρόφησης NO στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-

225°C η οποία εμφανίζει ώμο στο δεξιό της μέρος. Επιπλέον, εμφανίζεται μια μικρή και πλατειά κορυφή N₂ στην περιοχή 200-325°C καθώς επίσης και μια μικρότερη κορυφή N₂O στους 195°C. Οι ποσότητες των εκροφόμενων NO, N₂O και N₂ για τον καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ καθώς και για το αντίστοιχο υπόστρωμα αναφέρονται στον Πίνακα 2.9. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.9, η ποσότητα του NO που προσροφάται στον καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ είναι πολύ κοντά στο άθροισμα της ποσότητας του επιφανειακού Pt και της ποσότητας του NO που προσροφάται στο αντίστοιχο υπόστρωμα. Παρόλα αυτά τόσο η μορφή όσο και η θέση των φασμάτων του Σχήματος 2.22 είναι σημαντικά διαφορετικές για τα δύο στερεά. Η εκρόφηση του NO σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς και η παραγωγή N₂O και N₂ στον στηριζόμενο καταλύτη (όχι στο υπόστρωμα) υποδεικνύει, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ότι η διάσπαση του δεσμού N-O των ειδών NO_x, τα οποία βρίσκονται προσροφημένα στο υπόστρωμα, γίνεται ευκολότερα παρουσία Pt.



Σχήμα 2.22: Φάσμα εκρόφησης (TPD) NO για το υπόστρωμα La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (α) και για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (β). Συνθήκες προσρόφησης: 0.5%NO/He, T=25°C, Q_T= 30cc/min. Συνθήκες εκρόφησης: Q_{He}= 30cc/min, β= 30°C/min.

Από την σύγκριση των φασμάτων εκρόφησης NO των Σχημάτων 2.21 και 2.22 φαίνεται ξεκάθαρα ότι οι δύο στηριζόμενοι καταλύτες Pt στα αντίστοιχα

περοβσκιτικά υποστρώματα παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες αλλά και διαφορές όσον αφορά την αλληλεπίδραση τους με το NO. Συγκεκριμένα, οι ομοιότητες που παρουσιάζουν συνοψίζονται ως εξής:

- α) Οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν δύο κορυφές εκρόφησης NO σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, και
- β) Η εκρόφηση του NO από προσροφημένα NO_x είδη γίνεται σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες στους στηριζόμενους καταλύτες σε σχέση με τα υποστρώματα τους.

Οι διαφορές που παρουσιάζουν οι καταλύτες Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ μπορούν να συνοψισθούν ως ακολούθως:

- α) Ο καταλύτης Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ προσροφά σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα NO από τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Πίνακας 2.9).
- β) Η διάσπαση του NO στον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ οδηγεί μόνο στην παραγωγή N₂O, ενώ στην περίπτωση του Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ παράγεται επίσης σημαντική ποσότητα N₂.
- γ) Η εναπόθεση Pt οδηγεί στην ελάττωση της προσροφητικής ικανότητας σε NO_x του υποστρώματος La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃. Το αντίθετο συμβαίνει στην περίπτωση του υποστρώματος La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃.

Περισσότερες εξηγήσεις για τις διαφορές και ομοιότητες που παρουσιάζουν οι πιο πάνω καταλύτες θα δοθούν σε επόμενο Κεφάλαιο.

• Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση O₂

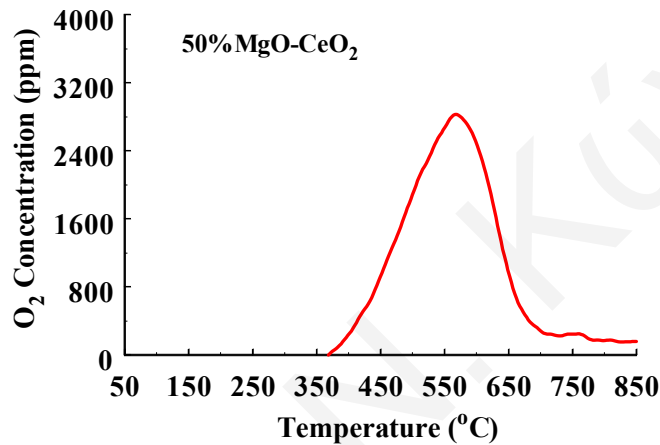
Η μελέτη της αλληλεπίδρασης του O₂ με την καταλυτική επιφάνεια των υποστρωμάτων 50%MgO-CeO₂, La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ και La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃, έγινε με πειράματα προσρόφησης O₂ σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθως με θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση υπό ροή He. Το αποτέλεσμα του πειράματος αυτού αποτελεί επίσης μέτρο για τη μέτρηση της αποθηκευτικής ικανότητας των ανωτέρω υποστρωμάτων σε O₂ (Oxygen Storage Capacity, OSC). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων TPD O₂ για τα πιο πάνω υποστρώματα είναι η ακόλουθη:

20% O₂/He (500°C, 2h) → He (500°C, 5min) → ψύξη υπό ροή He στους 25°C → 2% O₂/He (25°C, 30min) → He (25°C, 5min) → TPD σε He.

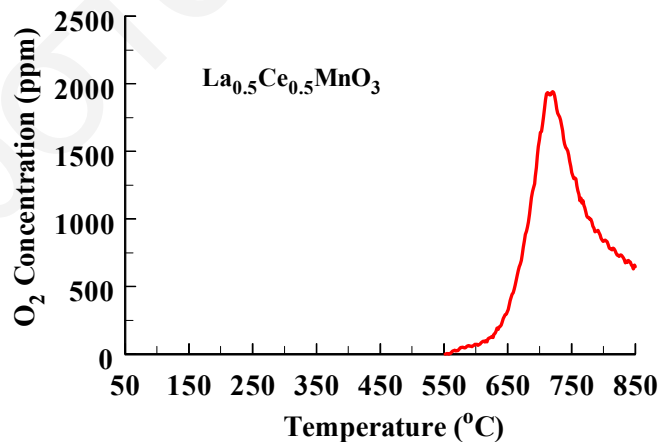
Στα Σχήματα 2.23-2.25 παρουσιάζονται τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) O₂ για τα υποστρώματα 50%MgO/CeO₂, La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃. Το περοβσκιτικό υπόστρωμα La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ βρέθηκε να προσροφά τη μεγαλύτερη ποσότητα O₂ σε σχέση με τα υπόλοιπα υποστρώματα. Συγκεκριμένα, οι ποσότητες οξυγόνου που προσροφήθηκαν στα πιο πάνω υποστρώματα είναι 36.4, 32.5 και 182.4 gatoms O/g_{cat}, για το στερεό 50%MgO/CeO₂, La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃, αντίστοιχα. Επιπλέον, όπως φαίνεται στο φάσμα εκρόφησης του τελευταίου υποστρώματος (Σχ. 2.25), η εκρόφηση του O₂ αρχίζει από σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (270°C), και

συνεχίζεται μέχρι και τους 850°C χωρίς όμως να ολοκληρώνεται η εκρόφιση. Αντίθετα, στο περοβσκιτικό υπόστρωμα $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Σχ. 2.24) η εκρόφιση O_2 αρχίζει στους 550°C και δεν ολοκληρώνεται επίσης μέχρι και τους 850°C. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα περοβσκιτικά υποστρώματα παρέμειναν στους 850°C μέχρι πλήρους εκρόφισης του προσροφημένου O_2 .

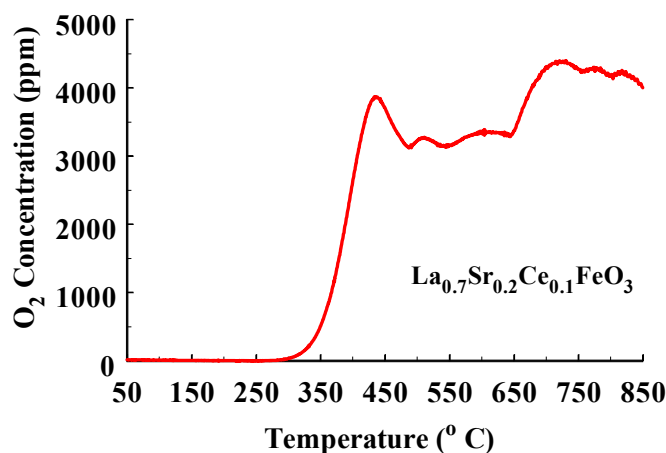
Στην περίπτωση του υποστρώματος 50%MgO-CeO₂ (Σχ. 2.23) παρατηρείται μια εντελώς διαφορετική συμπεριφορά σε ότι αφορά τη μορφή του φάσματος εκρόφισης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.23, η εκρόφιση του O_2 αρχίζει στους 360°C, εμφανίζεται μέγιστος ρυθμός εκρόφισης στους 550°C, ενώ μετά παρατηρείται μια μικρή αλλά σταθερή εκρόφιση O_2 στη περιοχή 700-850°C.



Σχήμα 2.23: Φάσμα εκρόφισης (TPD) O_2 για το υπόστρωμα 50%MgO-CeO₂. Συνθήκες προσρόφισης: 2%O₂/He, T=25°C, Q_T= 30cc/min. Συνθήκες εκρόφισης: Q_{He}= 30cc/min, β= 30°C/min.



Σχήμα 2.24: Φάσμα εκρόφισης (TPD) O_2 για το υπόστρωμα $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$. Συνθήκες προσρόφισης: 2%O₂/He, T=25°C, Q_T= 30cc/min. Συνθήκες εκρόφισης: Q_{He}= 30cc/min, β= 30°C/min.



Σχήμα 2.25: Φάσμα εκρόφησης (TPD) O_2 για το υπόστρωμα $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$. Συνθήκες προσρόφησης: 2% O_2 /He, $T=25^\circ\text{C}$, $Q_1=30\text{cc/min}$. Συνθήκες εκρόφησης: $Q_{\text{He}}=30\text{cc/min}$, $\beta=30^\circ\text{C/min}$.

Η εκρόφηση O_2 από τα τρία πιο πάνω υποστρώματα μπορεί να αποδοθεί στους εξής λόγους:

α) Εκρόφηση O_2 από κενές θέσεις οξυγόνου οι οποίες έχουν πληρωθεί κατά το στάδιο της προσρόφησης. Το είδος του οξυγόνου αυτού είναι 'ευκίνητο' και η εκρόφηση του γίνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Ως πιθανό είδος αναφέρεται το O_2^- και O_2^{2-} [24, 25].

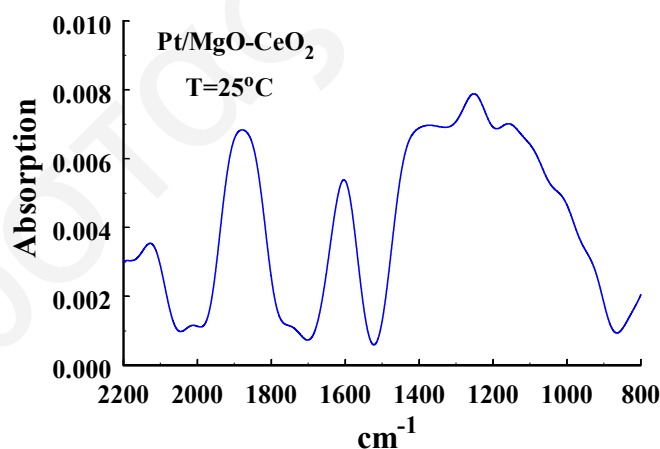
β) Εκρόφηση οξυγόνου της δομής (surface and bulk oxygen, O^{2-} , O^-). Για την εκρόφηση οξυγόνου της δομής απαιτούνται συνήθως πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($T > 700^\circ\text{C}$).

Με βάση τα πιο πάνω, τα φάσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.23-2.25 μπορούν να εξηγηθούν ως ακολούθως. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι τόσο το οξείδιο του δημητρίου [24, 25] όσο και οι περοβσκίτες που μελετήθηκαν στην παρούσα Διατριβή [30] παρουσιάζουν μεγάλες συγκεντρώσεις κενοτήτων οξυγόνου. Για το λόγο αυτό αναμένεται τα υποστρώματα αυτά να προσροφούν σημαντικές ποσότητες οξυγόνου για πλήρωση των κενοτήτων αυτών. Επομένως, αναμένεται να υπάρχει εκρόφηση O_2 από τα πιο πάνω στερεά σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες όπως επιβεβαιώνεται από τα φάσματα των Σχημάτων 2.23-2.25. Επιπλέον, θα μπορούσε να αναφερθεί ότι το οξυγόνο που προσροφάται στις κενές θέσεις των υποστρωμάτων 50%MgO-CeO₂ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ είναι περισσότερο 'ευκίνητο' από το αντίστοιχο του υποστρώματος $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$, αφού το πρώτο εκροφάται σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες από το τελευταίο.

- Χρήση Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (In-Situ DRIFTS)
- Χημική Προσρόφηση NO
- Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/MgO-CeO₂

Στο Σχήμα 2.26 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR που λήφθηκε μετά από χημειορόφηση NO στους 25°C στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂. Σημειώνεται ότι για την εξαγωγή των τελικών φασμάτων FTIR τα οποία παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό και τα οποία αποδίδονται σε προσροφημένα είδη στη στερεά επιφάνεια, έχει προηγηθεί αφαίρεση του αντίστοιχου φάσματος του στερεού το οποίο λήφθηκε υπό ροή He στην ίδια θερμοκρασία προσρόφησης.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.26, το φάσμα FTIR παρουσιάζει 3 ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης και μια πλατειά ταινία απορρόφησης στην περιοχή 1500-900 cm⁻¹. Η πρώτη κορυφή (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματάριθμο) εμφανίζεται στους 2160 cm⁻¹ και αντιστοιχεί στα προσροφημένα είδη NO₂^{δ+} και NO^{δ+} σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται τόσο από τη βιβλιογραφία [32], τόσο και από πειράματα FTIR μετά από προσρόφηση NO₂ στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/MgO-CeO₂, τα οποία διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. (βλέπε Κεφάλαιο 5). Μια δεύτερη κορυφή απορρόφησης παρατηρείται στους 1900 cm⁻¹ και αποδίδεται στο σχηματισμό νιτροζυλίων (*nitrosyls*) στο Pt (Pt-NO^{δ+}) [32]. Η κορυφή που παρατηρείται στους 1620 cm⁻¹ είναι πιθανόν να οφείλεται είτε σε μοριακά προσροφημένο νερό [33], είτε στο σχηματισμό διδοντικών (*bidentate*) νιτρικών στο Pt [29, 33].

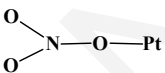
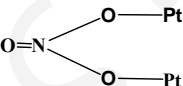
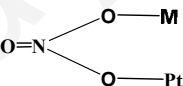
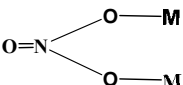
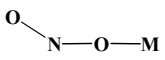
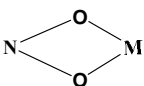


Σχήμα 2.26: Φάσμα υπερύθρου που λήφθηκε στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ μετά από χημειορόφηση NO στους 25°C.

Όλες οι δομές των πιο πάνω ειδών που έχουν αναφερθεί περιγράφονται στον Πίνακα 2.10. Η πλατειά ταινία απορρόφησης που εμφανίζεται στην περιοχή 1500-900 cm⁻¹ οφείλεται σε διάφορα νιτρικά και υπονιτρώδη είδη που σχηματίζονται πάνω στο υπόστρωμα. Λόγω της πολυπλοκότητας της ταινίας αυτής, είναι πολύ δύσκολο να

προσδιοριστεί σε ποια ακριβώς φάση του υποστρώματος είναι προσροφημένα τα τελευταία είδη που έχουν ταυτοποιηθεί. Σημειώνεται ακόμα ότι η συχνότητα απορρόφησης τέτοιων ειδών πάνω σε διαφορετικό μεταλλοκατιόν, M^{n+} , είναι πολλές φορές παρόμοια και διαφέρει, στην καλύτερη περίπτωση, κατά $10-30\text{ cm}^{-1}$ [30-33].

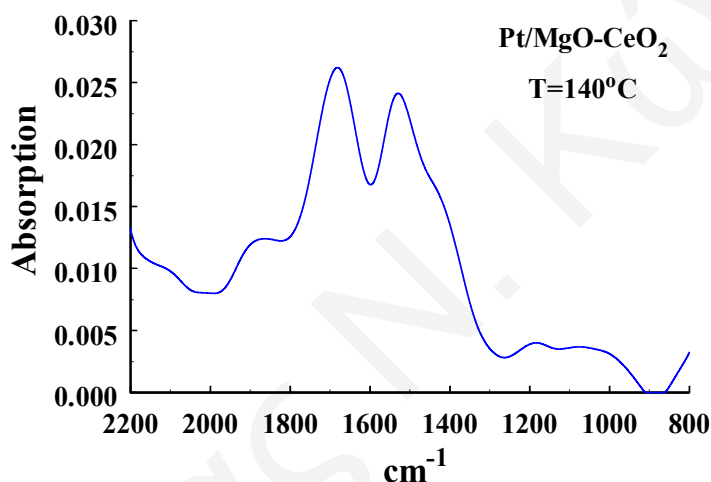
Πίνακας 2.10: Δομή και κυματάριθμος απορρόφησης ειδών NO (NO_x) σε στηριζόμενους καταλύτες Pt.

Είδος	Δομή	Κυματάριθμος (cm^{-1})
Nitric Oxide	NO (g)	1840
Nitrogen hypoxide Nitrosyls on support	M-N ₂ O και M-NO ⁺ ή M-NO ₂ ⁺	~2220
Nitrogen Dioxide	M-NO ₂ ^{δ+} , M-NO ^{δ+}	2100-2200
Nitrosyls on Pt	NO-Pt _{ox}	~1840
	NO-Pt _{red}	~1800
	NO ^{δ+} -Pt	1900-2000
Bridged or bent NO on Pt	Pt _n -NO	1600-1500 (εξαρτάται από το n)
Unidentate Nitrate		1480
Bidentate Nitrates		1620
		1570
		1520
Nitritos on Support		~818 (κάμψης)
		1435-1420 (τάσης)
Nitro NO ₂ ⁻ chelating		1325, 1100-1300

όπου M: Μεταλλοκατιόν υποστρώματος.

Στο Σχήμα 2.27 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR που λήφθηκε μετά από χημειορρόφηση NO στους 140°C στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.27, το φάσμα FTIR παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες αλλά και διαφορές σε σχέση με το αντίστοιχο φάσμα που λήφθηκε στους 25°C (Σχ. 2.26). Η

πρώτη κορυφή (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματάρημο) που εμφανίζεται σαν ώμος μεταξύ 2200 και 2160 cm^{-1} αντιστοιχεί στα προσροφημένα είδη $\text{NO}_2^{\delta+}$ και $\text{NO}^{\delta+}$ σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος [32]. Το είδος αυτό φαίνεται να έχει προέλθει από αντίδραση του NO στην επιφάνεια του Pt. Μια δεύτερη έντονη κορυφή απορρόφησης παρατηρείται στους 1700 cm^{-1} και αποδίδεται στο σχηματισμό γεφυρωτού NO σε δύο ή περισσότερα άτομα Pt ($\text{Pt}_n\text{-NO}$) [30]. Η τελευταία κορυφή εμφανίζεται και στην περίπτωση της προσρόφησης του NO στους 25°C με πολύ μικρότερη ένταση. Παρόλα αυτά, στο φάσμα του Σχήματος 2.27 η κορυφή στους 1700 cm^{-1} παρουσιάζει ώμο που φτάνει μέχρι τους 1870 cm^{-1} . Ο ώμος αυτός οφείλεται στο σχηματισμό νιτρικών (nitrosyls) σε οξειδωμένους κρυσταλλίτες Pt (NO-Pt_{ox}). Τέλος, η έντονη κορυφή που παρατηρείται στους 1520 cm^{-1} οφείλεται στο σχηματισμό *bidentate* νιτρικών στο υπόστρωμα [29, 33].

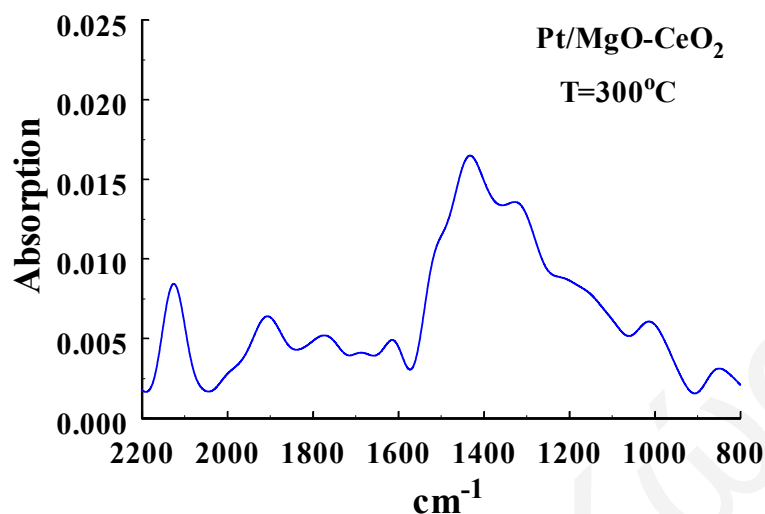


Σχήμα 2.27: Φάσμα υπερώθρου που λήφθηκε στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ μετά από χημειορόφηση NO στους 140°C.

Σημειώνεται ότι η κορυφή στους 1520 cm^{-1} δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση της χημειορόφησης NO στους 25°C (Σχ. 2.26). Επιπλέον, η πλατειά ταινία απορρόφησης που εμφανίζεται μεταξύ 1500-900 cm^{-1} στην περίπτωση της προσρόφησης NO στους 25°C εξαφανίζεται όταν η προσρόφηση γίνει στους 140°C.

Το Σχήμα 2.28 παρουσιάζει το φάσμα FTIR που λήφθηκε μετά από χημειορόφηση NO στους 300°C στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.28, το φάσμα FTIR που λήφθηκε είναι εντελώς διαφορετικό από τα αντίστοιχα φάσματα που λήφθηκαν στους 25°C (Σχ. 2.26) και 140°C (Σχ. 2.27). Συγκεκριμένα, παρατηρείται σημαντική ελάττωση της έντασης των κορυφών που εμφανίζονται πάνω από τους 1600 cm^{-1} , ενώ ταυτόχρονα παρατηρούνται ισχυρές κορυφές στην περιοχή 1000-1600 cm^{-1} . Σημειώνεται ότι στην περιοχή 1600-2000 cm^{-1} εμφανίζονται τα προσροφημένα είδη στο Pt, ενώ οι κορυφές χαμηλότερες των 1600 cm^{-1} οφείλονται αποκλειστικά σε προσροφημένα είδη στο υπόστρωμα. Τέλος, όπως

έχει προαναφερθεί η κορυφή στους 2130 cm^{-1} οφείλεται επίσης σε προσροφημένο είδος NO_2 στο υπόστρωμα (Πίνακας 2.10).



Σχήμα 2.28: Φάσμα υπερόυθρου που λήφθηκε στον καταλύτη 0.1%Pt/50%MgO-CeO₂ μετά από χημειορόφηση NO στους 300°C.

Με σκοπό τον διαχωρισμό των εναλλάξιμων από τα μη εναλλάξιμα προσροφημένα είδη που σχηματίζονται στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ μετά από προσρόφηση NO σε διάφορες θερμοκρασίες, έγιναν πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής NO στους 25, 140 και 300°C σύμφωνα με το σχήμα: $^{14}\text{NO}/\text{He} (T, \Delta t) \rightarrow ^{15}\text{NO}/\text{He} (T, t)$. Η αρχή του πειράματος αυτού βασίζεται στο γεγονός ότι τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης θα σημανθούν με ^{15}N . Το γεγονός αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της συχνότητας δόνησης του δεσμού N-O στα διάφορα ενεργά είδη NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη (isotopic shift). Η ισοτοπική μετατόπιση οφείλεται στην αύξηση της ανηγμένης μάζας των μορίων που σημαίνονται με ^{15}N . Σύμφωνα με την εξίσωση του Young (Εξ. 2.10) αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συχνότητας ταλάντωσης του δεσμού $^{15}\text{N-O}$, σε σχέση με τον αντίστοιχο δεσμό $^{14}\text{N-O}$.

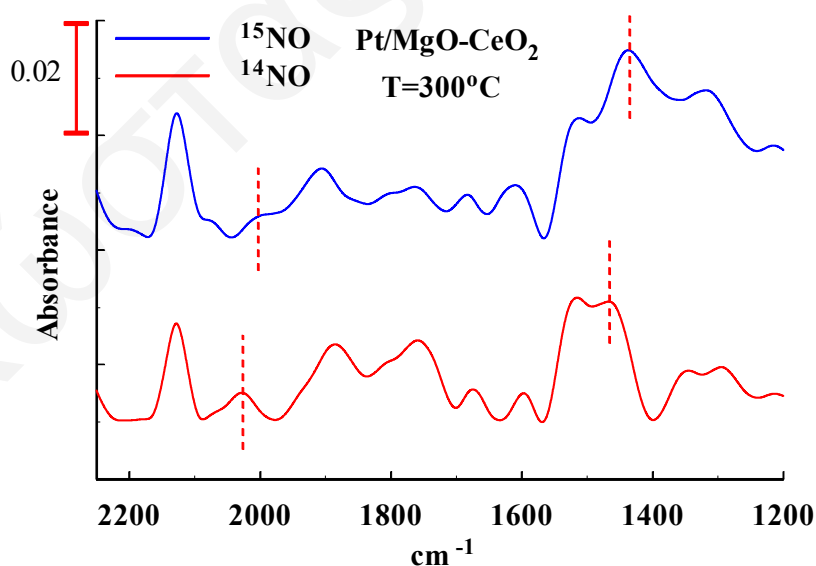
$$\nu \propto \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.10)$$

όπου k είναι μια σταθερά που εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού μεταξύ των ατόμων που ταλαντώνονται, και μ είναι η ανηγμένη μάζα συμπλέγματος των ατόμων που ταλαντώνονται ($\mu = \frac{m_1 + m_2}{2}$).

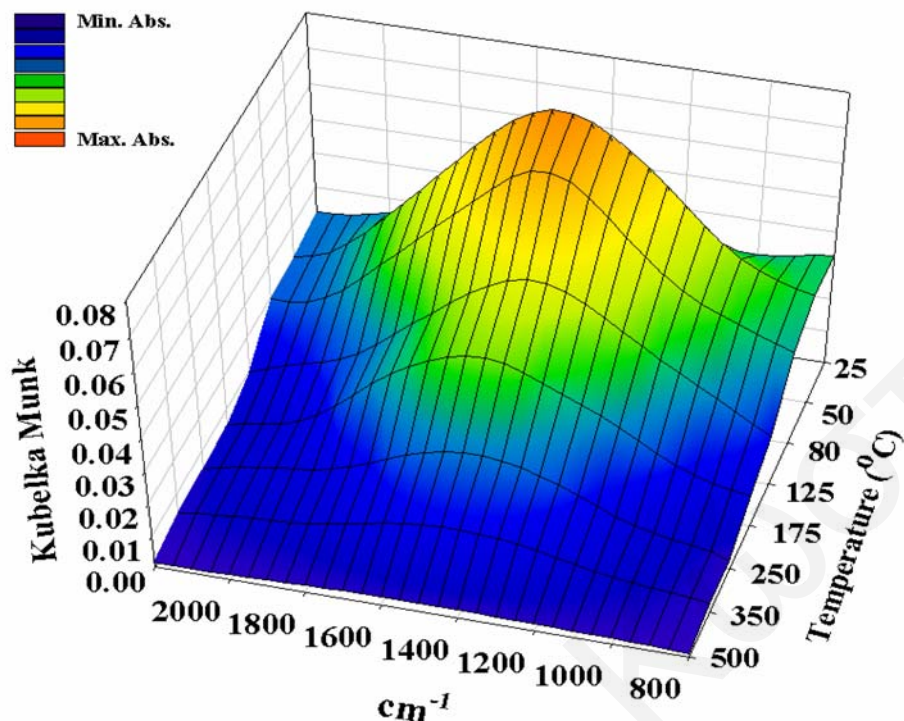
Σύμφωνα με την Εξ. 2.10, η μεταβολή στη συχνότητα ταλάντωσης του δεσμού N-O σε ένα προσροφημένο είδος $^{14}\text{NO}_x$ που σημαίνεται με ^{15}N , κατά την ισοτοπική εναλλαγή, θα είναι περίπου 30 cm^{-1} .

Τα πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής δεν έδειξαν καμιά μετατόπιση στην περίπτωση όπου η χημειορόφηση έγινε στους 25 και 140°C. Όμως στην περίπτωση χημειορόφησης NO στους 300°C έχει παρατηρηθεί ισοτοπική εναλλαγή. Το Σχήμα 2.29 παρουσιάζει συγκριτικά τα φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ στους 300°C πριν και μετά την ισοτοπική εναλλαγή σε ¹⁵NO/He. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.29, μόνο δύο κορυφές απορρόφησης εμφανίζουν μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή. Η πρώτη κορυφή εμφανίζεται στους 2020 cm⁻¹ και οφείλεται στο είδος NO^{δ+}-Pt, ενώ η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται στους 1480 cm⁻¹ και οφείλεται σε Bidentate Nitrates στο υπόστρωμα. Κατά συνέπεια, τα τελευταία είδη είναι τα μόνα που εναλλάσσονται με το NO της αέριας φάσης στους 300°C.

Το Σχήμα 2.30 παρουσιάζει τα φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από χημειορόφηση NO στους 140°C για 15 min και μετά από επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων ειδών που σχηματίστηκαν με 10%H₂/He στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-500°C. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.30, η κορυφή που εμφανίζεται στους 2180 cm⁻¹ καθώς και ο ώμος στους 1840 cm⁻¹ εξαφανίζονται ή μειώνονται δραστικά μετά από αντίδραση με H₂ στους 80°C. Οι τελευταίες κορυφές είναι αυτές που βρέθηκαν να αντιστοιχούν σε προσροφημένα είδη NO₂ και NO σε οξειδωμένους κρυσταλλίτες Pt. Τα τελευταία είδη παρουσιάζονται να είναι περισσότερο ενεργά ως προς το H₂ σε σχέση με το γεφυρωτό NO τόσο στο υπόστρωμα (1520 cm⁻¹) όσο και στο Pt (1700 cm⁻¹). Οι κορυφές που αντιστοιχούν στα γεφυρωτά είδη NO (bridged και bidentate) δεν παρουσιάζονται στο φάσμα υπερύθρου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 175°C.



Σχήμα 2.29: Σύγκριση φασμάτων υπερύθρου που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από χημειορόφηση NO στους 300°C πριν και μετά την ισοτοπική εναλλαγή σε ¹⁵NO/He.



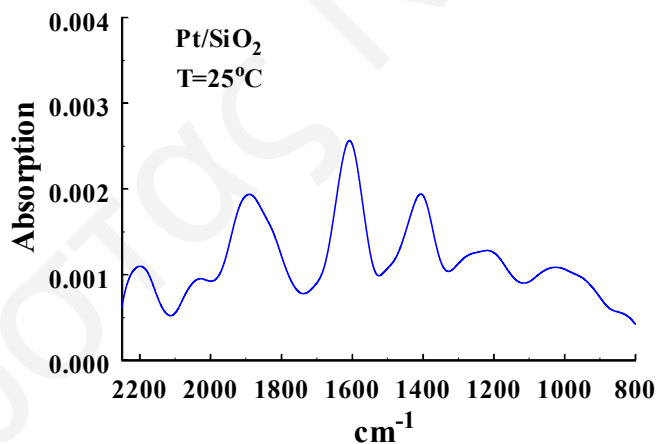
Σχήμα 2.30: Φάσματα υπεράυθρου που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από χημική προσρόφηση NO στους 140°C και επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων ειδών που σχηματίστηκαν με 10% H₂/He στους 25, 50, 80, 125, 175, 250, 350 και 500°C.

- Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/SiO₂

Στο Σχήμα 2.31 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR που λήφθηκε μετά από χημειορόφηση NO στους 25°C στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.31, το φάσμα FTIR που λήφθηκε παρουσιάζει 3 ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης στην περιοχή 2250-1500 cm⁻¹ καθώς και τουλάχιστον ακόμα 3 κορυφές στην περιοχή 800-1500 cm⁻¹. Η πρώτη κορυφή (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματάριθμο) εμφανίζεται στους 2200 cm⁻¹ και αντιστοιχεί σε προσροφημένο διοξείδιο του αζώτου (NO₂) πάνω σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος [31]. Μια δεύτερη κορυφή απορρόφησης παρατηρείται στους 1900 cm⁻¹ παρουσιάζοντας όμοιο μέχρι τους 2000 cm⁻¹ και αποδίδεται στο σχηματισμό του γραμμικού είδους NO^{δ+}-Pt [31]. Η κορυφή που παρατηρείται στους 1620 cm⁻¹ είναι πιθανόν να οφείλεται είτε σε μοριακά προσροφημένο νερό [33], είτε στο σχηματισμό *bidentate* νιτρικών στο Pt [29, 33], όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα. Η κορυφή στους 1420 cm⁻¹ οφείλεται στο σχηματισμό *Nitritos* ειδών που βρίσκονται ασθενώς ροφημένα στο υπόστρωμα (SiO₂). Οι κορυφές απορρόφησης που εμφανίζονται στην περιοχή 1300-800 cm⁻¹ οφείλονται σε διάφορα νιτρώδη (Nitro NO₂⁻ chelating) και υπονιτρώδη είδη που

βρίσκονται ασθενώς ροφημένα στο υπόστρωμα ή σε δονήσεις *bending* των ειδών που απορροφούν σε υψηλότερους κυματάριθμους (Πίνακας 2.10).

Το Σχήμα 2.32 παρουσιάζει το φάσμα FTIR που λήφθηκε μετά από χημειορόφηση NO στους 140°C στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂. Από το Σχήμα 2.32, είναι ξεκάθαρο ότι το φάσμα υπερέθρου που λήφθηκε μετά από προσρόφηση NO στους 140°C είναι αρκετά πιο απλοποιημένο από το αντίστοιχο φάσμα που λήφθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (Σχ. 2.31). Το φάσμα που παρουσιάζεται στο Σχ. 2.32 αποτελείται από τέσσερις ξεκάθαρες κορυφές απορρόφησης. Η πρώτη κορυφή, που είναι και η μικρότερη, εμφανίζεται στους 2130 cm⁻¹ και αντιστοιχεί σε προσροφημένο διοξείδιο του αζώτου (NO₂) πάνω σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος. Η δεύτερη μεγάλη και πλατειά κορυφή απορρόφησης που παρατηρείται μεταξύ 2000-1800 cm⁻¹ αποδίδεται στο σχηματισμό του γραμμικού NO στο Pt. Το πλάτος που παρουσιάζει η τελευταία κορυφή υποδεικνύει την ύπαρξη κρυσταλλινών Pt σε διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.10, το γραμμικά προσροφημένο NO σε οξειδωμένο Pt απορροφά σε υψηλότερους κυματάριθμους σε σχέση με το αντίστοιχο είδος σε ανηγμένο Pt. Όπως και προηγουμένως, η κορυφή που παρατηρείται στους 1620 cm⁻¹ είναι πιθανόν να οφείλεται είτε σε μοριακά προσροφημένο νερό [33] είτε στο σχηματισμό *bidentate* νιτρικών στο Pt. Τέλος, η κορυφή στους 1420 cm⁻¹ που παρατηρήθηκε στους 25°C παραμένει στο φάσμα και στην περίπτωση που η προσρόφηση γίνεται στους 140°C.

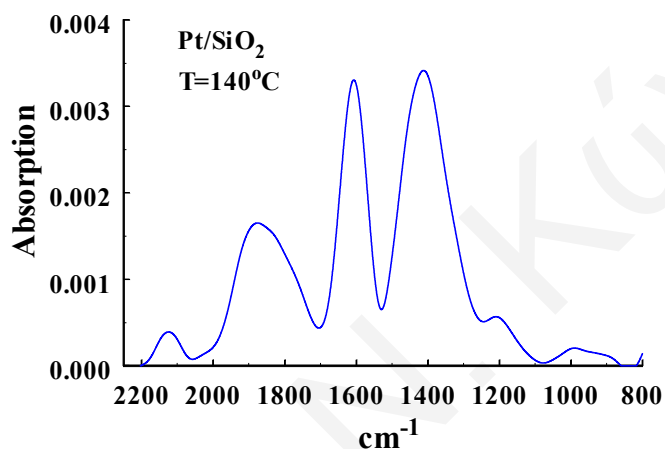


Σχήμα 2.31: Φάσμα υπερέθρου που λήφθηκε στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ μετά από χημειορόφηση NO στους 25°C.

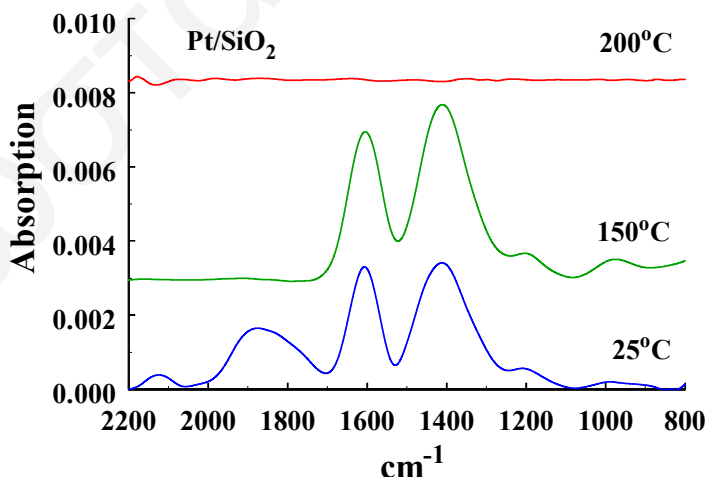
Η ενεργότητα των πιο πάνω ενδιάμεσων ειδών που έχουν βρεθεί να σχηματίζονται κατά την χημειορόφηση του NO έχει προσδιοριστεί με πείραμα TPSR H₂. Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί από το τελευταίο πείραμα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.33. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.33, η κορυφή στους 2130 cm⁻¹ καθώς και αυτή που εμφανίζεται στην περιοχή 2000-1800 cm⁻¹ χάνονται μετά από επιφανειακή αντίδραση με H₂ στους 150°C. Από την άλλη, οι υπόλοιπες κορυφές παραμένουν στο

φάσμα μέχρι και τους 150°C αλλά χάνονται μετά από αντίδραση στους 200°C. Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι τα είδη που αντιστοιχούν στις δύο πρώτες κορυφές είναι πιο ενεργά ως προς το H₂ σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη που σχηματίζονται στον καταλύτη Pt/SiO₂ μετά από προσρόφηση NO στους 140°C.

Τα τελευταία αποτελέσματα έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) που έχουν ήδη παρουσιαστεί για τον ίδιο καταλύτη. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν την ύπαρξη τουλάχιστον δύο ειδών προσροφημένου NO (NO_x) όσον αφορά την ενεργότητα τους ως προς το H₂, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα του Σχήματος 2.33.



Σχήμα 2.32: Φάσμα υπέρυθρου που λήφθηκε στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ μετά από χημειορόφηση NO στους 140°C.



Σχήμα 2.33: Φάσματα υπέρυθρου που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/SiO₂ μετά από χημική προσρόφηση NO στους 140°C και μετά από επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων ειδών με 10%H₂/He στους 25, 150 και 200°C.

2.2.2 Στηριζόμενος Καταλύτης 1%κ.β.Pd/CeO₂

Η μέτρηση της διασποράς παλλαδίου (Pd) στο στηριζόμενο καταλύτη σε CeO₂ έγινε με την μέθοδο της θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD) H₂ σύμφωνα με το πειραματικό πρωτόκολλο που περιγράφεται σε προηγούμενη ενότητα. Η διασπορά Pd στον καταλύτη Pd/CeO₂ βρέθηκε να είναι 61.3%.

Κώστας Ν. Κώστα

Βιβλιογραφία

1. Μπέλεση, Β., Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2001).
2. Elkechai, O., Marchet, P., Thomas, P., Manier, M. and Mercurio, J-P., *Adv. Ceram. Mater.* 7(1), 91 (1997).
3. Shin, S., Arakawa, H., Hatakeyama, Y., Ogawa, K. and Shimomura, K., *Mater. Res. Bull.* 14, 633 (1979).
4. Dann, S.E., Currie, D.B. and Weller, M.T., *J. Sol. St. Chem.* 109, 134 (1994).
5. Jona, F. and Shirane, G., "Ferroelectric Crystals", Pergamon Press, New York (1962).
6. Σταθόπουλος, Β., Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα (2002).
7. Demazeau, G., Buffat, B., Pouchard, M. and Hagemuller, P., *J. Solid State Chem.* 45, 881 (1982).
8. Λυκουργιώτη, Α.Σ., "Παρασκευή Στηριζόμενων Καταλυτών", Πανεπιστήμιο Πατρών, (2001).
9. Thomasson, P., Tyagi, O.S. and Knozinger, H., *Appl. Catal. A:General* 181, 181 (1999).
10. Kittel, C., "Elementary Solid State Physics: A short Course", Wiley, New York (1962).
11. Lepit, C. and Che, M., *J. Mol. Catal.* 100, 147 (1995).
12. Conner, W. C., "Discussions," p.71. University of Claude Bernard-Lyon 1, Villeurbanne (1984).
13. Ioannides, T. and Verykios., X., *J. Catal.* 161, 560 (1996).
14. Khoobiar, S., *J. Phys. Chem.* 68, 411, (1964).
15. Bernal, S., Calvino, J.J., Cauqui, M.A., Gatica, J.M., Larese, C., Perez Omil, J.A. and Pintado, J.M., *Catal. Today* 50, 175 (1999).
16. Logan, A.D., Sharoudi, K. and Datye, A.K., *J. Phys. Chem.* 95, 5568 (1993).
17. Kaspar, J., Fornasiero, P. and Graziani, M., *Catal. Today* 50, 285 (1999).
18. Duprez, D., Descorme, C., Birhem, T. and Rohart, E., *Stud. Surf. Sc. Catal.*, "Catalysis and Automotive Pollution Control, IV", Elsevier, (2000).
19. Jen, H.-W., Graham, G.W., Chun, W., McCabe, R.W., Cuif, J.-P., Deutsch, S.E. and Touret, O., *Catal. Today* 50, 309 (1999).
20. Busca, G., *Catal. Today* 41, 191 (1998).
21. Granados, M.L., et al., *Catal. Today* 40, 251 (1998).
22. Hermans, L.A.M. and Geus, J.W., in *Preparation of Catalysts II* (Eds: Poncelet, G., Grange, P. and Jacobs, P.A.) Elsevier, Amsterdam, 113 (1979).
23. Pârvulescu, V.I., Grange, P., Delmon, B., *Catal. Today* 46, 233 (1998).
24. Cordatos, H. and Gorte, R.J., *J. Catal.* 159, 112 (1996).
25. Ciuparu, D., Bensalem, A. and Pfefferle, L., *Appl. Catal. B* 26, 241 (2000).

26. Imamura, S., Yamashita, T., Hamada, R. and Saito, Y., *J. Mol. Catal. A* 129, 249 (1998).
27. Fritz, A., and Pitchon, V., *Appl. Catal. B: Envir.* 13, 1 (1997).
28. Burch, R., Shestov, A.A. and Sullivan, J.A., *J. Catal.* 188, 69 (1999).
29. Klingenberg, B. and Vannice, M.A., *Appl. Catal. B* 21, 19 (1999).
30. Rao, C.N.R., Gopalakrishnan, J. and Vidyasagar, K., *J. Mater. Res.* 1, 280 (1985).
31. Levy, P.J., Pitchon, V., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M. and Gauthier, C., *J. Catal.* 178, 363 (1998).
32. Gianotti, E., Marchese, L., Martra, G. and Coluccia, S., *Catal. Today* 54, 547 (1999).
33. Ryczkowski, J., *Catal. Today* 68, 263 (2001).

Κώστας Ν. Κώστας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΤΕΡΕΩΝ

3.1 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Περοβσκιτικό Υπόστρωμα

- Επίδραση της Θερμοκρασίας στο Ρυθμό και Εκλεκτικότητα της Αντίδρασης

Τα τέσσερα περοβσκιτικά στερεά υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{MnO}_3$ καθώς και αντίστοιχα της σειράς $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την εναπόθεση Pt, έχουν μελετηθεί για την καταλυτική τους συμπεριφορά ως προς την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-500°C. Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 3.1. Στον Πίνακα αυτό αναφέρονται οι τιμές της μέγιστης μετατροπής του NO ($X_{\text{NO,max}}$) καθώς και της αντίστοιχης εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) που μετρήθηκαν στα προαναφερθέντα υλικά, όπως επίσης και η αντίστοιχη θερμοκρασία εμφάνισης μεγίστου στην μετατροπή του NO.

Πίνακας 3.1: Καταλυτική ενεργότητα των περοβσκιτών της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$ για την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ ^a.

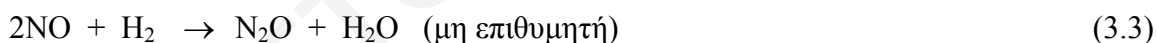
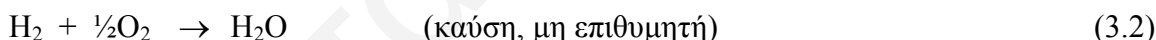
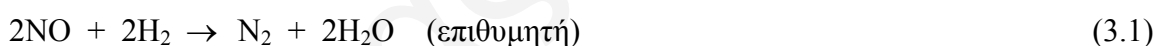
Support	T_{max} (°C)	$X_{\text{NO,max}}$ (%)	S_{N_2} (%)
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	400	20.8	82.9
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	400	23.7	91.6
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$	350	19.9	89.2
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$	400	23.3	92.2
$\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$	400	24.0	97
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$	400	28.0	89.5
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ce}_{0.2}\text{FeO}_3$	350	38.0	89
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$	400	36.0	97.5

^a: $W=0.2$ g, Τροφοδοσία: 0.25%NO, 1% H_2 , 5% O_2 , GHSV=30000 h^{-1} .

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1, όλα τα περοβσκιτικά υλικά που μελετήθηκαν παρουσιάζουν μέγιστη μετατροπή NO στην θερμοκρασιακή περιοχή 350-400°C. Τα περοβσκιτικά υλικά της σειράς $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.5-x}\text{MnO}_3$ βρέθηκαν να παρουσιάζουν τιμές εκλεκτικότητας ως προς N_2 μεταξύ 83 και 92% και μετατροπής NO μεταξύ 20 και 24%. Το περοβσκιτικό υλικό $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσιάζει τόσο την υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς N_2 (92.2%) όσο και την υψηλότερη μετατροπή NO (23.3%) σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά της σειράς αυτής. Για το λόγο αυτό έχει επιλεγεί για την παρασκευή του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη Pt.

Τα περοβσκιτικά υλικά της σειράς $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$ βρέθηκαν να παρουσιάζουν τιμές εκλεκτικότητας ως προς N_2 μεταξύ 89 και 98% και μετατροπής NO μεταξύ 24 και 38%. Το υλικό $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ έχει επιλεγεί για την παρασκευή του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη Pt αφού βρέθηκε να παρουσιάζει την υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς N_2 (97.5%), ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει υψηλή μετατροπή NO (36%).

Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 0.1%κ.β.Pt/ $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ για την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η εξάρτηση του βαθμού μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το N_2 (S_{N_2}) με την θερμοκρασία αντίδρασης. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι η θερμοκρασία των 400°C ήταν η υψηλότερη θερμοκρασία που μελετήθηκε, για αποφυγή τυχόν συσσωμάτωσης των κρυσταλλιτών Pt. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.1α, η μετατροπή του NO αυξάνεται από τους 100 μέχρι τους 140°C, όπου παίρνει και την μέγιστη της τιμή, ενώ μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης στην περιοχή 140-250°C. Επιπλέον, παρατηρείται αύξηση της μετατροπής του NO από 5 σε 15% στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή 300-400°C. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ενεργότητα του υποστρώματος $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$, το οποίο όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1, παρουσιάζει μέγιστη μετατροπή NO στους 400°C. Από την άλλη, ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/ $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσιάζει υψηλές τιμές εκλεκτικότητας ως προς N_2 , μεταξύ 75 και 87%, σε όλη την θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε. 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 εξής:



Η ύπαρξη μεγίστου στο βαθμό μετατροπής οφείλεται στην επίδραση δύο συναρτήσεων, μίας φθίνουσας και μίας αύξουσας, στην εξίσωση του κινητικού ρυθμού.

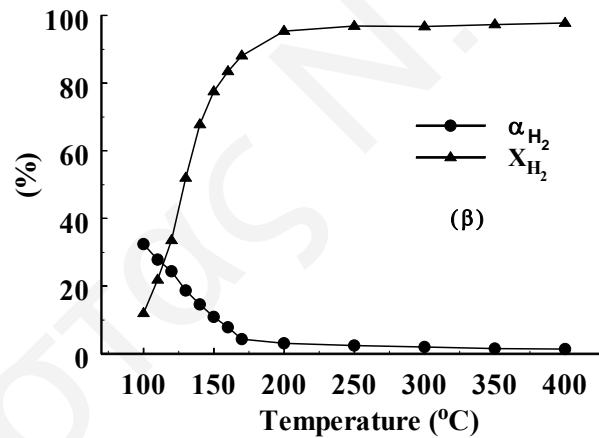
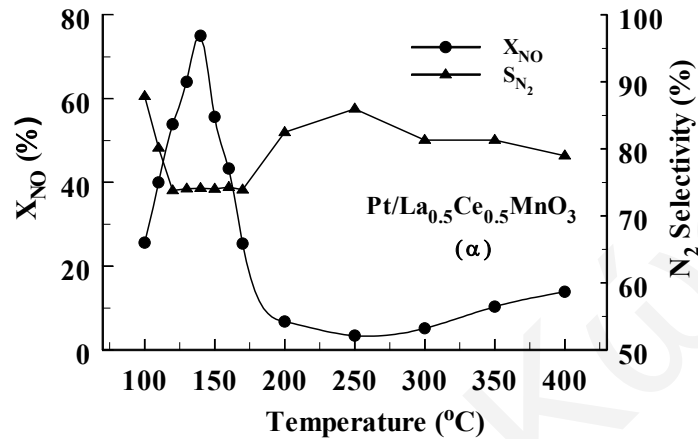
Είναι γνωστό ότι ο ρυθμός R της αντίδρασης (moles/min.g) μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$R_{\text{NO}} = k(T) \cdot P_{\text{H}_2}^X \cdot P_{\text{NO}}^Y \cdot P_{\text{O}_2}^\Omega \quad (3.4)$$

όπου X, Y και Ω είναι οι τάξεις της αντίδρασης ως προς το H_2 , NO και O_2 , 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 H_2 και O_2 λόγω της αντίδρασης καύσης (Εξ. 3.2). 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 $X > 0$ και $\Omega < 0$, τότε ο όρος $P_{H_2}^X * P_{O_2}^\Omega$ 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.



Σχήμα 3.1: Θερμοκρασιακή εξάρτηση (α) της μετατροπής του NO, X_{NO} (●), και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 , S_{N_2} (▲), και (β) της μετατροπής του H_2 , X_{H_2} (▲), και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε H_2 , α_{H_2} (●), όσον αφορά την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ στον καταλύτη 0.1%κ.β. $Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO_3$. Συνθήκες αντίδρασης: $H_2=1\%$, $NO=0.25\%$, $O_2=5\%$, $W=0.15g$, $GHSV=80,000h^{-1}$.

Στο Σχ. 3.1β παρουσιάζεται η εξάρτηση μετατροπής του H_2 (X_{H_2}) καθώς και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε H_2 (α_{H_2}) (Εξ. 3.5) από τη θερμοκρασία. Η μετατροπή του H_2 αυξάνει μονοτονικά με τη θερμοκρασία και φτάνει το 95% στους 250°C, ενώ στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-400°C ο ρυθμός αύξησης της μετατροπής του H_2 είναι

πολύ μικρότερος. Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων του Σχήματος 3.1 φαίνεται ξεκάθαρα ότι το θερμοκρασιακό προφίλ της μετατροπής του H₂ είναι πολύ διαφορετικό από αυτό της μετατροπής του NO. Καθώς αυξάνει η θερμοκρασία της αντίδρασης, το ποσοστό του H₂ το οποίο συμμετέχει στην επιθυμητή αντίδραση 3.1 μειώνεται λόγω της καύσης του με το οξυγόνο. Όπως θα δειχθεί στην συνέχεια, ο ρυθμός καύσης του H₂ είναι μεγαλύτερος του ρυθμού της αντίδρασης NO/H₂/O₂, γεγονός που εξηγεί ικανοποιητικά το θερμοκρασιακό προφίλ της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε H₂ (Σχ. 3.1β).

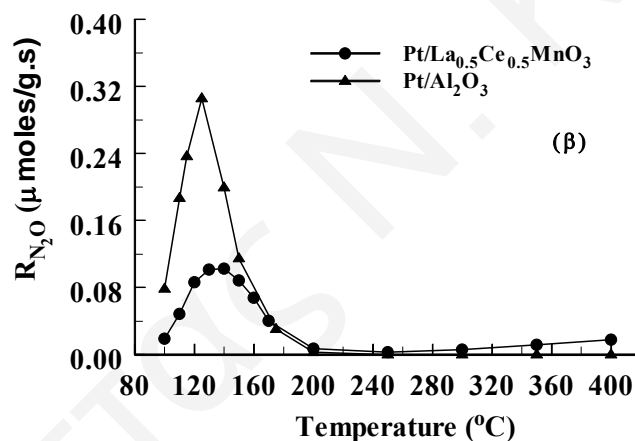
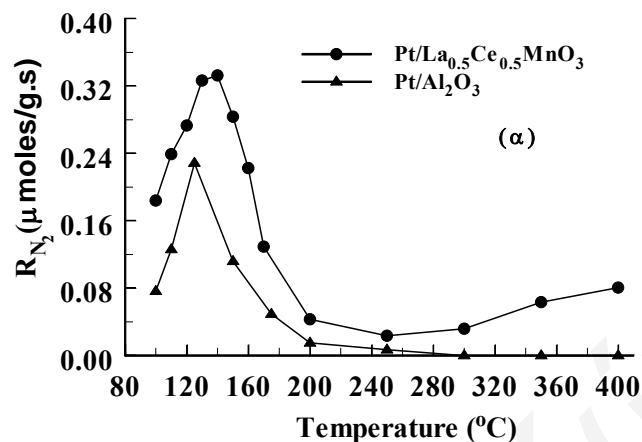
$$\alpha(\%) = \frac{0.5y_{NO}^f X_{NO}}{y_{H_2}^f X_{H_2}} \times S_{N_2} \times 100 \quad (3.5)$$

όπου y_{NO}^f και $y_{H_2}^f$ είναι το μοριακό κλάσμα του NO και του υδρογόνου στην τροφοδοσία, αντίστοιχα, X_{NO} και X_{H_2} είναι η μετατροπή του NO και του H₂, αντίστοιχα, και S_{N_2} είναι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂.

Για καλύτερη αξιολόγηση της σημασίας των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από το προαναφερθέν καταλυτικό σύστημα γίνεται αναφορά σε καταλυτικά αποτελέσματα από τυπικούς στηριζόμενους καταλύτες Pt, όπως Pt/Al₂O₃ και Pt/SiO₂, ή με αντίστοιχους καταλύτες που έχουν μελετηθεί και αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

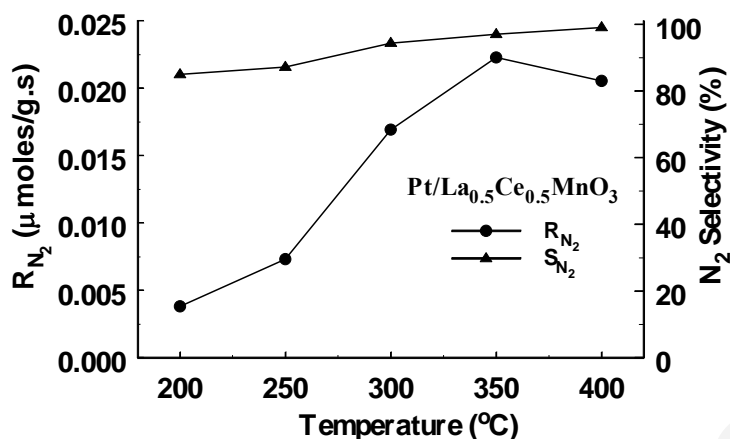
Το Σχήμα 3.2 παρουσιάζει συγκριτικά αποτελέσματα όσον αφορά την θερμοκρασιακή εξάρτηση των ολοκληρωτικών ρυθμών παραγωγής N₂ (Σχ. 3.2α) και N₂O (Σχ. 3.2β) που λήφθηκαν σε σταθερή κατάσταση (steady state) στους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃, όσον αφορά την αντίδραση NO/H₂/O₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.2α, οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στην χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C, με τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ να παρουσιάζει σημαντικά αυξημένους ρυθμούς παραγωγής N₂ σε σχέση με τον καταλύτη Pt/Al₂O₃. Ο τελευταίος καταλύτης είναι πρακτικά ανενεργός σε θερμοκρασίες αντίδρασης μεγαλύτερες των 250°C, σε αντίθεση με τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃, ο οποίος παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση του ρυθμού παραγωγής N₂ για θερμοκρασίες υψηλότερες των 250°C ($R_{N_2} = 0.092 \mu\text{mols/g.s}$ στους 400°C). Στο Σχ. 3.2β φαίνεται ξεκάθαρα ότι ο καταλύτης Pt/Al₂O₃ παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερους ρυθμούς παραγωγής N₂O σε σχέση με τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ στην χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-140°C. Συγκεκριμένα, στους 140°C ο ρυθμός παραγωγής N₂O για τον καταλύτη Pt/Al₂O₃ είναι τρεις φορές μεγαλύτερος από αυτόν που λήφθηκε από τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.2β, οι τιμές του ρυθμού παραγωγής N₂O για τον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O παραμένουν χαμηλές για όλη την θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε. Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.2 φαίνεται ότι η χρήση του περοβσκιτικού τύπου

στερεού $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ αντί της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ σαν υπόστρωμα για την εναπόθεση του Pt ευνοεί σημαντικά τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ ως προς N_2 στην χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C.



Σχήμα 3.2: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των ολοκληρωτικών ρυθμών παραγωγής N_2 (α) και N_2O (β) για την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (●) και 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ (▲). Συνθήκες αντίδρασης: $\text{H}_2=1\%$, $\text{NO}=0.25\%$, $\text{O}_2=5\%$, $W=0.15\text{g}$, $\text{GHSV}=80,000\text{h}^{-1}$.

Θεωρήθηκε ενδιαφέρον να μελετηθεί η αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του NO (NO decomposition) στον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-400°C, όπου η μετατροπή του H_2 είναι πολύ υψηλή (Σχ. 3.1β). Η αντίδραση έγινε με τη χρήση μίγματος 0.25%NO/He και με τις ίδιες πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$.

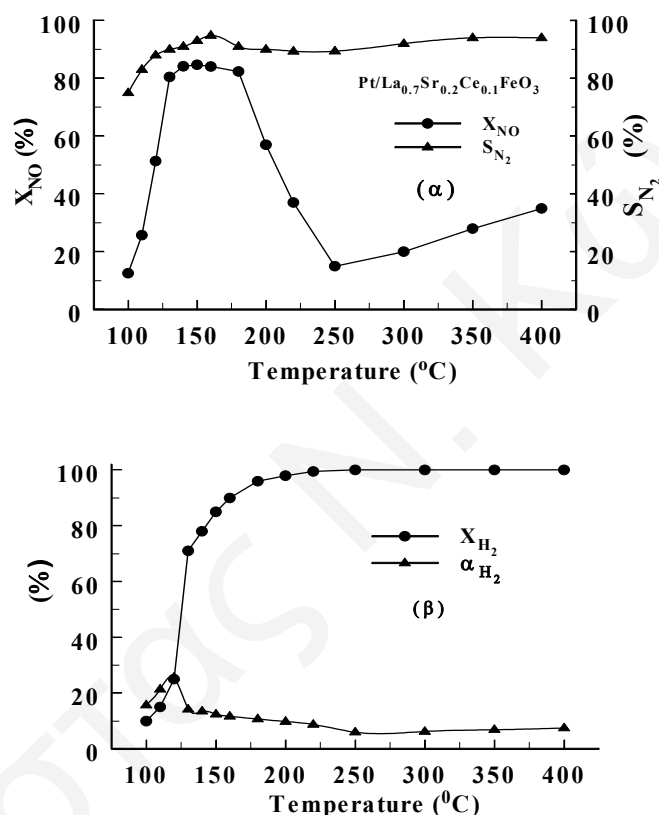


Σχήμα 3.3: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ολοκληρωτικού ρυθμού παραγωγής N_2 , R_{N_2} (●), και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 , S_{N_2} (▲), όσον αφορά την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του NO στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃. Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.25%, Φέρον αέριο: He, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.

Το Σχήμα 3.3 παρουσιάζει την θερμοκρασιακή εξάρτηση του ολοκληρωτικού ρυθμού παραγωγής N_2 , R_{N_2} , και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 , S_{N_2} , όσον αφορά την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του NO στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.3, οι τιμές του ρυθμού παραγωγής N_2 που έχουν ληφθεί στην περίπτωση της αντίδρασης NO/H₂, είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές που έχουν ληφθεί στην περίπτωση της αντίδρασης NO/H₂/O₂/He (Σχ. 3.2α). Συγκεκριμένα, ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής N_2 που λήφθηκε στην περίπτωση της καταλυτικής διάσπασης του NO ήταν 0.022 $\mu\text{mol N}_2/\text{g.s}$ στους 350°C, ενώ στην περίπτωση της αντίδρασης NO/H₂/O₂/He ο αντίστοιχος ρυθμός ήταν περίπου 6 φορές μεγαλύτερος (0.130 $\mu\text{mol N}_2/\text{g.s}$). Επιπλέον, στους 200°C λήφθηκαν τιμές ρυθμού 0.004 και 0.075 $\mu\text{mol N}_2/\text{g.s}$ για την αντίδραση NO/He (Σχ. 3.3) και NO/H₂/O₂/He (Σχ. 3.2α), αντίστοιχα. Τα τελευταία αποτελέσματα δείχνουν ξεκάθαρα ότι η συνεισφορά της καταλυτικής διάσπασης του NO είναι πολύ μικρή στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-400°C, όπου η συγκέντρωση του αναγωγικού (H₂) στην αέρια φάση είναι πολύ μικρή σε ένα μέρος της καταλυτικής κλίνης. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης NO/He ως προς N_2 βρέθηκε να είναι μεταξύ 85 και 98% στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-400°C.

Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ για την αντίδραση NO/H₂/O₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C. Στο Σχ. 3.4α παρουσιάζεται η εξάρτηση του βαθμού μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το N_2 (S_{N_2}) με την θερμοκρασία αντίδρασης, ενώ στο Σχ. 3.4β παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετατροπής του H₂ (X_{H_2}) καθώς και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε H₂ (α_{H_2}) από τη

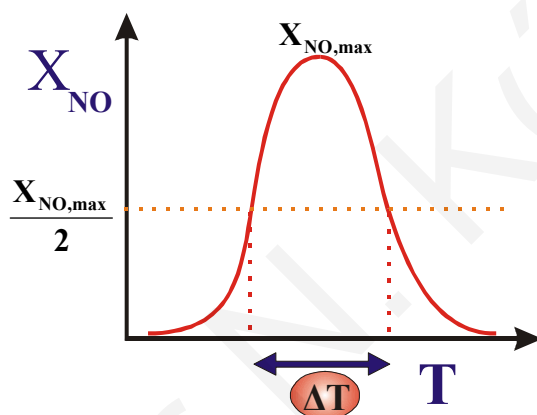
θερμοκρασία. Από το Σχ. 3.4 φαίνεται ότι ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ παρουσιάζει παρόμοια αποτελέσματα με τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχ. 3.1). Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.4α, η μετατροπή του NO αυξάνεται από τους 100 μέχρι τους 150°C, όπου παίρνει μέγιστη τιμή στους 150°C, ενώ μειώνεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, παρατηρείται αύξηση της μετατροπής του NO από 12 σε 38% στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή 300-400°C. Αυτό οφείλεται κυρίως στην ενεργότητα του υποστρώματος La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃, το οποίο όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1, παρουσιάζει μέγιστη μετατροπή NO στους 400°C.



Σχήμα 3.4: Θερμοκρασιακή εξάρτηση (α) της μετατροπής του NO, X_{NO} (●), και της εκλεκτικότητας ως προς N₂, S_{N_2} (▲), και (β) της μετατροπής του H₂, X_{H_2} (▲) και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε H₂, α_{H_2} (●), για την αντίδραση NO/H₂/O₂ στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃. Συνθήκες αντίδρασης: H₂=1%, NO=0.25%, O₂=5%, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.1 και 3.4, φαίνεται ότι οι δύο προαναφερθέντες καταλύτες εκτός από ομοιότητες παρουσιάζουν και σημαντικές διαφορές. Οι διαφορές αυτές συνοψίζονται ως εξής:

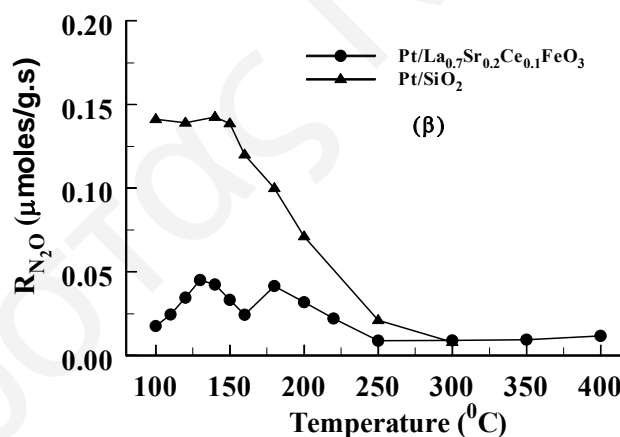
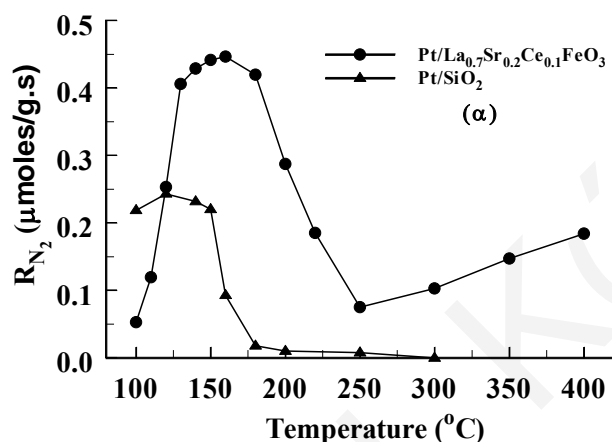
1. Ο καταλύτης $\text{Pt/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας ως προς N_2 σε σχέση με τον καταλύτη $\text{Pt/La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ σε όλη την θερμοκρασιακή περιοχή $100\text{-}400^\circ\text{C}$.
2. Η μετατροπή του NO στην θερμοκρασιακή περιοχή $300\text{-}400^\circ\text{C}$ είναι σημαντικά αυξημένη στον καταλύτη Pt/La-Sr-Ce-Fe-O σε σχέση με τον καταλύτη $\text{Pt/La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$.
3. Ο καταλύτης $\text{Pt/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ παρουσιάζει μεγαλύτερο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας ($\Delta T=80^\circ\text{C}$) σε σχέση με τον καταλύτη $\text{Pt/La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\Delta T=50^\circ\text{C}$). Ως παράθυρο θερμοκρασιακή λειτουργία ορίζεται η θερμοκρασιακή περιοχή (ΔT) στην οποία ο καταλύτης παρουσιάζει μετατροπή NO μεγαλύτερη ή ίση από το μισό της μέγιστης μετατροπής (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5: Θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας για την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε τυπικό καταλύτη.

Το Σχήμα 3.6 παρουσιάζει συγκριτικά αποτελέσματα όσον αφορά την θερμοκρασιακή εξάρτηση των ολοκληρωτικών ρυθμών παραγωγής N_2 (Σχ. 3.6α) και N_2O (Σχ. 3.6β) για τους καταλύτες $0.1\% \text{κ.β. Pt/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ και $0.1\% \text{κ.β. Pt/SiO}_2$, όσον αφορά την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στην θερμοκρασιακή περιοχή $100\text{-}400^\circ\text{C}$. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.6α, οι δύο καταλύτες παρουσιάζουν διαφορετική ποιοτική συμπεριφορά στην θερμοκρασιακή περιοχή $100\text{-}200^\circ\text{C}$. Παρόλα αυτά, στην θερμοκρασιακή περιοχή $250\text{-}400^\circ\text{C}$ ο καταλύτης $0.1\% \text{κ.β. Pt/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ παρουσιάζει σημαντικούς ρυθμούς παραγωγής N_2 σε σχέση με τον καταλύτη $0.1\% \text{κ.β. Pt/SiO}_2$, ο οποίος είναι πρακτικά ανενεργός για θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 250°C . Ο Να σημειωθεί ότι ο καταλύτης $0.1\% \text{κ.β. Pt/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση στον ρυθμό παραγωγής N_2 στην θερμοκρασιακή περιοχή $250\text{-}400^\circ\text{C}$, όπου στους 400°C ο R_{N_2} παίρνει την τιμή $0.2 \mu\text{mol N}_2/\text{g.s}$. Από την άλλη, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.6β, ο καταλύτης $0.1\% \text{κ.β. Pt/SiO}_2$ παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερους ρυθμούς παραγωγής N_2O σε σχέση με τον καταλύτη

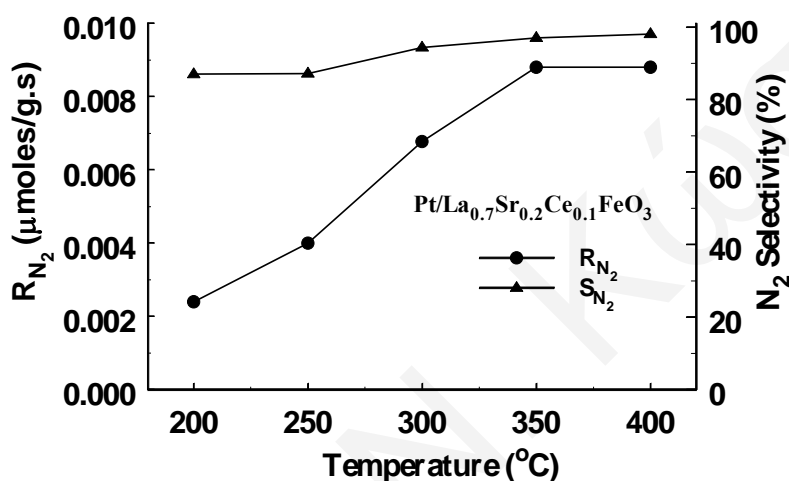
0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-250°C. Συγκεκριμένα, στην θερμοκρασία όπου παρατηρήθηκε μέγιστη μετατροπή NO (T=150°C), ο καταλύτης Pt/SiO₂ παρουσιάζει περίπου τέσσερις φορές υψηλότερο ρυθμό από τον Pt/La-Sr-Ce-Fe-O. Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.6 φαίνεται ότι η χρήση του περοβσκίτη La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ αντί του SiO₂ σαν υπόστρωμα για την εναπόθεση του Pt ευνοεί σημαντικά τόσο το ρυθμό όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης NO/H₂/O₂ ως προς N₂ στην χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C.



Σχήμα 3.6: Θερμοκρασιακή εξάρτηση των ολοκληρωτικών ρυθμών παραγωγής N₂ (α) και N₂O (β) για την αντίδραση NO/H₂/O₂ στους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (●) και 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ (▲). Συνθήκες αντίδρασης: H₂=1%, NO=0.25%, O₂=5%, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.

Το Σχήμα 3.7 παρουσιάζει την θερμοκρασιακή εξάρτηση του ολοκληρωτικού ρυθμού παραγωγής N₂, R_{N₂}, και της εκλεκτικότητας ως προς N₂, S_{N₂}, όσον αφορά την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του NO (0.25mol%NO/He) στον καταλύτη

0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.7, οι τιμές του ρυθμού παραγωγής N₂ που έχουν ληφθεί στην περίπτωση της αντίδρασης NO/He είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές που έχουν ληφθεί στην περίπτωση της αντίδρασης NO/H₂/O₂/He (Σχ. 3.2α). Συγκεκριμένα, οι ρυθμοί παραγωγής N₂ που έχουν ληφθεί στην περίπτωση της αντίδρασης NO/He είναι τουλάχιστον 20 φορές χαμηλότεροι από αυτούς που έχουν ληφθεί στην περίπτωση της αντίδρασης NO/H₂/O₂/He. Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης NO/He ως προς N₂ βρέθηκε να είναι μεταξύ 88 και 98% στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-400°C.



Σχήμα 3.7: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ολοκληρωτικού ρυθμού παραγωγής N₂, R_{N₂} (●), και της εκλεκτικότητας ως προς N₂, S_{N₂} (▲), όσον αφορά την αντίδραση καταλυτικής διάσπασης του NO στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃. Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.25%, Φέρον αέριο: He, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.

Τα τελευταία αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με αυτά που έχουν ληφθεί στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και δείχνουν ξεκάθαρα ότι η συνεισφορά της καταλυτικής διάσπασης του NO είναι πολύ μικρή στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-400°C, όπου η συγκέντρωση του αναγωγικού (H₂) στην αέρια φάση είναι πολύ μικρή σε ένα μέρος της καταλυτικής κλίνης.

• **Επίδραση του H₂O στην Καταλυτική Συμπεριφορά και Σταθερότητα των Στερεών Καταλυτών Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃**

Η καταλυτική συμπεριφορά των στερεών καταλυτών Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ ως προς την αντίδραση αναγωγής του NO με υδρογόνο παρουσία περίσσειας οξυγόνου μελετήθηκε επίσης παρουσία 5mol% H₂O στην τροφοδοσία. Το νερό είναι ένα από τα προϊόντα καύσης του πετρελαίου ή άλλων παραγώγων του και

βρίσκεται σε συγκεντρώσεις $>5\text{mol}\%$ υπό μορφή ατμού στα καυσαέρια πολλών βιομηχανικών διεργασιών [1]. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι η παρουσία H_2O στην τροφοδοσία έχει αρνητική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά πολλών καταλυτών που έχουν δοκιμαστεί για αντιδράσεις de- NO_x . Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας συμπεριφοράς αποτελούν οι ζεόλιθοι [2, 3]. Για το λόγο αυτό, η μελέτη της επίδρασης της παρουσίας H_2O στο ρεύμα τροφοδοσίας στην καταλυτική συμπεριφορά των εξεταζομένων στερεών της παρούσας Δ.Δ. κρίνεται αναγκαία.

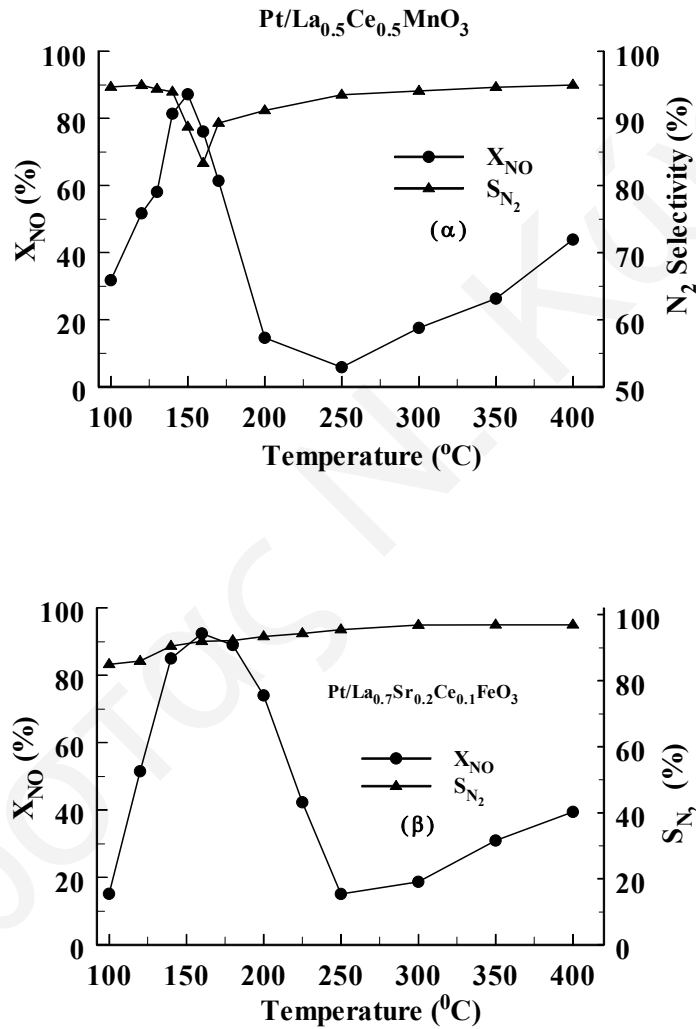
Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η εξάρτηση του βαθμού μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το N_2 (S_{N_2}) με την θερμοκρασία για την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ στην θερμοκρασιακή περιοχή $100\text{-}400^\circ\text{C}$ για τους καταλύτες $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Σχ. 3.8α) και $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ (Σχ. 3.8β). Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.1, 3.4 και 3.8, φαίνεται ξεκάθαρα ότι η παρουσία νερού στην τροφοδοσία $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ έχει θετική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ και $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$. Συγκεκριμένα, η επίδραση της παρουσίας του νερού στο μίγμα αντίδρασης στην καταλυτική συμπεριφορά των πιο πάνω καταλυτών συνοψίζεται ως ακολούθως:

1. Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 σε όλη την θερμοκρασιακή περιοχή $100\text{-}400^\circ\text{C}$, και ειδικότερα σε θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 200°C , αυξάνεται σημαντικά.
2. Για τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$, σε θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 200°C ο βαθμός μετατροπής του NO αυξάνει σημαντικά. Συγκεκριμένα, στους 400°C η μετατροπή του NO αυξάνεται από 15% σε 45%.
3. Το παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας των καταλυτών $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ και $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ διευρύνεται σημαντικά. Συγκεκριμένα, το παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας του πρώτου καταλύτη αυξάνει από 50 σε 80°C , ενώ του δεύτερου από 80 σε 100°C .

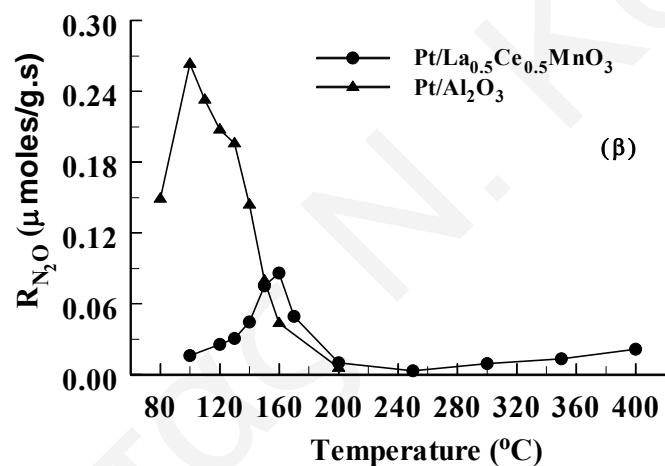
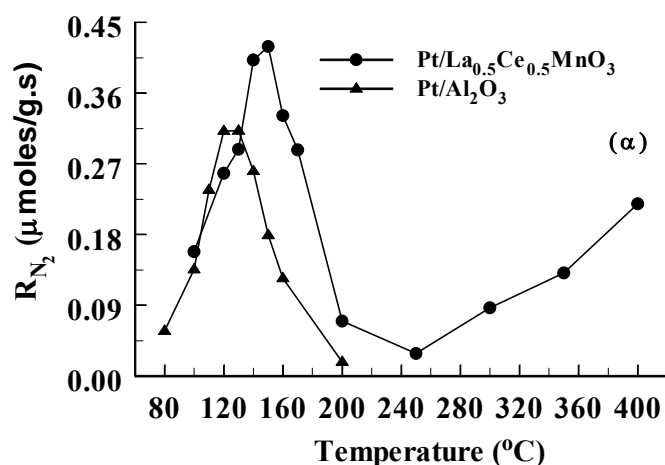
Η θετική επίδραση του νερού στην καταλυτική ενεργότητα των πιο πάνω στερεών μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπόψιν το γεγονός ότι το H_2O έχει τη δυνατότητα να χημειοροφάται διασπαστικά πάνω στο Pt προς παραγωγή ατομικού προσροφημένου υδρογόνου (H-s), σύμφωνα με τις Εξς. 3.6 και 3.7. Έτσι, η επιφανειακή συγκέντρωση του προσροφημένου υδρογόνου αναμένεται να είναι αυξημένη παρουσία νερού στην τροφοδοσία της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Εάν ο πιο πάνω μηχανισμός είναι ορθός, τότε, με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.1, 3.4 και 3.8, θα πρέπει η αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης του H_2 (θ_{H}) να έχει θετική επίδραση στην απόδοση της αντίδρασης σε N_2 . Παρόλα αυτά, τα μηχανιστικά πειράματα που έγιναν στους πιο πάνω καταλύτες και που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5 δεν αποδεικνύουν κάτι τέτοιο. Περισσότερες εξηγήσεις για την επίδραση του νερού στην συμπεριφορά των καταλυτών που μελετήθηκαν, δίνονται στο Κεφάλαιο 7.



Στα Σχήματα 3.9 και 3.10 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα όσον αφορά την καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ (Σχ. 3.9) καθώς και των καταλυτών 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ και 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ (Σχ. 3.10) για την αντίδραση αναγωγής του NO με H₂ στην παρουσία περίσσειας O₂ και H₂O.

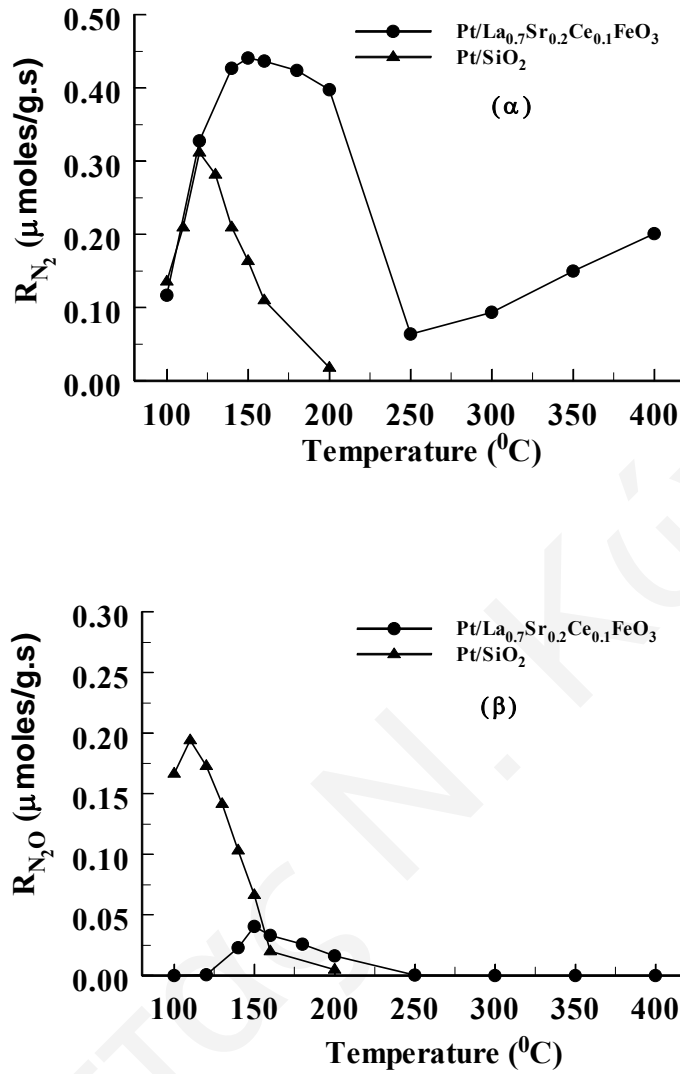


Σχήμα 3.8: Επίδραση της παρουσίας 5%H₂O στην τροφοδοσία NO/H₂/O₂ στην μετατροπή του NO, X_{NO} (●), και την εκλεκτικότητα ως προς N₂, S_{N₂} (▲), στους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (α) και 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (β). Συνθήκες αντίδρασης: H₂=1%, NO=0.25%, O₂=5%, H₂O=5%, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.



Σχήμα 3.9: Επίδραση της παρουσίας 5% H_2O στην τροφοδοσία $NO/H_2/O_2$ στον ολοκληρωτικό ρυθμό παραγωγής N_2 (α), και N_2O (β) στους καταλύτες 0.1%κ.β. $Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO_3$ (●) και 0.1%κ.β. Pt/Al_2O_3 (▲). Συνθήκες αντίδρασης: $H_2=1\%$, $NO=0.25\%$, $O_2=5\%$, $H_2O=5\%$, $W=0.15g$, $GHSV=80,000h^{-1}$.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.9α, ο καταλύτης $Pt/La-Ce-Mn-O$ παρουσιάζει υψηλότερους ρυθμούς παραγωγής N_2 από τον Pt/Al_2O_3 σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή 100-400 $^{\circ}\text{C}$. Όπως και στην περίπτωση της αντίδρασης $NO/H_2/O_2$, ο καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/Al_2O_3 είναι ανενεργός για θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 250 $^{\circ}\text{C}$. Αντιθέτως, στην περίπτωση του καταλύτη 0.1%κ.β. $Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO_3$ ο ρυθμός παραγωγής N_2 στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-400 $^{\circ}\text{C}$ φαίνεται να ευνοείται παρουσία H_2O στην τροφοδοσία της αντίδρασης.



Σχήμα 3.10: Επίδραση της παρουσίας 5% H_2O στην τροφοδοσία $NO/H_2/O_2$ στον ολοκληρωτικό ρυθμό παραγωγής N_2 (α), και N_2O (β) στους καταλύτες 0.1%κ.β. $Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO_3$ (●) και 0.0%κ.β. Pt/SiO_2 (▲). Συνθήκες αντίδρασης: $H_2=1\%$, $NO=0.25\%$, $O_2=5\%$, $H_2O=5\%$, $W=0.15g$, $GHSV=80,000h^{-1}$.

Για τον καταλύτη $Pt/La-Ce-Mn-O$ έχουν ληφθεί ρυθμοί παραγωγής N_2 μεταξύ 0.03 και 0.19 $\mu\text{mol } N_2/g.s$ (Σχ. 3.9α) σε αντίθεση με την περίπτωση απουσίας H_2O στην τροφοδοσία, όπου οι ρυθμοί παραγωγής N_2 κυμαίνονται από 0.02 μέχρι 0.08 $\mu\text{mol } N_2/g.s$ (Σχ. 3.2α). Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.9β, ο καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/Al_2O_3 παρουσιάζει υψηλότερους ολοκληρωτικούς ρυθμούς παραγωγής N_2O σε σχέση με τον 0.1%κ.β. $Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO_3$ στην χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C. Το τελευταίο αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται

στο Σχ. 3.2.β, όπου και πάλι οι διαφορές μεταξύ των δύο καταλυτών είναι πιο έντονες στην παρουσία παρά στην απουσία νερού στην τροφοδοσία της αντίδρασης. Με βάση τα πιο πάνω αποτελέσματα θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι η παρουσία H_2O στην τροφοδοσία έχει μεγαλύτερη θετική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού $0.1\%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO_3$ σε σύγκριση με το στερεό $0.1\%κ.β.Pt/Al_2O_3$. Σημειώνεται η μεγάλη επίδραση που έχει το υπόστρωμα στις καταλυτικές ιδιότητες του Pt.

Το Σχήμα 3.10 παρουσιάζει συγκριτικά αποτελέσματα όσον αφορά την εξάρτηση των ολοκληρωτικών ρυθμών παραγωγής N_2 (Σχ. 3.10α) και N_2O (Σχ. 3.10β) από τη θερμοκρασία αντίδρασης στους καταλύτες $0.1\%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO_3$ και $0.1\%κ.β.Pt/SiO_2$ για την αντίδραση $NO/H_2/O_2/H_2O$ στην θερμοκρασιακή περιοχή $100-400^\circ C$. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.6 και 3.10 η επίδραση της παρουσίας $5\%H_2O$ στην τροφοδοσία στην καταλυτική συμπεριφορά των τελευταίων καταλυτών συνοψίζονται ως ακολούθως:

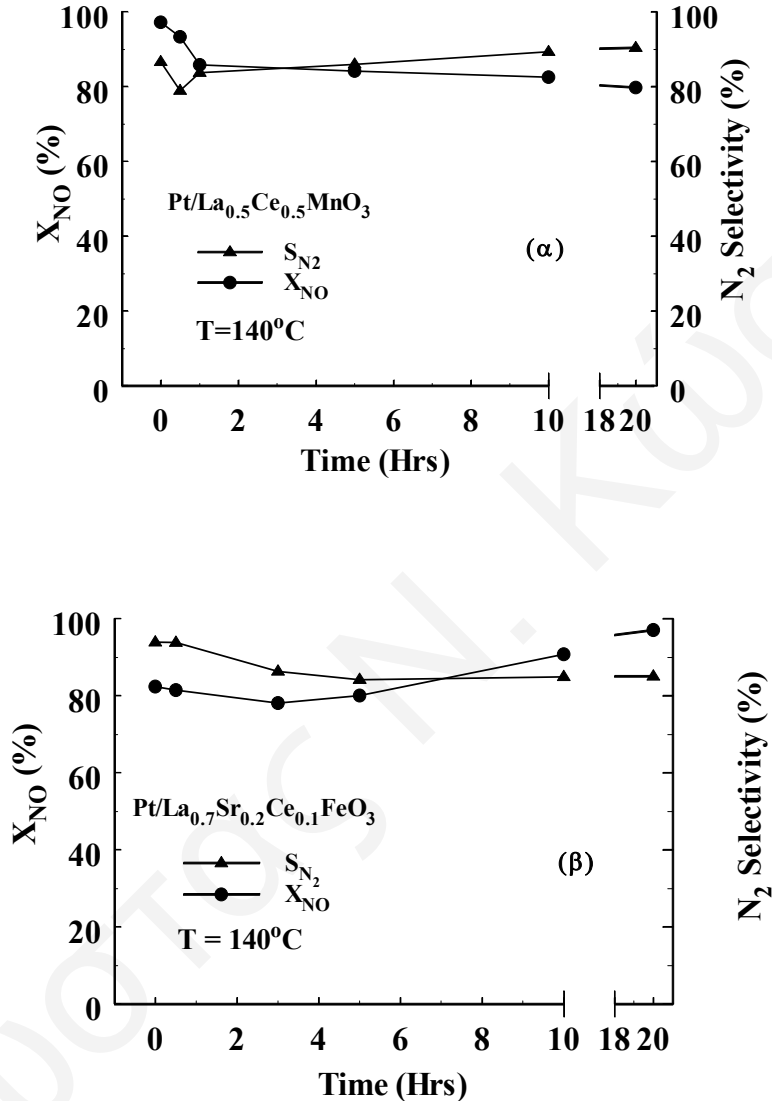
1. Η παρουσία H_2O στο ρεύμα τροφοδοσίας έχει αρνητική επίδραση στην καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα του καταλύτη Pt/SiO₂ στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή $100-150^\circ C$. Παρόλα αυτά, για θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των $150^\circ C$ η καταλυτική συμπεριφορά δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία H_2O στο ρεύμα τροφοδοσίας.
2. Το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ διευρύνεται παρουσία νερού στο ρεύμα τροφοδοσίας. Συγκεκριμένα, το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλύτη αυξάνεται από 80 σε $100^\circ C$.
3. Η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 ευνοείται παρουσία H_2O στο ρεύμα της τροφοδοσίας για τον καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃.

Από τα πιο πάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt σε περοβσκιτικό υπόστρωμα πλεονεκτούν κατά πολύ έναντι των τυπικών καταλυτών Pt/Al₂O₃ και Pt/SiO₂ όσον αφορά την ενεργότητα αλλά και την εκλεκτικότητά τους για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$, τόσο στην απουσία όσο και στην παρουσία νερού στο ρεύμα τροφοδοσίας. Περαιτέρω συζήτηση των πιο πάνω αποτελεσμάτων γίνεται στο Κεφάλαιο 7.

• Σταθερότητα Καταλυτών Pt/La-Ce-Mn-O και Pt/La-Sr-Ce-Fe-O με το Χρόνο Αντίδρασης

Η σταθερότητα των καταλυτών με το χρόνο αντίδρασης είναι μια επίσης σημαντική παράμετρος που εξετάζεται και που έχει μεγάλη πρακτική σημασία. Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζονται αποτελέσματα της εξάρτησης της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 με το χρόνο αντίδρασης $NO/H_2/O_2/H_2O$ στους καταλύτες

0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχ. 3.11α) και 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχ. 3.11β). Τα πειράματα έγιναν στους 140°C (θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής NO) όπου λήφθηκαν μετρήσεις για 20 ώρες συνεχούς αντίδρασης.



Σχήμα 3.11: Εξάρτηση της μετατροπής του NO, X_{NO} (●), και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 , S_{N_2} (▲), σε σχέση με το χρόνο της αντίδρασης NO/H₂/O₂/H₂O στους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (α) και 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (β). Συνθήκες αντίδρασης: H₂=1%, NO=0.25%, O₂=5%, H₂O=5%, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.11α, στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ κατά τις δύο πρώτες ώρες της αντίδρασης παρατηρείται μια μείωση τόσο στην μετατροπή του NO όσο και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 . Παρόλα

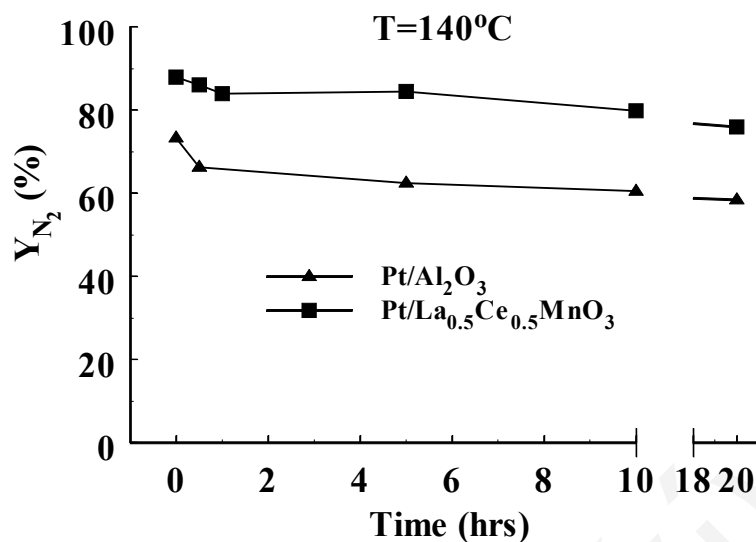
αυτά, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης φαίνεται να σταθεροποιείται και να αυξάνει ελαφρά μετά από τις δύο πρώτες ώρες αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η εκλεκτικότητα σε N_2 παίρνει την τιμή 90% μετά από 20 ώρες συνεχούς αντίδρασης.

Αντιθέτως, η μετατροπή του NO μειώνεται ελαφρά κατά τις δύο πρώτες ώρες αντίδρασης και παίρνει την τιμή 80% μετά από 20 ώρες συνεχούς αντίδρασης. Εντελώς διαφορετικά αποτελέσματα έχουν ληφθεί στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχ. 3.11β). Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται μια μικρή μείωση τόσο στην μετατροπή του NO όσο και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης κατά τις τέσσερις πρώτες ώρες αντίδρασης. Παρόλα αυτά, η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 σταθεροποιείται στην τιμή 83% μετά τις πέντε και μέχρι τις 20 ώρες συνεχούς αντίδρασης. Αντιθέτως, η μετατροπή του NO παρουσιάζει μια πραγματικά αξιοσημείωτη συμπεριφορά. Μετά τις τέσσερις πρώτες ώρες αντίδρασης, όπου η μετατροπή του NO μειώνεται ελαφρά και παίρνει την τιμή 78%, παρατηρείται μια συνεχής αύξηση μέχρι και το τέλος του πειράματος. Συγκεκριμένα, μετά από 20 ώρες συνεχούς αντίδρασης η μετατροπή του NO παίρνει την τιμή 100% (Σχ. 3.11β).

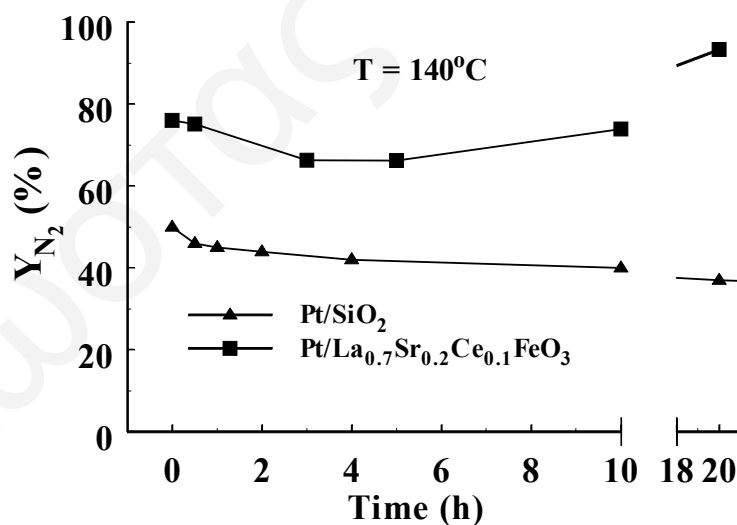
Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα όσον αφορά την εξάρτηση της απόδοσης της αντίδρασης σε N_2 με το χρόνο αντίδρασης για τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ στους 140°C. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.12, παρόλο που η απόδοση του καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ σε N_2 μειώνεται ελαφρώς με το χρόνο αντίδρασης, εντούτοις παραμένει σημαντικά υψηλότερη από αυτή του καταλύτη Pt/Al₂O₃ καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Συγκεκριμένα, μετά από 20 ώρες συνεχούς αντίδρασης η απόδοση σε N_2 του καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O είναι 80% ενώ του καταλύτη Pt/Al₂O₃ είναι 60%.

Παρόμοια αποτελέσματα με αυτά του Σχ. 3.12 παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.13 για τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ και 0.1%κ.β.Pt/SiO₂. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.13, ο καταλύτης Pt/La-Sr-Ce-Fe-O παρουσιάζει τουλάχιστον διπλάσια απόδοση σε N_2 σε σχέση με τον καταλύτη Pt/SiO₂, για όλη τη χρονική διάρκεια του πειράματος στους 140°C. Ειδικότερα, μετά από 20 h συνεχούς αντίδρασης η απόδοση του καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ φτάνει την εξαιρετικά υψηλή τιμή του 96%, ενώ η αντίστοιχη τιμή για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ είναι μόλις 38%. Να σημειωθεί επίσης η αύξηση της απόδοσης σε N_2 της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα 5-20 h, γεγονός το οποίο θα συζητηθεί στο Κεφάλαιο 6.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.12 και 3.13 επιβεβαιώνουν και πάλι την ανωτερότητα των στηριζομένων καταλυτών Pt σε περοβσκιτικό υπόστρωμα, έναντι των τυπικών καταλυτών Pt/Al₂O₃ και Pt/SiO₂, όσον αφορά την ενεργότητα, εκλεκτικότητα αλλά και σταθερότητα τους για την αντίδραση NO/H₂/O₂, τόσο στην απουσία όσο και στην παρουσία νερού στο ρεύμα τροφοδοσίας.



Σχήμα 3.12: Σταθερότητα των καταλυτών 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (■) και 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ (▲) με το χρόνο αντίδρασης NO/H₂/O₂/H₂O. Συνθήκες αντίδρασης: H₂=1%, NO=0.25%, O₂=5%, H₂O=5%, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.

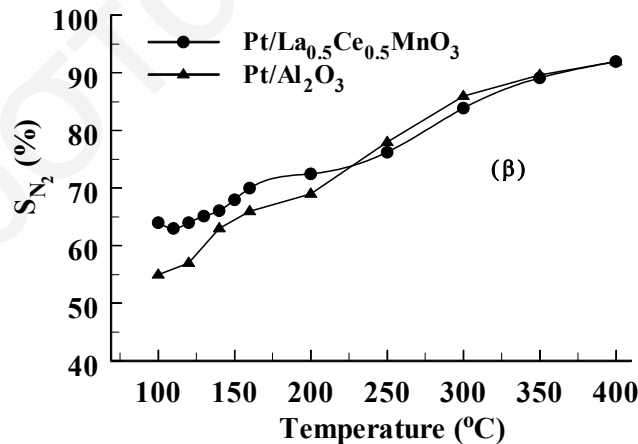
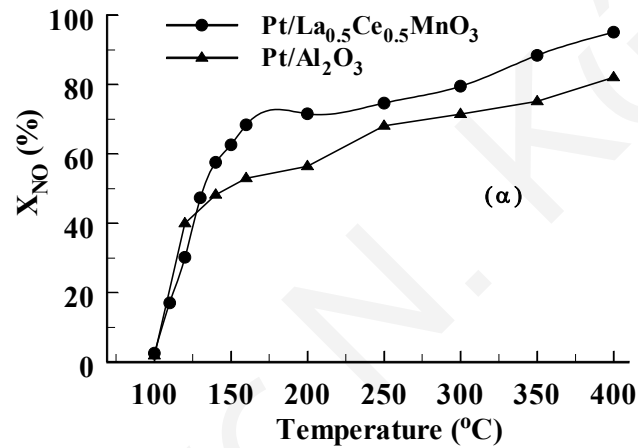


Σχήμα 3.13: Σταθερότητα των καταλυτών 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (■) και 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ (▲) με το χρόνο αντίδρασης NO/H₂/O₂/H₂O. Συνθήκες αντίδρασης: H₂=1%, NO=0.25%, O₂=5%, H₂O=5%, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.

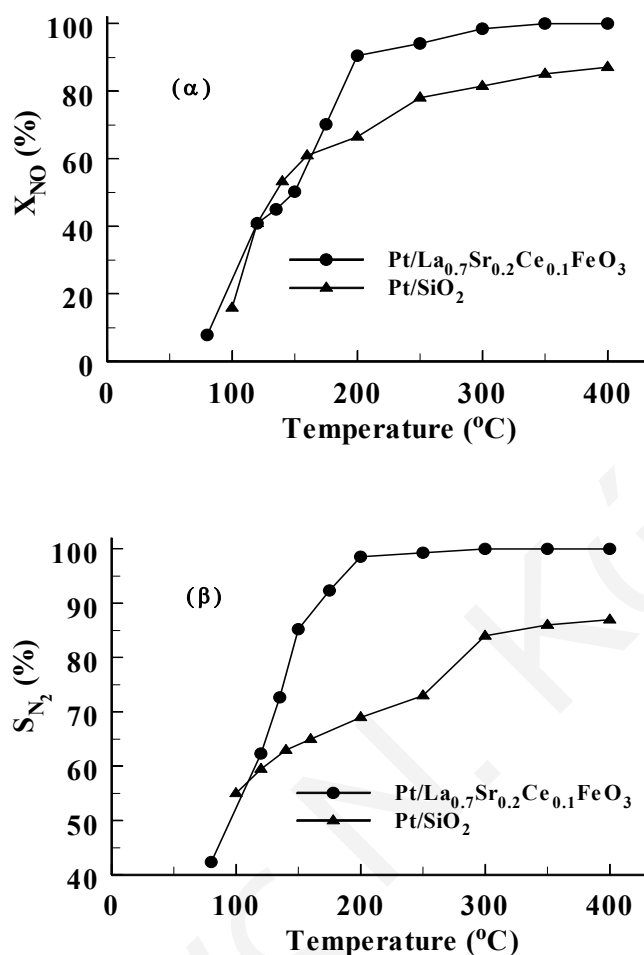
- Μελέτη της Απουσίας Οξυγόνου στην Τροφοδοσία (NO/H₂/He) στην Καταλυτική Συμπεριφορά των Στερεών Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃

Η καταλυτική συμπεριφορά των στηριζομένων καταλυτών Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ μελετήθηκε επίσης απουσία οξυγόνου στην τροφοδοσία, με μίγμα αντίδρασης που περιείχε 0.25%NO/1%H₂/He.

Το Σχήμα 3.14 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO, X_{NO} (Σχ. 3.14α) και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης NO/H₂ ως προς N₂, S_{N2} (Σχ. 3.14β) ως προς την θερμοκρασία αντίδρασης για τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃.



Σχήμα 3.14: Εξάρτηση της μετατροπής του NO, X_{NO} (α) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂, S_{N2} (β) από την θερμοκρασία για την αντίδραση NO/H₂/He στους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (●) και 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ (▲). Συνθήκες αντίδρασης: H₂=1%, NO=0.25%, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.



Σχήμα 3.15: Εξάρτηση της μετατροπής του NO, X_{NO} (α) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂, S_{N_2} (β) από τη θερμοκρασία για την αντίδραση NO/H₂/He στους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (●) και 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ (▲). Συνθήκες αντίδρασης: H₂=1%, NO=0.25%, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.

Αντίστοιχα, το Σχήμα 3.15 παρουσιάζει παρόμοια αποτελέσματα για τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ και 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.14 και 3.15 συνοψίζονται ως ακολούθως:

1. Ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερες τιμές μετατροπής του NO σε σχέση με τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ σε θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 150°C.
2. Ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές εκλεκτικότητας σε N₂ σε σχέση με τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ στη

θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C. Σε θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 200°C, οι δύο αυτοί καταλύτες παρουσιάζουν παραπλήσιες τιμές εκλεκτικότητας.

3. Ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερες τιμές μετατροπής του NO σε σχέση με τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ σε θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 150°C.
4. Ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ παρουσιάζει σημαντικά υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας σε N₂ σε σχέση με τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂, σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C, ειδικότερα σε θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 140°C.
5. Όλοι οι καταλύτες παρουσιάζουν μονοτονική αύξηση τόσο στην μετατροπή του NO όσο και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂ με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης.

Το τελευταίο αποτέλεσμα είναι εντελώς διαφορετικό από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στην περίπτωση της αντίδρασης NO/H₂/O₂ όπου είχε παρατηρηθεί μέγιστο στην μετατροπή του NO και όχι μονοτονική αύξηση της με την θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην απουσία του O₂ στο ρεύμα τροφοδοσίας, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη μη δυνατότητα καύσης του H₂ (Εξ. 3.2) αλλά τη διαθεσιμότητα του εξοξολκλήρου για την αντίδραση αναγωγής του NO (Εξ. 3.1). Η αύξηση που παρατηρείται στην μετατροπή του NO με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης οφείλεται κυρίως στην αύξηση της κινητικής σταθεράς (k) της αντίδρασης αναγωγής του NO με H₂ (Εξ. 3.2).

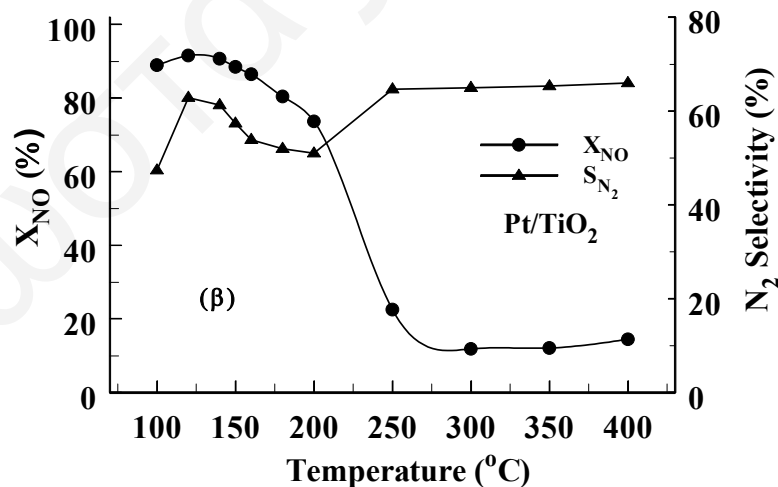
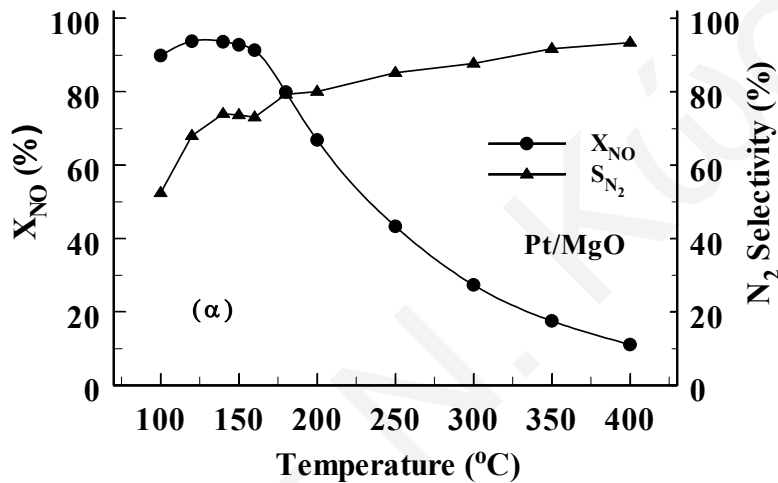
3.2 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Οξειδικό Υπόστρωμα

3.2.1 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Απλά Οξειδικά Υποστρώματα

- **Επίδραση της Χημικής Σύστασης του Υποστρώματος στο Βαθμό Μετατροπής του NO (X_{NO}) και την Εκλεκτικότητα (S_{N₂}) της Αντίδρασης NO/H₂/O₂**

Ένας από τους στόχους της παρούσας Δ.Δ. ήταν και η μελέτη της επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στις καταλυτικές ιδιότητες (ενεργότητα, εκλεκτικότητα, απενεργοποίηση) του στερεού Pt/υπόστρωμα ως προς την αντίδραση NO/H₂/O₂. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν καταλύτες Pt με φόρτιση 0.1%κ.β. στηριζόμενοι σε οκτώ διαφορετικά υποστρώματα. Τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το οξείδιο του λανθανίου (La₂O₃), το οξείδιο του τιτανίου (TiO₂), το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), το οξείδιο του υτρίου (Y₂O₃), το οξείδιο του πυριτίου (SiO₂), το οξείδιο του αλουμινίου (Al₂O₃) και το οξείδιο του δημητρίου (CeO₂). Τα Σχήματα που ακολουθούν (Σχ. 3.16 - 3.19), παρουσιάζουν τα καταλυτικά αποτελέσματα που έχουν ληφθεί στους πιο πάνω καταλύτες.

Το Σχήμα 3.16 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς το N_2 (S_{N_2}) από την θερμοκρασία αντίδρασης για τα καταλυτικά συστήματα 0.1%κ.β.Pt/MgO (Σχήμα 3.16α) και 0.1%κ.β.Pt/TiO₂ (Σχήμα 3.16β). Στην περίπτωση του καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/MgO παρουσιάζεται μέγιστο στην μετατροπή του NO στους 120°C ($X_{NO}=93.7\%$), ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας στους 400°C η μετατροπή του NO παίρνει τη χαμηλή τιμή 11.1%. Αντίθετα, η εκλεκτικότητα ως προς N_2 αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης, όπου παίρνει μέγιστη τιμή στους 400°C ($S_{N_2}=93.4\%$) και ελάχιστη τιμή στους 100°C ($S_{N_2}=52.5\%$). Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής του NO η εκλεκτικότητα ως προς N_2 είναι 74%.



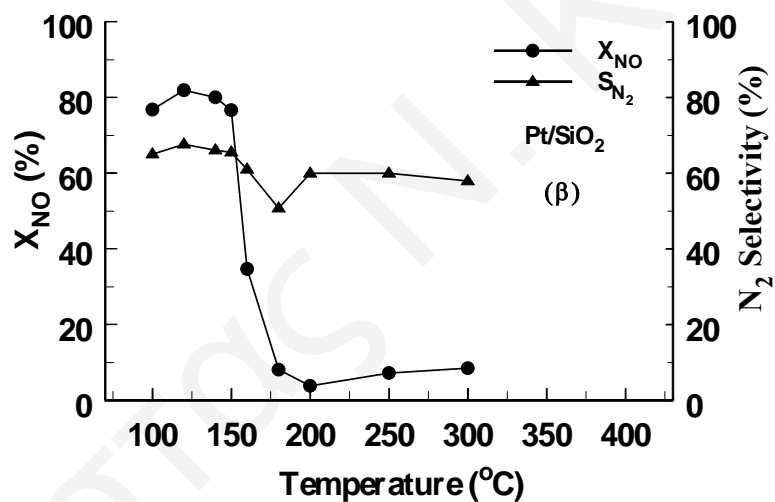
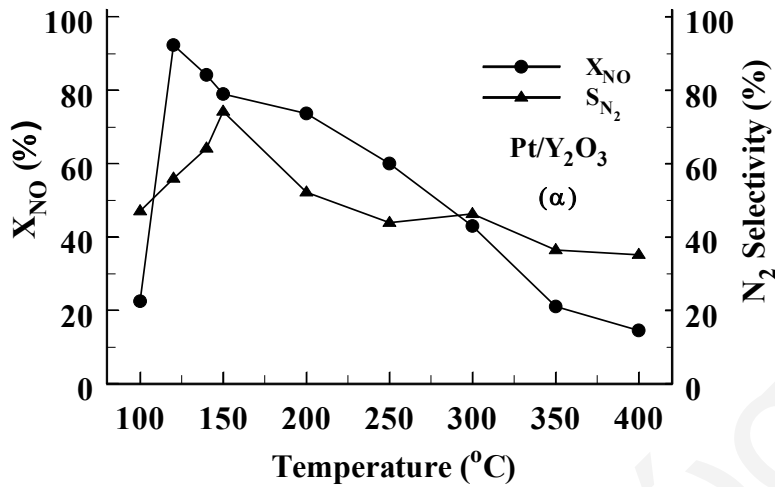
Σχήμα 3.16: Εξάρτηση της μετατροπής του NO (●) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (▲) από τη θερμοκρασία για την αντίδραση NO/H₂/O₂ στους καταλύτες Pt/MgO (Σχήμα 3.16.α) και Pt/TiO₂ (Σχήμα 3.16.β). Συνθήκες αντίδρασης: NO= 0.25mol%, H₂=1.0mol%, O₂=5.0mol%, W=0.15g, Poή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.

Στην περίπτωση του καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/TiO₂ (Σχήμα 3.16β) η μετατροπή του NO παρουσιάζει μέγιστο ($X_{NO}=93.4\%$) επίσης στους 120°C, ενώ μειώνεται σταδιακά με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 200°C. Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες η μετατροπή του NO μειώνεται απότομα, όπου στους 400°C παίρνει την τιμή 9%. Στην χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C η εκλεκτικότητα ως προς N₂ παίρνει τιμές στην περιοχή 45-62%. Η εκλεκτικότητα στην θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής του NO βρέθηκε να είναι 62%. Για θερμοκρασίες αντίδρασης μεγαλύτερες των 250°C η εκλεκτικότητα ως προς N₂ διατηρείται πρακτικά σταθερή ($S_{N_2}=65\%$).

Στο Σχήμα 3.17 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία για τα καταλυτικά συστήματα 0.1%κ.β.Pt/Y₂O₃ (Σχήμα 3.17α) και 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ (Σχήμα 3.17β). Ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/Y₂O₃ εμφανίζει μια απότομη αύξηση της μετατροπής του NO από τους 100 μέχρι τους 125°C, όπου στη θερμοκρασία αυτή παρουσιάζει μέγιστη μετατροπή ($X_{NO}=92\%$). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι και τους 400°C, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής ($X_{NO}=14\%$, T=400°C). Η εκλεκτικότητα ως προς N₂ για τον εν λόγω καταλύτη αρχικά αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι και τους 150°C, όπου παίρνει τη μέγιστη της τιμή ($S_{N_2}=75\%$). Στη συνέχεια, με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι και τους 400°C, παρουσιάζεται μείωση της εκλεκτικότητας ως προς N₂ ($S_{N_2}=35\%$, T=400°C). Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής του NO η εκλεκτικότητα ως προς N₂ είναι 78%.

Στην περίπτωση του καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ (Σχήμα 3.17β), η μετατροπή του NO παρουσιάζει μέγιστο ($X_{NO}=82\%$) στους 120°C, ενώ ακολούθως μειώνεται απότομα, όπου στους 200°C παίρνει την ελάχιστη της τιμή ($X_{NO}=2\%$). Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μια μικρή αύξηση της μετατροπής μέχρι και τους 400°C. Η εκλεκτικότητα του καταλύτη παίρνει τη μέγιστη της τιμή στους 120°C ($S_{N_2}=68\%$), ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 180°C παίρνει την ελάχιστη της τιμή ($S_{N_2}=50\%$). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της εκλεκτικότητας ($S_{N_2}=60\%$, T=200°C), όπου η εκλεκτικότητα παραμένει πρακτικά σταθερή μέχρι και τους 300°C.

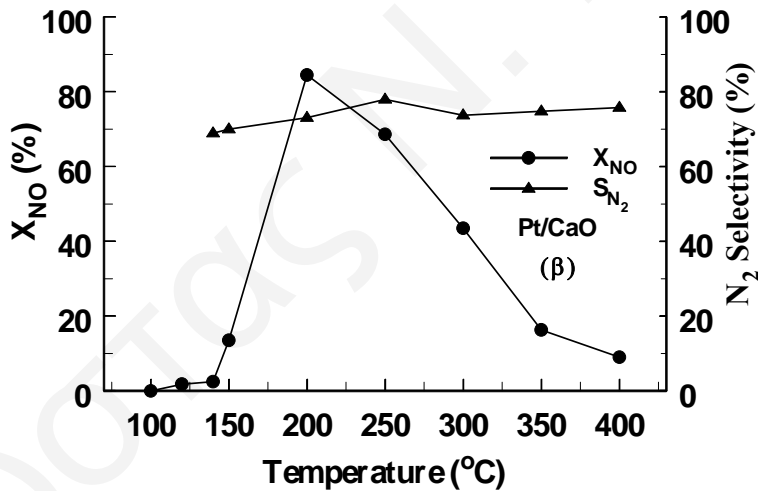
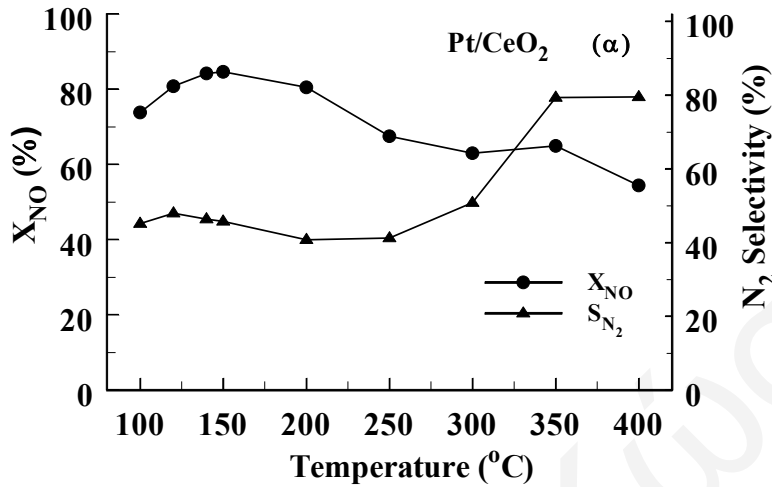
Το Σχήμα 3.18 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία για τα καταλυτικά συστήματα 0.1%κ.β.Pt/CeO₂ (Σχήμα 3.18α) και 0.1%κ.β.Pt/CaO (Σχήμα 3.18β). Ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/CeO₂ εμφανίζει μέγιστη μετατροπή NO στους 150°C ($X_{NO}=83.7\%$) ενώ αύξηση της θερμοκρασίας στους 400°C έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής του NO στην τιμή 53.4%. Για τον ίδιο καταλύτη, η εκλεκτικότητα ως προς N₂ πρακτικά παραμένει σταθερή μέχρι τους 250°C ($S_{N_2}=45\%$), ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως συνέπεια την αύξηση της εκλεκτικότητας με μέγιστη τιμή στους 400°C ($S_{N_2}=79.6\%$). Στη θερμοκρασία μεγίστης μετατροπής του NO η εκλεκτικότητα ως προς N₂ είναι 45%.



Σχήμα 3.17: Εξάρτηση της μετατροπής του NO (●) και της εκλεκτικότητας ως προς το N₂ (▲) από τη θερμοκρασία για την αντίδραση NO/H₂/O₂ στους καταλύτες Pt/Y₂O₃ (Σχήμα 3.17.α) και Pt/SiO₂ (Σχήμα 3.17.β). Συνθήκες αντίδρασης: NO= 0.25mol%, H₂=1.0mol%, O₂=5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.

Στο Σχήμα 3.18β φαίνεται ότι ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/CaO δεν παρουσιάζει μετατροπή του NO στην περιοχή T=100-200°C. Με αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης παρατηρείται αύξηση της μετατροπής, με μέγιστο στους 200°C (X_{NO} =85%). Αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι και τους 400°C έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μείωση της μετατροπής (X_{NO} =10%). Αντίθετα, η εκλεκτικότητα με αύξηση της θερμοκρασίας

εμφανίζει μικρή αλλά συνεχή αύξηση μέχρι και τους 250°C, όπου πρακτικά παραμένει σταθερή για μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

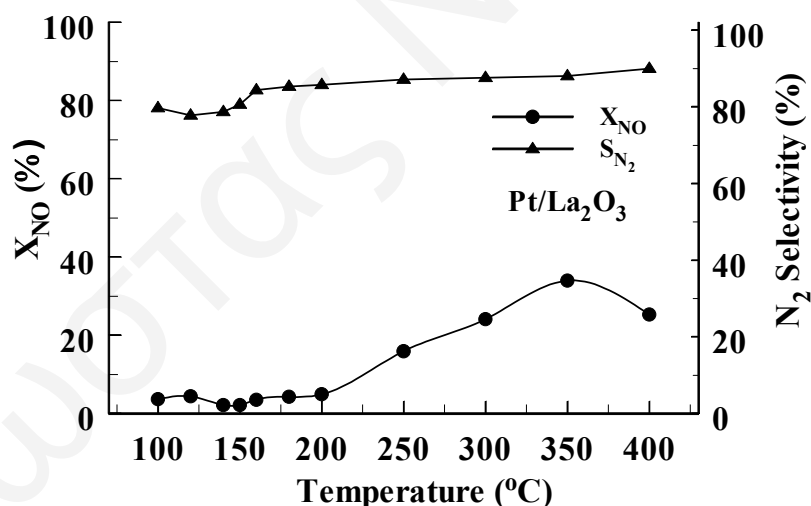


Σχήμα 3.18: Εξάρτηση της μετατροπής του NO (●) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ (▲) από τη θερμοκρασία για την αντίδραση NO/H₂/O₂ στους καταλύτες Pt/CeO₂ (Σχήμα 3.18.α) και Pt/CaO (Σχήμα 3.18.β). Συνθήκες αντίδρασης: NO= 0.25mol%, H₂=1.0mol%, O₂=5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.

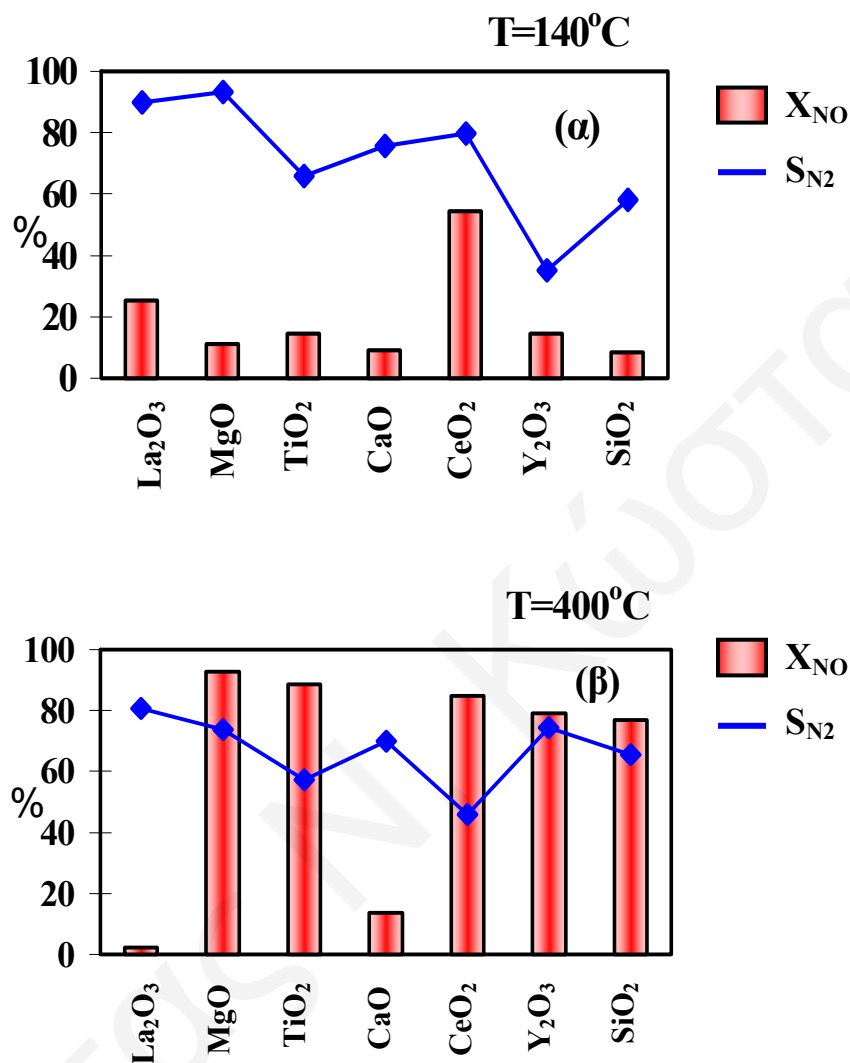
Το Σχήμα 3.19 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N₂}) από τη θερμοκρασία για το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt/La₂O₃. Αρχικά, με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 100 στους 200°C η μετατροπή παραμένει σταθερή. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 350°C, όπου η μετατροπή του NO παίρνει τη μέγιστη της τιμή (X_{NO}=38%), έχει ως αποτέλεσμα

την αύξηση της μετατροπής. Από τους 350°C μέχρι και τους 400°C η μετατροπή παρουσιάζει μείωση. Η εκλεκτικότητα ως προς N₂ παρουσιάζει ελάχιστο (S_{N₂}=74%) στους 120°C, ενώ αυξάνεται αργά με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι και στους 400°C, όπου παίρνει μέγιστη τιμή (S_{N₂}=85%). Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής του NO η εκλεκτικότητα ως προς N₂ είναι 84%.

Στο Σχήμα 3.20 παρουσιάζεται η επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στη μετατροπή του NO (X_{NO}) καθώς και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ (S_{N₂}) της υπόψη αντίδρασης για T=140°C (Σχήμα 3.20α) και T=400°C (Σχήμα 3.20β) στους στηριζόμενους καταλύτες Pt που μελετήθηκαν. Από το Σχήμα 3.20 επισημαίνεται το γεγονός της μεγάλης επίδρασης που έχει η χημική σύσταση του υποστρώματος τόσο στην καταλυτική ενεργότητα όσο και στην εκλεκτικότητα ως προς N₂ του καταλυτικού συστήματος Pt/υπόστρωμα. Στο Σχήμα 3.20α ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/MgO παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μετατροπή, ενώ τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς N₂ εμφανίζει ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/La₂O₃. Αντίθετα, ο τελευταίος παρουσιάζει τη μικρότερη μετατροπή για χαμηλή θερμοκρασία αντίδρασης (140°C). Επιπλέον, το καταλυτικό σύστημα 0.1%κ.β.Pt/MgO παρουσιάζει τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς N₂ στους 400°C, ενώ τη μεγαλύτερη μετατροπή NO εμφανίζει ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/CeO₂ για την ίδια θερμοκρασία.



Σχήμα 3.19: Εξάρτηση της μετατροπής του NO (●) και της εκλεκτικότητας ως προς το N₂ (▲) από τη θερμοκρασία για την αντίδραση NO/H₂/O₂ στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La₂O₃. Συνθήκες αντίδρασης: NO= 0.25mol%, H₂=1.0mol%, O₂=5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.



Σχήμα 3.20: Εξάρτηση της μετατροπής του NO (■) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (—) από τη χημική σύσταση του υποστρώματος για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ σε στηριζόμενους καταλύτες Pt στους $140^\circ C$ (α) και $400^\circ C$ (β). Συνθήκες αντίδρασης: $NO=0.25mol\%$, $H_2=1.0mol\%$, $O_2=5.0mol\%$, $W=0.15g$, $PoH: 100cc/min$, $GHSV=80000h^{-1}$.

- Συσχέτιση της Επιφανειακής Οξύτητας και Βασικότητας των Στερεών Καταλυτών με τον Εγγενή Ρυθμό (TOF, s^{-1}) και την Εκλεκτικότητα (S_{N_2}) της Αντίδρασης

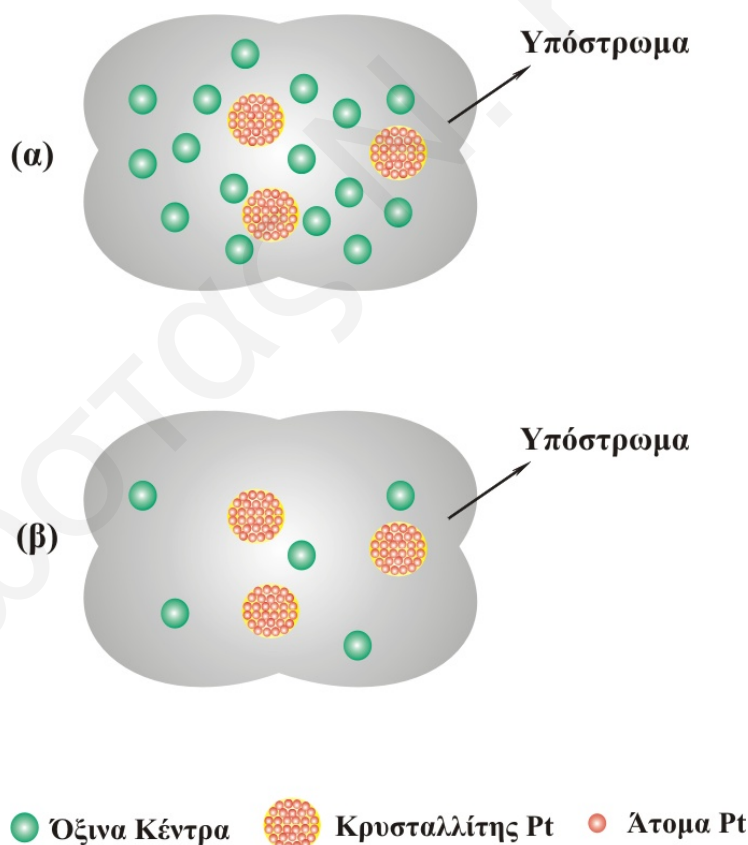
Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα που έχουν παρουσιαστεί στην προηγούμενη ενότητα, είναι ενδιαφέρον να εξετάσει κανείς την συσχέτιση της βασικότητας και της οξύτητας του υποστρώματος στην καταλυτική συμπεριφορά του συστήματος Pt/υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, όπως αναφέρεται πιο κάτω, βρέθηκε ότι

υπάρχει καλός συσχετισμός μεταξύ της επιφανειακής βασικότητας των υποστρωμάτων και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$, όπως επίσης και μεταξύ της επιφανειακής οξύτητας των υποστρωμάτων και της μετατροπής του NO . Για μια πιο άμεση σύγκριση έχουν ορισθεί οι παράμετροι A και B ως εξής:

$$A = \frac{\text{μmoles of adsorbed NH}_3/\text{g}}{\text{μmoles of surface Pt/g}} \quad (3.8)$$

$$B = \frac{\text{μmoles of adsorbed CO}_2/\text{g}}{\text{μmoles of surface Pt/g}} \quad (3.9)$$

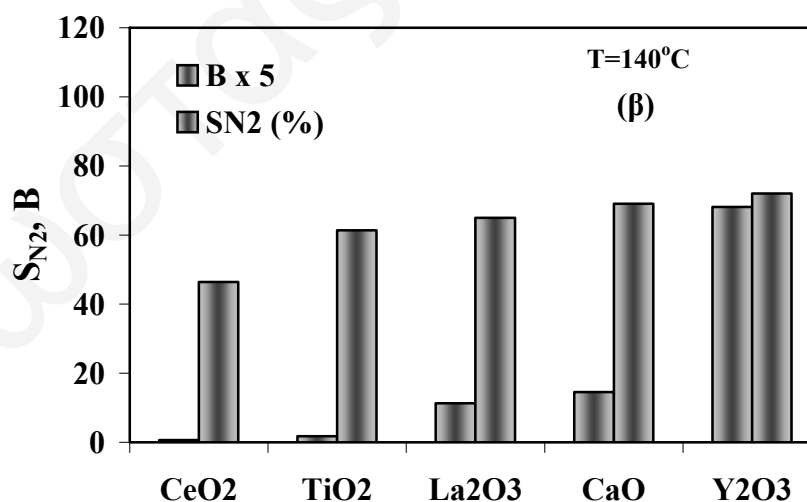
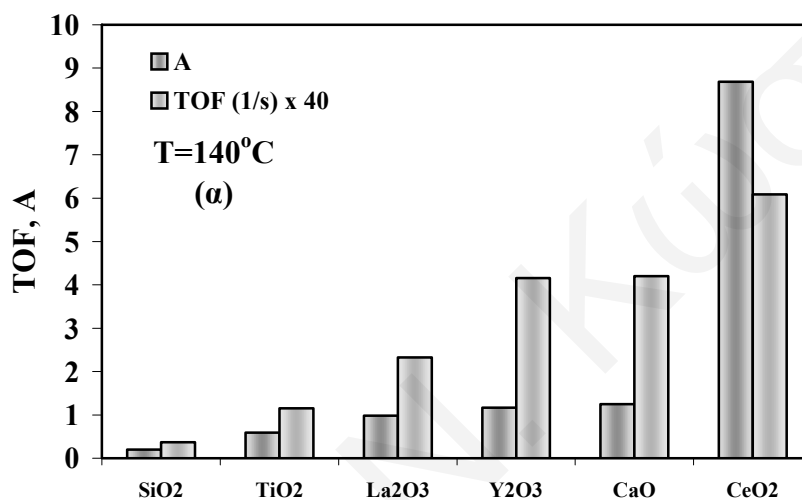
Μεγάλη τιμή της παραμέτρου A υποδηλώνει ότι μεγάλος αριθμός όξινων κέντρων περιβάλλουν τα άτομα Pt (Σχήμα 3.21α) στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος του καταλύτη, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για μικρές τιμές του A (Σχήμα 3.21β). Ανάλογα αποτελέσματα ισχύουν και για την παράμετρο B η οποία συσχετίζει τα βασικά κέντρα του υποστρώματος με τα επιφανειακά άτομα Pt.



Σχήμα 3.21: Αλληλεπίδραση όξινων κέντρων του υποστρώματος με επιφανειακά άτομα Pt για μεγάλες (α) και μικρές (β) τιμές της παραμέτρου A.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.22α, ο εγγενής ρυθμός της αντίδρασης (TOF, s^{-1}) αυξάνει με αύξηση της τιμής της παραμέτρου A. Θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι τα όξινα κέντρα του υποστρώματος παίζουν καθοριστικό ρόλο στην κινητική αναγωγής των προσροφημένων NO_x στην επιφάνεια του συστήματος Pt/υπόστρωμα.

Στο Σχήμα 3.22β φαίνεται ότι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ αυξάνεται με αύξηση της τιμής της παραμέτρου B. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι τα βασικά κέντρα του υποστρώματος ευνοούν το σχηματισμό N_2 παρά N_2O στην επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος Pt/υπόστρωμα.



Σχήμα 3.22: Συσχέτιση ενεργότητας και εκλεκτικότητας των στηριζόμενων καταλυτών Pt με την επιφανειακή οξύτητα και βασικότητα, αντίστοιχα του υποστρώματος.

3.2.2 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Μικτά Οξειδικά Υποστρώματα

Με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα που λήφθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες Pt σε απλό οξειδικό υπόστρωμα, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν περαιτέρω αντίστοιχοι καταλύτες σε *μικτά οξειδικά υποστρώματα* με σκοπό την ανάπτυξη ενός καταλυτικού συστήματος το οποίο να παρουσιάζει ταυτόχρονα υψηλή ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης σε όσο γίνεται ευρύτερη περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι πιο κάτω παράμετροι:

- α) Επίδραση της Σύστασης του Υποστρώματος
- β) Επίδραση της Φόρτισης Pt (%κ.β.), και
- γ) Επίδραση της Μεθόδου Παρασκευής του Στηριζόμενου Καταλύτη.

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση του είδους του αναγωγικού σώματος (H_2 vs. C_2H_4) που χρησιμοποιείται για την αναγωγή του NO σε συνθήκες τροφοδοσίας πλούσιες σε οξυγόνο.

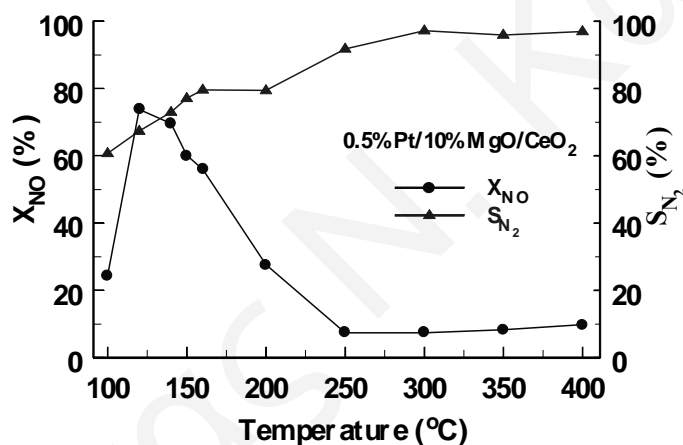
3.2.2.1 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Υποστρώματα x%κ.β.MgO-CeO₂

Στη παρούσα Δ.Δ. παρασκευάστηκαν στηριζόμενοι καταλύτες Pt με φόρτιση 0.5%κ.β. σε έξι υποστρώματα σύστασης x%κ.β.MgO/(100-x)%κ.β.CeO₂, όπου x = 10, 20, 30, 50, 70 και 90, με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Τα οξείδια μαγνησίου και δημητρίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν εμπορικά όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο Κεφάλαιο. Η επιλογή των οξειδίων του μαγνησίου και του δημητρίου έγινε με βάση τα καταλυτικά αποτελέσματα που έχουν παρουσιαστεί στην ενότητα 3.2.1. Υπενθυμίζεται ότι ο καταλύτης Pt/MgO βρέθηκε να παρουσιάζει την υψηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς N₂ στην χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C, ενώ ο καταλύτης Pt/CeO₂ παρουσιάζει το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας από όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν.

Το Σχήμα 3.23 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.5%κ.β.Pt/10%MgO/90%CeO₂. Στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-120°C ο καταλύτης αυτός εμφανίζει μια απότομη αύξηση όσον αφορά τη μετατροπή του NO, όπου στους 120°C παρουσιάζει μέγιστη μετατροπή ($X_{NO}=74\%$). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως συνέπεια τη μείωση της μετατροπής μέχρι τους 250°C, όπου και παίρνει ελάχιστη τιμή, $X_{NO} = 8\%$. Από τους 250°C μέχρι τους 400°C παρουσιάζεται μια μικρή αύξηση της μετατροπής με τελική τιμή $X_{NO} = 10\%$ στους 400°C. Η εκλεκτικότητα ως προς N₂ αυξάνει με τη θερμοκρασία και παίρνει μέγιστη τιμή στους 400°C ($S_{N_2} =$

98%). Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής η εκλεκτικότητα ως προς N_2 είναι 68%.

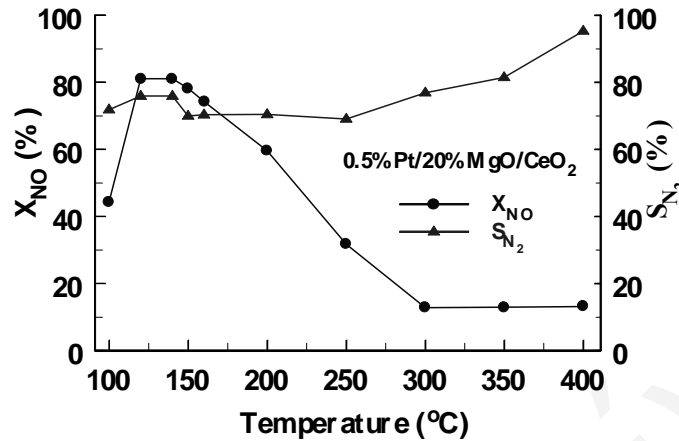
Στο Σχήμα 3.24 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.5%κ.β.Pt/20%MgO/80%CeO₂. Ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει απότομη αύξηση στην μετατροπή του NO από τους 100°C μέχρι τους 120°C. Στους 120°C ο καταλύτης παρουσιάζει μέγιστη μετατροπή ($X_{NO} = 81%$). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής μέχρι τους 300°C. Από τους 300°C μέχρι και τους 400°C η μετατροπή του NO παραμένει πρακτικά σταθερή. Αντίθετα η εκλεκτικότητα αυξάνει μέχρι τους 140°C, παρουσιάζει μικρή πτώση στους 150°C και ακολούθως αυξάνει μέχρι τους 400°C, όπου παίρνει μέγιστη τιμή, $S_{N_2} = 95%$. Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής του NO η εκλεκτικότητα ως προς N_2 είναι 75%.



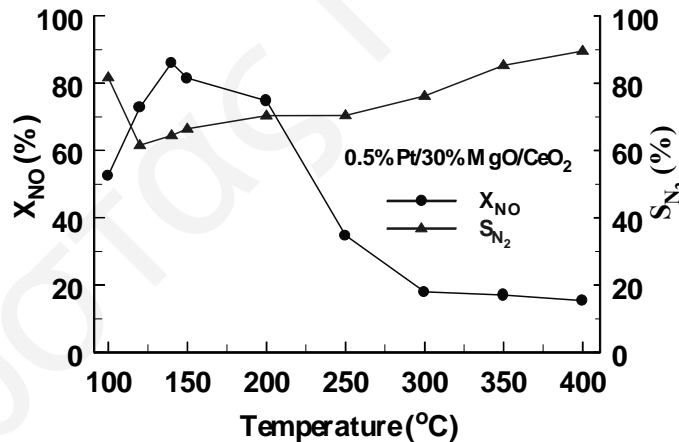
Σχήμα 3.23: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 από την θερμοκρασία για την αντίδραση 0.25%NO/1% H_2 /5% O_2 και τον καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/10%MgO/90%CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: NO= 0.25mol%, H_2 =1.0mol%, O_2 =5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.

Το Σχήμα 3.25 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.5%κ.β.Pt/30%MgO/70%CeO₂. Ο καταλύτης αυτός εμφανίζει μέγιστη μετατροπή στους 140°C ($X_{NO} = 86%$), ενώ αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής ($X_{NO}=15%$ στους 400°C). Αντίθετα, η εκλεκτικότητα ως προς N_2 παρουσιάζει μείωση από τους 100°C μέχρι τους 120°C, όπου παίρνει και την ελάχιστη της τιμή ($S_{N_2} = 62%$). Ακολούθως, με αύξηση της θερμοκρασίας η εκλεκτικότητα αυξάνει μέχρι τους 400°C, όπου παίρνει μέγιστη τιμή,

$S_{N_2}=90\%$. Στη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής η εκλεκτικότητα ως προς N_2 είναι 65%.



Σχήμα 3.24: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 από τη θερμοκρασία για την αντίδραση $0.25\%NO/1\%H_2/5\%O_2$ και τον καταλύτη $0.5\%κ.β.Pt/20\%MgO/ 80\%CeO_2$. Συνθήκες αντίδρασης: $NO= 0.25mol\%$, $H_2=1.0mol\%$, $O_2=5.0mol\%$, $W=0.15g$, Ροή: $100cc/min$, $GHSV=80000h^{-1}$.

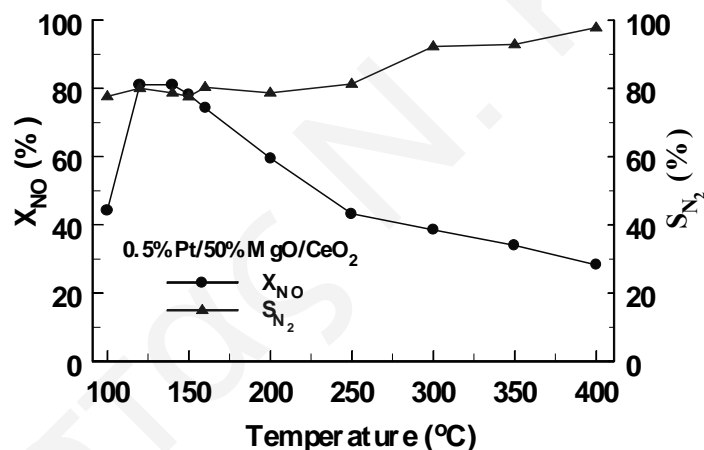


Σχήμα 3.25: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 από τη θερμοκρασία για την αντίδραση $0.25\%NO/1\%H_2/5\%O_2$ και τον καταλύτη $0.5\%κ.β.Pt/30\%MgO/ 70\%CeO_2$. Συνθήκες αντίδρασης: $NO= 0.25mol\%$, $H_2=1.0mol\%$, $O_2=5.0mol\%$, $W=0.15g$, Ροή: $100cc/min$, $GHSV=80000h^{-1}$.

Στο Σχήμα 3.26 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) από την θερμοκρασία αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα $0.5\%κ.β.Pt/50\%MgO/50\%CeO_2$. Ο καταλύτης αυτός εμφανίζει μέγιστη

μετατροπή NO στους 120°C ($X_{NO} = 80\%$). Αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 400°C έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μείωση της μετατροπής ($X_{NO} = 29\%$, $T=400^\circ\text{C}$). Η εκλεκτικότητα ως προς N_2 για τον εν λόγω καταλύτη παρουσιάζει αύξηση με τη θερμοκρασία αντίδρασης μέχρι τους 400°C, όπου παίρνει μέγιστη τιμή, $S_{N_2} = 98\%$. Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής η εκλεκτικότητα ως προς N_2 είναι 79%.

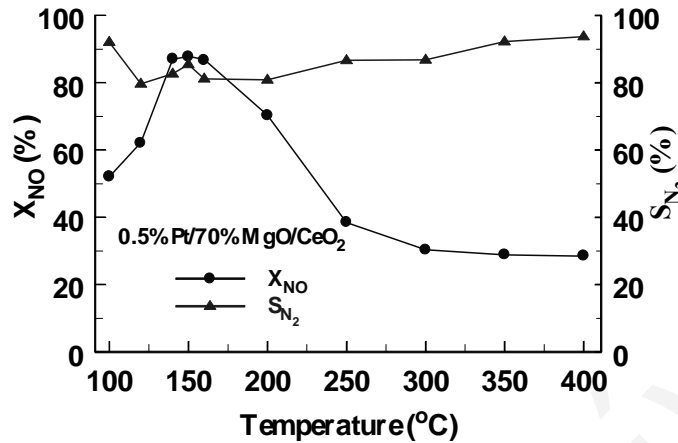
Το Σχήμα 3.27 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) από την θερμοκρασία της αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.5%κ.β.Pt/70%MgO/30%CeO₂. Με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 100 στους 150°C η μετατροπή του NO αυξάνει, όπου παίρνει και την μέγιστη της τιμή ($X_{NO} = 88\%$). Ακολούθως, με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας η μετατροπή μειώνεται συνεχώς μέχρι και τους 400°C, όπου παίρνει ελάχιστη τιμή $X_{NO} = 29\%$. Η εκλεκτικότητα ως προς N_2 παρουσιάζει ελάχιστο ($S_{N_2} = 80\%$) στους 120°C, ένα μικρό μέγιστο ($S_{N_2} = 85\%$) στους 150°C, ενώ από τους 160°C μέχρι τους 400°C αυξάνει με τη θερμοκρασία, όπου παίρνει μέγιστη τιμή 94%. Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής η εκλεκτικότητα ως προς το N_2 είναι 85%.



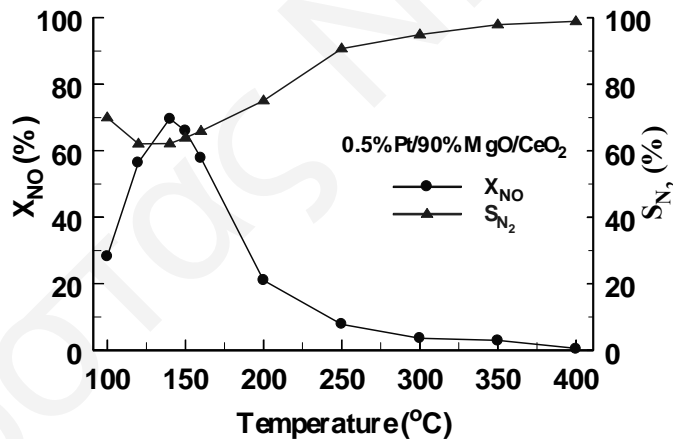
Σχήμα 3.26: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 από τη θερμοκρασία για την αντίδραση 0.25%NO/1% H_2 /5% O_2 και τον καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/ 50%CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: NO= 0.25mol%, H_2 =1.0mol%, O_2 =5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.

Στο Σχήμα 3.28 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα 0.5%κ.β.Pt /90%MgO/10%CeO₂. Ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει μέγιστη μετατροπή στους 140°C ($X_{NO} = 70\%$). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής μέχρι και τους 400°C, όπου η μετατροπή είναι πρακτικά μηδέν. Η εκλεκτικότητα ως προς N_2 αρχικά παρουσιάζει μικρή μείωση μέχρι τους 140°C (παίρνει ελάχιστη τιμή $S_{N_2} = 63\%$), ενώ στη συνέχεια με αύξηση της

θερμοκρασίας αυξάνει μέχρι και τους 400°C, όπου παίρνει μέγιστη τιμή, $S_{N_2} = 99\%$. Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής η εκλεκτικότητα ως προς N_2 είναι 63%.



Σχήμα 3.27: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 από τη θερμοκρασία για την αντίδραση $0.25\%NO/1\%H_2/5\%O_2$ και τον καταλύτη $0.5\%κ.β.Pt/70\%MgO/30\%CeO_2$. Συνθήκες αντίδρασης: $NO=0.25mol\%$, $H_2=1.0mol\%$, $O_2=5.0mol\%$, $W=0.15g$, Ροή: $100cc/min$, $GHSV=80000h^{-1}$.



Σχήμα 3.28: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 από τη θερμοκρασία για την αντίδραση $0.25\%NO/1\%H_2/5\%O_2$ και τον καταλύτη $0.5\%κ.β.Pt/90\%MgO/10\%CeO_2$. Συνθήκες αντίδρασης: $NO=0.25mol\%$, $H_2=1.0mol\%$, $O_2=5.0mol\%$, $W=0.15g$, Ροή: $100cc/min$, $GHSV=80000h^{-1}$.

Στο Σχήμα 3.29 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα του ολοκληρωτικού ρυθμού παραγωγής N_2 σε σχέση με τη σύσταση του υποστρώματος, $x\%κ.β.MgO$ για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ στους 150°C και 300°C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.29, ο καταλύτης $0.5\%κ.β.Pt/50\%MgO-CeO_2$ παρουσιάζει το μεγαλύτερο ρυθμό παραγωγής N_2 τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης.

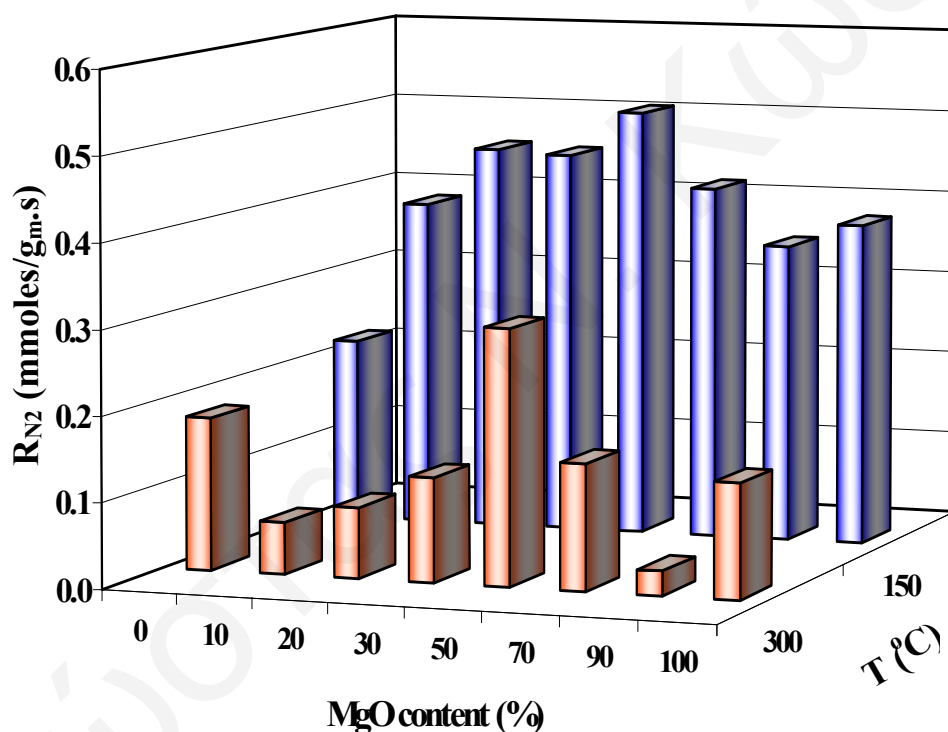
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο Σχήμα 3.30 παρουσιάζονται οι αναμενόμενοι ρυθμοί παραγωγής N_2 όπως προβλέπονται από τον κανόνα μίξης σύμφωνα με τη πιο κάτω εξίσωση:

$$R_{th} = R_{MgO} \cdot x + R_{CeO_2} \cdot (100-x) \quad [\text{mmoles} / \text{g}_{Pt} \cdot \text{s}] \quad (3.10)$$

όπου R_{MgO} και R_{CeO_2} είναι ο ρυθμός της αντίδρασης για το σύστημα 0.5%κ.β.Pt/MgO και 0.5%κ.β.Pt/CeO₂, αντίστοιχα.

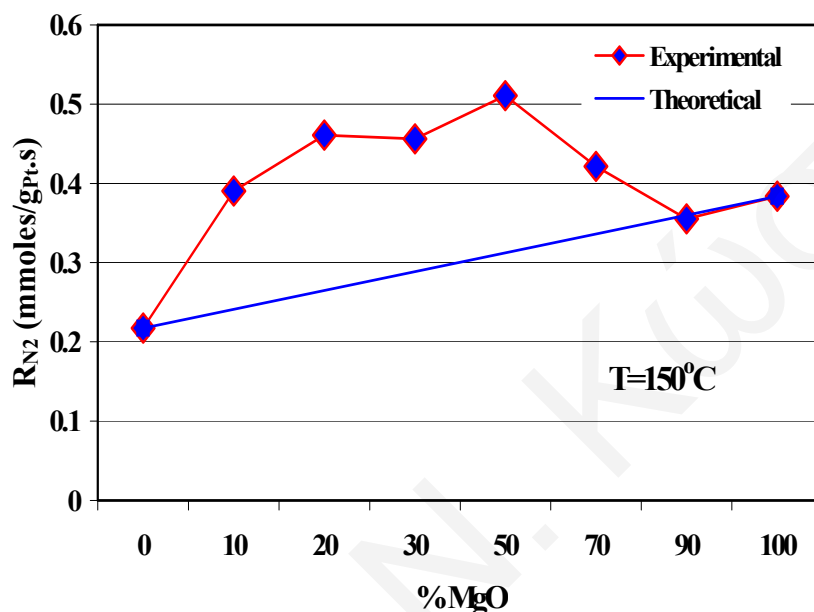
Τιμές Πειραματικών ρυθμών παραγωγής N_2 οι οποίες παρουσιάζονται διαφορετικές από αυτές που προβλέπει η Εξ. 3.10 υποδεικνύει την ύπαρξη *συνεργιστικού φαινομένου* μεταξύ των καταλυτικών φάσεων Pt/MgO και Pt/CeO₂.



Σχήμα 3.29: Επίδραση της σύστασης (%κ.β.) MgO στο υπόστρωμα στον ολοκληρωτικό ρυθμό της αντίδρασης 0.25%NO/1% H_2 /5% O_2 για το καταλυτικό σύστημα 0.5%κ.β.Pt/x %MgO-(100-x)CeO₂.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.30, οι πειραματικοί ρυθμοί που έχουν ληφθεί είναι μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους θεωρητικούς για κάθε σύσταση, εκτός από το σύστημα 0.5%κ.β.Pt/90%MgO-CeO₂. Η συμπεριφορά αυτή πιθανότατα υποδεικνύει την

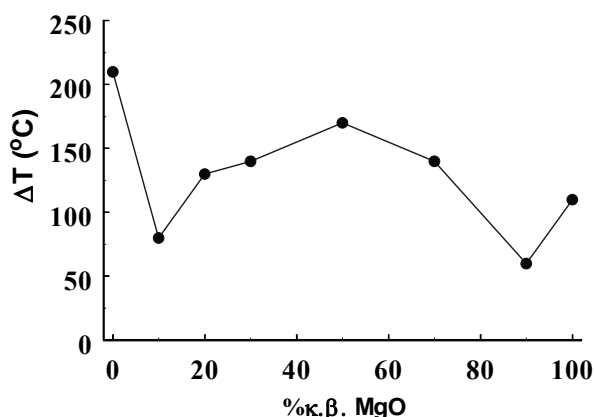
ύπαρξη θετικού συνεργιστικού φαινομένου μεταξύ των φάσεων Pt/MgO και Pt/CeO₂. Ακόμα φαίνεται ότι ο καταλύτης με σύσταση υποστρώματος 50%MgO-CeO₂ παρουσιάζει τον υψηλότερο ρυθμό παραγωγής N₂, άρα και το μεγαλύτερο φαινόμενο συνέργιας. Οι εγγενείς λόγοι του φαινομένου αυτού για το υπόψιν καταλυτικό σύστημα αναφέρονται στη συζήτηση των αποτελεσμάτων (Κεφάλαιο 6).



Σχήμα 3.30: Σύγκριση πειραματικών και θεωρητικών ρυθμών παραγωγής N₂.

Στο Σχήμα 3.31 παρουσιάζεται η επίδραση της σύστασης του υποστρώματος (x%κ.β.MgO) στο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος 0.5%κ.β.Pt/x%MgO-(100-x)CeO₂ για την αντίδραση 0.25%NO/1%H₂/5%O₂. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.31, ο καταλύτης με υπόστρωμα καθαρό CeO₂ παρουσιάζει το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας. Εντούτοις, όπως έχει προαναφερθεί, ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει πολύ χαμηλές εκλεκτικότητες ως προς N₂ (40-50%). Αυτός ήταν και ένας από τους βασικούς λόγους που σχεδιάστηκε η μελέτη της εύρεσης ενός μεικτού οξειδίου, η επίδραση του οποίου ως υπόστρωμα να προσδίδει μεγάλο εύρος θερμοκρασιακής λειτουργίας, μεγάλο ρυθμό αναγωγής NO καθώς και ψηλές εκλεκτικότητες ως προς N₂ στον αντίστοιχο στηριζόμενο καταλύτη Pt.

Από τα μεικτά οξείδια που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν σαν υποστρώματα για την παρασκευή των αντίστοιχων στηριζόμενων καταλυτών Pt, το οξείδιο με σύσταση 50%MgO-CeO₂ παρουσιάζει το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ ενθαρρυντικό αφού, όπως έχει ήδη προαναφερθεί, ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει την υψηλότερη μετατροπή NO και την υψηλότερη εκλεκτικότητα ως προς N₂.



Σχήμα 3.31: Επίδραση της σύστασης του υποστρώματος (%κ.β. MgO) στο θερμοκρασιακό παράθυρό λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος 0.5%κ.β.Pt/x%MgO-(100-x)CeO₂.

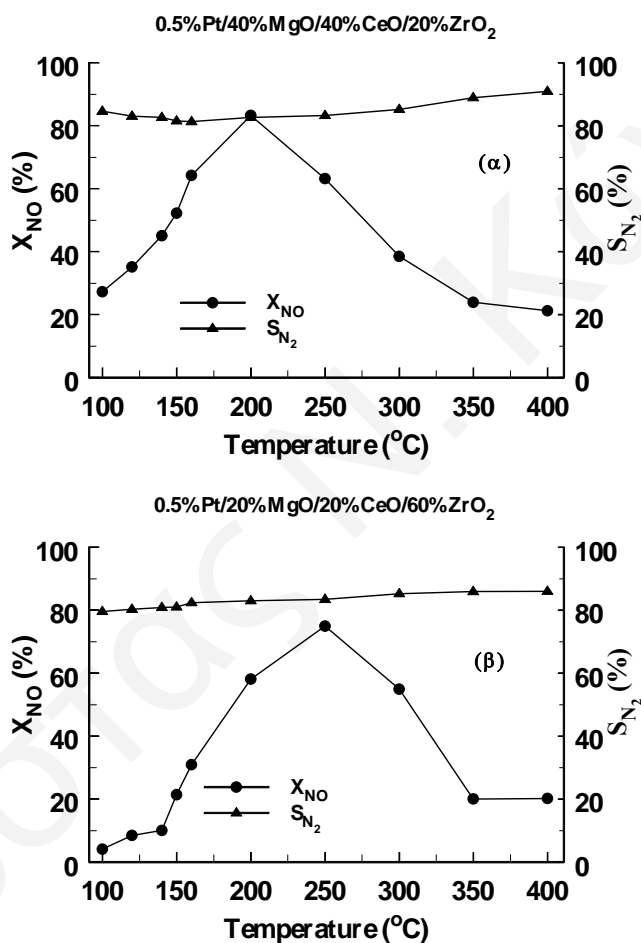
3.2.2.2 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Υποστρώματα x%MgO/y%CeO₂/(100-x-y)%ZrO₂

Στην ενότητα αυτή γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν σε καταλύτες με σύσταση 0.5%κ.β.Pt/x%MgO/y%CeO₂/(100-x-y)%ZrO₂ με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την επίδραση της σύστασης του υποστρώματος σε ZrO₂ στην καταλυτική συμπεριφορά του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη. Το ZrO₂ έχει βρεθεί να παρουσιάζει παρόμοιες καταλυτικές ιδιότητες με το CeO₂ όσον αφορά διάφορες αντιδράσεις deNO_x [1]. Επιπλέον, ο συνδυασμός του ZrO₂ με το CeO₂ βρέθηκε να οδηγεί στο σχηματισμό μικτών οξειδίων του τύπου ZrCeO_x τα οποία βρέθηκαν να παρουσιάζουν αυξημένη αποθηκευτική ικανότητα σε οξυγόνο σε σχέση με το CeO₂ [1].

Το Σχήμα 3.32 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N2}) από τη θερμοκρασία αντίδρασης για τα καταλυτικά συστήματα 0.5%κ.β.Pt/40%MgO/40%CeO₂/20%ZrO₂ (Σχ. 3.32α) και 0.5%κ.β.Pt/20%MgO/20%CeO₂/60%ZrO₂ (Σχ. 3.32β). Ο πρώτος καταλύτης παρουσιάζει αύξηση στη μετατροπή του NO από τους 100 μέχρι τους 200°C, όπου εμφανίζει μέγιστη τιμή X_{NO}= 83.3%. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται συνεχής μείωση της μετατροπής (X_{NO}= 21.3% στους 400°C). Η εκλεκτικότητα ως προς N₂ αρχικά μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, όπου παίρνει ελάχιστη τιμή, S_{N2}= 61.4% στους 160°C. Στη συνέχεια, με αύξηση της θερμοκρασίας η εκλεκτικότητα αυξάνεται, μέχρι και τους 400°C, όπου παίρνει μέγιστη τιμή, S_{N2}= 91.03%. Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής η εκλεκτικότητα ως προς N₂ είναι 82.7%.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στην περίπτωση του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/20%MgO/20%CeO₂/60%ZrO₂ (Σχήμα 3.32β). Παρόλα αυτά, στην παρούσα

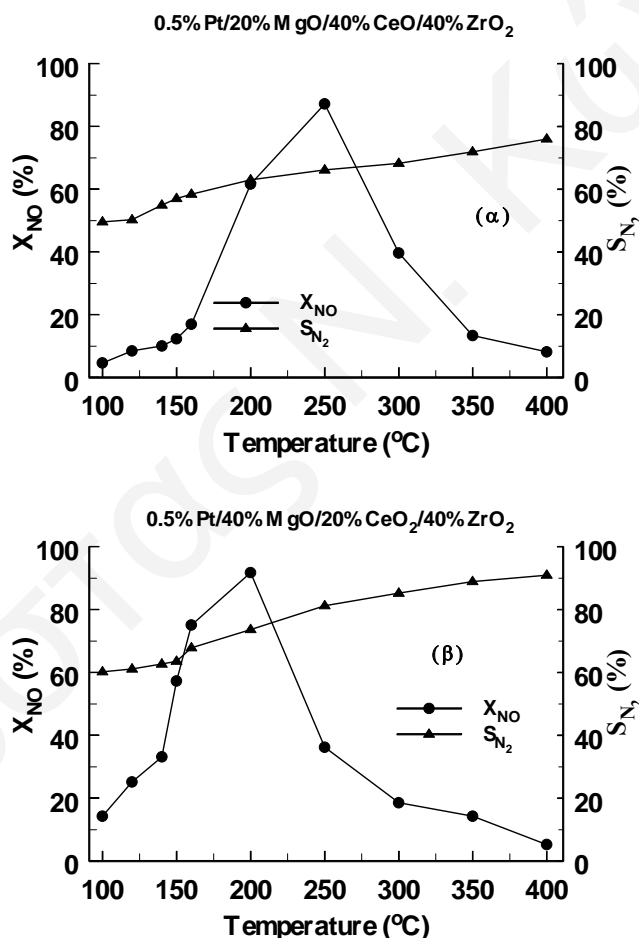
περίπτωση παρατηρείται μια μετατόπιση του μεγίστου της μετατροπής, σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, το μέγιστο της μετατροπής εμφανίζεται στους 250°C, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται μείωση της μετατροπής ειδικότερα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 150°C. Επιπλέον, η εξάρτηση της εκλεκτικότητας από τη θερμοκρασία είναι παρόμοια με την περίπτωση του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/40%MgO/40%CeO₂/20%ZrO₂ (Σχ. 3.32α). Παρόλα αυτά, οι δύο καταλύτες εμφανίζονται να μειονεκτούν έναντι του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/ 50%MgO/CeO₂, τόσο στη μετατροπή του NO όσο και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂.



Σχήμα 3.32: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ από τη θερμοκρασία για την αντίδραση 0.25%NO/1%H₂/5%O₂ και τους καταλύτες: 0.5%κ.β.Pt/40%MgO/40%CeO₂/20%ZrO₂ (α) και 0.5%κ.β.Pt/20%MgO/20%CeO₂/60%ZrO₂ (β). Συνθήκες αντίδρασης: NO= 0.25mol%, H₂=1.0mol%, O₂=5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.

Στο Σχήμα 3.33 παρουσιάζεται η εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N₂}) από τη θερμοκρασία για το καταλυτικό σύστημα 0.5%κ.β.Pt/20%MgO/40%CeO₂/40%ZrO₂ (Σχήμα 3.33α) και 0.5%κ.β.Pt/40%MgO/

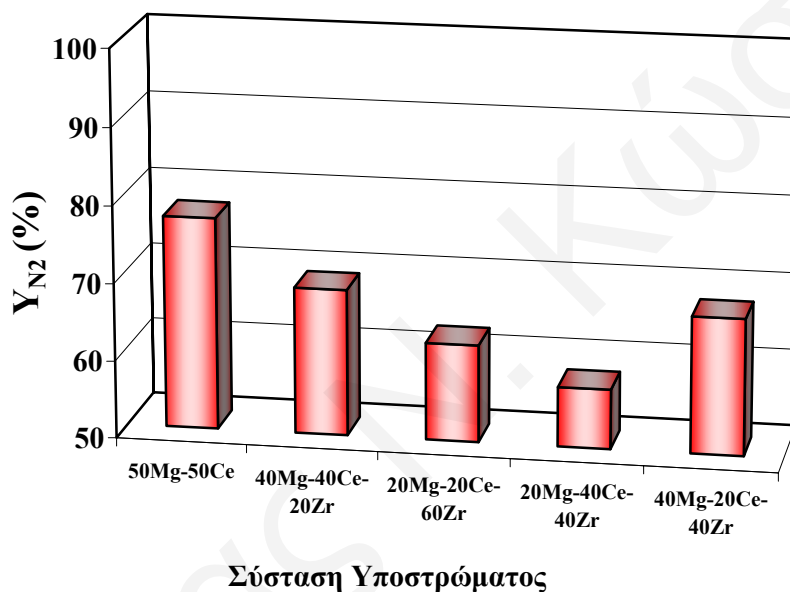
20%CeO₂/40%ZrO₂ (Σχ. 3.33β). Ο πρώτος καταλύτης παρουσιάζει συνεχή αύξηση της μετατροπής με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 100 μέχρι τους 250°C, όπου παίρνει μέγιστη τιμή X_{NO}= 87.2%. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα τη συνεχή μείωση της μετατροπής. Η εκλεκτικότητα ως προς N₂ για τον εν λόγω καταλύτη αυξάνεται συνεχώς από τους 100°C, όπου έχει τιμή 50%, μέχρι και τους 400°C, όπου παίρνει τη τιμή S_{N₂}= 76.0%. Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής η εκλεκτικότητα ως προς N₂ είναι 66.2%. Στην περίπτωση του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/40%MgO/20%CeO₂/40%ZrO₂ (Σχ. 3.33β) υπάρχει διαφοροποίηση της θερμοκρασιακής συμπεριφοράς τόσο στη μετατροπή του NO όσο και στην εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η μετατροπή του NO παίρνει μέγιστη τιμή (X_{NO}=92%) στους 200°C, ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης αυξάνεται συνεχώς από 60% έως 90% στην περιοχή 100-400°C.



Σχήμα 3.33: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ από την θερμοκρασία για την αντίδραση 0.25%NO/1%H₂/5%O₂ και τους καταλύτες: 0.5%κ.β.Pt/ 20%MgO/40%CeO₂/40%ZrO₂ (α) και 0.5%κ.β.Pt/40%MgO/20%CeO₂/40%ZrO₂ (β). Συνθήκες αντίδρασης: NO= 0.25mol%, H₂=1.0mol%, O₂=5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.

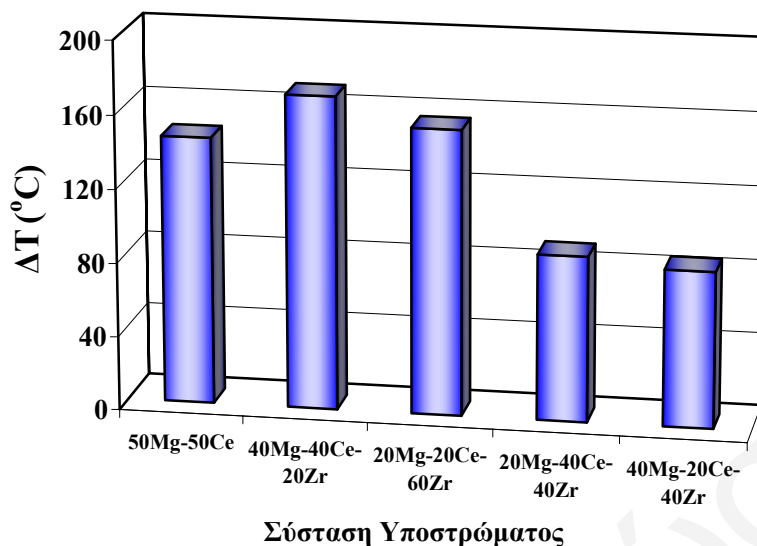
Στο Σχήμα 3.34 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα της μέγιστης απόδοσης ως προς N_2 (Y_{N_2} %) της αντίδρασης $NO/H_2/O_2$ συναρτήσει της σύστασης του υποστρώματος για το καταλυτικό σύστημα $0.5\%κ.β.Pt/x\%MgO/y\%CeO_2/(100-x-y)\%ZrO_2$. Η μέγιστη απόδοση Y_{N_2} έχει εμφανισθεί σε διαφορετική θερμοκρασία για κάθε καταλυτικό σύστημα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.34, ο καταλύτης $0.5\%κ.β.Pt/50\%MgO-CeO_2$ παρουσιάζει την υψηλότερη απόδοση ως προς N_2 σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες.

Η συμπεριφορά αυτή αποδεικνύει την ύπαρξη θετικού συνεργιστικού φαινομένου μεταξύ του Mg και Ce σε αντίθεση με το Zr του οποίου η παρουσία στο υπόστρωμα φαίνεται να μειώνει την ενεργότητα του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη Pt.



Σχήμα 3.34: Επίδραση της σύστασης του υποστρώματος στην μέγιστη απόδοση της αντίδρασης $0.25\%NO/1\%H_2/5\%O_2/He$ ως προς N_2 για το καταλυτικό σύστημα $0.5\%κ.β.Pt/x\%MgO/y\%CeO_2/(100-x-y)\%ZrO_2$.

Στο Σχήμα 3.35 παρουσιάζεται η επίδραση της σύστασης του υποστρώματος στο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος $0.5\%κ.β.Pt/x\%MgO/y\%CeO_2/(100-x-y)\%ZrO_2$ για την αντίδραση $0.25\%NO/1\%H_2/5\%O_2/He$. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.35, ο καταλύτης με υπόστρωμα $40\%MgO/40\%CeO_2/20\%ZrO_2$ παρουσιάζει το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες που έχουν μελετηθεί. Υπενθυμίζεται ότι ως θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας ορίζεται η περιοχή θερμοκρασίας αντίδρασης για την οποία ισχύει: $X_{NO} \geq X_{NO}^{max}/2$. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι καταλύτες στους οποίους ο λόγος MgO/CeO_2 είναι ίσος με τη μονάδα πλεονεκτούν έναντι των υπολοίπων όσον αφορά το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας (Σχήμα 3.35).



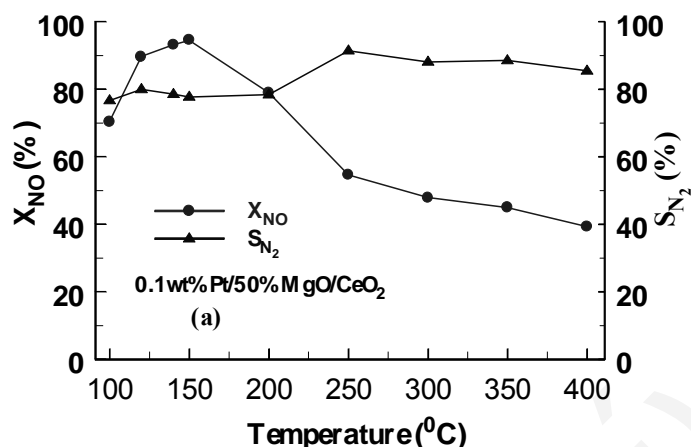
Σχήμα 3.35: Επίδραση της σύστασης του υποστρώματος στο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος $0.5\%κ.β.Pt/x\%MgO/y\%CeO_2/(100-x-y)\%ZrO_2$ για την αντίδραση $0.25\%NO/1\%H_2/5\%O_2/He$.

3.2.2.3 Επίδρασης της Φόρτισης Pt στις Καταλυτικές Ιδιότητες των Στερεών $X\%κ.β.Pt/50\%MgO-CeO_2$

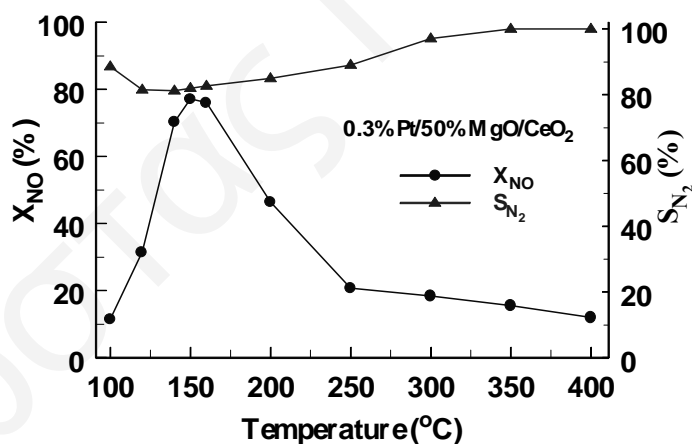
Το Σχήμα 3.36 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) από την θερμοκρασία αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα $0.1\%κ.β.Pt/50\%MgO/50\%CeO_2$. Ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει μέγιστο στην μετατροπή του NO στους $150^\circ C$ ($X_{NO} = 94\%$), ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας η μετατροπή μειώνεται μέχρι την τιμή 40% στους $400^\circ C$. Η εκλεκτικότητα ως προς N_2 αυξάνεται με τη θερμοκρασία μέχρι τους $250^\circ C$, όπου εμφανίζει μέγιστη τιμή $S_{N_2} = 90\%$. Στη συνέχεια, με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους $400^\circ C$ υπάρχει μικρή μείωση της εκλεκτικότητας. Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής του NO η εκλεκτικότητα ως προς N_2 είναι 77% .

Το Σχήμα 3.37 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα $0.3\%κ.β.Pt/50\%MgO/50\%CeO_2$. Παρατηρείται ότι ο καταλύτης αυτός από τους $100^\circ C$ μέχρι τους $150^\circ C$ εμφανίζει αύξηση στην μετατροπή του NO, με μέγιστη τιμή ($X_{NO} = 78\%$) στους $150^\circ C$. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής μέχρι τους $400^\circ C$, όπου εμφανίζεται και η ελάχιστη τιμή ($X_{NO} = 12\%$). Η εκλεκτικότητα ως προς N_2 για τον εν λόγω καταλύτη αρχικά μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας όπου παίρνει ελάχιστη τιμή, $S_{N_2} = 80\%$ στους $120^\circ C$. Στη συνέχεια, με αύξηση της θερμοκρασίας, παρουσιάζεται αύξηση της

εκλεκτικότητας μέχρι και τους 400°C, όπου εμφανίζεται μέγιστη τιμή, $S_{N_2} = 100\%$. Στη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής του NO η εκλεκτικότητα ως προς το N_2 είναι 81%.



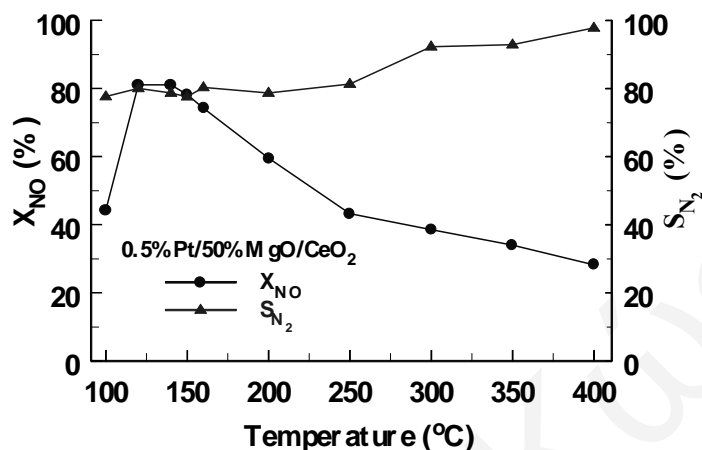
Σχήμα 3.36: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 από τη θερμοκρασία για την αντίδραση $0.25\%NO/1\%H_2/5\%O_2$ και τον καταλύτη $0.1\%κ.β.Pt/50\%MgO/CeO_2$. Συνθήκες αντίδρασης: $NO=0.25mol\%$, $H_2=1.0mol\%$, $O_2=5.0mol\%$, $W=0.15g$, Ροή: $100cc/min$, $GHSV=80000h^{-1}$.



Σχήμα 3.37: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 από τη θερμοκρασία για την αντίδραση $0.25\%NO/1\%H_2/5\%O_2$ και τον καταλύτη $0.3\%κ.β.Pt/50\%MgO/CeO_2$. Συνθήκες αντίδρασης: $NO=0.25mol\%$, $H_2=1.0mol\%$, $O_2=5.0mol\%$, $W=0.15g$, Ροή: $100cc/min$, $GHSV=80000h^{-1}$.

Το Σχήμα 3.38 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα $0.5\%κ.β.Pt/50\%MgO/50\%CeO_2$. Ο καταλύτης αυτός εμφανίζει μέγιστη μετατροπή NO ($X_{NO} = 80\%$) στους 120°C. Αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι και τους

400°C έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή μείωση της μετατροπής ($X_{NO} = 29\%$, $T=400^\circ C$). Η εκλεκτικότητα ως προς N_2 αυξάνεται με τη θερμοκρασία μέχρι και τους 400°C, όπου παίρνει μέγιστη τιμή, $S_{N_2} = 98\%$. Στη θερμοκρασία μέγιστου της μετατροπής η εκλεκτικότητα ως προς N_2 είναι 79%.

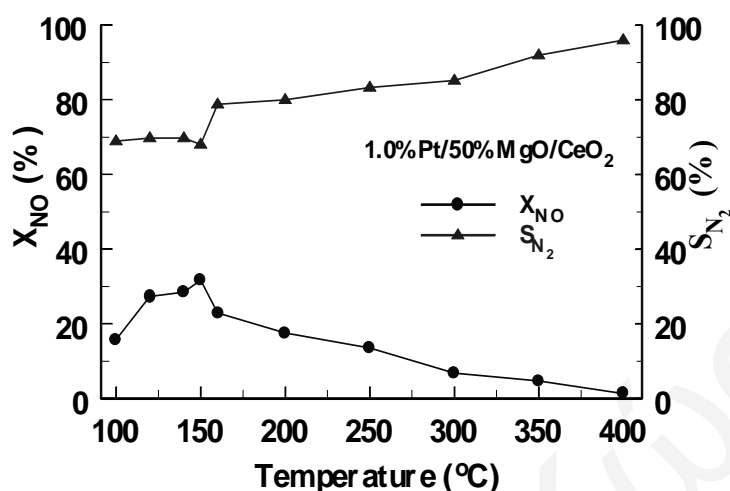


Σχήμα 3.38: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 για την αντίδραση $0.25\%NO/1\%H_2/5\%O_2$ και για τον καταλύτη $0.5\%κ.β.Pt/50\%MgO-CeO_2$. Συνθήκες αντίδρασης: $NO=0.25mol\%$, $H_2=1.0mol\%$, $O_2=5.0mol\%$, $W=0.15g$, Ροή: $100cc/min$, $GHSV=80000h^{-1}$.

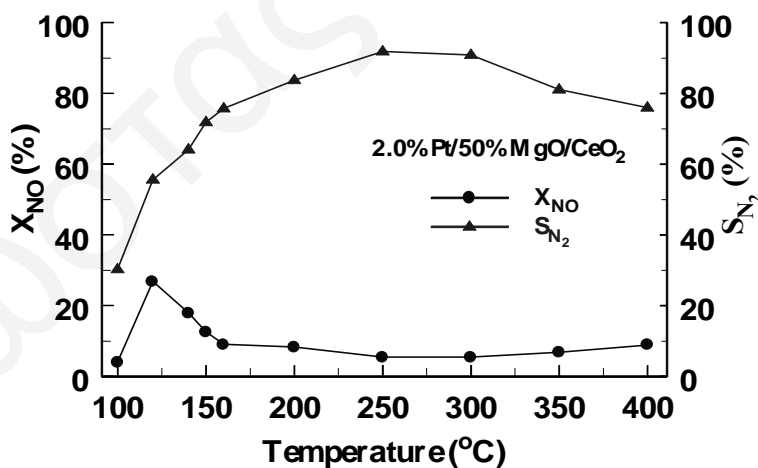
Το Σχήμα 3.39 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα $1\%κ.β.Pt/50\%MgO-CeO_2$. Ο καταλύτης αυτός εμφανίζει μέγιστη μετατροπή ($X_{NO}=32\%$) στους 150°C, ενώ αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής μέχρι τους 400°C ($X_{NO} = 1\%$). Για τον ίδιο καταλύτη η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ακολουθεί μια διαφορετική συμπεριφορά από αυτή της μετατροπής. Συγκεκριμένα σε χαμηλές θερμοκρασίες η τιμή της εκλεκτικότητας παρουσιάζει πολύ μικρή μεταβολή, στους 150°C παίρνει την ελάχιστη τιμή ($S_{N_2} = 68\%$), ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται συνεχώς ($S_{N_2} = 96\%$, $T=400^\circ C$). Στη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής η εκλεκτικότητα ως προς N_2 είναι 68%.

Το Σχήμα 3.40 παρουσιάζει την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N_2 (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία αντίδρασης για το καταλυτικό σύστημα $2\%κ.β.Pt/50\%MgO/50\%CeO_2$. Ο καταλύτης εμφανίζει μέγιστη μετατροπή ($X_{NO}=28\%$) στους 120°C, όπου με αύξηση της θερμοκρασίας στους 250°C η μετατροπή μειώνεται. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 250°C υπάρχει μια μικρή αύξηση της μετατροπής, όπου στους 400°C παίρνει την τιμή, $X_{NO} = 9\%$. Αντίθετα, η εκλεκτικότητα ως προς N_2 αυξάνεται συνεχώς μέχρι τους 250°C, όπου παίρνει μέγιστη τιμή, $S_{N_2}=90\%$. Στη συνέχεια, παρατηρείται μικρή πτώση της εκλεκτικότητας μέχρι τους 400°C ($S_{N_2} =$

76%). Στη θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής του NO η εκλεκτικότητα ως προς N₂ είναι 56%.



Σχήμα 3.39: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ από την θερμοκρασία για την αντίδραση 0.25%NO/1%H₂/5%O₂ και τον καταλύτη 1%κ.β.Pt/50%MgO/CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: NO= 0.25mol%, H₂=1.0mol%, O₂=5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.



Σχήμα 3.40: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς το N₂ από την θερμοκρασία για την αντίδραση 0.25%NO/1%H₂/5%O₂ και τον καταλύτη 2%κ.β.Pt/50%MgO/CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.25mol%, H₂=1.0mol%, O₂=5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.

Στο Σχήμα 3.41 παρουσιάζεται η εξάρτηση του ειδικού ολοκληρωτικού ρυθμού παραγωγής N_2 , R_{N_2} (ανά g μετάλλου Pt) για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ από τη φόρτιση Pt στο καταλυτικό σύστημα $x\%κ.β.Pt/50\%MgO-CeO_2$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $100-400^\circ C$. Από το Σχήμα αυτό φαίνεται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης μειώνεται με αύξηση της φόρτισης Pt για συγκεκριμένη θερμοκρασία αντίδρασης. Οι παράγοντες που μπορεί να οδηγούν στη πιο πάνω συμπεριφορά είναι οι ακόλουθοι:

(α) Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα (Κεφάλαιο 2), η διασπορά μειώνεται με αύξηση της φόρτισης Pt. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη μικρότερου ποσοστού ατόμων Pt στους καταλύτες με υψηλές φορτίσεις. Κατά συνέπεια, μικρότερο ποσοστό ατόμων Pt θα συμμετέχουν στην αντίδραση με αποτέλεσμα όταν η φόρτιση Pt αυξάνει ο ρυθμός παραγωγής N_2 αναμένεται ότι θα μειώνεται (mmol ανά g συνολικού μετάλλου ανά sec).

(β) Η αύξηση της φόρτισης Pt οδηγεί στη δημιουργία τρισδιάστατων κρυσταλλιτών Pt μεγάλου μεγέθους (μεγαλύτερου από 3nm) [4, 5]. Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, το σχήμα και το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου επηρεάζουν άμεσα την καταλυτική ενεργότητα ενός στηριζόμενου καταλύτη (γεωμετρικός παράγοντας). Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.41 μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι η αντίδραση $NO/H_2/O_2$ ευνοείται σε χαμηλές φορτίσεις Pt. Οι Galvano και Paravano [6] έχουν δημοσιεύσει πολύ παρόμοια αποτελέσματα για στηριζόμενους καταλύτες Au για την αντίδραση NO/H_2 . Στην εργασία τους αυτή αναφέρουν ότι τόσο η εκλεκτικότητα όσο και η ενεργότητα των καταλυτών Au μειώνεται με αύξηση της φόρτισης. Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν μείγματα $MgO-Al_2O_3$.

(γ) Όπως αποδεικνύεται στο Κεφάλαιο 5 (Μηχανιστικές Μελέτες), δύο ενεργά είδη NO_x συμμετέχουν στο σχηματισμό N_2 , όπου το ένα βρίσκεται στην επιφάνεια του υποστρώματος και το άλλο είναι συνυφασμένο με άτομα Pt και οξυγόνα του υποστρώματος. Ο σχηματισμός N_2 συνεπάγεται τη διάχυση NO_x από το υπόστρωμα στο μέταλλο (reverse spillover). Έτσι, με αύξηση της φόρτισης, ήτοι του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt, είναι πιθανόν ο ρυθμός διάχυσης να μειώνεται σημαντικά και να καθίσταται το αργό βήμα της αντίδρασης. Περαιτέρω για το θέμα αυτό αναφέρονται στο Κεφάλαιο 6.

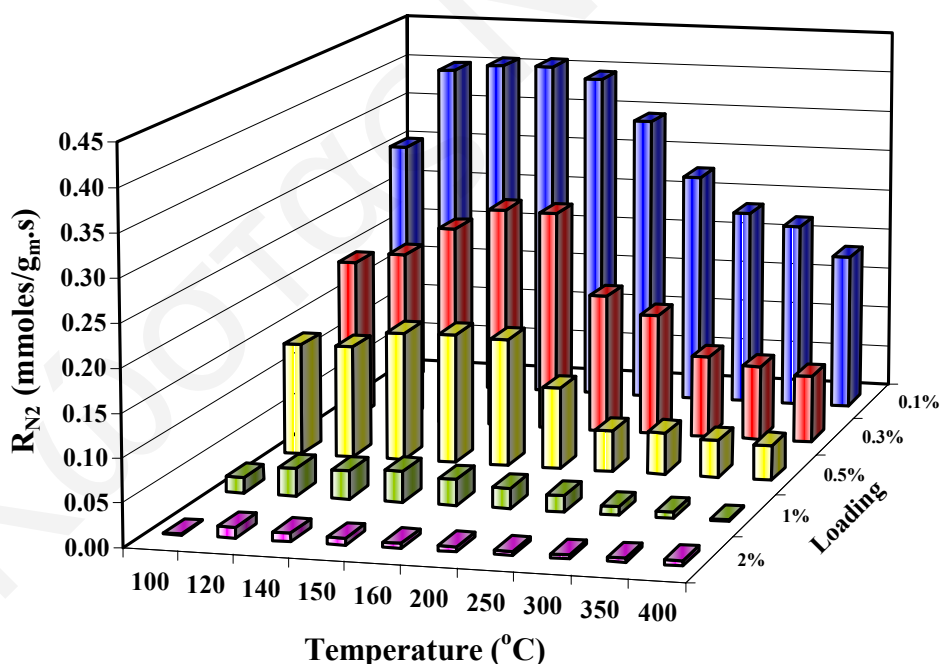
Στο Σχήμα 3.42 παρουσιάζεται η επίδραση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt στο εύρος του θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος $Pt/50\%MgO-CeO_2$ για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$. Το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας (ΔT) και το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών (\bar{d}) ορίζονται ως εξής:

ΔT : θερμοκρασιακή περιοχή όπου $X_{NO} \geq X_{NO,max} / 2$, και $\bar{d} \approx 1/D$ (για περίπου σφαιρική γεωμετρία κρυσταλλιτών) (βλέπε επίσης Εξ. 1.95).

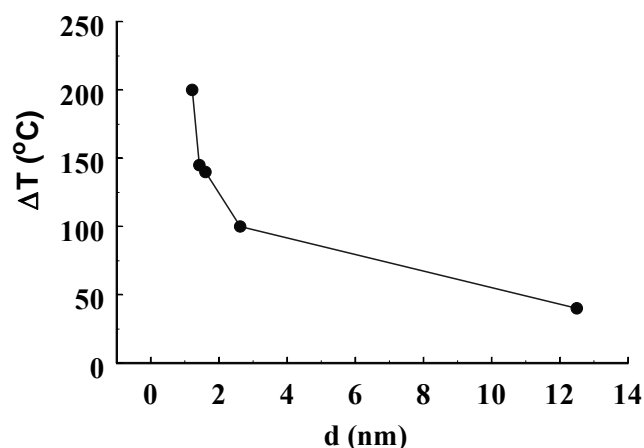
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.42, το εύρος του θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας μειώνεται δραστικά με την αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt. Οι λόγοι στους οποίους πιθανόν να οφείλεται το φαινόμενο αυτό είναι οι ακόλουθοι:

(α) Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η αύξηση του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του ρυθμού διάσπασης του NO ή αντίστοιχα της παραγωγής N₂ (Σχ. 3.41). Αυτό το γεγονός συνεπάγεται και τη μείωση του θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας του αντίστοιχου καταλύτη.

(β) Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [7-10] και επιβεβαιώνεται και στην παρούσα Διατριβή (Κεφάλαιο 5), ότι η αναγωγή του NO προχωρά μέσω της δημιουργίας προσροφημένων ειδών νιτρικών (NO₃⁻) στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος ή στην επιφάνεια του Pt (π.χ. σχηματισμός ενδιάμεσου προσροφημένου NO₃). Η αναγωγή των ειδών αυτών γίνεται πιο εύκολα (με μεγαλύτερο ρυθμό) σε σχέση με την αναγωγή μοριακού προσροφημένου NO. Επίσης, ο λόγος της συγκέντρωσης NO_x που σχηματίζονται στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, και που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση NO/H₂/O₂, προς τη συγκέντρωση των ενεργών κέντρων στην επιφάνεια μετάλλου αναμένεται να είναι μεγαλύτερος στους μικρούς παρά στους μεγάλους κρυσταλλίτες Pt. Ο λόγος αυτός είναι αντιστρόφως ανάλογος του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt για σφαιρική συμμετρία. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού αναγωγής του NO στους μικρούς σε σχέση με τους μεγάλους κρυσταλλίτες Pt.

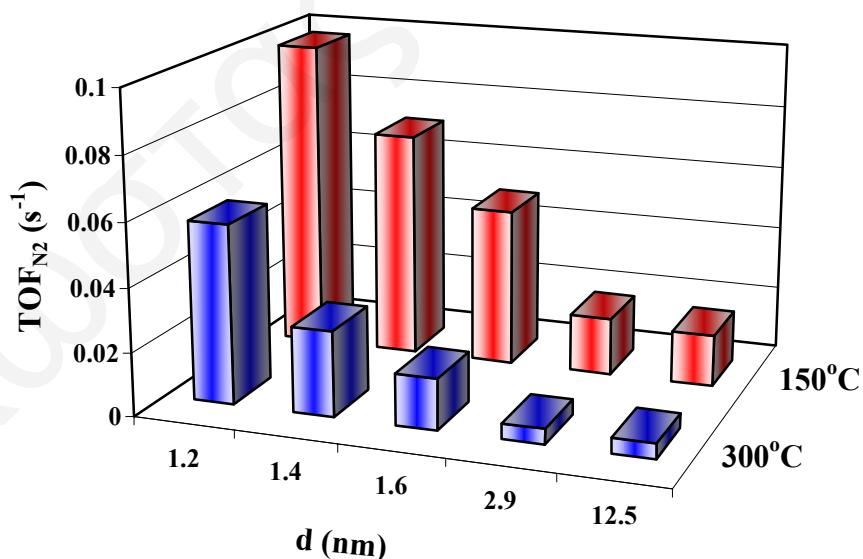


Σχήμα 3.41: Επίδραση της φόρτισης (%κ.β Pt) στον ολοκληρωτικό ρυθμό της αντίδρασης (mmoles/g_{Pt}.s) 0.25%NO/1%H₂/5%O₂ για το καταλυτικό σύστημα xwt %κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂.



Σχήμα 3.42: Επίδραση του μέσου μεγέθους (\bar{d}) των κρυσταλλιτών Pt στο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλυτικού συστήματος Pt/50%MgO-CeO₂.

Στο Σχήμα 3.43 παρουσιάζονται αποτελέσματα της εξάρτησης του ειδικού ρυθμού παραγωγής N₂ (TOF, s⁻¹) από το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών Pt στο καταλυτικό σύστημα Pt/50%MgO-CeO₂ για την αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 150°C και 300°C. Από το Σχήμα 3.43 παρατηρείται ότι ο ειδικός ρυθμός παραγωγής N₂ μειώνεται με αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών τόσο στην χαμηλή όσο και στην υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης. Η συμπεριφορά αυτή συζητείται στο Κεφάλαιο 6.

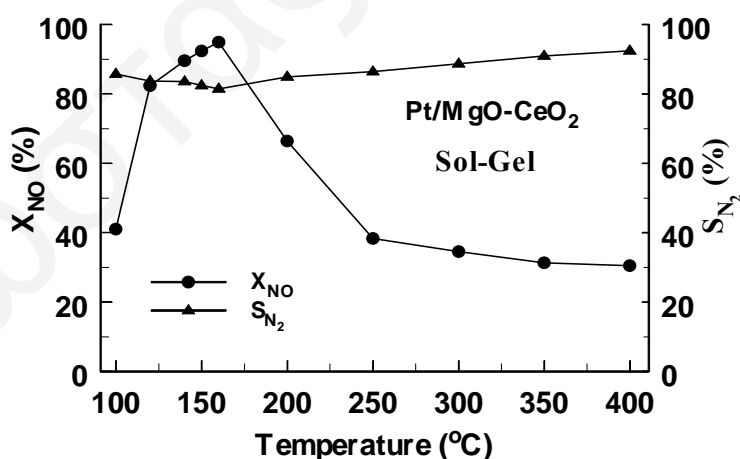


Σχήμα 3.43: Επίδραση του μέσου μεγέθους (\bar{d}) κρυσταλλιτών Pt στον αριθμό TOF (Turn Over Frequency, s⁻¹) του καταλυτικού συστήματος Pt/50%MgO-CeO₂ για την αντίδραση 0.25%NO/1%H₂/5%O₂.

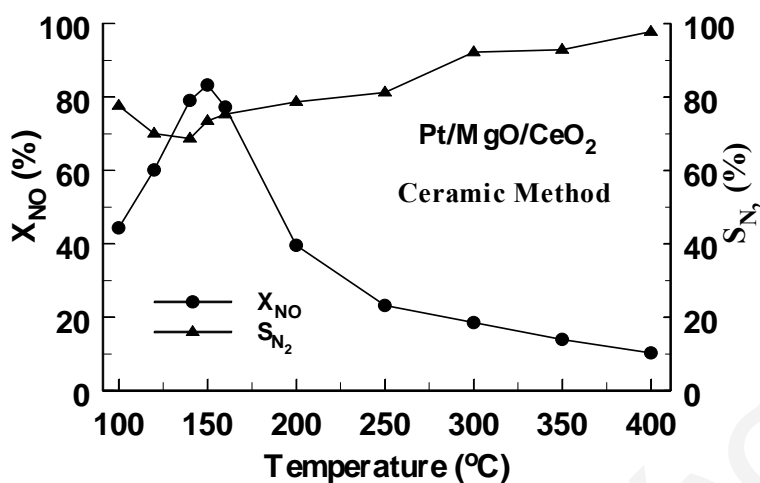
3.2.2.4 Επίδραση της Μεθόδου Παρασκευής του Στερεού 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ στις Καταλυτικές Ιδιότητες του

Με βάση τα αποτελέσματα της προηγούμενης ενότητας, στα οποία φαίνεται ξεκάθαρα ότι το υπόστρωμα 50%MgO/CeO₂ πλεονεκτεί σημαντικά έναντι των υπολοίπων υποστρωμάτων που μελετήθηκαν, έγιναν προσπάθειες μελέτης της επίδρασης της μεθόδου σύνθεσης του στερεού 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂ στην καταλυτική του συμπεριφορά ως προς την αντίδραση NO/H₂/O₂. Τα αποτελέσματα που αφορούν τον καταλύτη αυτό ο οποίος παρασκευάστηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού έχουν ήδη παρουσιαστεί και συζητηθεί στην προηγούμενη ενότητα (Σχ. 3.38).

Τα Σχήματα 3.44 και 3.45 παρουσιάζουν την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης NO/H₂/O₂ ως προς N₂ (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία για το καταλυτικό σύστημα 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂ το οποίο παρασκευάστηκε με την μέθοδο Sol-Gel και την Κεραμική μέθοδο, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.44, το καταλυτικό σύστημα 0.5%κ.β.Pt/50% MgO/50%CeO₂ το οποίο έχει παρασκευασθεί με τη μέθοδο Λύματος – Πηκτώματος (Sol-Gel) παρουσιάζει μέγιστο στη μετατροπή του NO στους 160°C, ($X_{NO}= 95\%$), ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας η μετατροπή του NO μειώνεται ($X_{NO}= 30.5\%$ για $T= 400^\circ\text{C}$). Η εκλεκτικότητα ως προς N₂ αρχικά μειώνεται μέχρι τους 160°C, όπου παίρνει την τιμή $S_{N_2}=81.4\%$, ενώ στη συνέχεια με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται μέχρι τους 400°C, όπου παίρνει τη τιμή $S_{N_2}= 92.5\%$. Στη θερμοκρασία μεγίστου της μετατροπής η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂ παίρνει την ελάχιστή της τιμή.



Σχήμα 3.44: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ από την θερμοκρασία για την αντίδραση 0.25%NO/1%H₂/5%O₂ και τον καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂ ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Λύματος – Πηκτώματος (Sol-Gel). Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.25mol%, H₂=1.0mol%, O₂=5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.



Σχήμα 3.45: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ από την θερμοκρασία για την αντίδραση 0.25%NO/1%H₂/5%O₂ και τον καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂ ο οποίος παρασκευάστηκε με την Κεραμική μέθοδο. Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.25mol%, H₂=1.0mol%, O₂=5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.

Στην περίπτωση του καταλυτικού συστήματος 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂ το οποίο έχει παρασκευασθεί με την Κεραμική μέθοδο (Σχ. 3.45), παρουσιάζεται μέγιστο στη μετατροπή του NO στους 150°C (X_{NO}= 86.0%), ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας η μετατροπή του NO επίσης μειώνεται (X_{NO}= 10.3% για T= 400°C). Η εκλεκτικότητα ως προς N₂ μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, όπου στους 120°C παίρνει την ελάχιστη της τιμή (S_{N₂}= 68%). Για T>120°C η εκλεκτικότητα αυξάνεται μέχρι και τους 400°C, όπου παρουσιάζει τη μέγιστή της τιμή (S_{N₂}= 98.4%). Στη θερμοκρασία όπου παρατηρείται μέγιστη μετατροπή του NO η εκλεκτικότητα ως προς N₂ παίρνει την τιμή 72%.

Στο Σχήμα 3.46 παρουσιάζονται συγκριτικά αποτελέσματα της μέγιστης απόδοσης ως προς N₂ σε σχέση με τη μέθοδο παρασκευής του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂ για την αντίδραση 0.25%NO/1%H₂/5%O₂. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.46, ο καταλύτης που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο Sol-Gel παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόδοση ως προς N₂. Δεύτερος σε απόδοση έρχεται ο καταλύτης που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού και τελευταίος αυτός που παρασκευάστηκε με την Κεραμική μέθοδο.

Ένας από τους κύριους λόγους για τα πιο πάνω αποτελέσματα είναι το γεγονός ότι η μέθοδος παρασκευής ενός καταλύτη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη σύσταση της επιφάνειάς του. Το γεγονός αυτό έχει επιβεβαιωθεί μετά από χαρακτηρισμό των πιο πάνω υλικών με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS), αποτελέσματα της

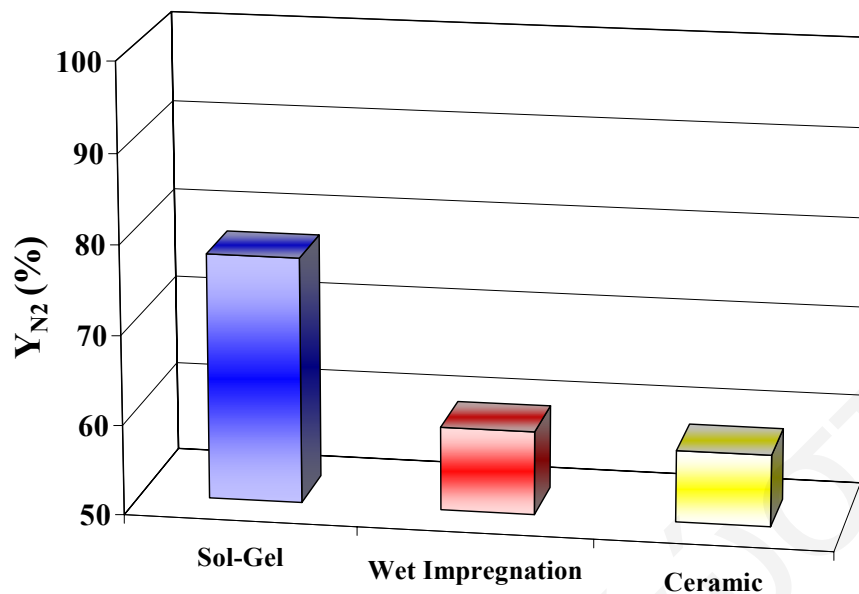
οποίας έχουν ήδη παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 2. Η αλλαγή της επιφανειακής σύστασης του υποστρώματος μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τις καταλυτικές ιδιότητες ενός στηριζόμενου καταλύτη, όπως έχει αναφερθεί με λεπτομέρεια σε προηγούμενη ενότητα. Από τα πιο πάνω λοιπόν φαίνεται ότι η επιφανειακή σύσταση του υποστρώματος Mg-Ce-O που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο Sol-Gel είναι τέτοια που να ευνοεί τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη Pt.

Σημαντικότερος παράγοντας που επίσης αναμένεται να καθορίσει την ενεργότητα των πιο πάνω καταλυτών είναι και η μορφολογία των κρυσταλλιτών Pt που έχουν σχηματιστεί με τις τρεις μεθόδους σύνθεσης. Όσον αφορά το μέγεθος των κρυσταλλιτών Pt, είναι κατά πάσα πιθανότητα παρόμοιο για τους τρεις καταλύτες Pt/MgO-CeO₂, αφού οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν πολύ παρόμοιες διασπορές μετάλλου (80-90%), λόγω της χαμηλής φόρτισης Pt. Παρόλα αυτά, το σχήμα των σωματιδίων Pt θα μπορούσε να είναι διαφορετικό για τους τρεις πιο πάνω καταλύτες.

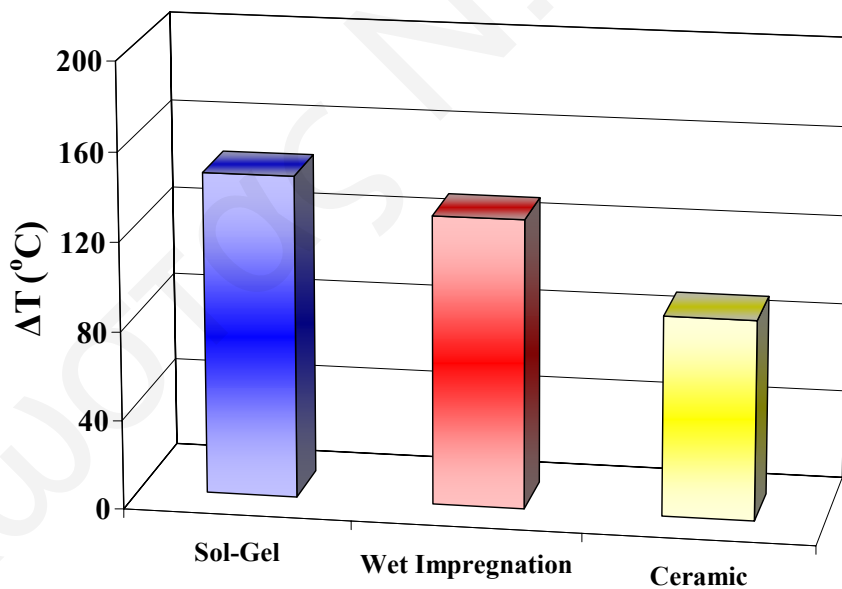
Η εξάρτηση της ενεργότητας ενός στηριζόμενου καταλύτη από το σχήμα των κρυσταλλιτών του μετάλλου είναι γνωστό φαινόμενο και παίζει σημαντικό ρόλο στην όλη καταλυτική συμπεριφορά [11, 12]. Αν και δεν υπάρχουν πειραματικά αποτελέσματα που να επιβεβαιώνουν την πιο πάνω υπόθεση, εντούτοις παραμένει μια πιθανή εξήγηση για την πιο πάνω συμπεριφορά.

Σημαντικό επίσης είναι και το γεγονός ότι με διαφορετικές μεθόδους παρασκευής ενός καταλύτη μπορεί να προκύψουν διαφορές όσον αφορά τις ατέλειες στην επιφάνεια και δομή του στερεού. Είναι γνωστό ότι τέτοιες ατέλειες δομής μπορούν να δράσουν σαν καταλυτικά κέντρα σε μια ετερογενή καταλυτική αντίδραση [13]. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [11] ότι το μονοξείδιο του αζώτου προσροφάται σε κενές θέσεις οξυγόνου που βρίσκονται στην επιφάνεια των συγκεκριμένων καταλυτών. Για το λόγο αυτό, τα τρία υποστρώματα που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους έχουν διαφορετική προσροφητική ικανότητα ως προς το NO, γεγονός που αναμένεται να επηρεάσει την ενεργότητα των αντίστοιχων στηριζόμενων καταλυτών Pt.

Στο Σχήμα 3.47 παρουσιάζεται η επίδραση της μεθόδου παρασκευής στο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂ για την αντίδραση 0.25%NO/1%H₂/5%O₂. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.47, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος παρουσιάζει το μεγαλύτερο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας. Αυτό σημαίνει ότι το καταλυτικό σύστημα που παρασκευάστηκε με αυτή τη μέθοδο παρουσιάζει σημαντική ενεργότητα σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών της αντίδρασης σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και την κεραμική μέθοδο. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με την κεραμική μέθοδο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.47, παρουσιάζει το μικρότερο θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας.



Σχήμα 3.46: Επίδραση της μεθόδου παρασκευής του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂ στην απόδοση ως προς N₂ της αντίδρασης 0.25%NO/1%H₂/5%O₂.

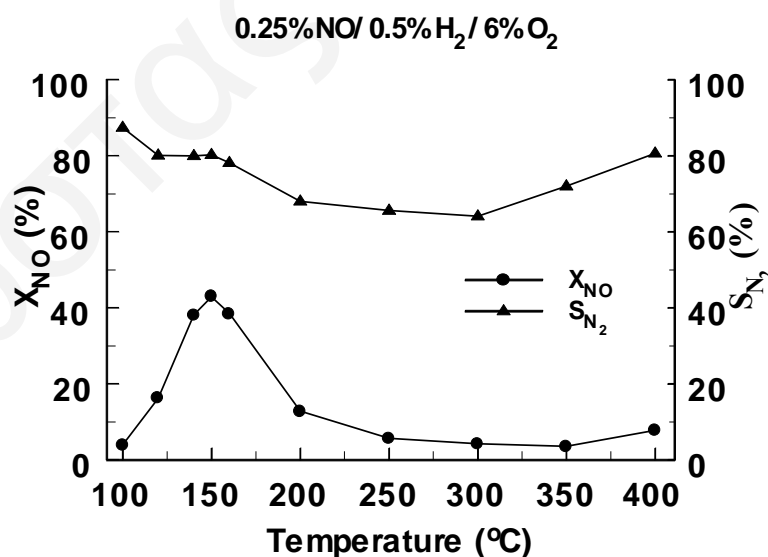


Σχήμα 3.47: Επίδραση της μεθόδου παρασκευής στο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂ για την αντίδραση 0.25%NO/1%H₂/5%O₂.

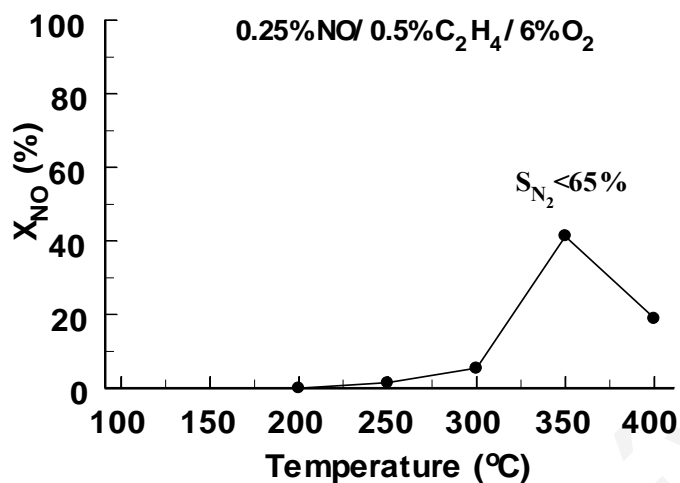
3.2.2.5 Επίδραση Αναγωγικού Μέσου στις Καταλυτικές Ιδιότητες του Στερεού 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα καταλυτικών πειραμάτων τα οποία έγιναν με σκοπό την μελέτη της επίδρασης του αναγωγικού σώματος στην αντίδραση αναγωγής του NO σε συνθήκες πλούσιες σε οξυγόνο (lean de-NO_x) για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

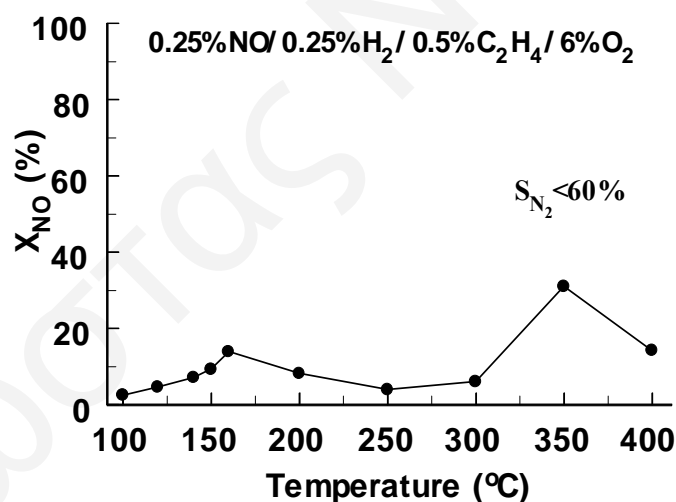
Τα Σχήματα 3.48-3.50 παρουσιάζουν την εξάρτηση της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ (S_{N_2}) από τη θερμοκρασία αντίδρασης και το είδος του αναγωγικού σώματος στην τροφοδοσία: (α) H₂ (Σχ. 3.48) (β) C₂H₄ (Σχ. 3.49) και (γ) μίγμα H₂/C₂H₄ (Σχ. 3.50). Στην περίπτωση όπου το αναγωγικό σώμα είναι το H₂ (Σχ. 3.48) παρουσιάζεται μια απότομη αύξηση της μετατροπής του NO από τους 100°C μέχρι τους 150°C, όπου εμφανίζεται η μέγιστη μετατροπή ($X_{NO}=42.6\%$). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής μέχρι τους 350°C, όπου παίρνει τη τιμή, $X_{NO}=3.6\%$. Από τους 350 μέχρι τους 400°C παρουσιάζεται μια μικρή αύξηση της μετατροπής ($X_{NO}=7.9\%$ στους 400°C). Η εκλεκτικότητα ως προς N₂ εμφανίζει μέγιστη τιμή στους 100°C, $S_{N_2}=87.5\%$. Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση της εκλεκτικότητας, όπου στους 300°C, $S_{N_2}=63.2\%$. Από τους 300 μέχρι τους 400°C η εκλεκτικότητα αυξάνει ($S_{N_2}=80.7\%$ για T=400°C).



Σχήμα 3.48: Εξάρτηση της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ από τη θερμοκρασία για την αντίδραση 0.25%NO/0.5%H₂/6%O₂ και τον καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.25mol%, H₂=0.5mol%, O₂=6.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.



Σχήμα 3.49: Εξάρτηση της μετατροπής του NO από τη θερμοκρασία για την αντίδραση 0.25%NO/0.5%C₂H₄/6%O₂ και τον καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.25mol%, C₂H₄=0.5mol%, O₂=6.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.



Σχήμα 3.50: Εξάρτηση της μετατροπής του NO από τη θερμοκρασία για την αντίδραση 0.25%NO/0.25%H₂/0.25%C₂H₄/6%O₂ και τον καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/50%MgO/50%CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: NO=0.25mol%, H₂=0.25mol%, C₂H₄=0.25mol%, O₂=5.0mol%, W=0.15g, Ροή: 100cc/min, GHSV=80000h⁻¹.

Στην περίπτωση της αντίδρασης 0.25%NO/0.5%C₂H₄/6%O₂ (Σχήμα 3.49), ο καταλύτης Pt/MgO-CeO₂ δεν εμφανίζει ενεργότητα για θερμοκρασίες αντίδρασης χαμηλότερες των 200°C. Με αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζεται μέγιστη τιμή της

μετατροπής στους 350°C ($X_{NO}=41.3\%$). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής ($X_{NO}=19.1\%$ για $T=400^\circ\text{C}$). Όσον αφορά την εκλεκτικότητα ως προς N_2 , αυτή δεν ξεπερνά την τιμή του 65% για όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή που μελετήθηκε.

Τέλος, στην περίπτωση της αντίδρασης $0.25\%NO/0.25\%H_2/0.25\%C_2H_2/6\%O_2$ (Σχ. 3.50) εμφανίζονται δύο τοπικά μέγιστα, όσον αφορά τη μετατροπή του NO. Το πρώτο μέγιστο εμφανίζεται στους 160°C ($X_{NO}=13.9\%$) και το δεύτερο στους 350°C ($X_{NO}=31.1\%$). Η μετατροπή του NO παίρνει την τιμή 14.3% στους 400°C. Η εκλεκτικότητα ως προς N_2 στην περιοχή 100-400°C δεν ξεπερνά την τιμή του 60% ($S_{N_2}<60\%$).

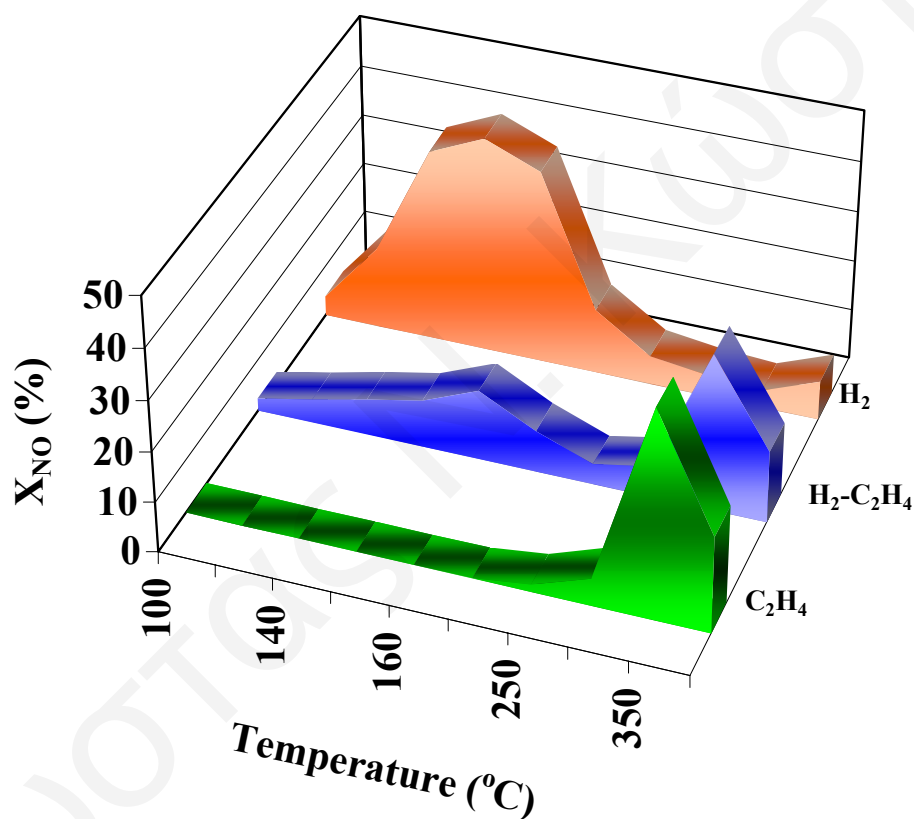
Το Σχήμα 3.51 παρουσιάζει συγκριτικά αποτελέσματα όσον αφορά την επίδραση του αναγωγικού σώματος στη μετατροπή του NO ως προς τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.51, όταν χρησιμοποιείται μόνο H_2 σαν αναγωγικό η μετατροπή του NO παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή στη χαμηλότερη θερμοκρασία (150°C), ενώ στην περίπτωση του αιθυλενίου μέγιστη μετατροπή παρουσιάζεται στους 350°C. Όταν χρησιμοποιείται μίγμα των δύο αναγωγικών η μετατροπή του NO παίρνει μέγιστη τιμή στους 350°C. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν αν λάβουμε υπόψη τα πιο κάτω μηχανιστικά βήματα (Εξς. 3.11-3.16):



(όπου s: ενεργό κέντρο στο Pt)

Όπως φαίνεται από την Εξ. 3.16, η αναγωγή του NO γίνεται από ατομικά προσροφημένο υδρογόνο (H-s). Η διασπαστική χημική προσρόφηση του H_2 (Εξ.3.11) στο Pt μπορεί να γίνει πολύ εύκολα, ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου [14, 15]. Όμως, η χημική προσρόφηση του C_2H_4 δυνατό να απαιτεί μεγαλύτερο αριθμό επιφανειακών ατόμων Pt όπως επίσης και η ενθάλπια χημικής προσρόφησης του C_2H_4 να είναι συγκρίσιμη ή και μεγαλύτερη με αυτή του H_2 . Επομένως, στις χαμηλές θερμοκρασίες θα υφίσταται μια ανταγωνιστική χημική προσρόφηση υπέρ του C_2H_4 , στην περίπτωση που το μίγμα τροφοδοσίας περιέχει H_2 και C_2H_4 . Επίσης, η διασπαστική χημική προσρόφηση του C_2H_4 (Εξς. 3.13-3.15) αναμένεται να ευνοείται περισσότερο στις υψηλές θερμοκρασίες. Τα βήματα που φαίνεται να καθορίζουν το ρυθμό της αντίδρασης στην περίπτωση της αναγωγής με H_2 είναι αυτά που δίνονται από τις Εξς.

3.16 και 3.17 [14, 15]. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.51, θερμοκρασίες αντίδρασης μεγαλύτερες των 100°C είναι ικανοποιητικές για την αναγωγή του προσροφημένου NO από ατομικά προσροφημένο H. Αντιθέτως, στην περίπτωση όπου το αναγωγικό είναι το C_2H_4 , τα βήματα που ρυθμίζουν την αντίδραση φαίνεται να είναι αυτά της διάσπασης των CH_x (Εξς. 3.13- 3.15) τα οποία δημιουργούν το ατομικά ροφημένο υδρογόνο. Η διάσπαση των CH_x γίνεται κατά πάσα πιθανότητα σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλότερες των 100°C με αποτέλεσμα η παραγωγή ατομικά προσροφημένου H να γίνεται επίσης σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 100°C . Το αποτέλεσμα αυτό επηρεάζει άμεσα την αναγωγή του NO. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.51, η αναγωγή αυτή γίνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C .



Σχήμα 3.51: Επίδραση του αναγωγικού σώματος στη μετατροπή του NO ως προς τη θερμοκρασία της αντίδρασης.

Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται μίγμα H_2 και αιθυλενίου σαν αναγωγικό παρατηρούνται δύο μέγιστα στη μετατροπή του NO. Το πρώτο ($T=160^{\circ}\text{C}$) οφείλεται στην παρουσία του H_2 και το δεύτερο ($T=350^{\circ}\text{C}$) στην παρουσία του C_2H_4 . Το γεγονός ότι η μετατροπή του NO είναι σαφώς μικρότερη από ότι στο καθαρό H_2 στη θερμοκρασία των 160°C επιβεβαιώνει τα όσα αναφέρθηκαν πιο πάνω σχετικά με την ανταγωνιστική χημική προσρόφηση H_2 και C_2H_4 .

- **Επίδραση του H₂O στην Καταλυτική Συμπεριφορά και Σταθερότητα του Στερεού Καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂**

Η καταλυτική συμπεριφορά του στερεού 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ ως προς την αντίδραση αναγωγής του NO με υδρογόνο παρουσία περίσσειας οξυγόνου μελετήθηκε επίσης παρουσία 5mol% H₂O στην τροφοδοσία. Το νερό είναι ένα από τα προϊόντα καύσης του πετρελαίου ή άλλων παραγώγων του και βρίσκεται σε συγκεντρώσεις >5mol% υπό μορφή ατμού στα καυσαέρια πολλών βιομηχανικών διεργασιών [1]. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι η παρουσία H₂O στην τροφοδοσία έχει αρνητική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά πολλών καταλυτών που έχουν δοκιμαστεί για αντιδράσεις de-NO_x. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας συμπεριφοράς αποτελούν οι ζεόλιθοι [2, 3]. Για το λόγο αυτό, η μελέτη της επίδρασης της παρουσίας H₂O στο ρεύμα τροφοδοσίας στην καταλυτική συμπεριφορά των εξεταζομένων στερεών κρίνεται αναγκαία.

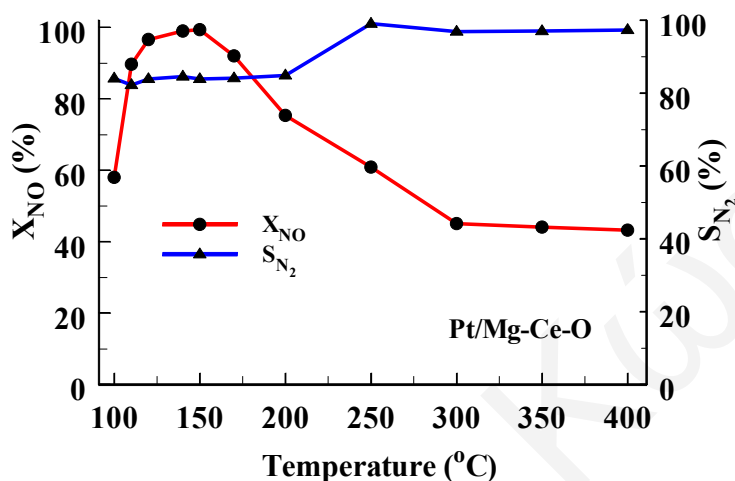
Στο Σχήμα 3.52 παρουσιάζεται η εξάρτηση του βαθμού μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς το N₂ (S_{N2}) από τη θερμοκρασία της αντίδρασης NO/H₂/O₂/H₂O στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.36 με αυτά στο Σχ. 3.52, φαίνεται ξεκάθαρα ότι η παρουσία νερού στην τροφοδοσία NO/H₂/O₂ έχει θετική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά του στερεού Pt/50%MgO-CeO₂. Συγκεκριμένα, η επίδραση της παρουσίας νερού στο μίγμα αντίδρασης στην καταλυτική του στερεού Pt/MgO-CeO₂ συνοψίζεται ως ακολούθως:

1. Αυξάνει σημαντικά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N₂ σε όλη την θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C, και ειδικότερα σε θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 200°C.
2. Ευνοεί την μετατροπή του NO, ειδικότερα σε θερμοκρασίες αντίδρασης χαμηλότερες των 250°C. Συγκεκριμένα, στους 120°C η μετατροπή του NO αυξάνεται από 87% σε 98%.

Η θετική επίδραση του νερού στην καταλυτική ενεργότητα του πιο πάνω καταλύτη έχει ήδη εξηγηθεί αναλυτικά στην περίπτωση των καταλυτών Pt/La-Sr-Ce-Fe-O και Pt/La-Ce-Mn-O.

Η σταθερότητα των καταλυτών με το χρόνο αντίδρασης είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος που εξετάζεται και που έχει μεγάλη πρακτική σημασία. Στο Σχήμα 3.53 παρουσιάζονται αποτελέσματα της εξάρτησης της μετατροπής του NO και της εκλεκτικότητας ως προς N₂ με το χρόνο αντίδρασης NO/H₂/O₂/H₂O στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/MgO-CeO₂. Τα πειράματα έγιναν στους 140°C (θερμοκρασία μέγιστης μετατροπής NO) όπου λήφθηκαν μετρήσεις για 20 ώρες συνεχούς αντίδρασης. Όπως

φαίνεται στο Σχ. 3.53, ο καταλύτης παρουσιάζεται να είναι εξαιρετικά σταθερός τόσο όσον αφορά την μετατροπή του NO όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N₂ μετά από 20 ώρες συνεχούς αντίδρασης. Συγκεκριμένα, η μετατροπή του NO παραμένει σταθερή στην τιμή του 80%, ενώ η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N₂ παίρνει τιμές μεταξύ 90-93%, μετά από 20 ώρες συνεχούς αντίδρασης.

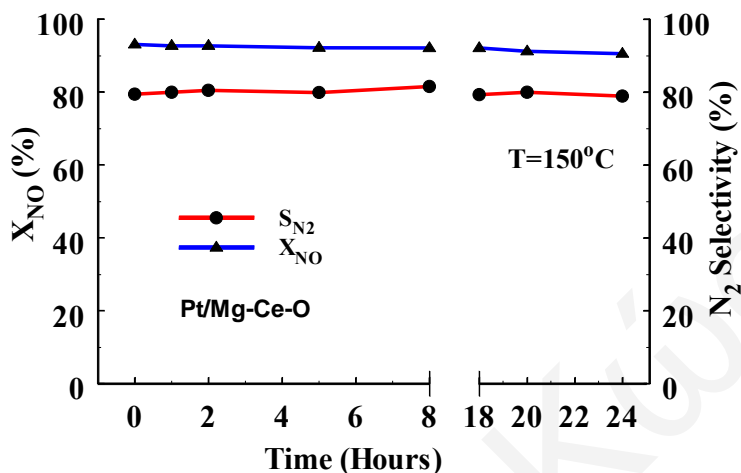


Σχήμα 3.52: Επίδραση της παρουσίας 5%H₂O στην τροφοδοσία NO/H₂/O₂ στην μετατροπή του NO (●) και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N₂ (▲) στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: H₂=1%, NO=0.25%, O₂=5%, H₂O=5%, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.

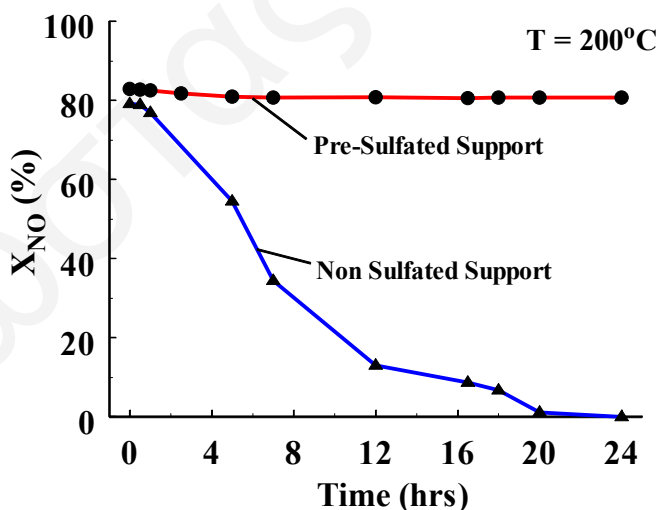
Το διοξείδιο του θείου (SO₂) είναι ένα από τα πιο γνωστά δηλητήρια για τους στηριζόμενους καταλύτες Pt [18, 19]. Οι περισσότεροι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για αντιδράσεις lean de-NO_x απενεργοποιούνται ακόμα και στην παρουσία πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων SO₂ (<15ppm) στην τροφοδοσία της αντίδρασης [1]. Στο Σχήμα 3.54 παρουσιάζονται αποτελέσματα της επίδρασης 23 ppm SO₂ στην τροφοδοσία NO/H₂/O₂ στην μετατροπή του NO για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ πριν και μετά από σούλφωση του υποστρώματος, όπως αυτή περιγράφεται στο Κεφάλαιο 2.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.54, ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ παρουσιάζει συνεχή απενεργοποίηση με το χρόνο αντίδρασης στην περίπτωση που το υπόστρωμα MgO-CeO₂ δεν έχει υποστεί σούλφωση. Ο καταλύτης αυτός φτάνει σε πλήρη απενεργοποίηση μετά από 20 h συνεχούς αντίδρασης. Παρόλα αυτά, διαφορετικά αποτελέσματα λαμβάνονται στην περίπτωση που προηγείται σούλφωση του υποστρώματος 50%κ.β.MgO-CeO₂ πριν την εναπόθεση του Pt. Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.54, ο καταλύτης με προσουλφωμένο υπόστρωμα παρουσιάζεται να είναι εξαιρετικά σταθερός με το χρόνο αντίδρασης στην παρουσία 23 ppm SO₂ στην τροφοδοσία.

Συγκεκριμένα, ο καταλύτης αυτός παρουσίασε σταθερή μετατροπή NO στην τιμή του 80% μετά από 24 h συνεχούς αντίδρασης. Σημειώνεται επίσης ότι ο καταλύτης αυτός παρουσίασε σταθερή εκλεκτικότητα σε N₂ στην τιμή του 90% καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος.



Σχήμα 3.53: Εξάρτηση της μετατροπής του NO, X_{NO} (●), και της εκλεκτικότητας ως προς N₂, S_{N2} (▲) σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης NO/H₂/O₂/H₂O στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: H₂=1%, NO=0.25%, O₂=5%, H₂O=5%, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.



Σχήμα 3.54: Επίδραση της παρουσίας 20 ppm SO₂ στην τροφοδοσία NO/H₂/O₂ στην μετατροπή του NO στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ πριν (▲) και μετά (●) από σούλφωση του υποστρώματος. Συνθήκες αντίδρασης: H₂=1%, NO=0.25%, O₂=5%, H₂O=5%, W=0.15g, GHSV=80,000h⁻¹.

Βιβλιογραφία

1. Fritz, A., and Pitchon, V., *Appl. Catal. B: Envir.* 13, 1 (1997).
2. Iwamoto, M., Yahiro, H., Shunda, S., Yu-u, Y. and Mizuno, N., *Appl. Catal.* 69, L15 (1991).
3. Hirabayashi, H., Yahiro, H. and Mizuno and Iwamoto, M., *Chem Lett.* 2235 (1992).
4. Gates, B.C., *J. Mol. Catal. A: Chemical* 163, 55 (2000).
5. Bernal, S., Calvino, J.J., Cauqui, M.A., Gatica, J.M., Larese, C., Perez Omil, J.A. and Pintado, J.M., *Catal. Today* 50, 175 (199).
6. S. Galvano and G. Paravano, *J. Catal.* 55 (1978) 178.
7. Giamello, E., Murphy, D. and Magnacca, G., *J. Catal.* 136, 510 (1992).
8. Valyon, J. and Hall, W.K., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75, 1339 (1992).
9. Iwamoto, M., Yahiro, H., Mizuno, N., Zhang, W.-X., Mine, Y., Furukawa, H. and Kagawa, S., *J. Phys. Chem.* 96, 9360 (1992).
10. Burch, R., Shestov, A.A. and Sullivan, J.A., *J. Catal.* 188, 69 (1999).
11. V.I. Parvulescu, P. Grange and B. Delmon, *Catal. Today* 46 (1998) 233.
12. Kladis, C., Bhargava, S.K., Foger, K., Akolekar, D.B., *Catal. Today* 63, 297 (2000).
13. Ferri, D., Forni, L., Dekkers, M.A.P., Nieuwenhuys, B.E., *Appl. Catal. B: Envir.* 16, 339 (1998).
14. Blomberg, M.R.A. and Siegbahn, P.E.M., *J. Chem. Phys.* 78, 786, 5682 (1983).
15. Siegbahn, P.E.M., Blomberg, M.R.A. and Bauschlicher, C.W., *J. Chem. Phys.* 81, 1373 (1984).
16. Hecker, W.C., Bell, A.T., *J. Catal.* 92, 247 (1985).
17. Hornung, A., Muhler, M., Ertl, G., *Catal. Lett.* 53, 77 (1998).
18. Twigg, M.V., *Plat. Met. Rev.* 43, 28 (1989).
19. Yoshinari, T., Sato, K., Heneda, M., Kintaichi, Y. and Hamada, H., *Appl. Catal.*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ NO/H₂/O₂

4.1 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Περοβσκιτικό Υπόστρωμα

4.1.1 Μέτρηση Κινητικού Ρυθμού της Αντίδρασης NO/H₂/O₂

Με σκοπό την μελέτη της κινητικής της αντίδρασης αναγωγής του NO με H₂ σε συνθήκες πλούσιες σε οξυγόνο, διεξήχθησαν πειράματα μέτρησης του εγγενή ρυθμού της υπόσπιν αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της σύστασης τροφοδοσίας για τους καταλύτες Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃, Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃, Pt/Al₂O₃ και Pt/SiO₂. Επιπλέον, διεξήχθησαν πειράματα μέτρησης των κινητικών ρυθμών (σε μόνιμη κατάσταση) των αντιδράσεων H₂/O₂ και NO/O₂ με στόχο την σύγκριση των ρυθμών αυτών σε σχέση με τον ρυθμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂. Για την μέτρηση των πιο πάνω κινητικών ρυθμών, οι πειραματικές συνθήκες βάρους καταλύτη και συνολική ογκομετρική ροή είχαν ρυθμιστεί έτσι ώστε οι μετατροπές των αντιδρώντων της αντίδρασης NO/H₂/O₂ να είναι χαμηλότερες του 20%. Οι κινητικοί ειδικοί ρυθμοί εκφράζονται σε μονάδες μmol/g.s και TOF (s⁻¹). Στον Πίνακα 4.1 δίνονται τα αποτελέσματα μέτρησης κινητικών ρυθμών στους 140°C για τους τέσσερις προαναφερθέντες καταλύτες και τις αντιδράσεις NO/H₂/O₂, NO/O₂ και H₂/O₂.

Πίνακας 4.1: Κινητικοί ρυθμοί των αντιδράσεων NO/H₂/O₂, NO/O₂ και H₂/O₂ στους 140°C σε στηριζόμενους καταλύτες Pt.

Καταλύτης	NO/H ₂ /O ₂ ¹		NO/O ₂ ²		H ₂ /O ₂ ³	
	Ρυθμός (μmol NO/g.s)	TOF (s ⁻¹)	Ρυθμός (μmol NO/g.s)	TOF (s ⁻¹)	Ρυθμός (μmol H ₂ /g.s)	TOF (s ⁻¹)
0.1%κ.β.Pt/La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	2.26	0.490	0.043	0.009	51.2	11.1
0.1%κ.β.Pt/La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	3.36	0.747	0.045	0.010	50.8	11.3
0.1%κ.β.Pt/Al ₂ O ₃	1.22	0.265	0.017	0.004	62.7	13.6
0.1%κ.β.Pt/SiO ₂	1.41	0.327	0.009	0.002	71.3	16.6

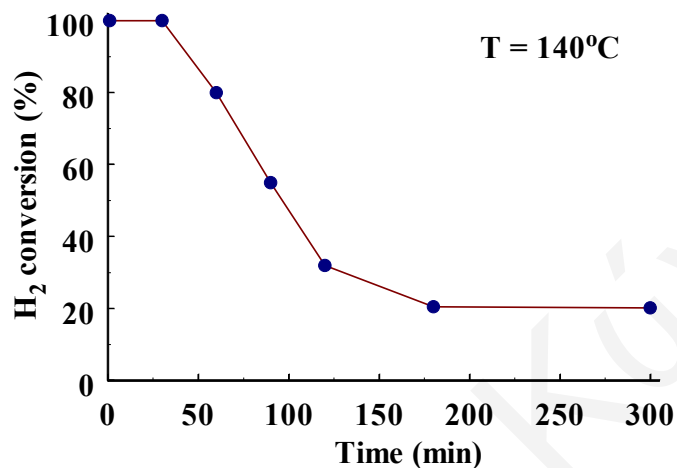
¹ NO = 0.25 mol%, H₂ = 1 mol%, O₂ = 5 mol%, GHSV = 80,000 h⁻¹.

² NO = 0.25 mol%, O₂ = 5 mol%, GHSV = 5,000 h⁻¹.

³ H₂ = 1 mol%, O₂ = 5 mol%, GHSV = 2,000,000 h⁻¹.

Στην περίπτωση της αντίδρασης NO/O₂ το μόνο προϊόν που παρατηρήθηκε ήταν το NO₂. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1, οι ρυθμοί που μετρήθηκαν για την αντίδραση NO/O₂ βρέθηκαν να είναι δύο τάξεις χαμηλότεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς που λήφθηκαν για την αντίδραση NO/H₂/O₂. Αντιθέτως, οι ρυθμοί που μετρήθηκαν για την αντίδραση H₂/O₂ βρέθηκαν να είναι από 15 έως 50 φορές μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς της αντίδρασης NO/H₂/O₂. Η σημασία των αποτελεσμάτων αυτών θα συζητηθεί στο Κεφάλαιο 6. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι κατά την

διάρκεια της αντίδρασης H_2/O_2 και με βάση την κατανάλωση του H_2 , παρατηρήθηκε το φαινόμενο spillover H_2 . Το τελευταίο φαινόμενο βρέθηκε να είναι πιο έντονο στην περίπτωση των καταλυτών Pt/Al_2O_3 και Pt/SiO_2 . Το Σχήμα 4.1 παρουσιάζει την μετατροπή του H_2 σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης H_2/O_2 στους $140^\circ C$ για τον καταλύτη Pt/Al_2O_3 .



Σχήμα 4.1: Εξάρτηση της μετατροπής του H_2 σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης H_2/O_2 στους $140^\circ C$ για τον καταλύτη $0.1\% \kappa. \beta. Pt/Al_2O_3$.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 4.1, ο βαθμός μετατροπής H_2 φτάνει σε σταθερή κατάσταση (steady state) μόνο μετά από 3 ώρες συνεχούς αντίδρασης, όπου η μετατροπή του H_2 είναι περίπου 20%. Στην περίπτωση του καταλύτη $Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO_3$, επιτεύχθηκε σταθερή μετατροπή του H_2 ($X_{H_2}=16.5\%$) μετά από 2 ώρες συνεχούς αντίδρασης. Σημειώνεται επίσης ότι τα υποστρώματα των πιο πάνω καταλυτών παρουσιάστηκαν να είναι ανενεργά (με βάση την κατανάλωση H_2) όσον αφορά την αντίδραση H_2/O_2 στους $140^\circ C$. Οι τιμές των ρυθμών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 αναφέρονται στη μόνιμη κατάσταση, όπου δηλαδή η μετατροπή του H_2 δεν μεταβαλλόταν με το χρόνο (βλέπε Σχ. 4.1). Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.1, οι καταλύτες με περοβσκιτικό υπόστρωμα παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερους κινητικούς ρυθμούς κατανάλωσης NO , όσον αφορά την αντίδραση $NO/H_2/O_2$, σε σχέση με τους τυπικούς καταλύτες Pt/Al_2O_3 και Pt/SiO_2 . Να σημειωθεί ότι για την μέτρηση των κινητικών ρυθμών έχουν εφαρμοστεί τα κατάλληλα κριτήρια για απουσία εξωτερικών και εσωτερικών αντιστάσεων στην μεταφορά μάζας για τα υπόψιν καταλυτικά συστήματα [1, 2]. Οι ανάλογες εξισώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί αναφέρονται στο Παράρτημα II.

4.1.2 Ενέργεια Ενεργοποίησης της Αντίδρασης NO/H₂/O₂

Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) είναι μια από τις κυριότερες παραμέτρους που προσδιορίζουν την κινητική μιας αντίδρασης. Η ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης, η οποία υπολογίζεται με βάση την εξίσωση Arrhenius (Εξ. 4.2) και την Εξ. 1, αντιπροσωπεύει μια “φαινόμενη” ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση και όχι το ενεργειακό φράγμα του αργού βήματος της αντίδρασης [1-5]. Η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίζεται από τις Εξς. 4.1 και 4.2 μπορεί να αποδειχθεί ότι παριστάνει το αλγεβρικό άθροισμα επιμέρους ενεργειών ενεργοποίησης, E_i , του κάθε στοιχειώδους βήματος στο μηχανισμό της αντίδρασης [1-5].

Ο ρυθμός της υπό μελέτη αντίδρασης μπορεί να περιγραφεί εμπειρικά από την σχέση:

$$R = k \cdot y_{H_2}^x \cdot y_{NO}^y \cdot y_{O_2}^z \quad (\text{Εξ. 4.1})$$

όπου x, y, z οι τάξεις της αντίδρασης ως προς το H₂, NO και O₂, αντίστοιχα, k η κινητική σταθερά της αντίδρασης, και y_i τα μοριακά κλάσματα των αντιδρώντων.

Η κινητική σταθερά (k) της αντίδρασης δίνεται από την εξίσωση Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{Εξ. 4.2})$$

όπου A η σταθερά Arrhenius, και T η θερμοκρασία της αντίδρασης.

Συνδυάζοντας τις Εξς. 4.1 και 4.2 ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$R = A \cdot y_{H_2}^x \cdot y_{NO}^y \cdot y_{O_2}^z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Εξ. 4.3})$$

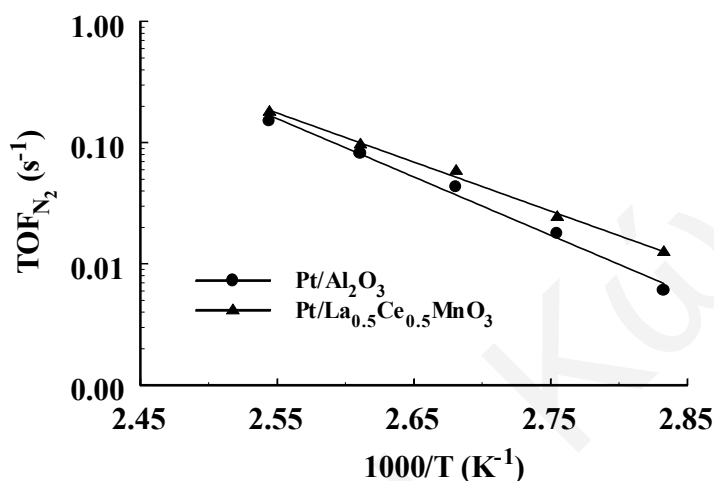
Λογαριθμίζοντας την Εξ. 4.3 προκύπτει:

$$\ln R = \ln A + \ln(y_{H_2}^x \cdot y_{NO}^y \cdot y_{O_2}^z) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Εξ. 4.4})$$

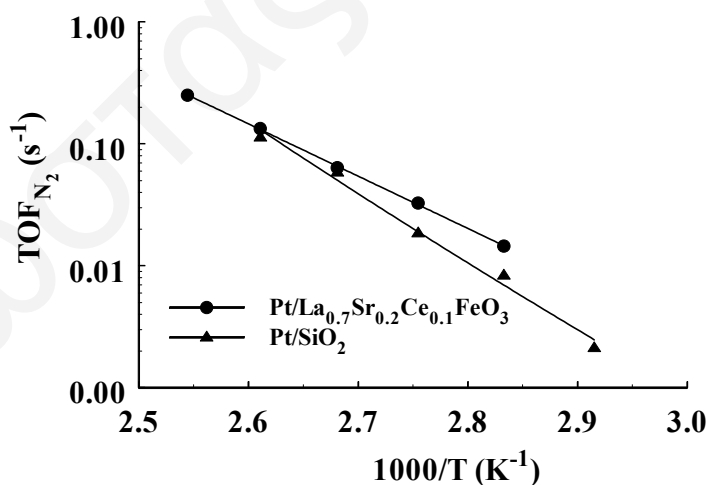
Διεξάγοντας κινητικά πειράματα (σε συνθήκες μικρής μετατροπής αντιδρώντων) υπολογισμού του ρυθμού της αντίδρασης, R , με σταθερές τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων στην τροφοδοσία και μεταβάλλοντας την θερμοκρασία της αντίδρασης, τότε με βάση την Εξ. 4.4 από την κλίση της ευθείας $\ln R = f(1/T)$ μπορεί να υπολογιστεί η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης, E_a .

Το Σχήμα 4.2 παρουσιάζει διαγράμματα Arrhenius για τους καταλύτες Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ και Pt/Al₂O₃, ενώ το Σχήμα 4.3 παρουσιάζει τα αντίστοιχα διαγράμματα για τους καταλύτες Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ και Pt/SiO₂, όσον αφορά την αντίδραση NO/H₂/O₂. Οι μετρήσεις έγιναν στην θερμοκρασιακή περιοχή 90-130°C χρησιμοποιώντας ως μίγμα τροφοδοσίας 0.25%NO/1%H₂/5%O₂/He. Με βάση τα διαγράμματα των Σχημάτων 4.2 και 4.3 υπολογίστηκαν οι τιμές της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης, E_a , και βρέθηκαν να είναι: 21.5, 24.8, 20.9 και 24.8 kcal/mol

για τους καταλύτες Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃, Pt/Al₂O₃, Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ και Pt/SiO₂, αντίστοιχα. Τα τελευταία αυτά αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα καταλυτικά αποτελέσματα που λήφθηκαν για τους πιο πάνω καταλύτες και που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 3. Υπενθυμίζεται ότι η σειρά ενεργότητας (με βάση τον ρυθμό παραγωγής N₂) για τα πιο πάνω υλικά βρέθηκε να είναι: Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ > Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ > Pt/SiO₂ > Pt/Al₂O₃.



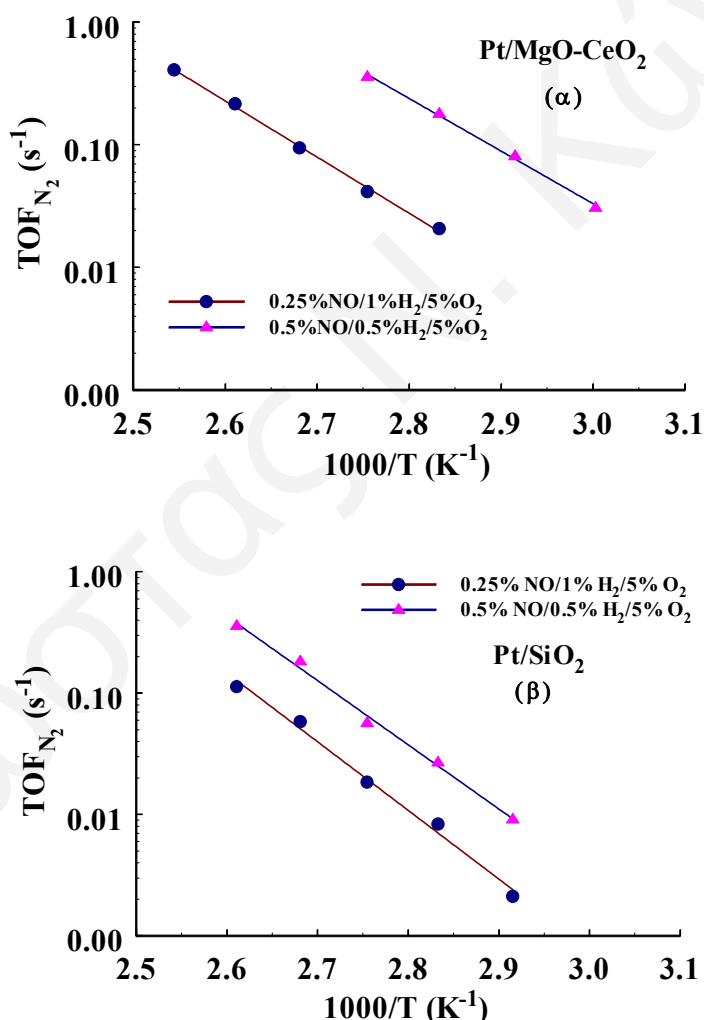
Σχήμα 4.2: Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού παραγωγής N₂ (TOF, s⁻¹) της αντίδρασης NO/H₂/O₂ για τους καταλύτες Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (▲) και Pt/Al₂O₃ (●). Συνθήκες τροφοδοσίας: H₂=1%, NO=0.25%, O₂=5% και He σαν φέρον αέριο.



Σχήμα 4.3: Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού παραγωγής N₂ (TOF, s⁻¹) της αντίδρασης NO/H₂/O₂ για τους καταλύτες Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (●) και Pt/SiO₂ (▲). Συνθήκες τροφοδοσίας: H₂=1%, NO=0.25%, O₂=5% και He σαν φέρον αέριο.

4.2 Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂4.2.1 Ενέργεια Ενεργοποίησης της Αντίδρασης NO/H₂/O₂

Όπως και στην περίπτωση των καταλυτών με περοβσκιτικό υπόστρωμα, έτσι και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/50%MgO-CeO₂ έγινε υπολογισμός της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης NO/H₂/O₂ για δύο διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας και βάσει της Εξ. 4.4. Η χρήση δύο διαφορετικών συστάσεων έγινε με σκοπό την εξακρίβωση του κατά πόσο η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης NO/H₂/O₂ αλλάζει με αλλαγή της σύστασης τροφοδοσίας. Για σκοπούς σύγκρισης έχει μελετηθεί και ο καταλύτης Pt/SiO₂ κάτω από τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης.



Σχήμα 4.4: Διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού παραγωγής N₂ (TOF, s⁻¹) για τους καταλύτες Pt/MgO-CeO₂ (α) και Pt/SiO₂ (β). Συνθήκες αντίδρασης 0.25%NO/1%H₂/5%O₂ (●) και 0.5%NO/0.5%H₂/5%O₂ (▲).

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius για τους καταλύτες Pt/50%MgO-CeO₂ (Σχ. 4.4α) και Pt/SiO₂ (Σχ. 4.4β) όσον αφορά την αντίδραση NO/H₂/O₂ για δύο διαφορετικές συστάσεις τροφοδοσίας. Οι μετρήσεις έγιναν στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-140°C για μίγματα τροφοδοσίας 0.25%NO/1%H₂/5%O₂/He και 0.5%NO/0.5%H₂/5%O₂/He. Όπως προαναφέρθηκε και προηγουμένως, η συνολική ογκομετρική ροή καθώς και το βάρος του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση ρυθμίζονταν έτσι ώστε οι μετατροπές των αντιδρώντων να παρέμεναν χαμηλότερες του 20% στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-140°C. Οι τιμές της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν σε κάθε περίπτωση, βάσει των αποτελεσμάτων του Σχήματος 4.4 δίνονται στον Πίνακα 4.2.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.2, ο καταλύτης 0.1%Pt/50%/MgO-CeO₂ παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης από τον καταλύτη 0.1%Pt/SiO₂ και για τις δύο συστάσεις τροφοδοσίας που μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, ο πρώτος καταλύτης παρουσιάζει περίπου 5 kcal/mol χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από τον δεύτερο, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα καταλυτικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 3 για τους συγκεκριμένους καταλύτες. Επιπλέον, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2, οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης δεν μεταβάλλονται σημαντικά με την μεταβολή της σύστασης τροφοδοσίας. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί σημαντική μηχανιστική πληροφορία και θα συζητηθεί στο Κεφάλαιο 6.

Πίνακας 4.2: Ενέργειες ενεργοποίησης και προεκθετικοί παράγοντες της εξίσωσης Arrhenius για την αντίδραση NO/H₂/O₂ συναρτήσει της σύστασης τροφοδοσίας και της χημικής σύστασης του καταλύτη.

Καταλύτης	Μίγμα Αντίδρασης			
	0.25%NO/1%H ₂ /5%O ₂		0.5%NO/0.5%H ₂ /5%O ₂	
	E _a (kcal/mole)	A ¹ (s ⁻¹)	E _a (kcal/mole)	A ¹ (s ⁻¹)
0.1%Pt/50%/MgO-CeO ₂	21	7.32x10 ¹¹	19.6	3.98x10 ¹¹
0.1%Pt/SiO ₂	25.8	3.21x10 ¹⁴	24.2	1.89x10 ¹⁴

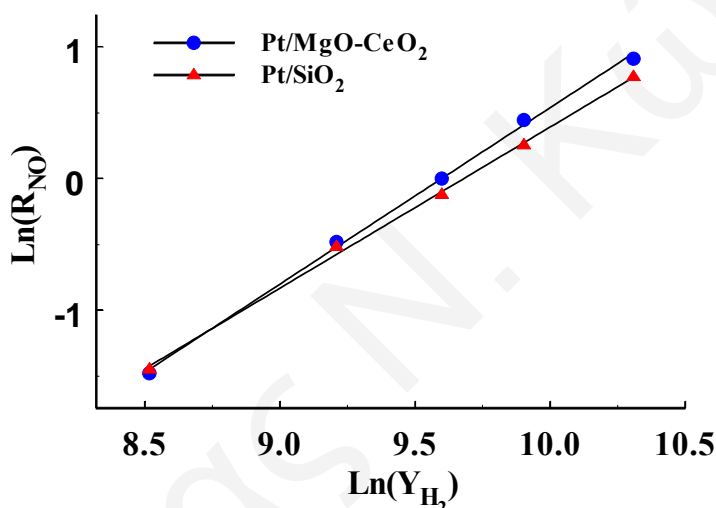
¹ Για τον υπολογισμό του προεκθετικού παράγοντα A, λήφθηκε υπόψιν η τάξη της αντίδρασης ως προς κάθε αντιδρών (βλέπε ενότητα 4.2.2).

4.2.2 Τάξη της αντίδρασης NO/H₂/O₂ ως προς κάθε αντιδρών συστατικό

Η τάξη μιας αντίδρασης ως προς κάθε ένα από τα αντιδρώντα είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος η οποία καθορίζει την κινητική της αντίδρασης. Ο υπολογισμός της τάξης μιας αντίδρασης ως προς ένα συγκεκριμένο αντιδρών *i* γίνεται με τη βοήθεια της εμπειρικής Εξ. 4.1 και πειραματικών δεδομένων του ρυθμού της αντίδρασης. Τα

δεδομένα αυτά λαμβάνονται μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση συγκεκριμένου αντιδρώντος (C_i) στην τροφοδοσία, ενώ οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων αντιδρώντων διατηρούνται σταθερές. Συγκεκριμένα, για τον υπολογισμό της τάξης της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ ως προς το H_2 , η συγκέντρωση του τελευταίου μεταβαλλόταν από 0.5 έως 3%, ενώ οι συγκεντρώσεις του NO και του O_2 διατηρούνταν σταθερές στις τιμές 0.25 και 5mol%, αντίστοιχα. Η κλίση του γραφήματος του λογαρίθμου του ρυθμού της αντίδρασης ως προς τον λογάριθμο της συγκέντρωσης του H_2 δίνει την τάξη της αντίδρασης ως προς το H_2 .

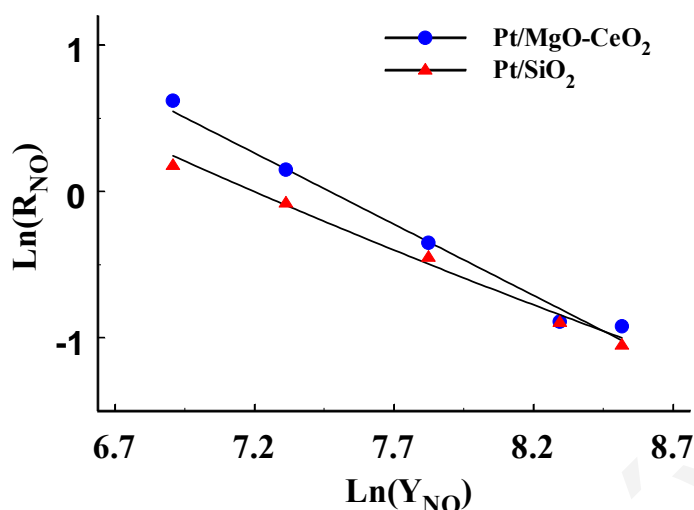
Στα Σχήματα 4.5-4.7 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τον υπολογισμό της τάξης της αντίδρασης ως προς το H_2 , NO και O_2 , αντίστοιχα, για τους καταλύτες 0.1%Pt/50% MgO-CeO₂ και 0.1% Pt/ SiO₂.



Σχήμα 4.5: Διαγράμματα υπολογισμού τάξης αντίδρασης ως προς το H_2 για τους καταλύτες Pt/MgO-CeO₂ (●) και Pt/SiO₂ (▲).

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η εξάρτηση του κινητικού ρυθμού κατανάλωσης NO από τη σύσταση του H_2 στο μίγμα τροφοδοσίας για τους δύο υπό μελέτη καταλύτες. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κλίση των ευθειών που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.5 ισούται με την τάξη της αντίδρασης ως προς το H_2 . Οι τιμές που προκύπτουν για τους καταλύτες που έχουν μελετηθεί αναφέρονται στον Πίνακα 4.3.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3, η τάξη της αντίδρασης ως προς το H_2 είναι θετική και μεγαλύτερη της μονάδας και για τους δύο καταλύτες που μελετήθηκαν. Το αποτέλεσμα αυτό δεικνύει την πολύ θετική επίδραση του H_2 ως αναγωγικού στο ρυθμό αναγωγής του NO προς N_2 .



Σχήμα 4.6: Διάγραμμα υπολογισμού της τάξης αντίδρασης ως προς το NO για τους καταλύτες Pt/MgO-CeO₂ (●) και Pt/SiO₂ (▲).

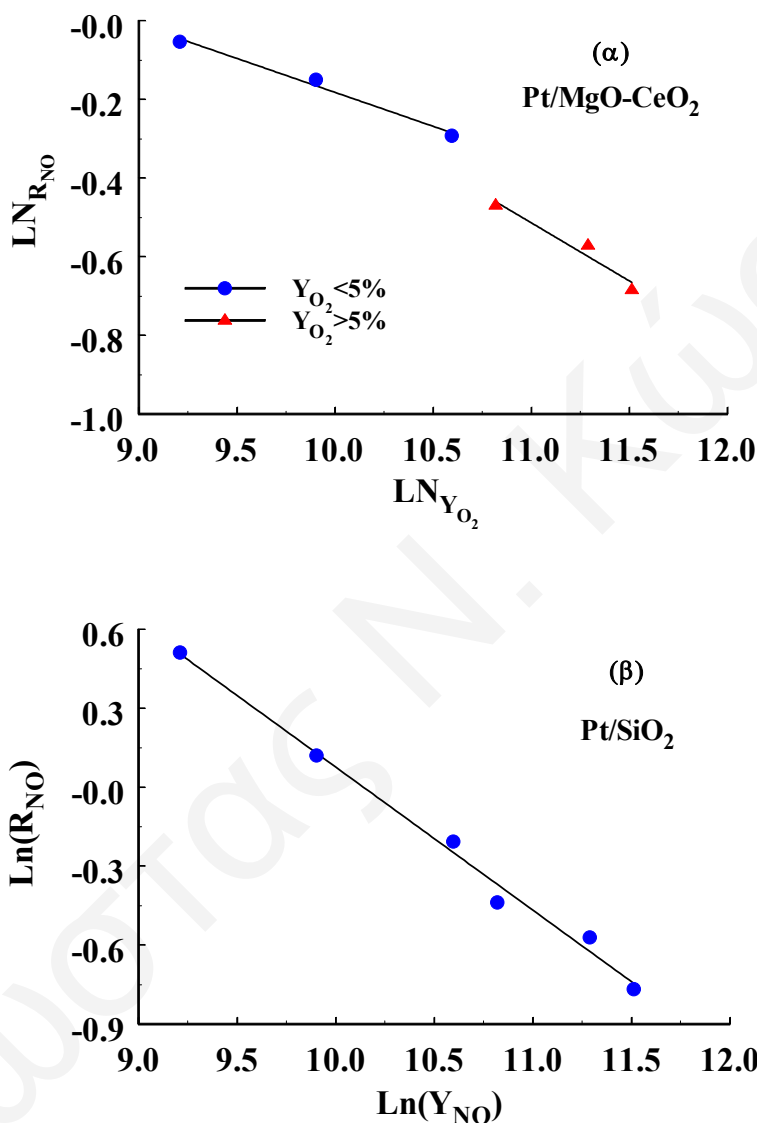
Πίνακας 4.3: Τάξη αντίδρασης ως προς τα αντιδρώντα H₂, NO και O₂.

Αντιδρών	Συνθήκες Τροφοδοσίας	Καταλύτης	
		Pt/MgO-CeO ₂	Pt/SiO ₂
		Τάξη Αντίδρασης	
H ₂	NO=0.25%, O ₂ =5%, H ₂ =0.5-3%	1.34	1.23
NO	NO=0.01-0.5%, O ₂ =5%, H ₂ =1%	-0.97	-0.775
O ₂	NO=0.25%, O ₂ =1-10%, H ₂ =1%	-0.17, -0.30 ^a	-0.55

^a Για συγκεντρώσεις O₂ μεγαλύτερες του 5vol.%.

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η εξάρτηση του κινητικού ρυθμού κατανάλωσης NO από τη σύσταση του NO στο μίγμα τροφοδοσίας για τους δύο υπό μελέτη καταλύτες. Οι τιμές των τάξεων της αντίδρασης που προκύπτουν για τους καταλύτες που έχουν μελετηθεί καθώς και οι συνθήκες τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στον Πίνακα 4.3. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3, η τάξη της αντίδρασης ως προς το NO είναι αρνητική και για τους δύο καταλύτες. Η πιο αρνητική τάξη ως προς το NO που βρέθηκε για τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ σε σχέση με τον καταλύτη Pt/SiO₂ τονίζει τη σημασία της επίδρασης του υποστρώματος στα διάφορα μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης. Περισσότερες εξηγήσεις για την σημασία των πιο πάνω αποτελεσμάτων θα δοθούν σε επόμενα Κεφάλαια.

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται η εξάρτηση του κινητικού ρυθμού κατανάλωσης NO από τη σύσταση του O₂ στο μίγμα τροφοδοσίας για τους δύο υπό μελέτη καταλύτες. Οι τιμές που προκύπτουν για τους καταλύτες που έχουν μελετηθεί καθώς και οι συνθήκες τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στον Πίνακα 4.3.



Σχήμα 4.7: Διαγράμματα υπολογισμού της τάξης αντίδρασης ως προς το O₂ για τους καταλύτες Pt/MgO-CeO₂ (α) και Pt/SiO₂ (β).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3, η τάξη της αντίδρασης ως προς το O₂ είναι αρνητική και για τους δύο καταλύτες που μελετήθηκαν όπως και στην περίπτωση του NO. Είναι γνωστό ότι ο ρυθμός διάσπασης ή αναγωγής του NO μειώνεται σημαντικά σε

οξειδωμένες μεταλλικές επιφάνειες [7, 8]. Αυτό το αποτέλεσμα συνάδει με την αρνητική τάξη της αντίδρασης ως προς το O_2 .

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι για τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ υπάρχει αλλαγή της τάξης της αντίδρασης με αύξηση της συγκέντρωσης του O_2 στην αέρια φάση. Το γεγονός αυτό είναι πιθανό να υποδηλώνει αλλαγή του αργού βήματος ή και του μηχανισμού της αντίδρασης σε διαφορετικές περιοχές συγκέντρωσης O_2 . Παρόμοια αποτελέσματα (Σχήμα 4.7α) έχουν αναφερθεί και στη βιβλιογραφία για παρόμοια καταλυτικά συστήματα [6-8].

Η πιο αρνητική τάξη ως προς το O_2 που βρέθηκε για τον καταλύτη Pt/SiO₂ σε σχέση με τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ τονίζει ακόμα μια φορά τη σημασία της επίδρασης του υποστρώματος στο μηχανισμό της αντίδρασης. Εδώ ακριβώς έγκειται και το μεγάλο πλεονέκτημα του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, δηλαδή στο ότι επηρεάζεται λιγότερο η καταλυτική του ενεργότητα σε οξειδωτικές συνθήκες, δηλαδή σε περιβάλλον πλούσιο σε O_2 .

Βιβλιογραφία

1. Satterfield, C.N., Heterogeneous Catal. In Practice, McGraw-Hill (1980).
2. Ευσταθίου, Α.Μ., Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος, “Ετερογενής Κατάλυση, ΧΗΜ 671”, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία (2000).
3. Thomas, J.M. and Thomas, W.J., “Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis”, VCH, New York (1997).
4. Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, 2nd edition (1970).
5. Gates, B.C., Katzer, J.R. and Schuit, G.C.A, Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill, 2nd edition (1979).
6. Burch, R. and Coleman, M.D., Appl. Catal. B 23, 115 (1999).
7. Frank, B, Emig, G. and Renken, A., Appl. Catal. B 19, 45 (1998).
8. Huang, S.-J., Walters, A.B. and Vannice, M.A., J. Catal. 173, 229 (1998) and references therein.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ: ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

5.1 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Περοβσκιτικό Υπόστρωμα

5.1.1 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Επιφανειακής Αντίδρασης (TPSR)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, η τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (Temperature Programmed Surface Reaction, TPSR) μπορεί να δώσει σημαντικές κινητικές πληροφορίες όσον αφορά συγκεκριμένα μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης. Στην παρούσα Δ.Δ. έγινε χρήση της τεχνικής TPSR με σκοπό την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση διαφόρων ενδιάμεσων ειδών NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια των καταλυτών που μελετήθηκαν κατά την διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Μελετήθηκε επίσης η δραστηριότητα των ενδιάμεσων αυτών ειδών σε σχέση με το υδρογόνο. Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται αποτελέσματα των δυναμικών πειραμάτων TPSR που λήφθηκαν από τους στηριζόμενους καταλύτες Pt στα περοβσκιτικά υποστρώματα $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$. Για σκοπούς σύγκρισης έχουν γίνει αντίστοιχα πειράματα στους τυπικούς στηριζόμενους καταλύτες Pt/SiO_2 και $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

5.1.1.1 TPSR σε ροή He μετά από αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$

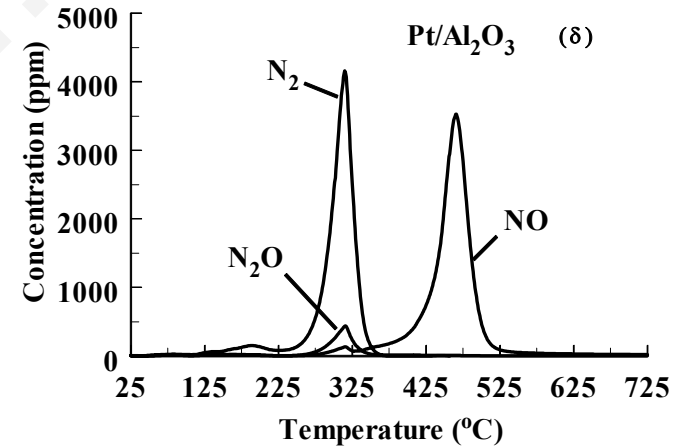
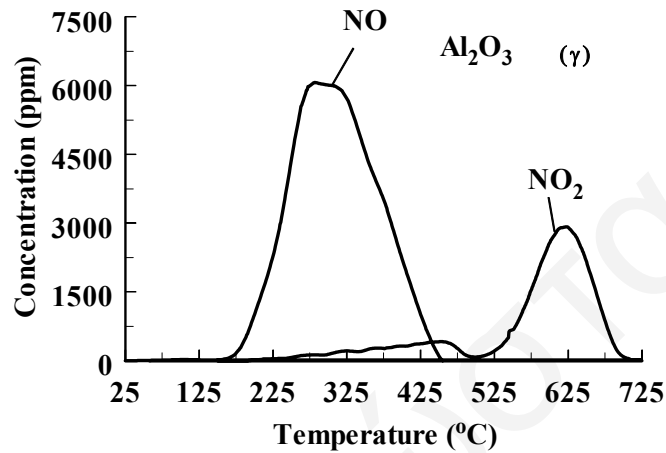
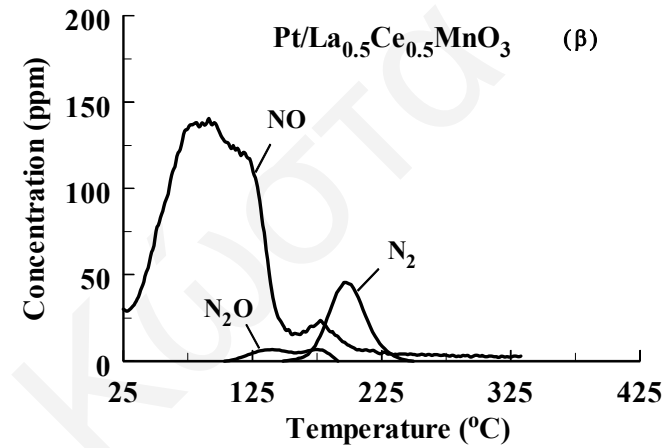
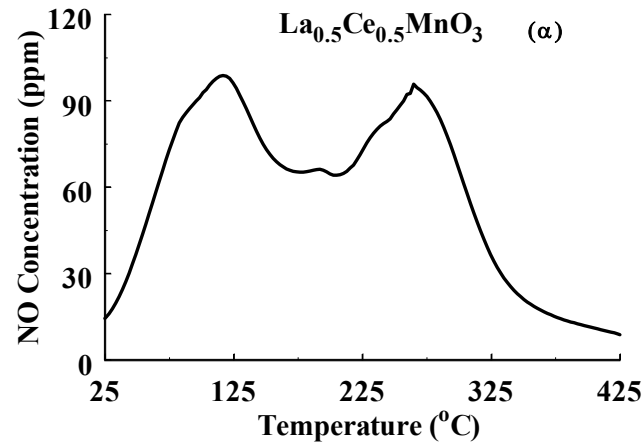
Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση της ποσότητας των προσροφημένων ειδών NO_x τα οποία σχηματίστηκαν μετά από αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους προαναφερθέντες στηριζόμενους καταλύτες Pt, καθώς και στα αντίστοιχα υποστρώματα, παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1 (Πείραμα Α). Μετά από προκατεργασία του στερεού (αναγωγή σε H_2 στους 300°C) ακολούθησε αντίδραση σε μίγμα $0.25\%\text{NO}/1\%\text{H}_2/5\%\text{O}_2/\text{He}$ στους 140°C για 30 λεπτά και κατόπιν γρήγορη ψύξη του αντιδραστήρα σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από το μίγμα αντίδρασης. Στην συνέχεια, έγινε εναλλαγή της τροφοδοσίας σε He για καθαρισμό της αέριας φάσης του αντιδραστήρα και των γραμμών από το μίγμα αντίδρασης και τέλος ακολούθησε γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας του καταλύτη με ρυθμό θέρμανσης $30^\circ\text{C}/\text{min}$. Κατά την διάρκεια του τελευταίου βήματος γινόταν συνεχής μέτρηση της σύστασης του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα με *on line* φασματογράφο μάζας. Συγκεκριμένα, καταγράφονταν οι μαζικοί αριθμοί (m/z) 15, 28, 30, 32, 44 και 46 που αντιστοιχούν στα αέρια NH_3 , N_2 , NO , O_2 , N_2O και NO_2 . Πριν από κάθε μέτρηση, ο καταλύτης (περίπτωση υποστρώματος) προκατεργαζόταν σε $20\%\text{O}_2/\text{He}$ για 2 ώρες, ενώ στην περίπτωση των στηριζομένων καταλυτών ακολουθούσε επιπλέον κατεργασία σε καθαρό H_2 στους 300°C για 2 ώρες. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα δυναμικά πειράματα TPSR ήταν 0.15g.

Πίνακας 5.1: Πειραματική διαδικασία εκτέλεσης δυναμικών πειραμάτων TPSR.

Πείραμα	Διαδοχικά στάδια εναλλαγής της τροφοδοσίας στον καταλυτικό αντιδραστήρα
A	0.25%NO/1%H ₂ /5%O ₂ /He (140°C, 30min) → γρήγορη ψύξη στους 25°C κάτω από το μίγμα αντίδρασης → He (5min, 25°C) → <u>TPSR σε He.</u>
B	0.25%NO/1%H ₂ /5%O ₂ /He (140°C, 30min) → γρήγορη ψύξη στους 25°C κάτω από το μίγμα αντίδρασης → He (5min, 25°C) → <u>TPSR σε 10%H₂/He.</u>

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των αερίων NO, N₂O, N₂ και NO₂ που λήφθηκαν από τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχ. 5.1β) και 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ (Σχ. 5.1δ), καθώς και τα αντίστοιχα υποστρώματα τους La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχ. 5.1α) και Al₂O₃ (Σχ. 5.1γ) κατά τη διάρκεια του πειράματος TPSR σε He. Στην περίπτωση του στερεού La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃, παρατηρούνται δύο κορυφές εκρόφησης NO περίπου του ίδιου ύψους. Η πρώτη κορυφή εμφανίζεται στους 100°C, ενώ η δεύτερη στους 265°C. Στην περίπτωση του στηριζόμενου καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχ. 5.1β), παρατηρούνται κορυφές εκρόφησης NO, N₂O και N₂. Συγκεκριμένα, μια πλατειά κορυφή εκρόφησης NO στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-150°C, ενώ μια μικρότερη κορυφή στους 175°C. Μια πολύ μικρή αλλά ευρεία κορυφή N₂O εμφανίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-190°C, ενώ μια οξεία κορυφή εκρόφησης N₂ παρατηρείται στους 200°C.

Στο φάσμα TPSR που λήφθηκε από το στερεό Al₂O₃ (Σχ. 5.1γ) εμφανίζεται μια μεγάλη κορυφή εκρόφησης NO στους 250°C, ενώ μια μικρότερη κορυφή εκρόφησης NO₂ εμφανίζεται στους 625°C. Εντελώς διαφορετικό φάσμα TPSR έχει ληφθεί στην περίπτωση του στηριζόμενου καταλύτη Pt/Al₂O₃ (Σχ. 5.1δ). Στην τελευταία περίπτωση παρατηρούνται δύο πολύ μεγάλες και οξείες κορυφές εκρόφησης στους 305 και 470°C που αντιστοιχούν στην παραγωγή N₂ και NO, αντίστοιχα. Επιπλέον, μια πολύ μικρότερη και οξεία κορυφή παραγωγής N₂O εμφανίζεται στους 310°C. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ποσότητα του NO που εκροφήθηκε από το υπόστρωμα Al₂O₃ είναι περίπου διπλάσια από την ποσότητα του N₂ που παρατηρήθηκε στον αντίστοιχο στηριζόμενο καταλύτη, ενώ η ποσότητα του NO₂ που μετρήθηκε στο Al₂O₃ είναι περίπου ίση με την ποσότητα του NO που μετρήθηκε στον καταλύτη Pt/Al₂O₃. Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι η ποσότητα του N₂ που παράχθηκε στον τελευταίο καταλύτη είναι περίπου 26 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ποσότητα που παράχθηκε στον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃.



Σχήμα 5.1: Δυναμικές αποκρίσεις των NO, N_2O , N_2 και NO_2 που λήφθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR σε He στα στερεά $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ (α), 0.1%κ.β. $\text{Pt/La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ (β), Al_2O_3 (γ) και 0.1%κ.β. $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (δ), σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1, πείραμα Α.

Όλες οι ποσότητες των NO, N₂O, N₂ και NO₂ που υπολογίσθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR αναφέρονται στο Πίνακα 5.2.

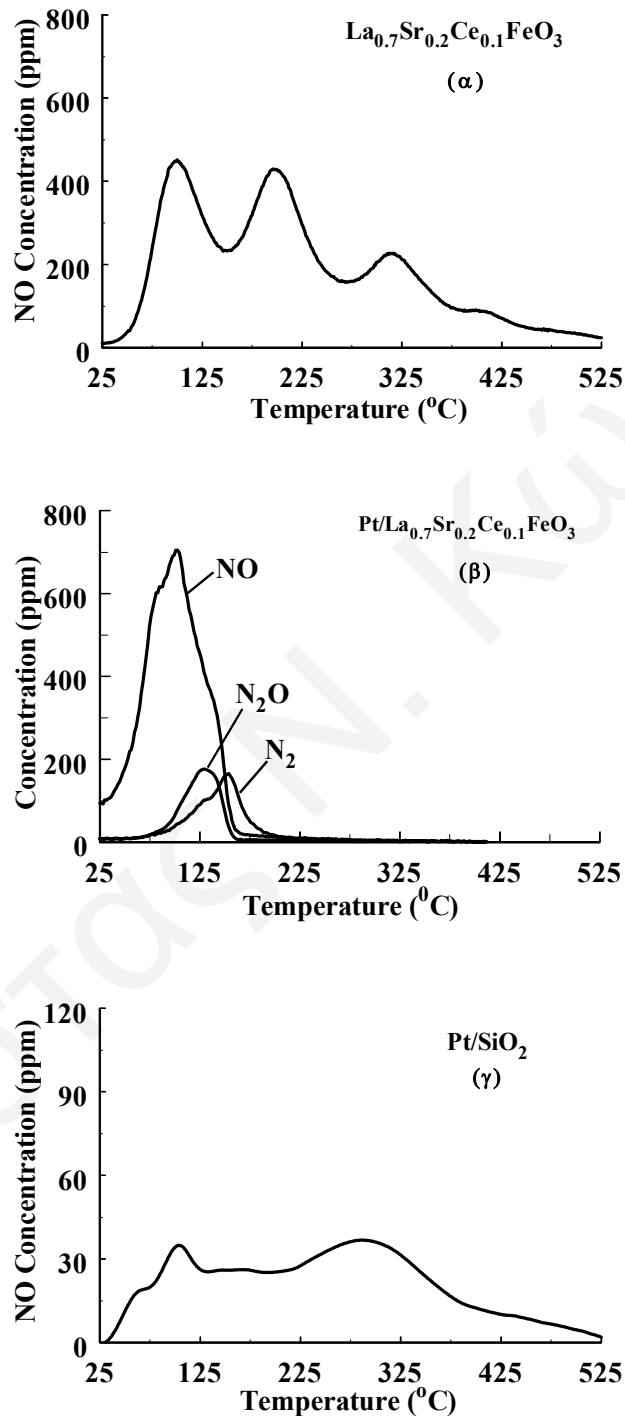
Πίνακας 5.2: Ποσότητες (μmol/g) NO, N₂O, N₂, NH₃ και NO₂ που εκροφήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR σε He (Πείραμα Α, Πίνακας 5.1).

Καταλύτης	NO	N ₂ O (μmols/g)	N ₂	NO ₂	Συνολική ποσότητα ατομικού N (μatoms/g)
0.1%Pt/La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	3.23	0.02	0.47		4.21 (θ=0.92)
0.1%Pt/Al ₂ O ₃	13.12	0.81	12.43		39.6
La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	5.65				5.65
Al ₂ O ₃	25.01			11.02	36.0
0.1%Pt/La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	7.3	1.8	1.9		14.7 (θ=3.25)
0.1%Pt/SiO ₂	3.3				3.3 (θ=0.74)
La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	10.2				10.2

Στον Πίνακα 5.2 η συνολική ποσότητα ατομικού N έχει εκφραστεί και ως επιφανειακή κάλυψη, θ, με βάση τη διασπορά του μετάλλου Pt στον αντίστοιχο καταλύτη. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι για τον καταλύτη Pt/La-Sr-Ce-Fe-O τιμές θ πολύ μεγαλύτερες της μονάδας έχουν μετρηθεί. Αυτό το αποτέλεσμα φανερώνει ξεκάθαρα ότι σημαντική ποσότητα NO_x βρίσκεται προσροφημένη στο υπόστρωμα ή/και στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO/H₂/O₂.

Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των αερίων NO, N₂O, N₂ και NO₂ που λήφθηκαν από τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχ. 5.2β) και 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ (Σχ. 5.2γ), καθώς και στο υπόστρωμα La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχ. 5.2α). Σε αυτό το σημείο αναφέρεται ότι το υπόστρωμα SiO₂ παρουσιάστηκε να μην προσροφά NO ούτε να αντιδρά κάτω από τις υπόψιν συνθήκες της αντίδρασης NO/H₂/O₂. Στην περίπτωση του στερεού La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχ. 5.2α), παρατηρούνται τρεις κορυφές εκρόφησης NO. Οι δύο πρώτες κορυφές είναι περίπου του ίδιου ύψους και εμφανίζονται στους 100 και 200°C, αντίστοιχα. Η τρίτη και μικρότερη κορυφή NO εμφανίζεται στους 315°C με ουρά μέχρι τους 550°C. Εντελώς διαφορετικό φάσμα TPSR παρατηρείται στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχ. 5.2β). Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται τρεις κορυφές εκρόφησης που αντιστοιχούν σε NO, N₂O και N₂. Η κορυφή του NO εμφανίζεται στους 90°C, ενώ η πιο οξεία κορυφή του N₂O εμφανίζεται στους 120°C. Η κορυφή του N₂ παρατηρείται στους 155°C, όπου παρουσιάζει όμοιο αριστερά του μεγίστου της κορυφής. Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.2β, όλες οι κορυφές εκρόφησης που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ εμφανίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 200°C, σε αντίθεση με την περίπτωση του υποστρώματος La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃,

όπου η μεγαλύτερη ποσότητα του NO εκροφάται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 200°C.



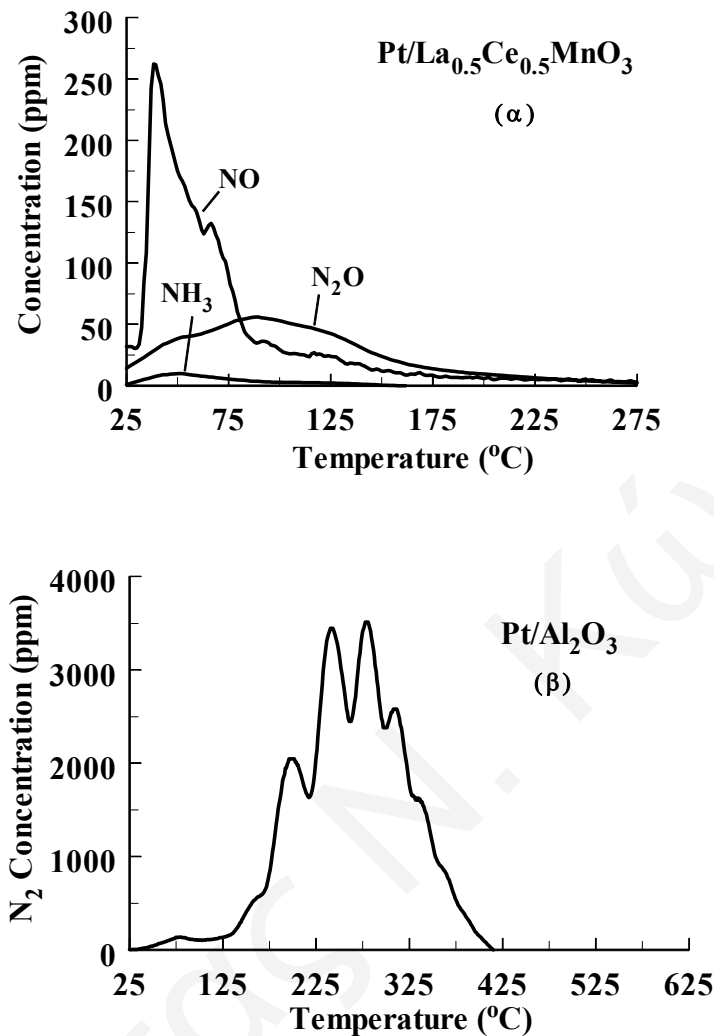
Σχήμα 5.2: Δυναμικές αποκρίσεις NO, N₂O και N₂ που λήφθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR σε He από τα στερεά $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ (α), 0.1%κ.β.Pt/ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ (β) και 0.1%κ.β.Pt/ SiO_2 (γ), σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1, πείραμα Α.

Στην περίπτωση του φάσματος TPSR για τον καταλύτη Pt/SiO₂ (Σχ. 5.2γ), παρατηρείται μόνο εκρόφιση NO. Μια μικρή κορυφή NO εμφανίζεται στους 110°C η οποία παρουσιάζει ώμο αριστερά του μεγίστου της κορυφής, ενώ μια δεύτερη πιο πλατειά κορυφή εμφανίζεται στους 270°C με ουρά μέχρι τους 550°C. Οι ποσότητες του NO, N₂O και N₂ που μετρήθηκαν στα πιο πάνω στερεά δίνονται στον Πίνακα 5.2, όπως επίσης η συνολική ποσότητα των NO_x καθώς και οι αντίστοιχες επιφανειακές καλύψεις (θ) που υπολογίστηκαν με βάση τη διασπορά του Pt.

5.1.1.2 TPSR σε H₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της δραστηριότητας των NO_x που παράγονται μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ σε σχέση με το H₂ για τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃, 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃, 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ και 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃, παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1 (Πείραμα Β). Μετά από προκατεργασία του καταλύτη πραγματοποιήθηκε αντίδραση σε μίγμα 0.25%NO/1%H₂/5%O₂/He στους 140°C για 30 λεπτά, όπου μετά ακολούθησε γρήγορη ψύξη του αντιδραστήρα σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από το μίγμα αντίδρασης. Στην συνέχεια, έγινε εναλλαγή της τροφοδοσίας σε He για καθαρισμό της αέριας φάσης του αντιδραστήρα και των γραμμών. Τέλος, έγινε εναλλαγή της τροφοδοσίας σε μίγμα 10%H₂/He και ακολούθησε γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας του καταλύτη με ρυθμό θέρμανσης 30°C/min. Κατά την διάρκεια του τελευταίου βήματος γινόταν συνεχής μέτρηση της σύστασης του ρεύματος εξόδου του αντιδραστήρα με *on line* φασματογράφο μάζας. Συγκεκριμένα, γινόταν συνεχής καταγραφή των μαζικών αριθμών (m/z) 15, 28, 30, 32, 44 και 46 που αντιστοιχούν στα αέρια NH₃, N₂, NO, O₂, N₂O και NO₂. Πριν από κάθε μέτρηση ο καταλύτης προκατεργάστηκε σε 20%O₂/He για 2 ώρες (περίπτωση υποστρώματος), ενώ στην περίπτωση των στηριζομένων καταλυτών ακολούθησε επιπλέον κατεργασία σε καθαρό H₂ στους 300°C για επίσης 2 ώρες. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.15g.

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις TPSR του NO, N₂O, N₂ και NH₃ που λήφθηκαν υπό ροή του μίγματος 10%H₂/He από τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχ. 5.3α) και 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ (Σχ. 5.3β), μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C. Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχ. 5.3α) παρατηρούνται κορυφές εκρόφησης NO, N₂O και NH₃. Η κορυφή του NO εμφανίζεται στους 40°C με ουρά που φτάνει μέχρι τους 225°C. Μια πολύ μικρή κορυφή που αντιστοιχεί σε εκρόφιση NH₃ παρατηρείται στους 50°C, ενώ μια επίσης μικρή αλλά πλατειά κορυφή N₂O εμφανίζεται στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-175°C. Στην περίπτωση του καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ (Σχ. 5.3β) παρατηρείται μόνο ένα ευρύ φάσμα εκρόφησης N₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 125-425°C με 4 κορυφές εκρόφησης. Οι ποσότητες των αερίων που εκροφήθηκαν κατά την διάρκεια του πειράματος TPSR σε H₂ αναφέρονται στον Πίνακα 5.3.



Σχήμα 5.3: Δυναμικές αποκρίσεις των NO, N₂O, N₂ και NH₃ που λήφθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR σε 10%H₂/He από τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (α) και 0.1%κ.β.Pt/Al₂O₃ (β), σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1 (πείραμα Β).

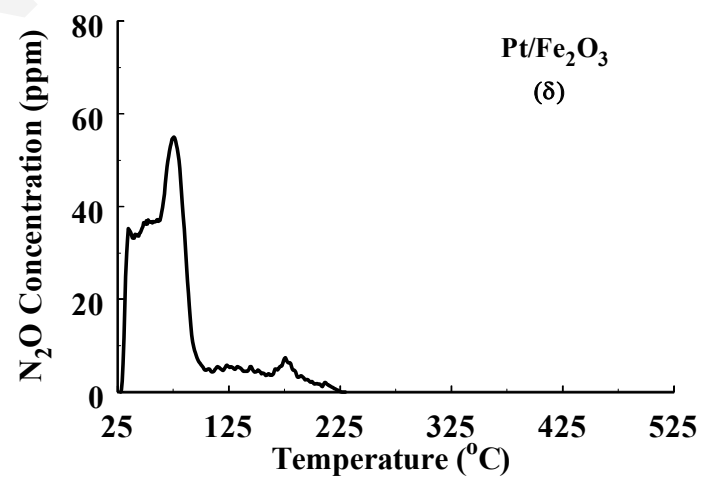
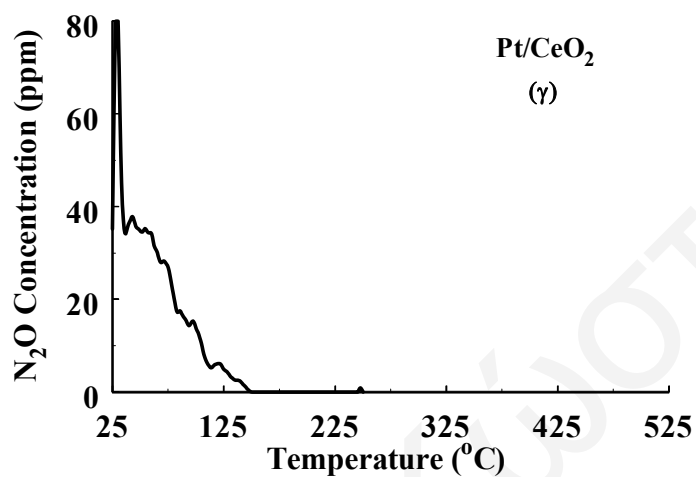
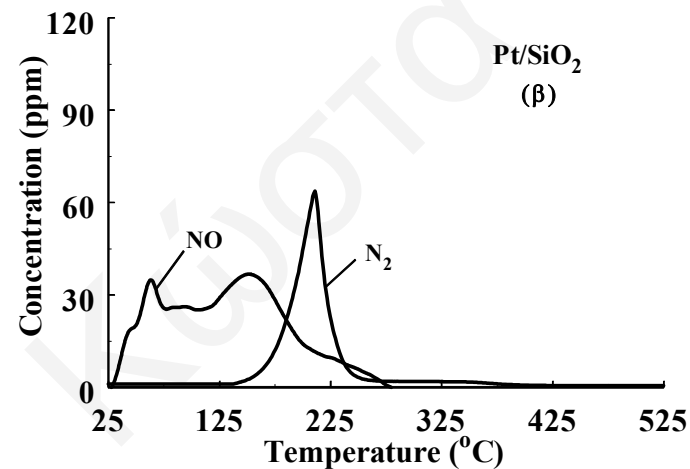
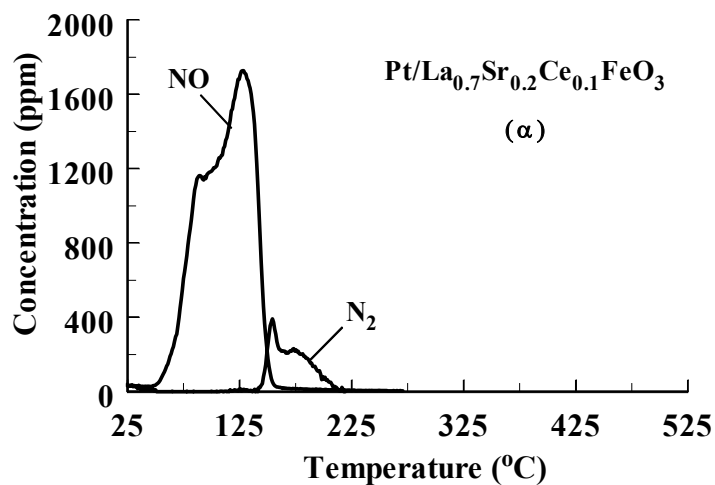
Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις TPSR των NO και N₂ που λήφθηκαν υπό ροή του μίγματος 10%H₂/He από τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχ. 5.4α), 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ (Σχ. 5.4β), 0.1%κ.β.Pt/CeO₂ (Σχ. 5.4γ) και 0.1%κ.β.Pt/Fe₂O₃ (Σχ. 5.4δ), μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C. Η μελέτη των καταλυτών Pt/CeO₂ και Pt/Fe₂O₃ έγινε με σκοπό την απόκτηση περισσότερων μηχανιστικών πληροφοριών όσον αφορά τους εγγενείς λόγους που οδηγούν στην αξιόλογη καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Pt//La-Sr-Ce-Fe-O, αφού τόσο το CeO₂ όσο και το Fe₂O₃ ως ξεχωριστές φάσεις στο στερεό υπόστρωμα La-Sr-Ce-Fe-O. Στην περίπτωση των καταλυτών Pt//La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ και Pt/SiO₂ παρατηρήθηκαν μόνο κορυφές εκρόφησης NO και N₂, σε αντίθεση με ότι

αναφέρθηκε προηγουμένως (Σχήμα 5.3). Στην περίπτωση του καταλύτη Pt//La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχ. 5.4α) παρατηρείται μια κορυφή εκρόφησης NO στους 125°C η οποία εμφανίζει όμο αριστερά του μεγίστου της κορυφής. Επιπλέον, παρατηρείται μια μικρότερη κορυφή εκρόφησης N₂ στους 155°C η οποία εμφανίζει όμο στο δεξιό της μέρος. Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/SiO₂ (Σχ. 5.4β), παρατηρείται μια κορυφή NO στους 70°C και ακόμα μια ευρύτερη κορυφή στους 150°C. Επιπλέον, εμφανίζεται μια οξεία κορυφή εκρόφησης N₂ στους 215°C. Εντελώς διαφορετικά αποτελέσματα έχουν ληφθεί στην περίπτωση των καταλυτών Pt/CeO₂ και Pt/Fe₂O₃. Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.4, τα φάσματα που λαμβάνονται από τους δύο τελευταίους καταλύτες παρουσιάζουν μόνο κορυφές εκρόφησης N₂O.

Πίνακας 5.3: Ποσότητες (μmol/g) NO, N₂O, N₂ και NH₃ που εκροφήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR σε H₂ (Πείραμα Β, Πίνακας 5.1).

Καταλύτης	NO	N ₂ O (μmols/g)	N ₂	NH ₃	Συνολική ποσότητα ατομικού N (μatoms/g)
0.1%Pt/La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	3.53	0.28		0.02	4.11 (θ=0.89)
0.1%Pt/Al ₂ O ₃			18.83		37.7
0.1%Pt/La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	9.6		2.6		14.8 (θ=3.3)
0.1%Pt/SiO ₂	1.1		1.0		3.1 (θ=0.67)

Από την σύγκριση των φασμάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.1 και 5.2 με αυτά που παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.3 και 5.4, παρατηρούνται δύο σημαντικές διαφορές. Πρώτον, τα φάσματα TPSR σε H₂/He εμφανίζονται σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα αντίστοιχα φάσματα που λήφθηκαν σε He. Δεύτερον, η ποσότητα του N₂ που μετρήθηκε στην περίπτωση των πειραμάτων TPSR σε H₂/He είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ποσότητα που μετρήθηκε στην περίπτωση των πειραμάτων TPSR σε He. Οι διαφορές αυτές καθώς και η σημασία των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν στους καταλύτες Pt/CeO₂ και Pt/Fe₂O₃ συζητούνται στο Κεφάλαιο 6.



Σχήμα 5.4: Δυναμικές αποκρίσεις των NO και N₂ που λήφθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR σε 10%H₂/He από τους καταλύτες 0.1%κ.β.Pt/ La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (α), 0.1%κ.β.Pt/SiO₂ (β), 0.1%κ.β.Pt/CeO₂ (γ) και 0.1%κ.β.Pt/Fe₂O₃ (δ) σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1 (πείραμα Β).

5.1.2 Πειραματικές Μετρήσεις με τη Χρήση Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR, In-situ DRIFTS)

5.1.2.1 Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃

• Ταυτοποίηση της Χημικής Δομής Ενδιαμέσων Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, η τεχνική in-situ DRIFTS χρησιμοποιείται ευρέως στην κατάλυση για τον προσδιορισμό ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται σε μια στερεή επιφάνεια κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αντίδρασης. Στην συγκεκριμένη Δ.Δ. μελετήθηκε με την χρήση της τεχνικής in-situ DRIFTS α) η χημική δομή και σύσταση ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών τα οποία παράγονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO/H₂/O₂, β) τα πραγματικά ενδιάμεσα είδη τα οποία βρίσκονται στο μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂ (χρήση ισότοπου ¹⁵NO), και γ) ο σχηματισμός προσροφημένων ειδών κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων NO/He, NO/O₂ και NO₂/H₂/O₂. Η ταυτοποίηση των διαφόρων ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών έγινε με βάση την περιοχή κυματαρίθμων απορρόφησης τους στο υπέρυθρο, όπως αναφέρεται στη σχετική βιβλιογραφία. Τα διάφορα είδη NO_x που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για στηριζόμενους καταλύτες Pt συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4.

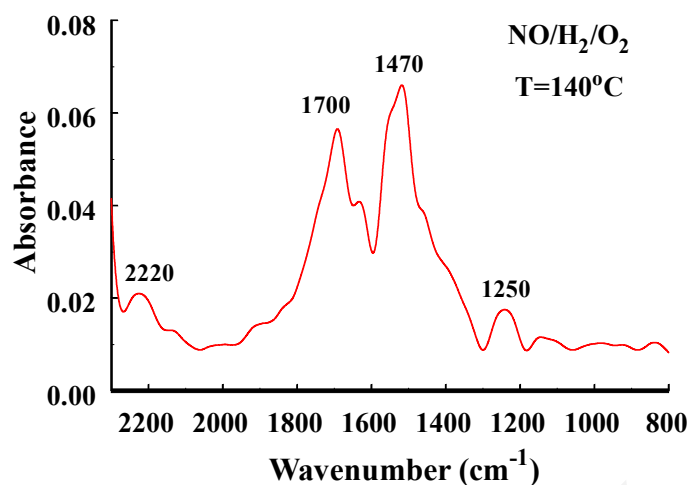
Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR που λήφθηκε μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C από τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃. Σε αυτό το σημείο αναφέρεται ότι για την εξαγωγή των τελικών φασμάτων FTIR τα οποία και παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό έχει προηγηθεί αφαίρεση του αντίστοιχου φάσματος του στερεού καταλύτη το οποίο έχει ληφθεί κάτω από ροή He στη θερμοκρασία αντίδρασης. Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.5, το φάσμα FTIR που λήφθηκε παρουσιάζει ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης. Η πρώτη κορυφή (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματάριθμο) εμφανίζεται στους 2220 cm⁻¹ και αντιστοιχεί σε προσροφημένα nitrosyls (NO⁺ και NO₂⁺) σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος [1-3]. Η κορυφή αυτή δεν μπορεί να αντιστοιχεί σε προσροφημένο υποξείδιο του αζώτου (M-N₂O), αφού το είδος αυτό δίνει και δεύτερη κορυφή απορρόφησης στους 1285 cm⁻¹ [4], η οποία δεν παρατηρείται (Σχήμα 5.5). Μια δεύτερη έντονη κορυφή απορρόφησης παρατηρείται στους 1700 cm⁻¹ και αποδίδεται στο σχηματισμό γεφυρωτού NO σε δύο ή περισσότερα άτομα Pt (Pt_n-NO) [4, 5]. Η κορυφή που παρατηρείται στους 1620 cm⁻¹ οφείλεται τόσο σε μοριακά προσροφημένο νερό [6, 7], όσο και στο σχηματισμό *bidentate* νιτρικών στο Pt [8, 9]. Μετά από αποσυνέλιξη της πολλαπλής κορυφής που εμφανίζεται στην περιοχή 1600-1300 cm⁻¹ (Σχήμα 5.5), έχουν προκύψει τρεις νέες κορυφές απορρόφησης στους 1540 cm⁻¹, 1520 cm⁻¹ και 1470 cm⁻¹. Η κορυφή στους 1470 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε *unidentate* νιτρικά στο Pt, ενώ η κορυφή στους 1520 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε *unidentate* νιτρικά στο υπόστρωμα [10]. Η κορυφή στους 1540 cm⁻¹ είναι δυνατό να οφείλεται σε *bidentate* νιτρικά με συμμετοχή μόνο του υποστρώματος, είτε με συμμετοχή της διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος.

Πίνακας 5.4: Δομή και κυματάρηθος απορρόφησης ειδών NO_x σε στηριζόμενους καταλύτες Pt.

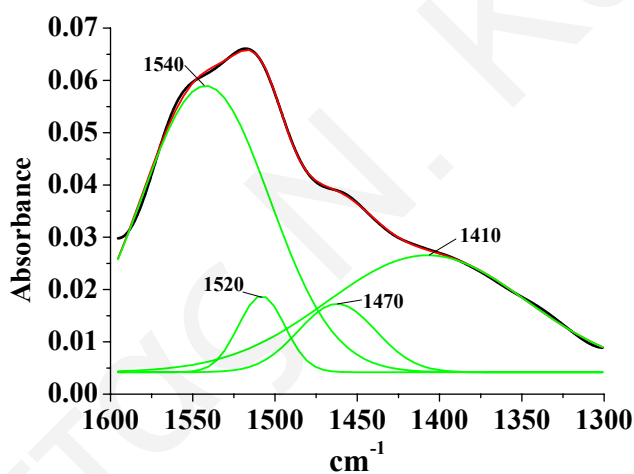
Είδος	Δομή	Κυματάρηθος (cm ⁻¹)
Nitric Oxide	NO (g)	1840
Nitrogen hypoxide Nitrosyls on support	M-N ₂ O και M-NO ⁺ ή M-NO ₂ ⁺	~2220
Nitrogen Dioxide	M-NO ₂ ^{δ+} , M-NO ^{δ+}	2100-2200
Nitrosyls on Pt	NO-Pt _{ox}	~1840
	NO-Pt _{red}	~1800
	NO ^{δ+} -Pt	1900-2000
Bridged or bent NO on Pt	Pt _n -NO	1600-1500 (depending on n)
Unidentate Nitrate		1480
		1620
Bidentate Nitrates		1570
		1520
Nitritos		~818 (bending) 1435-1420 (stretching)
		1325, 1100-1300

όπου M: Μεταλλοκατιόν υποστρώματος.

Λόγω της πολυπλοκότητας του υποστρώματος, το οποίο αποτελεί μίγμα διαφόρων οξειδικών φάσεων, είναι δυνατό κάποιο συγκεκριμένο είδος που είναι προσροφημένο σε διαφορετικές φάσεις του υποστρώματος, να απορροφά σε δύο διαφορετικούς αλλά παραπλήσιους κυματάρηθους. Η πολύ πλατειά ταινία απορρόφησης που εμφανίζεται στο Σχήμα 5.6 μεταξύ 1500 και 1300 cm⁻¹ (κορυφή στους 1410 cm⁻¹), καθώς και η κορυφή στους 1250 cm⁻¹ (Σχήμα 5.5), οφείλονται σε διάφορα νιτρώδη και υπονιτρώδη είδη σε φάσεις του υποστρώματος. Τα τελευταία είδη είναι τα μόνα που απορροφούν σε τόσο χαμηλή συχνότητα.



Σχήμα 5.5: Φάσμα DRIFTS που λήφθηκε από τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C.

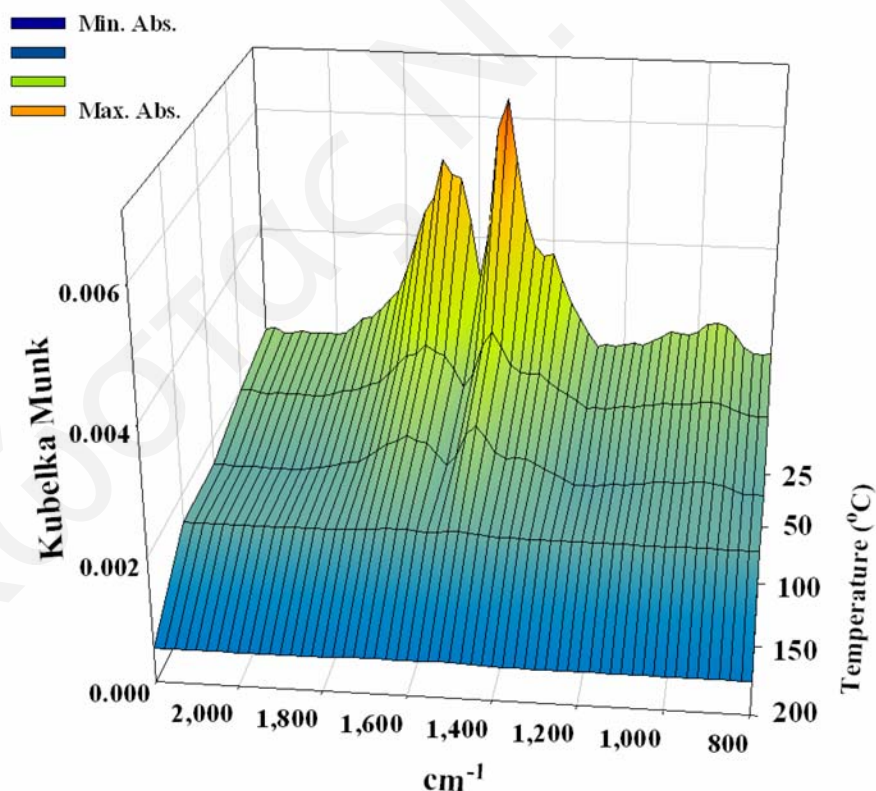


Σχήμα 5.6: Αποσυνέλιξη φάσματος DRIFTS στην περιοχή 1300-1600 cm⁻¹ που λήφθηκε από τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C.

Η ενεργότητα των πιο πάνω ενδιάμεσων ειδών που έχουν βρεθεί να σχηματίζονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης NO/H₂/O₂ έχει προσδιοριστεί με πείραμα TPSR σε ροή H₂. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για το πείραμα αυτό έχει ήδη περιγραφεί αναλυτικά και φαίνεται στον Πίνακα 5.1. Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζονται τα φάσματα υπέρυθρου που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C και επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων ειδών με 10%H₂/He στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-200°C. Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.7, οι περισσότερες κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα υπέρυθρου για τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ μετά από αντίδραση

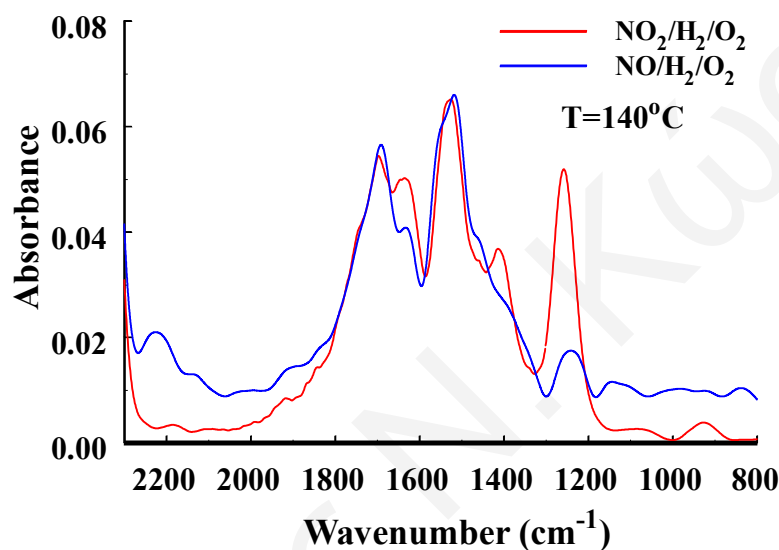
NO/H₂/O₂ στους 140°C εξαφανίζονται ή μειώνονται δραστικά μετά από αντίδραση με H₂ στους 50°C. Οι μόνες κορυφές που παραμένουν στο φάσμα μέχρι και τους 100°C είναι αυτές που αντιστοιχούν στα *unidentate* νιτρικά στο υπόστρωμα (1520 cm⁻¹) καθώς και η κορυφή που αντιστοιχεί στα γαφυρωτά είδη NO στο Pt (1700 cm⁻¹). Οι τελευταίες κορυφές εξαφανίζονται μετά από αντίδραση με H₂ στους 200°C. Τα τελευταία αποτελέσματα έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) με H₂ που παρουσιάστηκαν στη προηγούμενη ενότητα για τον ίδιο καταλύτη (Σχ. 5.4α). Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν την ύπαρξη τουλάχιστον δύο ειδών προσροφημένων NO_x όσον αφορά την ενεργότητα τους ως προς το H₂, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.7.

Αναφορές στην βιβλιογραφία [11, 12] υποδεικνύουν ότι ο μηχανισμός αναγωγής του NO πιθανόν να περνάει από ένα στάδιο οξείδωσης του τελευταίου προς παραγωγή NO₂. Με βάση την τελευταία υπόθεση, και με σκοπό την απόκτηση περισσότερων πληροφοριών όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂, έγινε μελέτη της αντίδρασης NO₂/H₂/O₂ με τη χρήση *in situ* DRIFTS. Το Σχήμα 5.8 παρουσιάζει συγκριτικά φάσματα υπεράυθρου που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ μετά από αντίδραση 0.25%NO₂/1%H₂/5%O₂ και 0.25%NO/1%H₂/5%O₂ στους 140°C.



Σχήμα 5.7: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C και επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων ειδών με 10%H₂/He στους 50, 100, 150 και 200°C.

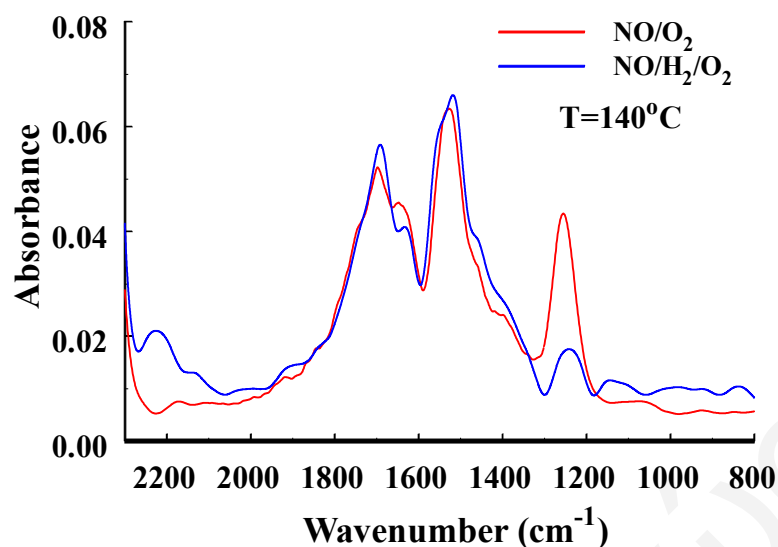
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.8, το φάσμα υπερύθρου που λήφθηκε μετά από αντίδραση $\text{NO}_2/\text{H}_2/\text{O}_2$ είναι ποιοτικά παρόμοιο με το αντίστοιχο φάσμα που λήφθηκε μετά από αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Συγκεκριμένα, τα δύο φάσματα εμφανίζουν ίδιες κορυφές απορρόφησης γεγονός που υποδεικνύει το σχηματισμό ιδίων προσροφημένων ενδιάμεσων ειδών κατά την διάρκεια των δύο αντιδράσεων. Παρόλα αυτά, τα δύο φάσματα του Σχήματος 5.8 παρουσιάζουν σημαντικές ποσοτικές διαφορές, για ορισμένα προσροφημένα είδη NO_x (π.χ. κορυφή στα 2220cm^{-1} και 1250cm^{-1} κτλ.).



Σχήμα 5.8: Σύγκριση φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ μετά από αντίδραση $\text{NO}_2/\text{H}_2/\text{O}_2$ και $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C .

Τα τελευταία αποτελέσματα φαίνεται να ενισχύουν την υπόθεση που έχει γίνει αρχικά. Παρόλα αυτά, και με σκοπό την περαιτέρω ενίσχυση των τελευταίων αποτελεσμάτων έχει γίνει μελέτη της αντίδρασης NO/O_2 στον υπόψιν καταλύτη.

Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν από τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ μετά από αντίδραση NO/O_2 και $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9, τα δύο φάσματα είναι ποιοτικά παρόμοια παρουσιάζοντας μικρές μόνο ποσοτικές διαφορές. Επιπλέον, το φάσμα που έχει ληφθεί μετά από αντίδραση NO/O_2 είναι σχεδόν πανομοιότυπο με αυτό που λήφθηκε μετά από αντίδραση $\text{NO}_2/\text{H}_2/\text{O}_2$. Τα τελευταία αποτελέσματα παρουσιάζονται να είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.8 και ενισχύουν περαιτέρω την υπόθεση ότι το NO_2 αποτελεί ενδιάμεσο είδος προς σχηματισμό N_2 μετά από αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Περαιτέρω συζήτηση για τη σημασία των αποτελεσμάτων αυτών θα δοθούν στο Κεφάλαιο 6.



Σχήμα 5.9: Σύγκριση φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ μετά από αντίδραση NO/O₂ και NO/H₂/O₂ στους 140°C.

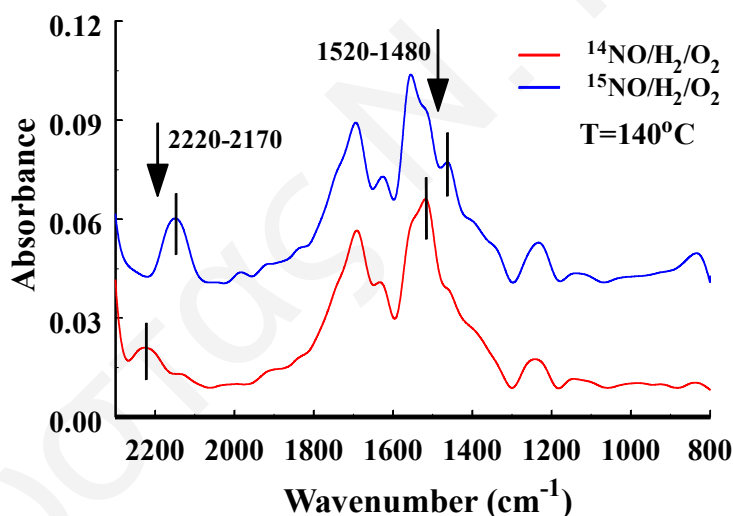
- **Ταυτοποίηση Χημικής Δομής Προσροφημένων Ειδών NO_x Εναλλάξιμων και μη Εναλλάξιμων με το Αέριο ¹⁵NO σε Συνθήκες Αντίδρασης NO/H₂/O₂**

Στα προηγούμενα υποκεφάλαια έγινε ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση ενδιάμεσων ειδών NO_x που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης NO/H₂/O₂ στην επιφάνεια του καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃. Τα πιο πάνω ενδιάμεσα είδη είναι δυνατό να σχηματίζονται και να λαμβάνουν ή να μη λαμβάνουν μέρος στο μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂. Στην πρώτη περίπτωση ονομάζονται “ενεργά” ενδιάμεσα είδη (active adsorbed species), ενώ στη δεύτερη περίπτωση “ανενεργά” ενδιάμεσα είδη (inactive adsorbed species). Τα τελευταία είδη ονομάζονται επίσης και “θεατές” (spectators) της αντίδρασης. Για τον διαχωρισμό των ενεργών από τα ανενεργά ενδιάμεσα είδη είναι απαραίτητη η χρήση της τεχνικής της ισοτοπικής εναλλαγής. Η τελευταία τεχνική σε συνδυασμό με τη τεχνική DRIFTS μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίηση της δομής και χημικής σύστασης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών μιας αντίδρασης, ενώ ο συνδυασμός της ισοτοπικής εναλλαγής με φασματογράφο μάζας οδηγεί στην ποσοτικοποίηση των ειδών αυτών. Τα αποτελέσματα ποσοτικοποίησης των ειδών αυτών παρουσιάζονται στο επόμενο υποκεφάλαιο. Στο παρόν υποκεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ταυτοποίησης των ενεργών προσροφημένων εναλλάξιμων και μη-εναλλάξιμων ενδιάμεσων ειδών με το NO της αέριας φάσης, όπου τα είδη αυτά σχηματίζονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης NO/H₂/O₂ στους 140°C.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκτέλεση των πιο πάνω πειραμάτων έχει ως εξής. Μετά από προκατεργασία του στερεού καταλύτη ακολούθησε αντίδραση στο μίγμα τροφοδοσίας NO/H₂/O₂ για 30 min σε κελλί DRIFTS και λήψη

φάσματος στις συνθήκες αυτές. Στην συνέχεια, το μίγμα αντίδρασης εναλλάχθηκε σε μείγμα το οποίο είχε ακριβώς την ίδια σύσταση αλλά περιείχε αέριο ισότοπο ^{15}NO . Ακολούθησε η λήψη φάσματος μετά από 30 min αντίδρασης κάτω από τη ροή του ισοτοπικού μίγματος αντίδρασης.

Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν κάτω από συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ και 30min από την έναρξη της αντίδρασης όπως επίσης και μετά από 30min αντίδρασης στο μίγμα $^{15}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C . Οι κορυφές που παρουσιάζουν μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή του αερίου αντιστοιχούν σε ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ και σημειώνονται με βέλος στα φάσματα του Σχήματος 5.10. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10, ταυτοποιήθηκαν δύο ενεργά είδη για τον υπό μελέτη καταλύτη. Συγκεκριμένα, τα είδη αυτά αντιστοιχούν σε $\text{M}-\text{NO}_x^+$ (2220 cm^{-1}) και $\text{M}-\text{O}-(\text{NO})-\text{O}-\text{M}$ (1520 cm^{-1}), όπου M είναι μεταλλοκατιόν του υποστρώματος. Η ταυτοποίηση των τελευταίων ειδών ως ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης αποδεικνύει τη συμμετοχή του υποστρώματος $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ στο μηχανισμό της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Επομένως, θα πρέπει να θεωρείται δεδομένη η επίδραση του υποστρώματος $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ στην καταλυτική συμπεριφορά του στηριζόμενου καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$.

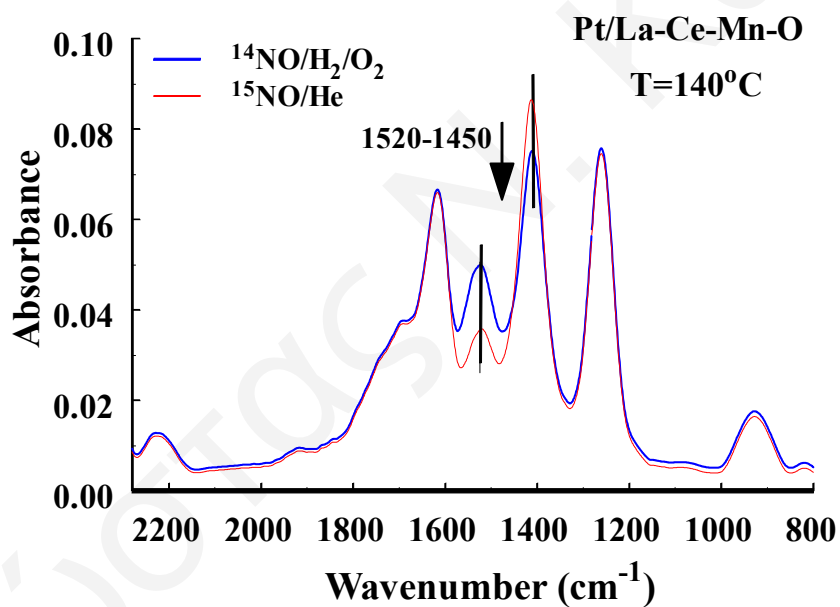


Σχήμα 5.10: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν κάτω από συνθήκες αντίδρασης $0.25\%\text{NO}/1\%\text{H}_2/5\%\text{O}_2/\text{He}$, 30min από την έναρξη της αντίδρασης όπως επίσης μετά από 30min αντίδρασης στο μίγμα $^{15}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{He}$ για τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$.

Για περαιτέρω μελέτη στοιχείων του μηχανισμού της αντίδρασης, και με σκοπό την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ τα οποία είναι αντιστρεπτά προσροφημένα στην καταλυτική επιφάνεια, σχεδιάστηκε το ακόλουθο πείραμα. Μετά από αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ για 30 min στους 140°C στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$, το κανονικό μείγμα αντίδρασης εναλλάχθηκε σε μείγμα $0.25\%\ ^{15}\text{NO}/\text{He}$ για 15min υπό συνεχή ροή. Κατά το στάδιο

αυτό η αντίδραση σταματά και γίνεται σήμανση μόνο των ενδιάμεσων ειδών τα οποία είναι *αντιστρεπτά προσροφημένα* στην επιφάνεια του καταλύτη. Στην συνέχεια ακολούθησε γρήγορη ψύξη του καταλύτη κάτω από ροή He και τέλος θερμοπρογραμματιζόμενη αντίδραση (TPSR) των προσροφημένων ειδών υπό τη ροή του μίγματος 10%H₂/He. Κατά το τελευταίο στάδιο λαμβάνονταν in-situ φάσματα DRIFTS κάθε 50°C.

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης NO/H₂/O₂ και 15 min ισοτοπικής εναλλαγής στο μίγμα ¹⁵NO/He για τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ στους 140°C. Οι κορυφές που παρουσιάζουν μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή του αερίου αντιστοιχούν στα εναλλάξιμα ενδιάμεσα είδη NO_x της αντίδρασης NO/H₂/O₂ με το αέριο ¹⁵NO και σημειώνονται με βέλος στα φάσματα του Σχήματος 5.11. Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.11, η μόνη κορυφή που παρουσιάζει μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή είναι αυτή που εμφανίζεται στους 1520 cm⁻¹ και η οποία αντιστοιχεί σε *bidentate* νιτρικά στο υπόστρωμα.



Σχήμα 5.11: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης NO/H₂/O₂ και 15 min ισοτοπικής εναλλαγής στο μίγμα ¹⁵NO/He για τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ στους 140°C.

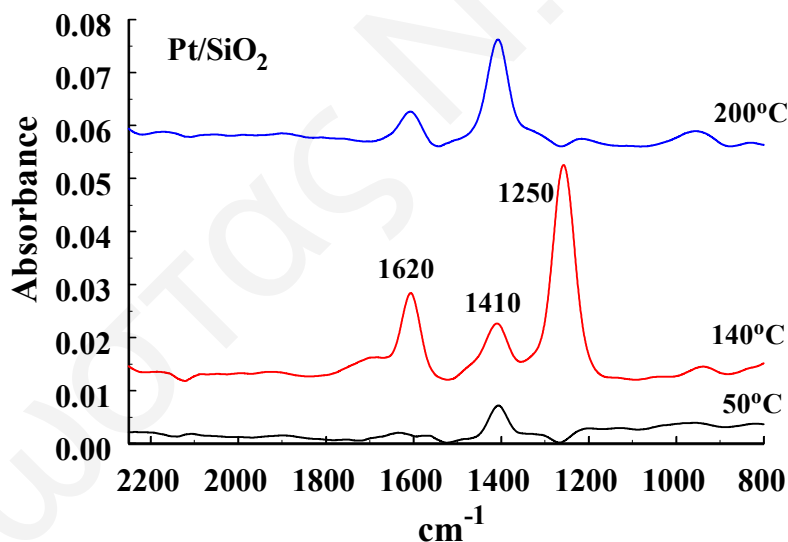
Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.10 και 5.11, συμπεραίνεται ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO/H₂/O₂ στους 140°C στον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ σχηματίζονται *δύο ενεργά ενδιάμεσα είδη*, τα M-NO₂ και *bidentate* νιτρικά στο υπόστρωμα, όπου M είναι μεταλλοκατιόν του υποστρώματος. Από τα δύο αυτά είδη μόνο το τελευταίο αλληλεπιδρά αντιστρεπτά με το NO της αέριας φάσης κατά την αντίδραση:



5.1.2.2 Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/SiO₂

- Ταυτοποίηση Ενδιαμέσων Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 50, 140 και 200°C από τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂. Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.12, το φάσμα που λήφθηκε μετά από αντίδραση στους 140°C παρουσιάζει 3 ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης σε αντίθεση με το φάσμα που λήφθηκε στους 200°C, στο οποίο φαίνεται η εξαφάνιση της μιας από τις τρεις κορυφές. Στο φάσμα που λήφθηκε στους 50°C παρουσιάζεται μια μόνο κορυφή απορρόφησης. Η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται στους 1620 cm⁻¹ (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματάριθμο) οφείλεται τόσο στην παρουσία προσροφημένου νερού (προϊόν αντίδρασης) όσο και σε bidentate NO στο Pt.

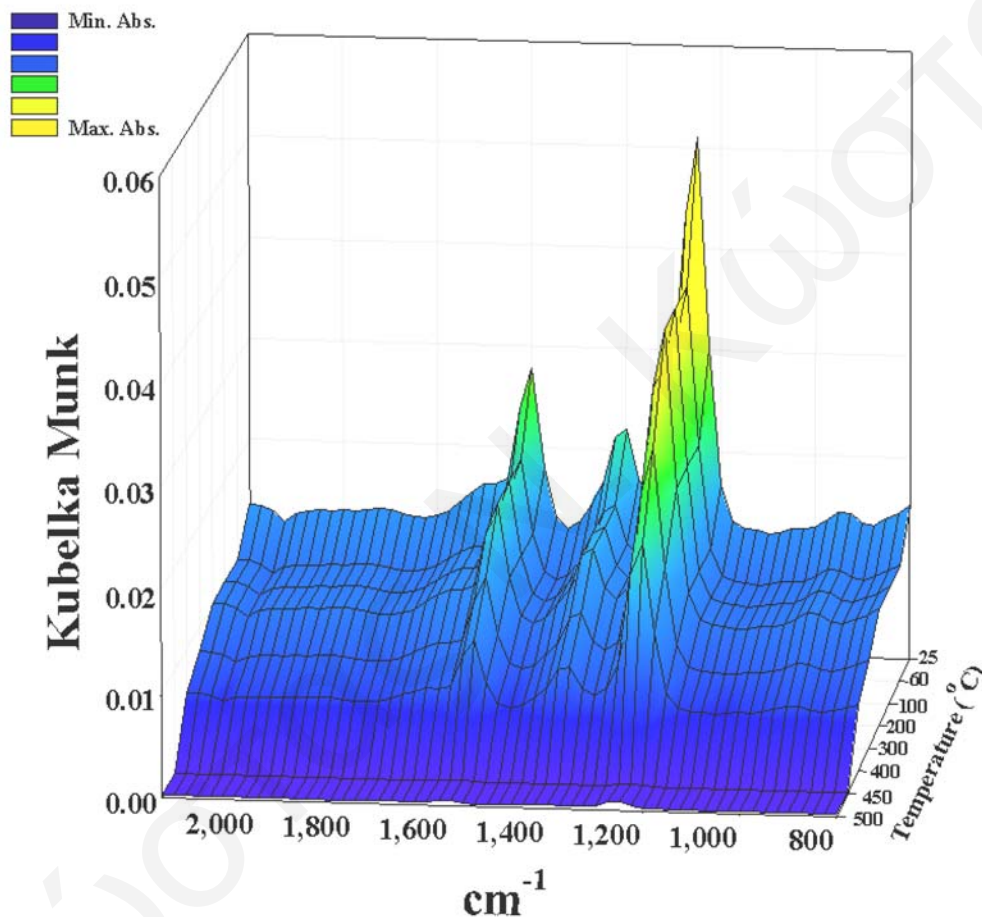


Σχήμα 5.12: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/SiO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 50, 140 και 200°C.

Το γεγονός ότι η τελευταία κορυφή παρουσιάζει ώμο που φτάνει μέχρι τους 1700 cm⁻¹ υποδεικνύει κατά πάσα πιθανότητα ότι σχηματίζονται και τα δύο προσροφημένα είδη. Η δεύτερη κορυφή παρατηρείται στους 1420-1480 cm⁻¹ και οφείλεται στον σχηματισμό *unidentate* νιτρικών στο Pt. Τέλος, η κορυφή που εμφανίζεται περίπου στους 1280 cm⁻¹ οφείλεται στο σχηματισμό Nitro NO₂⁻ chelating

ειδών τα οποία επίσης βρίσκονται ασθενώς ροφημένα στο υπόστρωμα. Τα τελευταία είδη σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη Pt/SiO₂ μόνο μετά από αντίδραση στους 140°C (Σχ. 5.12).

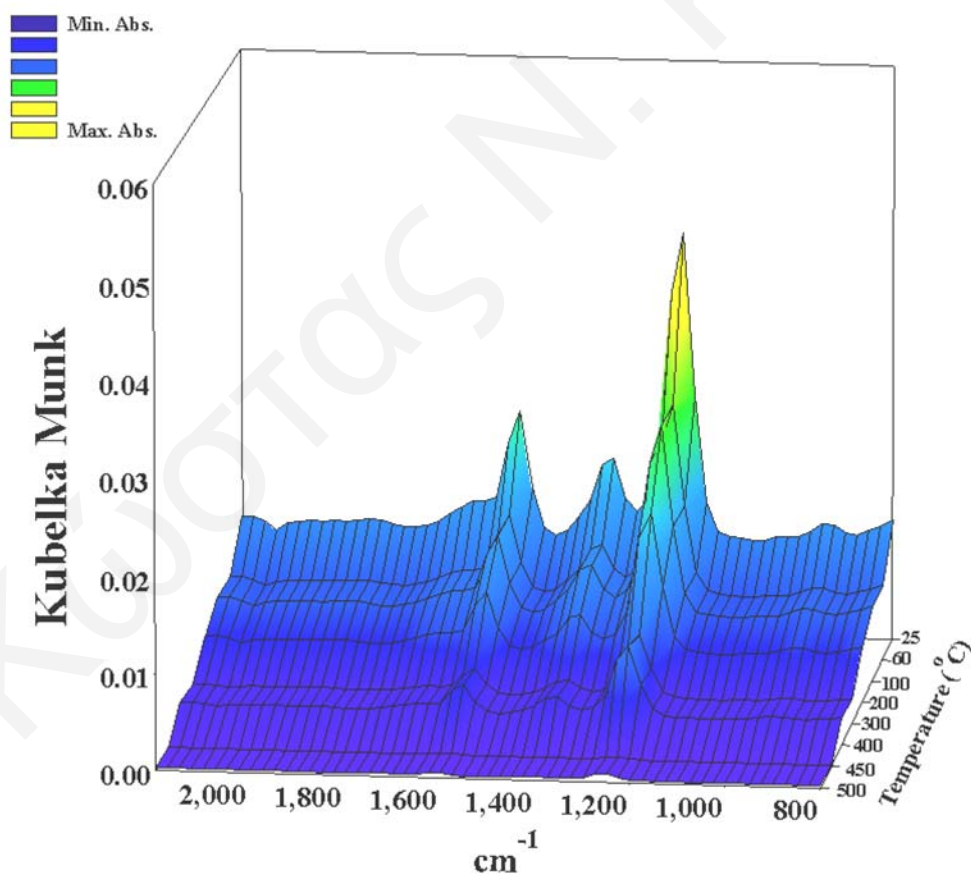
Η δραστηριότητα των πιο πάνω ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών που έχουν βρεθεί να σχηματίζονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης NO/H₂/O₂, έχει μελετηθεί με πειράματα TPSR ως προς το He και το H₂. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ήδη περιγραφεί αναλυτικά και φαίνεται στον Πίνακα 5.1. Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.13 και 5.14.



Σχήμα 5.13: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/SiO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C και επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων ειδών υπό ροή He στους 25, 60, 100, 200, 300, 400, 450 και 500°C.

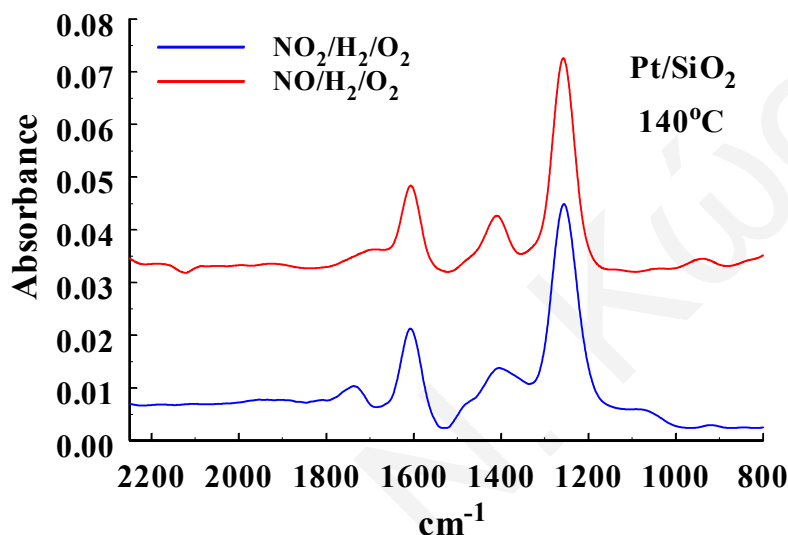
Το Σχήμα 5.13 παρουσιάζει τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/SiO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C και επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων ειδών κάτω από ροή He στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-500°C. Από το Σχήμα 5.13 παρατηρείται μια σταδιακή αλλά συνεχής μείωση της έντασης των κορυφών του φάσματος με αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, όλες οι κορυφές του φάσματος εξαφανίζονται όταν η θερμοκρασία του καταλύτη ξεπεράσει τους 400°C.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στην περίπτωση των αποτελεσμάτων του Σχήματος 5.14 μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C και επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων ειδών υπό ροή H₂/He στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-500°C. Παρόλα αυτά, οι μεταβολές της έντασης των κορυφών σε σχέση με την θερμοκρασία είναι πολύ μεγαλύτερες στην τελευταία περίπτωση (H₂ TPSR) παρά στην περίπτωση που η αντίδραση γίνεται υπό ροή He (Σχ. 5.13). Επιπλέον, όπως φαίνεται από το Σχ. 5.14 τα τρία διαφορετικά είδη προσροφημένου NO_x που έχουν παρατηρηθεί παρουσιάζουν διαφορετική δραστηριότητα ως προς το H₂. Συγκεκριμένα, τα είδη που αντιστοιχούν στις δύο πρώτες κορυφές (ξεκινώντας από τους υψηλότερους κυματάριθμους) παρουσιάζονται να είναι πιο ενεργά από το είδος που αντιστοιχεί στην κορυφή που εμφανίζεται στους 1280 cm⁻¹. Τα τελευταία αποτελέσματα έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) που έχουν ήδη παρουσιαστεί για τον ίδιο καταλύτη. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν την ύπαρξη τουλάχιστον δύο ειδών προσροφημένου NO_x όσον αφορά την δραστηριότητα τους ως προς το H₂, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.14.



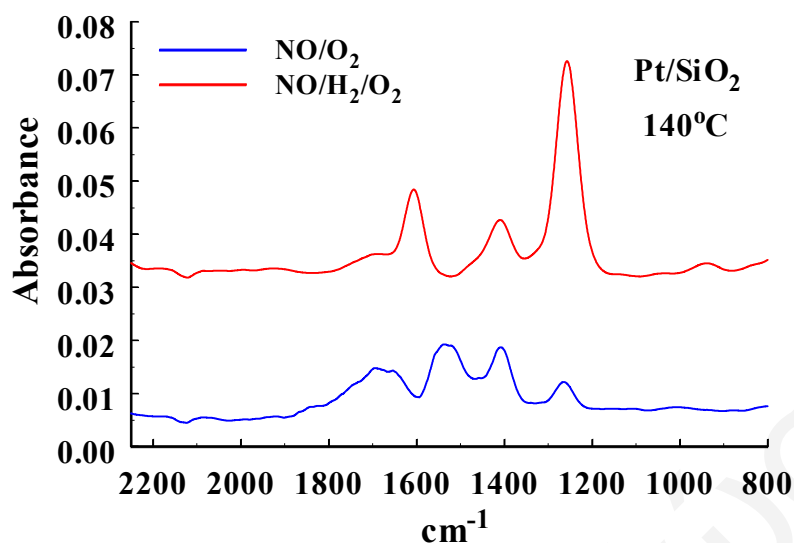
Σχήμα 5.14: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/SiO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C και επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων ειδών με 10%H₂/He στους 25, 70, 100, 160, 200, 250 και 300°C.

Εκτός από την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ έχει μελετηθεί και η αντίδραση $\text{NO}_2/\text{H}_2/\text{O}_2$ για τους λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα. Το Σχήμα 5.15 παρουσιάζει τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/SiO_2 μετά από αντίδραση $\text{NO}_2/\text{H}_2/\text{O}_2$ και $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.15, τα φάσματα που έχουν ληφθεί είναι ποιοτικά και ποσοτικά παρόμοια. Αυτό ενισχύει ακόμη περισσότερο τις ενδείξεις που υπάρχουν ότι ο μηχανισμός αναγωγής του NO πιθανόν να περνά από ένα στάδιο οξειδωσης του τελευταίου προς NO_2 .

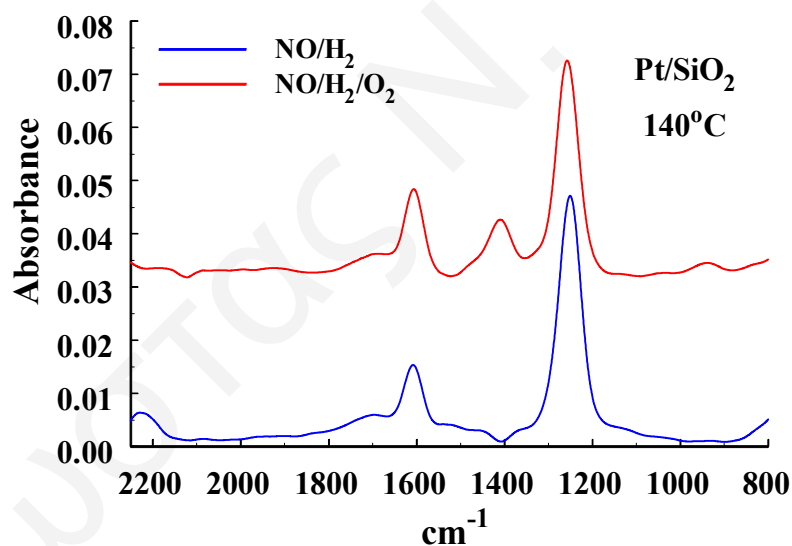


Σχήμα 5.15: Σύγκριση φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/SiO_2 μετά από αντίδραση $\text{NO}_2/\text{H}_2/\text{O}_2$ και $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C .

Για την απόκτηση περισσότερων πληροφοριών όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$, έχει γίνει μελέτη και της αντίδρασης NO/O_2 . Το Σχήμα 5.16 παρουσιάζει συγκριτικά φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/SiO_2 μετά από αντίδραση NO/O_2 και $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C . Όπως φαίνεται από το Σχ. 5.16, τα δύο φάσματα παρουσιάζουν σημαντικές ποσοτικές αλλά και ποιοτικές διαφορές. Η σημαντικότερη ποιοτική διαφορά που παρατηρείται είναι η εμφάνιση μιας νέας κορυφής απορρόφησης στους 1570 cm^{-1} στο φάσμα που λήφθηκε μετά από αντίδραση NO/O_2 . Η κορυφή αυτή αποδίδεται στο σχηματισμό ενός γεφυρωτού είδους NO στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος (Πίνακας 5.4). Το είδος αυτό φαίνεται να ευνοείται στην απουσία παρά στην παρουσία H_2 . Το γεγονός αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί στους άλλους στηριζόμενους καταλύτες Pt που έχουν μελετηθεί στην παρούσα Δ.Δ. Σημειώνεται επιπλέον το γεγονός ότι τα δύο φάσματα που παρουσιάζονται στο Σχ. 5.16 παρουσιάζουν σημαντικές ποσοτικές διαφορές.



Σχήμα 5.16: Σύγκριση φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/SiO₂ μετά από αντίδραση NO/O₂ και NO/H₂/O₂ στους 140°C.



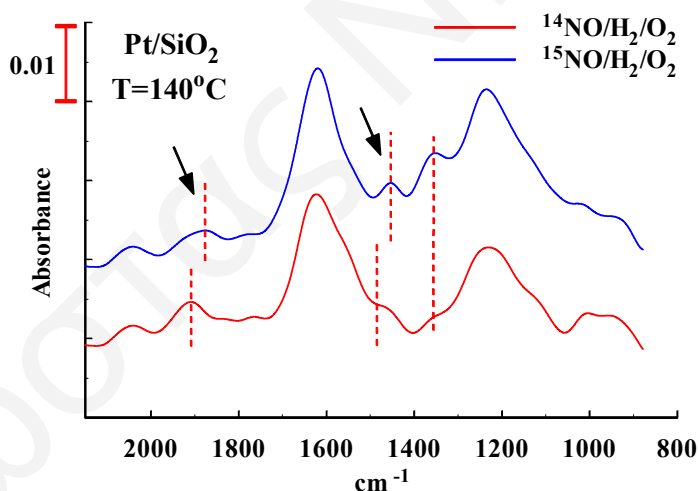
Σχήμα 5.17: Σύγκριση φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/SiO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂ και NO/H₂/O₂ στους 140°C.

Επιπρόσθετα των πιο πάνω αναφερθέντων πειραμάτων, με σκοπό την απόκτηση περισσότερων πληροφοριών όσον αφορά την επίδραση του O₂ στον μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂, έχει γίνει μελέτη της αντίδρασης NO/H₂. Τα αποτελέσματα FTIR που έχουν ληφθεί όσον αφορά την τελευταία αντίδραση παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.17. Συγκεκριμένα, το Σχήμα 5.17 παρουσιάζει συγκριτικά φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/SiO₂ μετά από

αντίδραση NO/H_2 και $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.17, η μόνη σημαντική διαφορά που παρατηρείται στα δύο φάσματα είναι η εξαφάνιση της κορυφής απορρόφησης στην περιοχή $1420\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η τελευταία κορυφή οφείλεται στο σχηματισμό *unidentate* νιτρικών στο Pt. Περαιτέρω συζήτηση για την σημασία των τελευταίων αποτελεσμάτων γίνεται στο Κεφάλαιο 6.

• **Ταυτοποίηση Προσροφημένων Ειδών NO_x Εναλλάξιμων και μη Εναλλάξιμων με το Αέριο ^{15}NO σε Συνθήκες Αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$**

Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C και 30 min μετά από την ισοτοπική εναλλαγή της τροφοδοσίας $^{15}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στον καταλύτη Pt/SiO₂. Οι κορυφές που παρουσιάζουν μετατόπιση (περίπου 40 cm^{-1}) μετά την ισοτοπική εναλλαγή του αερίου αντιστοιχούν σε ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ και σημειώνονται με βέλος στα φάσματα του Σχήματος 5.18. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.18 δύο είδη NO_x θεωρούνται ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης για τον υπό μελέτη καταλύτη. Συγκεκριμένα, τα είδη αυτά είναι τα $\text{Pt-NO}^{\delta+}$ (1900 cm^{-1}) και Pt-NO_3 (1480 cm^{-1}). Σημειώνεται ότι τα τελευταία είδη είναι εντελώς διαφορετικά από τα αντίστοιχα είδη που βρέθηκαν να είναι ενεργά για τον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχ. 5.10).

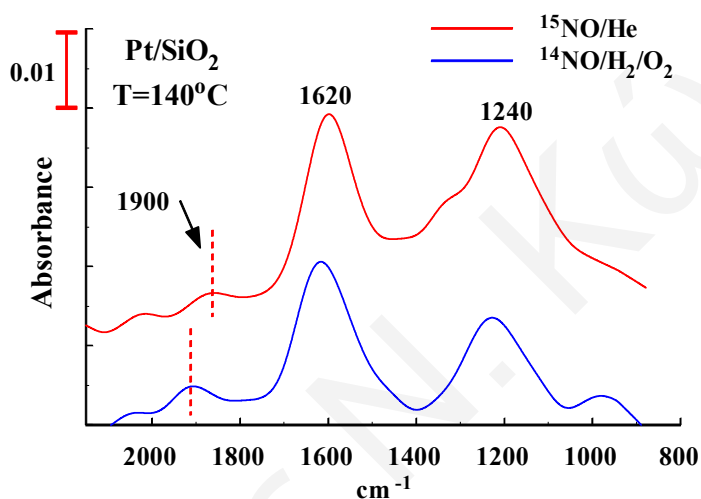


Σχήμα 5.18: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C και 30 min ισοτοπικής εναλλαγής της τροφοδοσίας $^{15}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στον καταλύτη Pt/SiO₂ στους 140°C .

Στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C και 15 min ισοτοπικής εναλλαγής στο μίγμα $^{15}\text{NO}/\text{He}$ για τον καταλύτη Pt/SiO₂. Όπως έχει προαναφερθεί, το πείραμα αυτό έγινε με σκοπό τον διαχωρισμό των εναλλάξιμων (exchangeable) από τα μη εναλλάξιμα (non-exchangeable) ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x με το αέριο NO. Οι

κορυφές που παρουσιάζουν μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή του αερίου αντιστοιχούν στα εναλλάξιμα ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ και σημειώνονται με βέλος στα φάσματα του Σχήματος 5.19. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.19, η μόνη κορυφή που παρουσιάζει μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή της τροφοδοσίας είναι αυτή που εμφανίζεται στους 1900 cm^{-1} και η οποία αντιστοιχεί στο είδος $\text{Pt-NO}^{\delta+}$.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα δύο τελευταία Σχήματα συμπεραίνεται ότι κατά την διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στον καταλύτη Pt/SiO_2 σχηματίζονται δύο ενεργά ενδιάμεσα είδη από τα οποία μόνο το ένα είναι εναλλάξιμο (αντιστρεπτά χημικά προσροφημένο) με το αέριο NO .



Σχήμα 5.19: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C και 15 min ισοτοπικής εναλλαγής $^{15}\text{NO}/\text{He}$ στον καταλύτη Pt/SiO_2 .

5.1.3 Μέτρηση Επιφανειακών Καλύψεων Ενεργών Ενδιαμέσων Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ με την Τεχνική SSITKA

5.1.3.1 Στηριζόμενος Καταλύτης $0.1\% \kappa. \beta. \text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$

Για την μέτρηση της επιφανειακής κάλυψης (surface coverage), θ , των ενεργών ενδιαμέσων ειδών των οποίων η χημική δομή έχει που έχουν ταυτοποιηθεί και τα οποία σχηματίζονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στην επιφάνεια του καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$, έχει γίνει χρήση της τεχνικής της Ισοτοπικής Δυναμικής Κινητικής Ανάλυσης σε Σταθερή Κατάσταση (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA) με τη χρήση *on line* φασματογράφου μάζας, όπως έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 1. Κατά την διάρκεια του πειράματος αυτού γινόταν συνεχής καταγραφή των σημάτων που αντιστοιχούσαν στα αντιδρώντα και προϊόντα της αντίδρασης σε σχέση με το χρόνο. Συγκεκριμένα, καταγράφονταν οι μαζικοί αριθμοί (m/z) 30, 28, 40 και 44 για τα αέρια NO , N_2 , Ar και N_2O , αντίστοιχα,

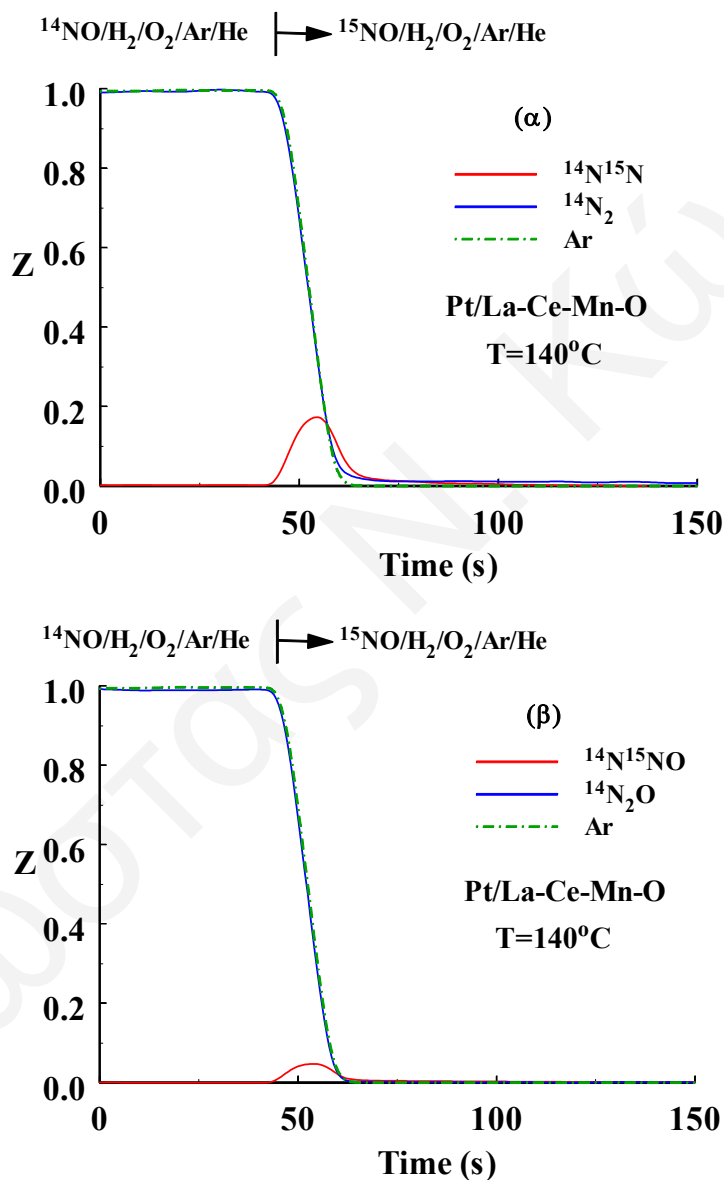
καθώς και οι μαζικοί αριθμοί 29, 45 και 46 για τα ισότοπα $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ και $^{15}\text{N}_2\text{O}$, αντίστοιχα. Η δυναμική απόκριση του Ag που καταγράφεται στο συγκεκριμένο πείραμα περιγράφει την υδροδυναμική απόκριση του συστήματος ροής των αερίων και του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκαν, κατά τη διάρκεια της βηματικής επιβολής ισοτοπικής εναλλαγής της τροφοδοσίας που έγινε.

Στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των ισοτόπων αερίων N_2 (Σχ. 5.20α) και N_2O (Σχ. 5.20β) που μετρήθηκαν κατά το πείραμα SSITKA στον καταλύτη $\text{Pt/La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ στους 140°C . Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.20, τα μόνα ισότοπα προϊόντα (παρουσία ^{15}N) που παράγονται κατά τη διάρκεια της εναλλαγής είναι το $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ και $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$. Η συνολική ποσότητα των NO_x που συμμετέχει στην αντίδραση και οδηγεί στο σχηματισμό N_2 και N_2O υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων δυναμικών αποκρίσεων και βρέθηκε να είναι 4.05 $\mu\text{atomN/g}$. Το 81.5% (3.3 $\mu\text{atom/g}$) αυτής της ποσότητας οδηγεί στο σχηματισμό N_2 , ενώ το 18.5% (0.75 $\mu\text{atom/g}$) οδηγεί στο σχηματισμό N_2O . Αυτή είναι μια πολύ σημαντική ποσοτική μηχανιστική πληροφορία που έχει παρθεί από το είδος πειράματος.

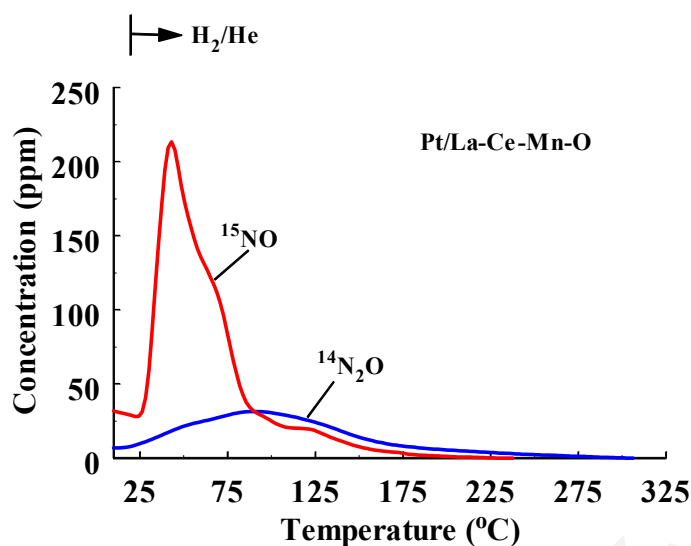
Όπως έχει αναφερθεί η ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ τα οποία είναι αντιστρεπτά προσροφημένα στην καταλυτική επιφάνεια του στερεού $\text{Pt/La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$ μπορεί να γίνει σύμφωνα με την εξής πειραματική διαδικασία. Μετά από αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ για 30 min στους 140°C το μείγμα της αντίδρασης εναλλάσσεται σε μείγμα $^{15}\text{NO}/\text{He}$ για 15 min. Ακολούθως, η τροφοδοσία εναλλάσσεται σε He με ταυτόχρονη γρήγορη ψύξη του αντιδραστήρα στους 25°C . Στην συνέχεια η τροφοδοσία εναλλάσσεται στο μίγμα $10\%\text{H}_2/\text{He}$ με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας (H_2 TPSR). Στο σημείο αυτό γίνεται συνεχής μέτρηση των προϊόντων της αντίδρασης με τη βοήθεια φασματογράφου μάζας. Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζεται το φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης που λήφθηκε για τον υπό μελέτη καταλύτη κάτω από ροή $10\%\text{H}_2/\text{He}$. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.21, το φάσμα παρουσιάζει δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί σε παραγωγή ^{15}NO και εμφανίζεται στους 50°C με ώμο στα δεξιά της κορυφής και με ουρά μέχρι τους 225°C . Η δεύτερη πολύ πλατειά κορυφή εμφανίζεται στην θερμοκρασιακή περιοχή $25\text{-}275^\circ\text{C}$ και αντιστοιχεί σε παραγωγή $^{14}\text{N}_2\text{O}$. Οι ποσότητες του ^{15}NO και $^{14}\text{N}_2\text{O}$ που έχουν υπολογιστεί από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων αποκρίσεων βρέθηκαν να είναι 1.9 και 1.3 $\mu\text{mol/g}$, αντίστοιχα.

Για την περαιτέρω μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$, ειδικότερα όσον αφορά τον ρόλο του οξυγόνου, έχουν γίνει πειράματα SSITKA με χρήση ισότοπου $^{18}\text{O}_2$. Συγκεκριμένα, η διαδικασία εκτέλεσης των πειραμάτων αυτών ήταν η ίδια όπως και στην περίπτωση των προηγούμενων πειραμάτων ισοτοπικής εναλλαγής με ^{15}NO . Η μόνη διαφορά σε αυτή την περίπτωση είναι ότι η εναλλαγή της τροφοδοσίας έγινε από το μίγμα $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στο αντίστοιχο μίγμα που έχει ακριβώς την ίδια σύσταση αλλά περιέχει ισότοπο ($^{18}\text{O}_2$), αντί του κανονικού O_2 ($^{16}\text{O}_2$). Στο Σχήμα 5.22 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις του N_2^{18}O , N_2^{16}O και Ag που

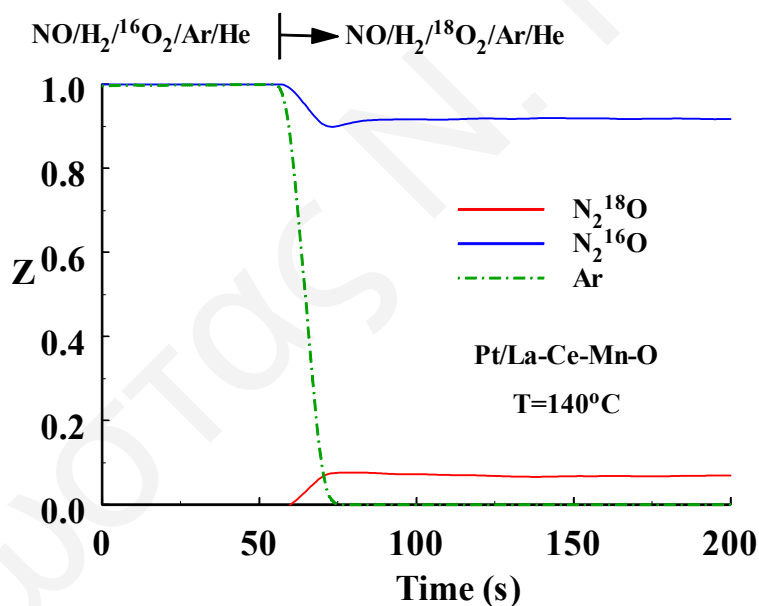
λήφθηκαν κατά την ισοτοπική εναλλαγή των αερίων $\text{NO}/\text{H}_2/^{16}\text{O}_2$ σε $\text{NO}/\text{H}_2/^{18}\text{O}_2$ στους 140°C στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.22, μετά την ισοτοπική εναλλαγή παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του παραγόμενου N_2^{16}O κατά περίπου 10%, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται παραγωγή N_2^{18}O . Το τελευταίο αποτέλεσμα αποδεικνύει ότι το οξυγόνο της αέριας φάσης λαμβάνει μέρος στο μηχανισμό της αντίδρασης παραγωγής N_2O . Εκτενέστερη συζήτηση των αποτελεσμάτων αυτών θα ακολουθήσει στο Κεφάλαιο 6.



Σχήμα 5.20: Δυναμικές αποκρίσεις $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, Ar (α) και $^{14}\text{N}_2\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$, Ar (β) που λήφθηκαν κατά το πείραμα SSITKA στους 140°C στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$.



Σχήμα 5.21: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης NO_x με υδρογόνο, μετά από αντίδραση $^{14}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C και ισοτοπική εναλλαγή με $^{15}\text{NO}/\text{He}$ για τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$.

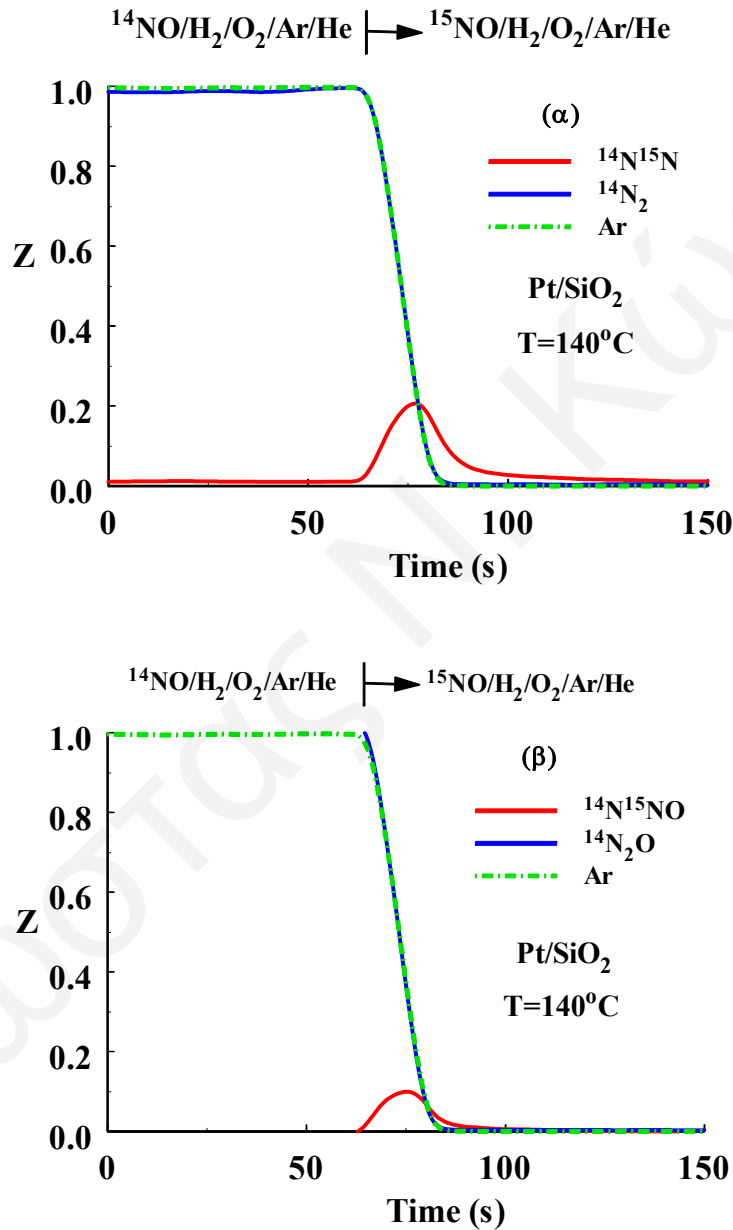


Σχήμα 5.22: Δυναμικές αποκρίσεις N_2^{18}O , N_2^{16}O και Ar που λήφθηκαν κατά την ισοτοπική εναλλαγή από $\text{NO}/\text{H}_2/^{16}\text{O}_2$ σε $\text{NO}/\text{H}_2/^{18}\text{O}_2$ στους 140°C στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$.

5.1.3.2 Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β. Pt/SiO_2

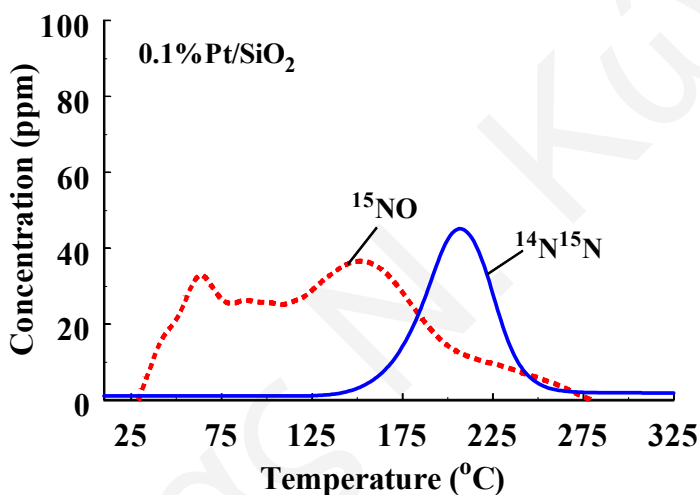
Στο Σχήμα 5.23 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των ισοτόπων αερίων N_2 (Σχ. 5.23α) και N_2O (Σχ. 5.23β) που λήφθηκαν κατά το πείραμα SSITKA (χρήση ισοτόπου ^{15}NO) στους 140°C στον καταλύτη Pt/SiO_2 . Όπως φαίνεται στο

Σχήμα 5.23, τα μόνα ισότοπα προϊόντα που παράγονται κατά τη διάρκεια της ισοτοπικής εναλλαγής είναι το $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ και $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$. Η συνολική ποσότητα των NO_x που συμμετέχει στην αντίδραση και οδηγεί στο σχηματισμό N_2 και N_2O υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων δυναμικών αποκρίσεων και βρέθηκε να είναι 3.04 $\mu\text{atomN/g}$. Το 68.4% (2.08 $\mu\text{atom/g}$) της ποσότητας αυτής οδηγεί στο σχηματισμό N_2 , ενώ το 31.6% (0.96 $\mu\text{atom/g}$) οδηγεί στο σχηματισμό N_2O .



Σχήμα 5.23: Δυναμικές αποκρίσεις $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, Ar (α) και $^{14}\text{N}_2\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$, Ar (β) που λήφθηκαν κατά το πείραμα SSITKA στους 140°C στον καταλύτη Pt/SiO₂.

Στο Σχήμα 5.24 παρουσιάζονται φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης (H_2 TPSR) που λήφθηκαν από τον καταλύτη $0.1\% \kappa. \beta. \text{Pt}/\text{SiO}_2$ κάτω από το μίγμα αντίδρασης $10\% \text{H}_2/\text{He}$ σύμφωνα με τη πειραματική διαδικασία: $^{14}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ (140°C , 30 min) \rightarrow $^{15}\text{NO}/\text{He}$ (140°C , 15 min \rightarrow He, ψύξη στους 25°C \rightarrow $10\% \text{H}_2/\text{He}$ (TPSR). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.24, παρουσιάζονται αποκρίσεις δύο μοριακών ειδών, ^{15}NO και $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$. Η δυναμική απόκριση του ^{15}NO εμφανίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή $25\text{-}275^\circ\text{C}$ με δύο κορυφές (60°C και 150°C), ενώ η δυναμική απόκριση του $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ εμφανίζει μια κορυφή στους 200°C . Οι ποσότητες των ^{15}NO και $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ που έχουν υπολογιστεί από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων αποκρίσεων βρέθηκαν να είναι 1.4 και 1.0 $\mu\text{mol}/\text{g}$, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τελευταία αποτελέσματα έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα TPSR για τον ίδιο καταλύτη (Σχ. 5.4).

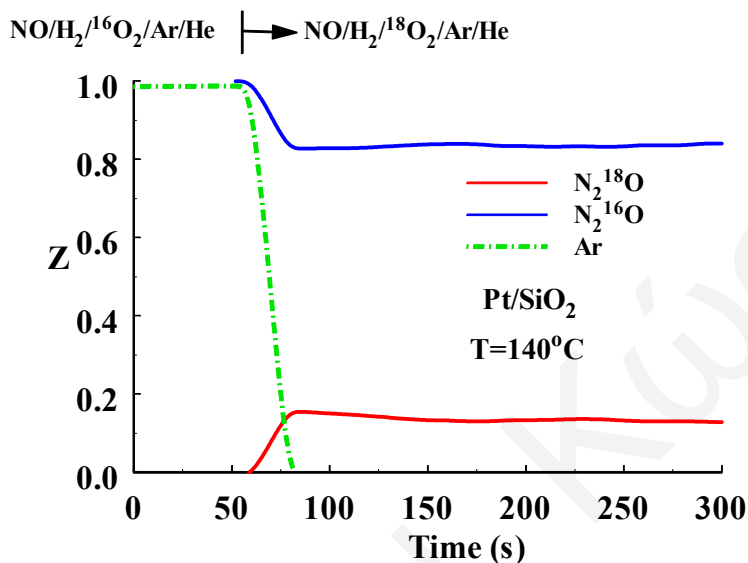


Σχήμα 5.24: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης NO με υδρογόνο μετά από αντίδραση $^{14}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ ($T=140^\circ\text{C}$) και ισοτοπική εναλλαγή $^{15}\text{NO}/\text{He}$ για τον καταλύτη Pt/SiO_2 .

Τόσο οι ποσότητες των N_2 και NO που έχουν μετρηθεί όσο και η μορφή του φάσματος που έχει ληφθεί στις δύο περιπτώσεις ομοιάζουν σημαντικά (βλέπε Σχ. 5.4 και Σχ. 5.24). Αντίθετα, τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί από τον τελευταίο καταλύτη Pt/SiO_2 είναι εντελώς διαφορετικά από αυτά που λήφθηκαν στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$. Υπενθυμίζεται ότι στην τελευταία περίπτωση έχει παρατηρηθεί η εκρόφιση NO και N_2O αντί NO και N_2 που παρατηρήθηκαν στον καταλύτη Pt/SiO_2 .

Στο Σχήμα 5.25 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των αερίων N_2^{18}O , N_2^{16}O και Ar που λήφθηκαν κατά την ισοτοπική εναλλαγή της τροφοδοσίας από $\text{NO}/\text{H}_2/^{16}\text{O}_2$ σε $\text{NO}/\text{H}_2/^{18}\text{O}_2$ στους 140°C στον καταλύτη Pt/SiO_2 . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.25, μετά την ισοτοπική εναλλαγή παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του N_2^{16}O κατά περίπου 20%, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται παραγωγή N_2^{18}O . Το

τελευταίο αποτέλεσμα αποδεικνύει ότι το οξυγόνο της αέριας φάσης λαμβάνει μέρος στο μηχανισμό της αντίδρασης παραγωγής του μη επιθυμητού προϊόντος N_2O . Σημειώνεται ότι παρόμοιο αποτέλεσμα έχει ληφθεί και στην περίπτωση του καταλύτη $Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO_3$ (Σχ. 5.22). Όμως, στην τελευταία περίπτωση η συγκέντρωση του παραγόμενου $N_2^{18}O$ ήταν πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή του καταλύτη Pt/SiO_2 (Σχ. 5.25).



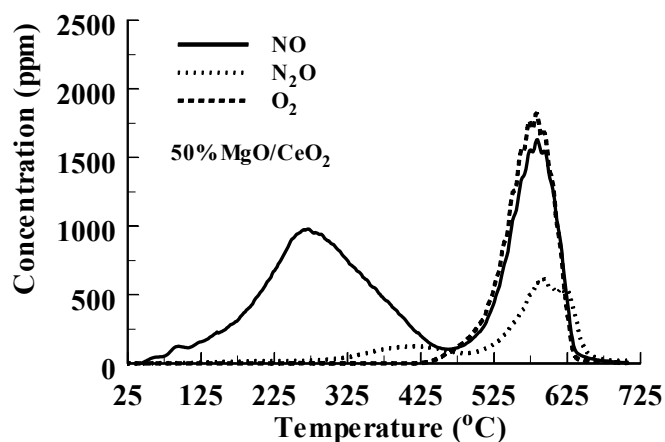
Σχήμα 5.25: Δυναμικές αποκρίσεις $N_2^{18}O$, $N_2^{16}O$ και Ar που λήφθηκαν κατά την ισοτοπική εναλλαγή από $NO/H_2/^{16}O_2$ σε $NO/H_2/^{18}O_2$ (SSITKA) στους $140^\circ C$ στον καταλύτη Pt/SiO_2 .

5.2 Στηριζόμενος Καταλύτης Pt σε Υπόστρωμα MgO/CeO_2

5.2.1 Πειράματα Θερμοπρογραμματιζόμενης Επιφανειακής Αντίδρασης (TPSR)

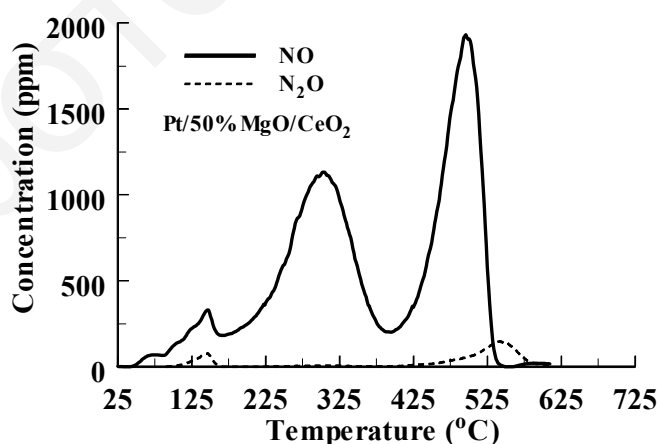
5.2.1.1 TPSR σε He μετά από αντίδραση $NO/H_2/O_2$

Στα Σχήματα 5.26 και 5.27 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των NO , N_2O και O_2 οι οποίες έχουν ληφθεί κατά την διάρκεια θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) κάτω από ροή He μετά από αντίδραση $NO/H_2/O_2$ στους $150^\circ C$ για το υπόστρωμα $50\%MgO-50\%CeO_2$ και τον μεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη, αντίστοιχα. Το φάσμα TPSR του υποστρώματος (Σχ. 5.26) παρουσιάζει δύο μεγάλες κορυφές NO , η πρώτη στους $275^\circ C$ (πλατιά κορυφή) και η δεύτερη στους $575^\circ C$ (οξεία κορυφή). Παρατηρείται επίσης μία κορυφή εκρόφησης O_2 η οποία βρίσκεται ακριβώς στην ίδια θέση με την οξεία κορυφή του NO στους $575^\circ C$. Η δυναμική απόκριση του N_2O παρουσιάζει δύο κορυφές στην περιοχή $325-650^\circ C$. Το φάσμα TPSR σε ροή He για τον στηριζόμενο καταλύτη (Σχήμα 5.27) παρουσιάζει μόνο δύο εκροφούμενα είδη, το NO και το N_2O . Η δυναμική απόκριση του NO παρουσιάζει τρεις κορυφές, μία μικρή στους $150^\circ C$, μία λίγο πλατιά στους $325^\circ C$ και τέλος μία οξεία κορυφή στους $475^\circ C$. Αντίθετα, η δυναμική απόκριση του N_2O παρουσιάζει δύο πολύ μικρές κορυφές, μία στους $150^\circ C$ και μία στους $550^\circ C$.



Σχήμα 5.26: Δυναμικές αποκρίσεις NO, N₂O και O₂ κατά την διάρκεια του πειράματος TPRS σε ροή He μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 150°C για 30 min στο στερεό υπόστρωμα 50%MgO/CeO₂.

Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα TPRS σε He φαίνεται ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν στον μεταλλικά στηριζόμενο καταλύτη είναι μετατοπισμένες προς τα αριστερά, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ως αποτέλεσμα της προσθήκης του μετάλλου Pt. Η συμπεριφορά αυτή είναι ίδια με αυτή που παρατηρήθηκε στο πείραμα TPD μετά από προσρόφηση NO στους 25°C (Κεφάλαιο 2). Μια σημαντική παρατήρηση που απορρέει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.5 είναι ότι η συνολική ποσότητα των προσροφημένων ειδών που περιέχουν άζωτο (N) είναι πιο μικρή στον στηριζόμενο καταλύτη σε σχέση με το υπόστρωμα (19.1 vs 29.4 $\mu\text{moles/g}_{\text{κατ}}$). Εκτενέστερη συζήτηση των αποτελεσμάτων αυτών θα ακολουθήσει στο Κεφάλαιο 6.



Σχήμα 5.27: Δυναμικές αποκρίσεις NO, N₂O και O₂ κατά την διάρκεια του πειράματος TPRS σε ροή He μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 150°C για 30 min στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/ 50%MgO/CeO₂.

Πίνακας 5.5: Ποσότητες (μmol/g) NO, N₂O και N₂ που εκροφήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων TPSR (Πειράματα Α και Β, Πίνακας 5.1).

Καταλύτης	Κωδικός Πειράματος	NO	N ₂ O (μmol/g)	N ₂	Συνολική ποσότητα ατομικού N
0.1%Pt/ 50%MgO/CeO ₂	A	17.2	0.9	-----	19.1 (θ=4.3)
	B	12.9	-----	2.9	18.7 (θ=4.2)
50%MgO/CeO ₂	A	20.2	4.6	-----	29.4
	B	12.5	4.3	4.1	29.3

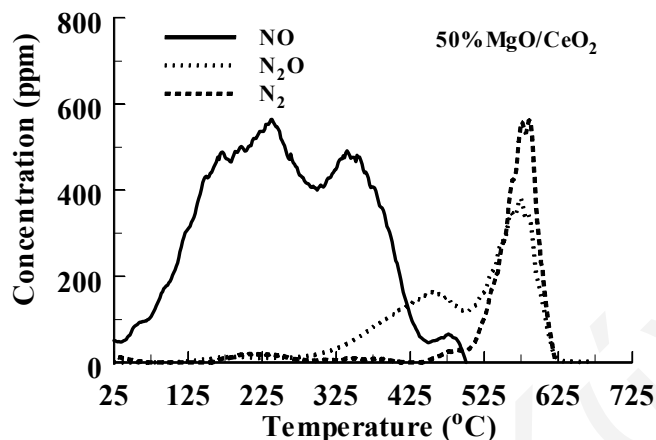
5.2.1.2 TPSR σε H₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂

Στα Σχήματα 5.28 και 5.29 παρουσιάζονται τα φάσματα της θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης TPSR υπό ροή μίγματος H₂/He για το υπόστρωμα 50%MgO/CeO₂ και τους μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες 0.1%Pt/CeO₂ (Σχ. 5.29α), 0.1%Pt/MgO (Σχ. 5.29β) και 0.1%Pt/ 50%MgO/CeO₂ (Σχ. 5.29γ), αντίστοιχα, αφού πρώτα έχει γίνει αντίδραση του στερεού με το μείγμα τροφοδοσίας NO/H₂/O₂ στους 150°C (πείραμα Β, Πίνακας 5.1). Από το Σχήμα 5.28 φαίνεται ότι τα είδη που παράγονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης είναι το NO, N₂O και N₂. Το NO εκροφάται σε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με τα άλλα είδη και σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (25 μέχρι 500°C). Τα δύο άλλα αέρια προϊόντα N₂ και N₂O που παράγονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις δίνουν κορυφές στους 435 και 575°C.

Στο φάσμα TPSR του μεταλλικά στηριζόμενου καταλύτη (Σχ. 5.29γ) η μεγάλη κορυφή εκρόφησης NO βρίσκεται σε πολύ πιο χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με αυτή στο αντίστοιχο φάσμα του υποστρώματος. Όμως, η ποσότητα του εκροφηθέντος αερίου NO είναι περίπου ίδια με αυτή που λήφθηκε για το υπόστρωμα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.5. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται και στην περίπτωση της δυναμικής απόκρισης του N₂, το οποίο αν και εκροφάται σε μικρότερη ποσότητα από το στηριζόμενο καταλύτη Pt σε σχέση με το υπόστρωμα, εντούτοις οι κορυφές εκρόφησης του είναι και αυτές μετατοπισμένες σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (80-130°C).

Η κύρια αρχή διεξαγωγής του πειράματος H₂ TPSR είναι ότι μετά από αντίδραση (NO/H₂/O₂) με την καταλυτική επιφάνεια έχουν σχηματισθεί ενδιάμεσα προσροφημένα είδη τα οποία βρίσκονται στο μηχανιστικό δρόμο παραγωγής των προϊόντων της αντίδρασης, όπως επίσης και προσροφημένα είδη τα οποία πιθανόν να μη συμμετέχουν στην αντίδραση. Στόχος του πειράματος είναι να μετρηθεί η ποσότητα αυτών των ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης με βάση τη δραστηρότητα τους ως προς το H₂ (ένα από τα αντιδρώντα), και να συγκριθεί η ποσότητα αυτή σε

σχέση με αυτή που υπολογίζεται κάτω από συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ (τεχνική SSITKA). Η σημασία των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τους καταλύτες 0.1%Pt/CeO₂ και 0.1%Pt/MgO θα συζητηθεί στο επόμενο Κεφάλαιο 6.



Σχήμα 5.28: Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης (TPSR) υπό ροή μίγματος H₂/He μετά από αντίδραση της καταλυτικής επιφάνειας του υποστρώματος 50%MgO/CeO₂ με το μίγμα NO/H₂/O₂ στους 150°C για 30 min.

Με βάση τα φάσματα H₂ TPSR που έχουν ληφθεί οδηγούμαστε στις πιο κάτω βασικές πληροφορίες:

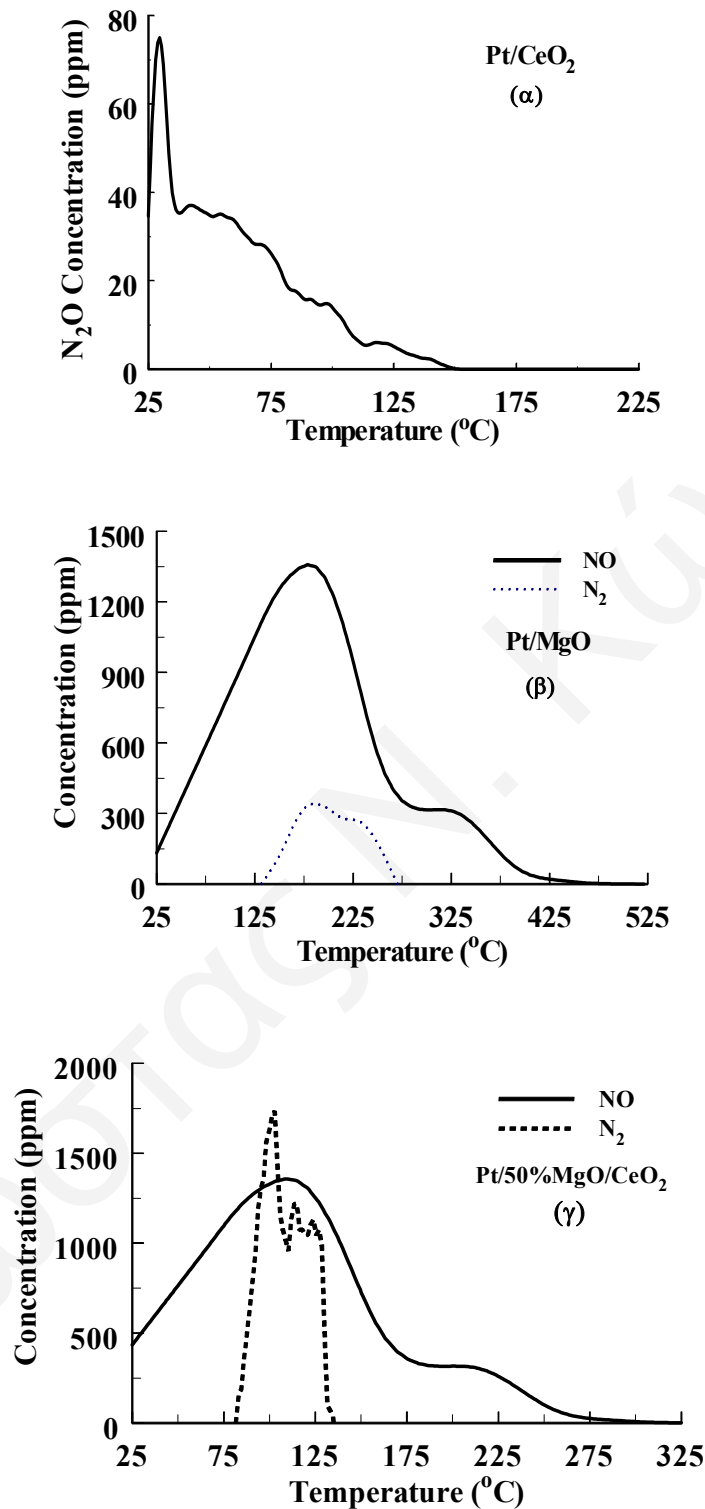
(α) Η ποσότητα του μοριακά προσροφημένου NO σε συνθήκες αντίδρασης (NO/H₂/O₂) ξεπερνά τη μονομοριακή κάλυψη ($\theta = 1.0$), βασισμένη στο μέταλλο Pt, γεγονός που αποδεικνύει ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης το NO χημειοροφάται και στο υπόστρωμα (MgO-CeO₂).

(β) Παρουσία H₂ στην αέρια φάση, ο ρυθμός εκρόφησης του NO είναι σημαντικός σε σχέση με το ρυθμό αναγωγής του προς σχηματισμό N₂ (Σχ. 5.29) στην περιοχή 80-150°C.

(γ) Υπάρχουν προσροφημένα είδη NO_x στην επιφάνεια του καταλύτη τα οποία δεν αντιδρούν προς σχηματισμό N₂, αλλά εκροφούνται ως μοριακό NO σε T > 150°C (Σχ. 5.29). Τα είδη αυτά θεωρούνται ότι δεν συμμετέχουν στην αντίδραση (spectator species) και πιθανότατα βρίσκονται στο υπόστρωμα MgO-CeO₂.

(δ) Φαίνεται να υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη ροφημένου NO τα οποία ανάγονται στο μέταλλο (Pt) προς N₂ (βλέπε φάσμα N₂, Σχ. 5.29).

(ε) Σε αντίθεση με το υπόστρωμα, ο στηριζόμενος καταλύτης Pt προάγει τον σχηματισμό N₂ στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 25-300°C, γεγονός το οποίο έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τις καταλυτικές μετρήσεις.

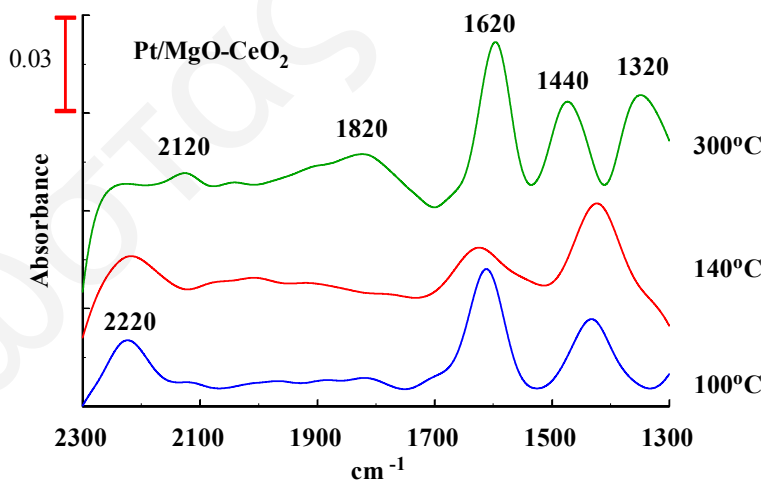


Σχήμα 5.29: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης (TPSR) υπό ροή μίγματος H_2/He μετά από αντίδραση με το μίγμα $NO/H_2/O_2$ των καταλυτών $0.1\%Pt/CeO_2$ (α), $0.1\%Pt/MgO$ (β) και $0.1\%Pt/50\%MgO/CeO_2$ (γ).

5.2.2 Χρήση Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (In-situ DRIFTS)

5.2.2.1 Ταυτοποίηση Ενδιαμέσων Ειδών Αντίδρασης NO/H₂/O₂

Στο Σχήμα 5.30 παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 100, 140 και 300°C στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂. Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.30, το φάσμα DRIFTS που λήφθηκε μετά από αντίδραση στους 140°C παρουσιάζει 3 ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης, στους 1440, 1620 και 2220 cm⁻¹, όπως επίσης και ένα πολύπλοκο σύμπλεγμα κορυφών στην περιοχή 1700-2100 cm⁻¹. Παρόμοιο φάσμα παρατηρείται και στην περίπτωση όπου η αντίδραση γίνεται στους 100°C, σε αντίθεση με το φάσμα που λήφθηκε στους 300°C το οποίο παρουσιάζει τουλάχιστον 5 ευδιάκριτες κορυφές απορρόφησης (1320, 1480, 1620, 1820 και 2120 cm⁻¹). Η πρώτη κορυφή στους 2220 cm⁻¹ (αρχίζοντας από τον υψηλότερο κυματάριθμο) στο φάσμα που λήφθηκε μετά από αντίδραση στους 140°C οφείλεται στον σχηματισμό προσροφημένων *nitrosyls* (M-NO_x⁺) σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος. Η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται στους 1620 cm⁻¹ και όπως έχει αναφερθεί οφείλεται τόσο στην παρουσία προσροφημένου νερού (προϊόν αντίδρασης), όσο και σε bidentate NO στο Pt. Το γεγονός ότι η τελευταία κορυφή παρουσιάζει ώμο που φτάνει μέχρι τους 1700 cm⁻¹ υποδεικνύει κατά πάσα πιθανότητα ότι σχηματίζονται και τα δύο είδη. Τέλος, η κορυφή που παρατηρείται στους 1420-1480 cm⁻¹ οφείλεται στον σχηματισμό *unidentate* νιτρικών στο Pt ή στο σχηματισμό *Nitritos* στο υπόστρωμα, ή και στα δύο [10].

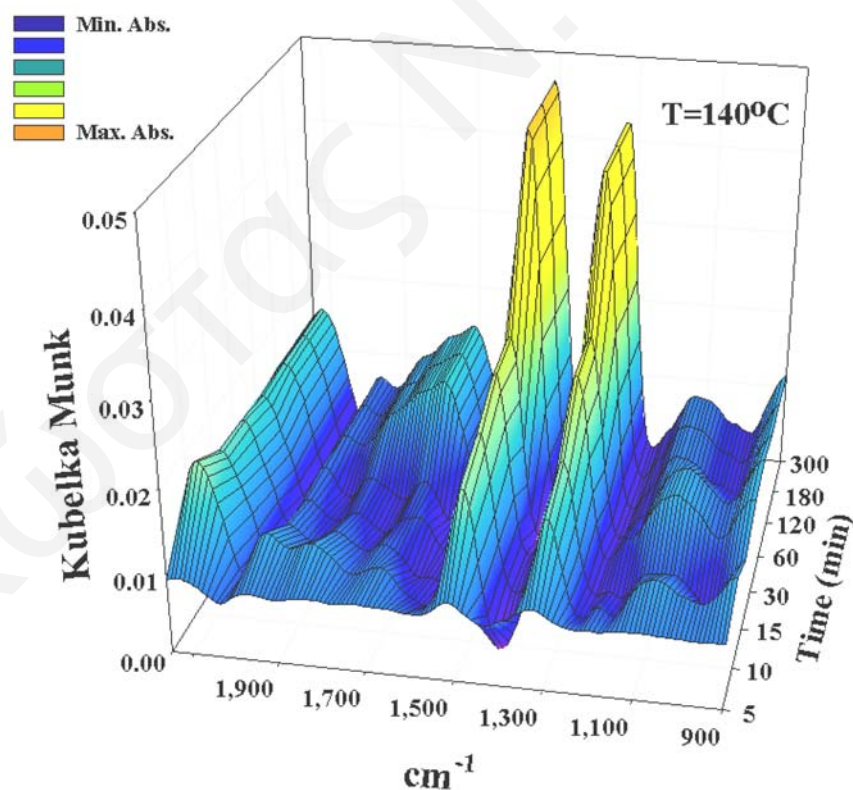


Σχήμα 5.30: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης NO/H₂/O₂ στους 100, 140 και 300°C στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂.

Στην περίπτωση του φάσματος μετά από αντίδραση στους 300°C παρατηρείται μια νέα έντονη κορυφή απορρόφησης, περίπου στους 1320 cm⁻¹, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό *Nitro* (NO₂⁻) *chelating* ειδών τα οποία επίσης

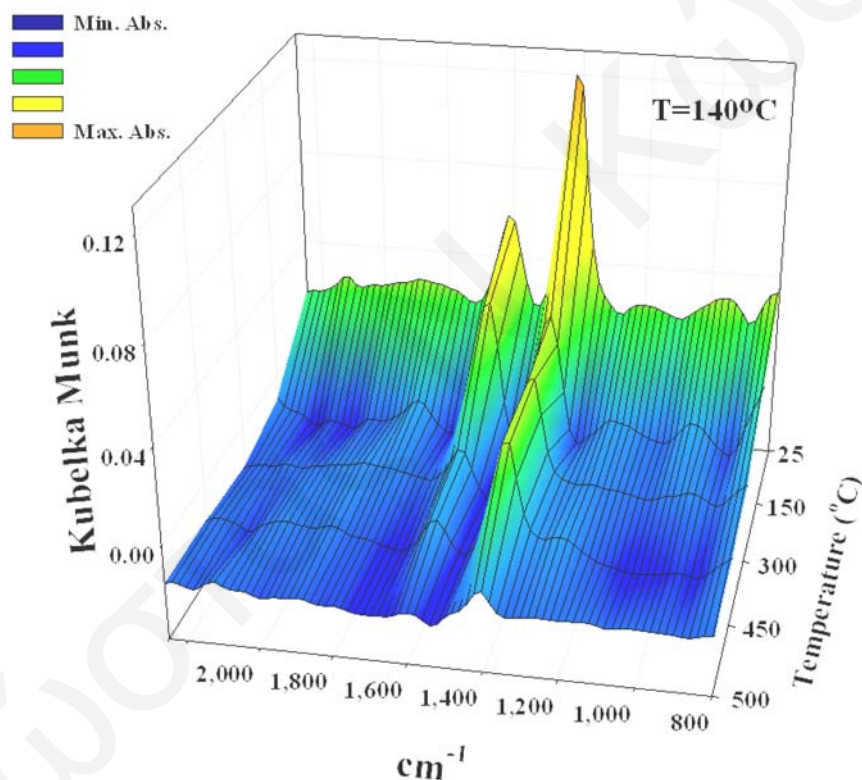
βρίσκονται προσροφημένα στο υπόστρωμα. Τα τελευταία είδη σχηματίζονται μόνο μετά από αντίδραση στους 300°C, όπως φαίνεται στο Σχ. 5.30. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή 1700-2100 cm^{-1} οφείλονται στον σχηματισμό διαφόρων γραμμικών ή γεφυρωτών προσροφημένων ειδών NO_x στο Pt των οποίων η δομή περιγράφεται στον Πίνακα 5.4.

Με σκοπό την απόκτηση μηχανιστικών πληροφοριών οι οποίες να συσχετίζονται με τη σταθερότητα του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ κάτω από συνθήκες αντίδρασης, έχουν ληφθεί φάσματα υπερύθρου κάτω από συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ για 3 ώρες. Στο Σχήμα 5.31 παρουσιάζονται φάσματα FTIR που λήφθηκαν στον υπόψιν καταλύτη σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης NO/H₂/O₂. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.31, η ένταση όλων των κορυφών παρουσιάζει σταδιακή αύξηση σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι κορυφές στους 1700 και 1200 cm^{-1} οι οποίες παρουσιάζουν αρχικά σημαντική μείωση μέχρι πρώτα τα 30 min της αντίδρασης, ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης (2 ώρες) η ένταση τους αυξάνεται σημαντικά. Η δραστηριότητα των πιο πάνω ενδιάμεσων ειδών που έχουν ταυτοποιηθεί να σχηματίζονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης NO/H₂/O₂ έχει προσδιοριστεί με πείραμα TPSR/DRIFTS τόσο κάτω από ροή He όσο και H₂/He. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για το πείραμα αυτό έχει ήδη περιγραφεί αναλυτικά και φαίνεται στον Πίνακα 5.1.



Σχήμα 5.31: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης NO/H₂/O₂ στους 140°C.

Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί από τα προαναφερθέντα πειράματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.32 και 5.33. Συγκεκριμένα, στο Σχ. 5.32 παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C και επιφανειακή αντίδραση κάτω από ροή He (He, TPSR) στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-500°C. Στο Σχήμα 5.32 παρατηρείται μια σταδιακή αλλά συνεχής μείωση της έντασης των κορυφών του φάσματος με αύξηση της θερμοκρασίας. Εντούτοις, η ένταση της κορυφής στους 1420 cm⁻¹, η οποία είναι και η μεγαλύτερη, παρουσιάζεται να μειώνεται με μικρότερο ρυθμό σε σχέση με τις υπόλοιπες κορυφές του φάσματος. Είναι επίσης αξιοσημείωτο το γεγονός ότι οι κορυφές που εμφανίζονται αρχικά στο φάσμα στην περιοχή 2100-1700 cm⁻¹ εξαφανίζονται από το φάσμα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (T < 150°C). Όλες οι κορυφές του φάσματος εξαφανίζονται για T > 400°C.

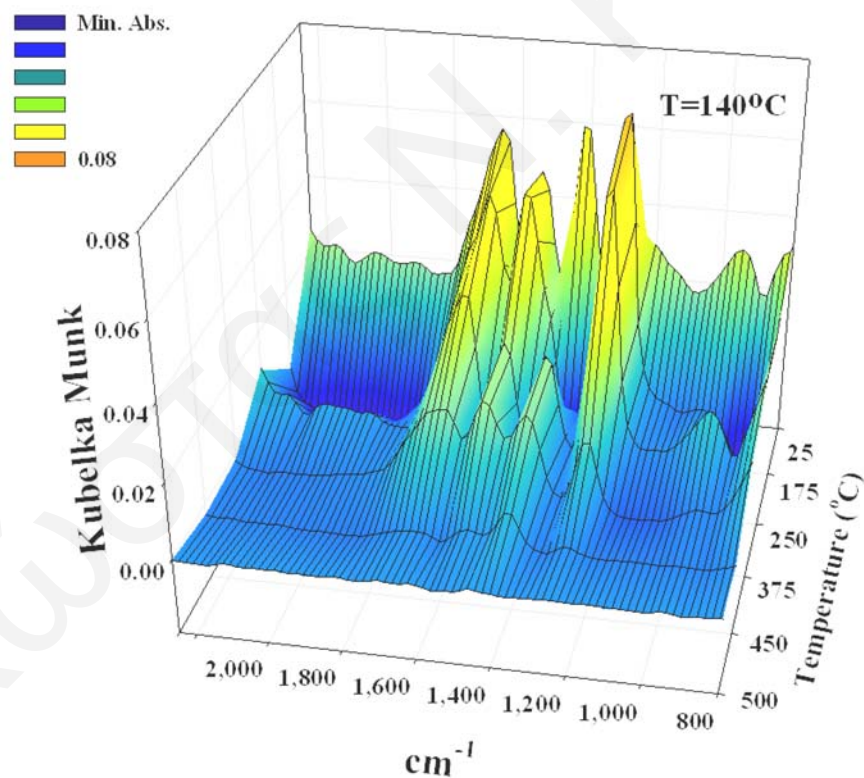


Σχήμα 5.32: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C και επιφανειακή αντίδραση σε ροή He (He TPSR) στους 25, 150, 300, 450 και 500°C.

Παρόμοια συμπεριφορά αλλά διαφορετική μορφή φασμάτων παρατηρείται στην περίπτωση του πειράματος H₂ TPSR (Σχήμα 5.33). Στο Σχ. 5.33 παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C και επιφανειακή αντίδραση σε ροή H₂/He στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-500°C. Από την σύγκριση των Σχημάτων 5.32 και 5.33

φαίνεται ότι η κυριότερη διαφορά που παρατηρείται είναι η αλλαγή των σχετικών εντάσεων των κορυφών του φάσματος, ακόμα και στους 25°C. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το H₂ της αέριας φάσης αντιδρά με τα προσροφημένα είδη στην επιφάνεια του καταλύτη ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον, οι μεταβολές στην ένταση των κορυφών σε σχέση με την θερμοκρασία είναι πολύ πιο μεγάλες στην περίπτωση της αντίδρασης με H₂ παρά στην περίπτωση που η αντίδραση γίνεται σε ατμόσφαιρα He (Σχ. 5.32). Επιπλέον, όπως φαίνεται από το Σχ. 5.33, τα τρία διαφορετικά είδη προσροφημένου NO_x που έχουν παρατηρηθεί παρουσιάζουν διαφορετική δραστηριότητα ως προς το H₂. Συγκεκριμένα, τα είδη που αντιστοιχούν στις δύο πρώτες κορυφές (ξεκινώντας από τους υψηλότερους κυματάριθμους) παρουσιάζονται να είναι πιο ενεργά από το είδος που αντιστοιχεί στην κορυφή που εμφανίζεται στους 1280 cm⁻¹.

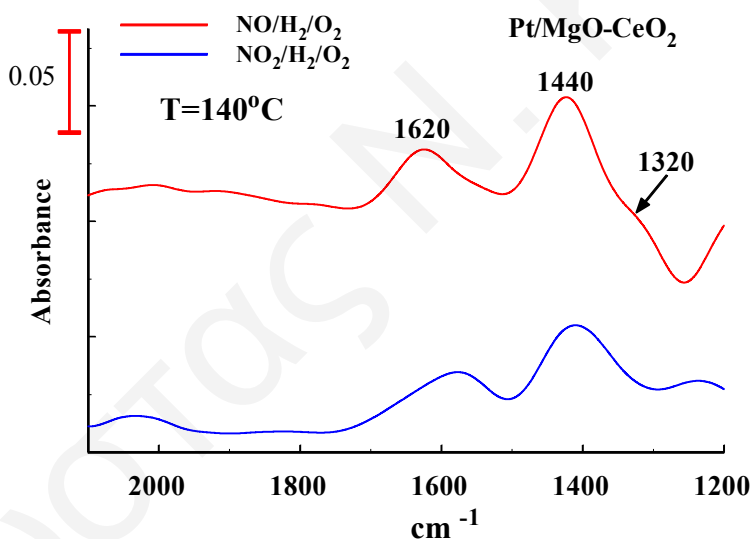
Τέλος, όπως και στην περίπτωση της αντίδρασης σε ατμόσφαιρα He, οι κορυφές που εμφανίζονται μεταξύ 2100-1700 cm⁻¹ είναι οι περισσότερο δραστικές ως προς το H₂, αφού η έντασή τους μειώνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης σε σχέση με τις υπόλοιπες κορυφές.



Σχήμα 5.33: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στους 140°C και επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων ειδών σε ροή 10%H₂/He (H₂ TPSR), στους 25, 175, 250, 375, 450 και 500°C.

Τα τελευταία αποτελέσματα έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης (TPSR) με χρήση φασματογράφου μάζας που έχουν ήδη παρουσιαστεί για τον ίδιο καταλύτη (Σχ. 5.29). Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.33 δείχνουν την ύπαρξη τουλάχιστον τριών ειδών προσροφημένου NO (NO_x) όσον αφορά την αντίδραση τους με H_2 , γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.29.

Εκτός από την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ έχει μελετηθεί και η αντίδραση $\text{NO}_2/\text{H}_2/\text{O}_2$ για τους λόγους που έχουν ήδη αναφερθεί. Στο Σχήμα 5.34 παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση $\text{NO}_2/\text{H}_2/\text{O}_2$ και $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.34, τα φάσματα που έχουν ληφθεί στις δύο περιπτώσεις είναι ποιοτικά και ποσοτικά παρόμοια. Αυτό ενισχύει τις ενδείξεις που υπάρχουν ότι ο μηχανισμός αναγωγής του NO φαίνεται να περνά από ένα στάδιο οξειδωσης του NO προς NO₂. Αξίζει να αναφερθεί ότι η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στους καταλύτες Pt/SiO₂ και Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃.

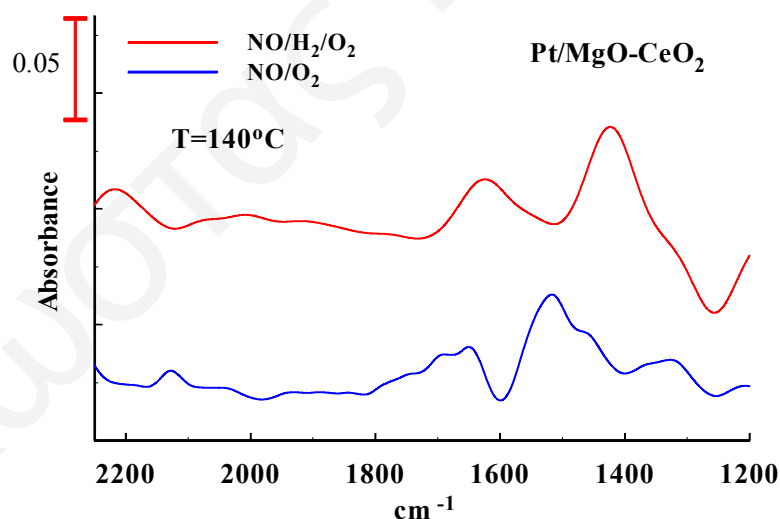


Σχήμα 5.34: Σύγκριση φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση 0.25%NO₂/1%H₂/5%O₂ και 0.25%NO/1%H₂/5%O₂ στους 140°C.

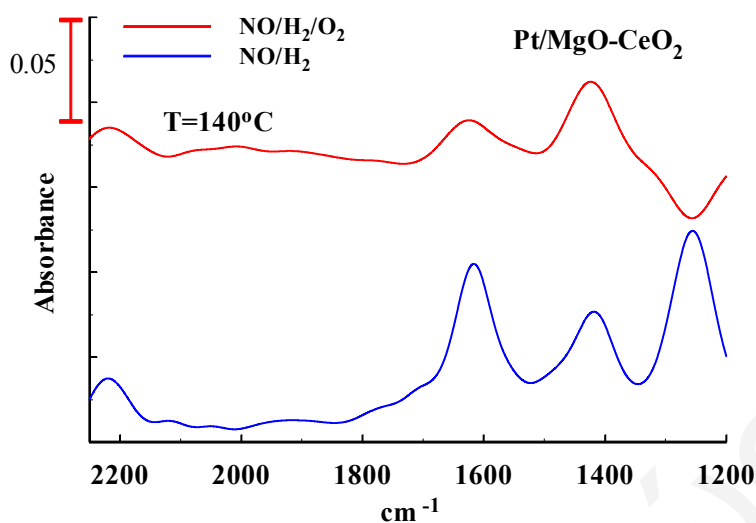
Στο Σχήμα 5.35 παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση NO/O_2 και $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.35, τα δύο φάσματα παρουσιάζουν σημαντικές ποσοτικές αλλά κυρίως ποιοτικές διαφορές. Μετά από αντίδραση NO/O_2 παρατηρείται από τη μια να εμφανίζονται νέες κορυφές απορρόφησης και από την άλλη κάποιες κορυφές που παρατηρήθηκαν στην περίπτωση της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ να έχουν μετατοπισθεί (π.χ., από 1620 στους 1645 cm^{-1}). Οι κυριότερες

νέες κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα που λήφθηκε μετά από αντίδραση NO/O_2 είναι αυτές που εμφανίζονται μεταξύ $1750\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ καθώς και αυτή στους 1520 cm^{-1} . Η τελευταία κορυφή αποδίδεται στο σχηματισμό *bidentate nitrates* στην επιφάνεια του υποστρώματος (Πίνακας 5.4). Η κορυφές που εμφανίζονται μεταξύ $1750\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στο σχηματισμό γεφυρωτού NO ($\text{Pt}_n\text{-NO}$) στο Pt. Ο σχηματισμός αυτών των νέων ειδών φαίνεται να ευνοείται στην απουσία H_2 . Σημειώνεται επιπλέον το γεγονός ότι τα δύο φάσματα που παρουσιάζονται στο Σχ. 5.35 παρουσιάζουν σημαντικές ποσοτικές διαφορές.

Με σκοπό την απόκτηση πληροφοριών όσον αφορά την επίδραση του O_2 στον μηχανισμό της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$, έχει γίνει μελέτη της αντίδρασης NO/H_2 με χρήση DRIFTS. Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.36. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{MgO-CeO}_2$ μετά από αντίδραση NO/H_2 και $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C . Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.36, η μόνη σημαντική διαφορά που παρατηρείται στα δύο φάσματα είναι η εμφάνιση μιας νέας κορυφής απορρόφησης στους 1250 cm^{-1} . Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κορυφή αυτή οφείλεται στο σχηματισμό ειδών *Nitro NO_2^- chelating* στο υπόστρωμα. Τα δύο φάσματα του Σχήματος 5.36 παρουσιάζουν επίσης σημαντικές ποσοτικές διαφορές. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν την σημαντική επίδραση του O_2 στην τροφοδοσία στον μηχανισμό της αντίδρασης. Περαιτέρω συζήτηση για την σημασία των αποτελεσμάτων αυτών θα ακολουθήσει στο Κεφάλαιο 6.



Σχήμα 5.35: Σύγκριση φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{MgO-CeO}_2$ μετά από αντίδραση $0.25\%\text{NO}/5\%\text{O}_2$ και $0.25\%\text{NO}/1\%\text{H}_2/5\%\text{O}_2$ στους 140°C .



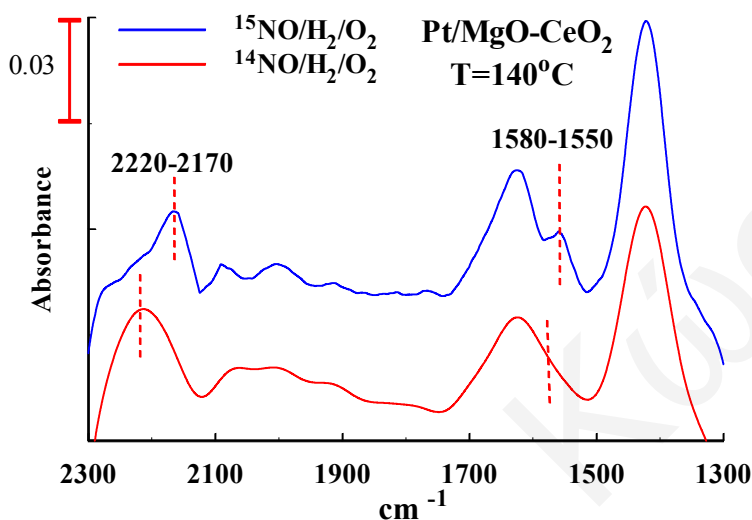
Σχήμα 5.36: Σύγκριση φασμάτων DRIFTS που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από αντίδραση 0.25%NO/1%H₂ και 0.25%NO/1%H₂/5%O₂ στους 140°C.

5.2.2.2 Ταυτοποίηση Ενδιάμεσων Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης NO/H₂/O₂ (SSITKA-FTIR)

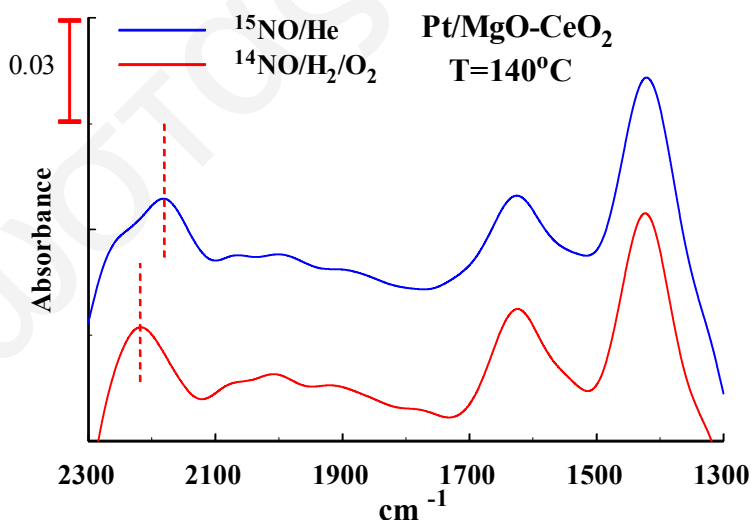
Στο Σχήμα 5.37 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης NO/H₂/O₂ στους 140°C και 15 min ισοτοπικής εναλλαγής της τροφοδοσίας στο μίγμα ¹⁵NO/H₂/O₂ για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂. Οι κορυφές που παρουσιάζουν μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή του αερίου τροφοδοσίας αντιστοιχούν σε ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης NO/H₂/O₂ και σημειώνονται με διακεκομμένη γραμμή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.37, ταυτοποιήθηκαν δύο ενεργά προσροφημένα είδη στην καταλυτική επιφάνεια του υπό μελέτη στερεού. Συγκεκριμένα, τα είδη αυτά είναι το M-NO_x⁺ (2220 cm⁻¹) και Pt-O-(NO)-O-M (1570 cm⁻¹), όπου M είναι μεταλλοκατιόν του υποστρώματος. Σημειώνεται ότι τα προσροφημένα είδη που έχουν ταυτοποιηθεί σαν ενεργά για τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ είναι εντελώς διαφορετικά από τα αντίστοιχα είδη που βρέθηκαν για τον καταλύτη Pt/SiO₂ (Σχ. 5.18). Από την άλλη, αξίζει να αναφερθεί ότι το είδος M-NO_x⁺ έχει ταυτοποιηθεί σαν ενεργό ενδιάμεσο και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχ. 5.10).

Στο Σχήμα 5.38 παρουσιάζονται τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης NO/H₂/O₂ στους 140°C και 15 min ισοτοπικής εναλλαγής στο μίγμα ¹⁵NO/He για τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂. Όπως έχει προαναφερθεί, το πείραμα αυτό έγινε με σκοπό τον διαχωρισμό των εναλλάξιμων από τα μη εναλλάξιμα ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x με το αέριο ¹⁵NO. Οι κορυφές που παρουσιάζουν μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή του αερίου αντιστοιχούν στα

εναλλάξιμα ενδιάμεσα είδη NO_x της αντίδρασης (αντιστρεπτή χημική προσρόφηση) και σημειώνονται με διακεκομμένη γραμμή στα φάσματα του Σχήματος 5.38. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.38, η μόνη κορυφή που παρουσιάζει μετατόπιση μετά την ισοτοπική εναλλαγή του NO είναι αυτή που εμφανίζεται στους 2220 cm^{-1} και η οποία αντιστοιχεί στο είδος M-NO_x^+ .



Σχήμα 5.37: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C και μετά την ισοτοπική εναλλαγή της τροφοδοσίας σε $^{15}\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ (SSITKA) για τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$.



Σχήμα 5.38: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν μετά από 30 min αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C και μετά από 15 min ισοτοπικής εναλλαγής με το μίγμα $^{15}\text{NO}/\text{He}$ για τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$ στους 140°C .

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.37 και 5.38 συμπεραίνεται ότι κατά την διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στον καταλύτη Pt/SiO_2 σχηματίζονται δύο ενεργά ενδιάμεσα προσροφημένα είδη NO_x από τα οποία μόνο το ένα είναι αντιστρεπτά χημειοροφημένο.

5.2.3 Ποσοτικοποίηση Ενεργών Ενδιαμέσων Προσροφημένων Ειδών σε Συνθήκες Αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ με Χρήση της Τεχνικής SSITKA

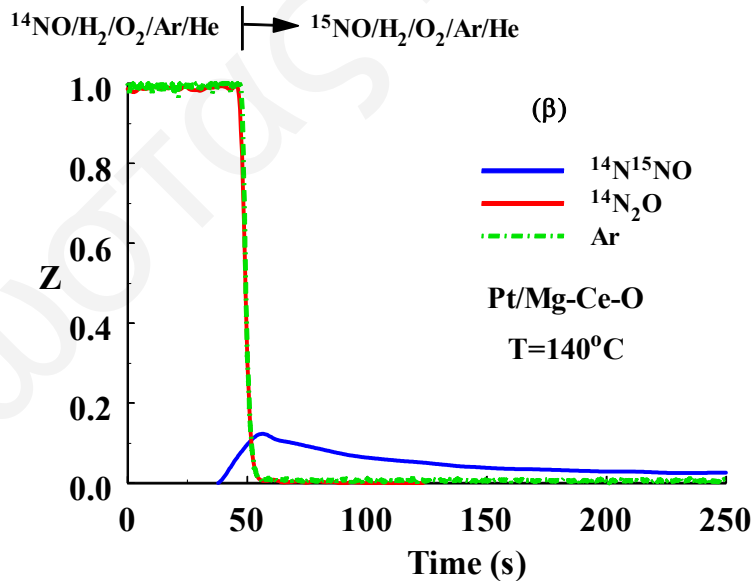
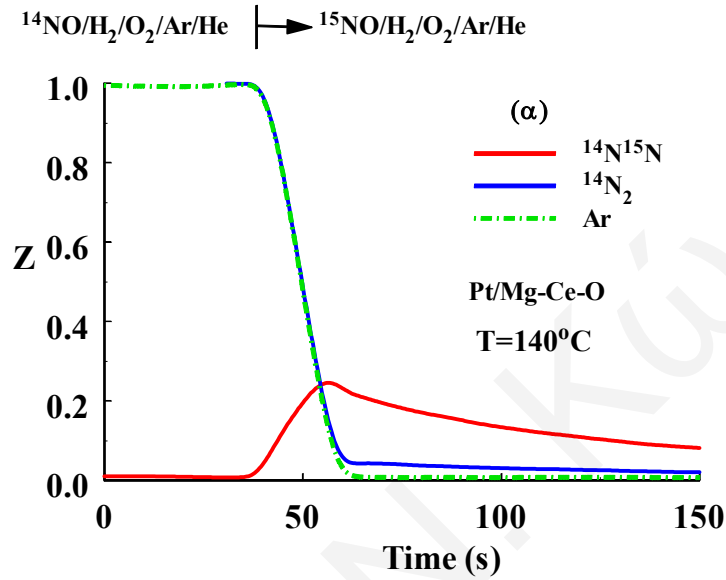
Όπως και στην περίπτωση των προηγούμενων καταλυτών που μελετήθηκαν, η ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών NO_x που έχουν ταυτοποιηθεί (in situ DRIFTS) να σχηματίζονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ για τον καταλύτη 0.1%κ.β. $\text{Pt}/50\%\text{MgO}-\text{CeO}_2$, είναι εφικτή με τη χρήση της τεχνικής της Ισοτοπικής Δυναμικής Κινητικής Ανάλυσης σε Σταθερή Κατάσταση (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA) με τη χρήση φασματογράφου μάζας.

Στο Σχήμα 5.39 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των ισοτόπων αερίων N_2 (Σχ. 5.39α) και N_2O (Σχ. 5.39β) που λήφθηκαν κατά το πείραμα SSITKA στους 140°C στον καταλύτη $\text{Pt}/50\%\text{MgO}-\text{CeO}_2$. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.39, σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί στους προηγούμενους καταλύτες, κατά την ισοτοπική εναλλαγή παρατηρείται η παραγωγή $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}_2\text{O}$ και $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$. Η συνολική ποσότητα των NO_x που συμμετέχει στην αντίδραση και οδηγεί στο σχηματισμό N_2 και N_2O υπολογίστηκαν από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων δυναμικών αποκρίσεων και βρέθηκε να είναι 14.4 ματομN/g. Το 87.2% (12.56 ματομ/g) από αυτή την ποσότητα οδηγεί στο σχηματισμό N_2 , ενώ το 12.8% (1.84 ματομ/g) οδηγεί στο σχηματισμό N_2O . Οι τελευταίες τιμές έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα TPSR που έχουν παρουσιαστεί στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Επιπλέον, οι τιμές αυτές είναι σε αρμονία με τα καταλυτικά αποτελέσματα, και συγκεκριμένα με την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 , η οποία έχει βρεθεί να παίρνει τιμές στην περιοχή 80-90%.

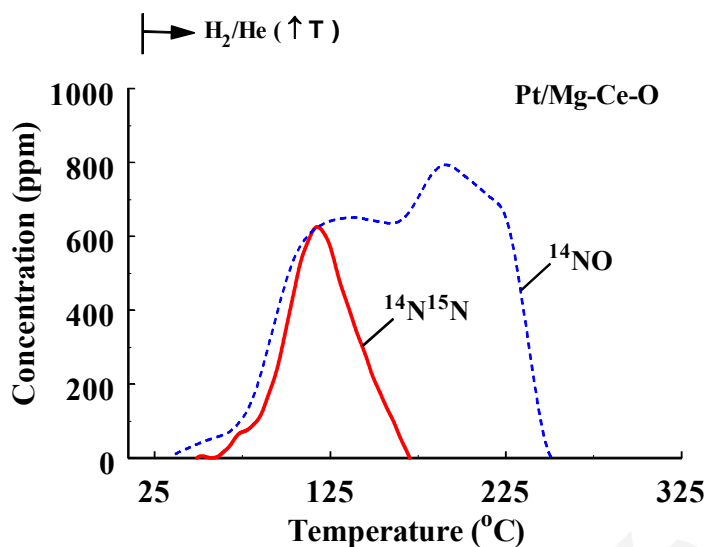
Για την ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ τα οποία είναι αντιστρεπτά προσροφημένα (εναλλάξιμα με το αέριο NO) στην καταλυτική επιφάνεια του στερεού $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$ εφαρμόστηκε το πείραμα κατά το οποίο μετά από αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ για 30 min στους 150°C το κανονικό μείγμα αντίδρασης εναλλάσσεται σε μείγμα $^{15}\text{NO}/\text{He}$ για 15 min, ακολουθεί ψύξη του αντιδραστήρα υπό ροή He στους 25°C και εναλλαγή της τροφοδοσίας σε H_2/He με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας (H_2 TPSR) και μέτρηση της σύστασης του αερίου με φασματογράφο μάζας.

Το Σχήμα 5.40 παρουσιάζει το φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης που λήφθηκε για τον υπό μελέτη καταλύτη κάτω από το μείγμα 10% H_2/He . Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.40, το φάσμα H_2 TPSR του καταλύτη $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$ παρουσιάζει τρεις κορυφές εκρόφησης. Οι δυο κορυφές αντιστοιχούν σε εκρόφηση ^{14}NO στην θερμοκρασιακή περιοχή 50-250°C, ενώ η τρίτη κορυφή εμφανίζεται στους

120°C και αντιστοιχεί σε εκρόφηση $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$. Το τελευταίο αποτέλεσμα είναι εντελώς διαφορετικό από αυτό που λήφθηκε στην περίπτωση του καταλύτη Pt/SiO₂. Σημειώνεται ότι στην τελευταία περίπτωση έχει παρατηρηθεί εκρόφηση ^{15}NO και $^{14}\text{N}_2$. Οι ποσότητες του ^{14}NO και $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ που έχουν υπολογιστεί από την ολοκλήρωση των αντίστοιχων δυναμικών αποκρίσεων βρέθηκαν να είναι 9.8 και 4.5 μmol/g, αντίστοιχα.

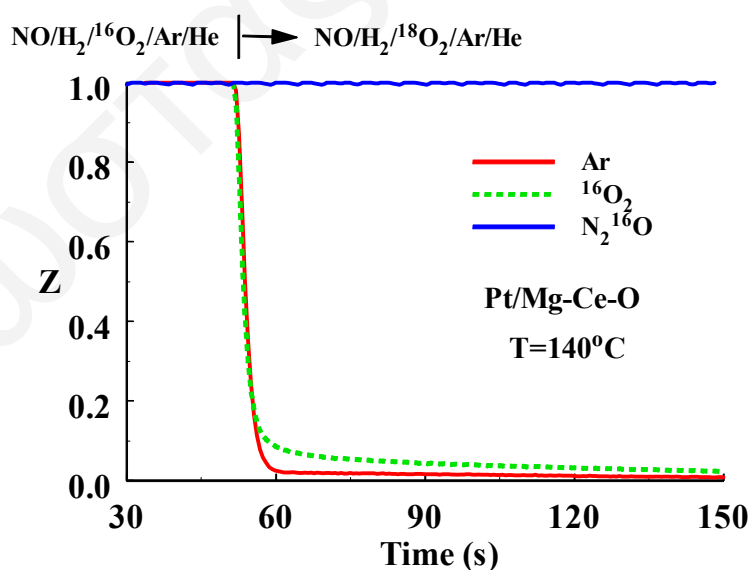


Σχήμα 5.39: Δυναμικές αποκρίσεις $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, Ar (α) και $^{14}\text{N}_2\text{O}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$, Ar (β) που λήφθηκαν κατά το πείραμα SSITKA στους 140°C στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂.



Σχήμα 5.40: Φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης επιφανειακής αντίδρασης με υδρογόνο (H_2 TPSR), μετά από ισοτοπική εναλλαγή ^{15}NO , για τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂.

Για την περαιτέρω μελέτη του ρόλου του οξυγόνου στο μηχανισμό της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ έχουν γίνει πειράματα SSITKA με ισοτοπική εναλλαγή οξυγόνου. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι αυτή που έχει ήδη περιγραφεί στην προηγούμενη ενότητα. Στο Σχήμα 5.41 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των $^{16}\text{O}_2$, N_2^{16}O και Ar που λήφθηκαν κατά την ισοτοπική εναλλαγή από $\text{NO}/\text{H}_2/^{16}\text{O}_2$ σε $\text{NO}/\text{H}_2/^{18}\text{O}_2$ στους 140°C στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂.



Σχήμα 5.41: Δυναμικές αποκρίσεις $^{16}\text{O}_2$, N_2^{16}O και Ar που λήφθηκαν κατά την ισοτοπική εναλλαγή του μίγματος τροφοδοσίας από $\text{NO}/\text{H}_2/^{16}\text{O}_2$ σε $\text{NO}/\text{H}_2/^{18}\text{O}_2$ στους 140°C στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.41, και σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί στους δύο προηγούμενους καταλύτες, μετά την εναλλαγή δεν παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του $N_2^{16}O$ και ούτε παραγωγή $N_2^{18}O$. Το τελευταίο αποτέλεσμα έχει πολύ μεγάλη σημασία και αποδεικνύει το σημαντικό ρόλο του υποστρώματος στο μηχανιστικό δρόμο παραγωγής N_2O για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$. Σημειώνεται επίσης ότι κατά την ισοτοπική εναλλαγή έχει παρατηρηθεί η παραγωγή ποσότητας $^{16}O_2$. Η ποσότητα αυτή μετρήθηκε να είναι 705 $\mu\text{mols/g}$. Εκτενέστερη συζήτηση των αποτελεσμάτων αυτών θα ακολουθήσει στο Κεφάλαιο 6.

Κώστας Ν. Κώστα

Βιβλιογραφία

1. Levy, P.J., Pitchon, V., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M. and Gauthier, C., *J. Catal.* 178, 363 (1998).
2. Rogemond, E., Essayem, N., Frety, R., V., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M., Gauthier, C. and Mathis, F., *J. Catal.* 186, 414 (1999).
3. Hoost, T.E., Otto, K. and Laframboise, K.A., *J. Catal.* 155, 303 (1995).
4. Freysz, J-L., Saussey, J., Lavalley, J-C. and Bourges, P. *J. Catal.* 197, 131 (2001).
5. Garin, F., *Appl. Catal. A* 222, 183 (2001).
6. Ryczkowski, J., *Catal. Today* 68, 263 (2001).
7. Binet, C., Daturi, M. and Lavalley, J-C., *Catal. Today* 50, 207 (1999).
8. Morrow, B.A., Chevrier, J.P. and Moran, L.E., *J. Catal.* 91, 208 (1985).
9. Levoguer, C.L. and Nix, R.M., *Surf. Sci.* 365, 672 (1996).
10. Huang, S.-J., Walters, A.B. and Vannice, M.A., *Catal. Lett.* 64, 77 (2000).
11. Cunha, M.C.P.M., Weber, M., Nart, F.C., *J. Electroanal. Chem.* 414, 163 (1996).
12. Kikuyama, S., Matsukuma, I., Kikuchi, R., Sasaki, K., Eguchi, K., *Appl. Catal. A: General* 5840, 1 (2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ: ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Περοβσκιτικό Υπόστρωμα

6.1.1 Καταλυτική Συμπεριφορά

Η αξιολόγηση καταλυτική συμπεριφορά των στηριζομένων καταλυτών Pt σε περοβσκιτικό υπόστρωμα που παρασκευάστηκαν στην παρούσα Δ.Δ. σε σχέση με την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ (lean-de NO_x) στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C, παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.1 σε σύγκριση με αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία σε αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες Pt. Στον Πίνακα 6.1, T_{max} είναι η θερμοκρασία αντίδρασης στην οποία ο κάθε καταλύτης εμφανίζει μέγιστη μετατροπή NO ($X_{\text{NO,max}}$), ενώ ΔT_1 και ΔT_2 είναι η θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία η μετατροπή του NO παίρνει τιμές μεγαλύτερες ή ίσες από το 1/2 ή 1/10 της μέγιστης μετατροπής, αντίστοιχα. Η τελευταία παράμετρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση του *θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας* του κάθε καταλύτη. Για παράδειγμα, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή των παραμέτρων ΔT_1 και ΔT_2 , τόσο καλύτερη και επιθυμητή είναι η λειτουργία του καταλύτη σε πρακτικές συνθήκες αντίδρασης. Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζεται επίσης ο ολοκληρωτικός ρυθμός παραγωγής N_2 ανά γραμμάριο μετάλλου Pt (R_{N_2}). Ο ρυθμός αυτός υπολογίστηκε με βάση τις τιμές της μετατροπής του NO (X_{NO}) και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς N_2 (S_{N_2}), στη θερμοκρασία T_{max} . Επιπλέον, ο Πίνακας 6.1 παρουσιάζει τις τιμές του ειδικού ρυθμού παραγωγής N_2 (TOF_{N_2} , s^{-1}) που υπολογίστηκαν για τον κάθε καταλύτη στη θερμοκρασιακή περιοχή 110-140°C.

Εν πρώτοις μπορεί να γίνει μια άμεση σύγκριση μεταξύ των καταλυτών που μελετήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ., αφού οι καταλύτες αυτοί μελετήθηκαν κάτω από τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.1, οι στηριζόμενοι καταλύτες σε περοβσκιτικό υπόστρωμα παρουσιάζουν τον υψηλότερο ειδικό ρυθμό παραγωγής N_2 σε σχέση με τους καταλύτες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ [1-3]. Από τους δύο καταλύτες με περοβσκιτικό υπόστρωμα, ο καταλύτης $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ παρουσιάζει τον υψηλότερο ειδικό ρυθμό παραγωγής N_2 . Επιπλέον, η τιμή της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε N_2 (92%) που λήφθηκε για τον τελευταίο καταλύτη είναι η υψηλότερη τιμή που αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία μέχρι σήμερα στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C για την υπόψιν αντίδραση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.1, όπως συζητήθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, ο καταλύτης $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ παρουσιάζεται να πλεονεκτεί σημαντικά έναντι των καταλυτών που παρουσιάζονται στον ίδιο Πίνακα και έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία [1-3].

Σημειώνεται ότι οι πέντε καταλύτες που μελετήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. και που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1 ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$, Pt/SiO_2 , Pt/CeO_2 και $\text{Pt}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$) φέρουν την ίδια φόρτιση Pt και παρουσιάζουν παρόμοιες διασπορές (84-92%). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι οι διαφορές που παρουσιάζουν οι τελευταίοι καταλύτες, όσον αφορά την καταλυτική τους συμπεριφορά, οφείλονται

Πίνακας 6.1: Καταλυτική συμπεριφορά διαφόρων στηριζομένων καταλυτών Pt σε σχέση με την αντίδραση NO/H₂/O₂ (lean-deNO_x) στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 90-200°C.

Καταλύτης	Συνθήκες Αντίδρασης					R _{N2}	ΔT ₁	ΔT ₂	X _{NO}	S _{N2}	TOF _{N2}	Ref.
	NO (%)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	GHSV (h ⁻¹)	T _{max} (°C)	(μmol/s.g _m)	(°C) ^a	(°C) ^b	(%)	(%)	x10 ² (s ⁻¹) ^c	
1% Pt/SiO ₂	0.05	0.2	6	240000	90	7.6	25	60	75	30	1.63 ^g	[1]
1% Pt/Al ₂ O ₃	0.05	0.2	6	240000	140	10.1	40	90	50	60	0.87 ^h	[1]
1%Pt/TiO ₂	0.1	0.3	5.0 ^d	40000	100	2.2	50	100	50	21	0.17 ^g	[2]
1%Pt/Al ₂ O ₃	0.1	0.3	5.0 ^d	40000	100	1.4	65	120	62.2	11	0.22 ^g	[2]
1% Pt-Mo-Co/Al ₂ O ₃	0.3	0.8	8.0	6500	150	12.1	30	70	55	50	0.31 ^h	[3]
0.1% Pt/Al ₂ O ₃	0.25	1.0	5.0 ^e	80000	125	285.8	45	100	66	60	26.5 ^g	
0.1%Pt/ La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	0.25	1.0	5.0 ^e	80000	150	396.9	60	300 ^f	88	79	49.0 ^g	
0.1%Pt/SiO ₂	0.25	1.0	5.0 ^e	80000	120	240.1	60	80	80	65	29.6 ^g	
0.1%Pt/CeO ₂	0.25	1.0	5.0 ^e	80000	150	168.7	300	< 300	87	42	20.8 ^g	
0.1%Pt/La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	0.25	1.0	5.0 ^e	80000	160	443.5	100	300	90	92	54.7 ^g	

^a ΔT₁, Θερμοκρασιακή περιοχή όπου X_{NO}>X_{NOmax}/2, ^b ΔT₁, Θερμοκρασιακή περιοχή όπου X_{NO}>X_{NOmax}/10.

^c Χρησιμοποιώντας τη σύσταση NO/H₂/O₂ που αναφέρεται και για X_{NO}<15%.

^d Παρουσία 10% H₂O στην τροφοδοσία, ^e Παρουσία 5% H₂O στην τροφοδοσία.

^f Εκτός στη θερμοκρασία T=250°C.

^g Υπολογίστηκε στους 140°C, ^h Υπολογίστηκε στους 130°C.

ξεκάθαρα στην επίδραση του υποστρώματος. Οι κύριοι λόγοι για τους οποίους οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt σε περοβσκιτικά υποστρώματα παρουσιάζουν αξιοσημείωτα υψηλές τιμές ενεργότητας και εκλεκτικότητας σε N_2 , σε σύγκριση με τους καταλύτες Pt/ Al_2O_3 , Pt/ SiO_2 και Pt/ CeO_2 , μπορεί να απαριθμηθούν με βάση τις εξής ιδιότητες των περοβσκιτών:

α) ρυθμίζουν την επιφανειακή κάλυψη του υδρογόνου στο Pt με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να αυξάνεται ο ρυθμός και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 .

β) διευκολύνουν τον σχηματισμό ενδιάμεσων ειδών NO_x (π.χ. NO_2^- και NO_3^-) τα οποία σχηματίζονται μετά από οξείδωση του μοριακά προσροφημένου NO στο Pt. Η αναγωγή των ενδιάμεσων ειδών NO_x από το ατομικά προσροφημένο H φαίνεται να προχωρεί ευκολότερα (με υψηλότερους ρυθμούς) σε σχέση με την αναγωγή του μοριακά ροφημένου NO.

γ) προωθούν τον σχηματισμό προσροφημένων ειδών NO σε κενότητες οξυγόνου, η αναγωγή των οποίων προχωρεί με υψηλότερους ρυθμούς σε σχέση με την αναγωγή του προσροφημένου NO στο Pt, και

δ) προωθούν την μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του μετάλλου και του υποστρώματος με τέτοιο τρόπο που να ευνοείται ο σχηματισμός N_2 παρά N_2O .

Οι πιο πάνω εισηγήσεις και ερμηνείες ενισχύονται τόσο από τις κινητικές και μηχανιστικές μελέτες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για την αντίδραση $NO/H_2/O_2$, όσο και από τις μηχανιστικές μελέτες που διεξήχθησαν στην παρούσα Δ.Δ. Οι ερμηνείες αυτές μπορούν να τεκμηριωθούν περαιτέρω με βάση τα όσα αναφέρονται πιο κάτω.

• Ρύθμιση Επιφανειακής Κάλυψης Υδρογόνου (θ_H) στο Pt

Η Frank και οι συνεργάτες της [3] σε πρόσφατη τους δημοσίευση παρουσίασαν κινητικές μελέτες όσον αφορά την αντίδραση $NO/H_2/O_2$ στον καταλύτη Pt-Mo-Co/ $\alpha-Al_2O_3$. Οι μελέτες αυτές αποκάλυψαν ότι τόσο ο ρυθμός κατανάλωσης NO, όσο και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 αυξάνονταν σημαντικά με αύξηση της συγκέντρωσης του O_2 στην τροφοδοσία από 0.1 μέχρι 2mol%. Αντίθετα, παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού κατανάλωσης NO και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε N_2 όταν η συγκέντρωση του O_2 στην τροφοδοσία αυξήθηκε στην περιοχή 2-10mol% O_2 . Οι συγγραφείς εισηγήθηκαν ότι η ευεργετική επίδραση του οξυγόνου στην περιοχή συγκεντρώσεων 0.1-2mol% οφείλεται στην ελάττωση της επιφανειακής συγκέντρωσης του υδρογόνου στο Pt (λόγω αντίδρασης με το οξυγόνο προς σχηματισμό H_2O), επιτρέποντας έτσι την αντίδραση δύο γειτονικά προσροφημένων ατόμων N προς σχηματισμό αερίου N_2 . Η σημασία της επιφανειακής κάλυψης του υδρογόνου (θ_H) όσον αφορά τη ρύθμιση της ενεργότητας και εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε N_2 επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ.

Υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας σε N_2 στην θερμοκρασιακή περιοχή 100-160°C λήφθηκαν παρουσία παρά απουσία O_2 στην τροφοδοσία της αντίδρασης

(βλέπε Σχ. 3.4 και Σχ. 3.14). Επιπλέον, ο ρυθμός καύσης του H_2 προς παραγωγή H_2O βρέθηκε να είναι σημαντικά χαμηλότερος στην περίπτωση των στηριζομένων καταλυτών σε περοβσκιτικό υπόστρωμα, όπου ο καταλύτης $Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO_3$ βρέθηκε να παρουσιάζει την χαμηλότερη τιμή (βλέπε Πίνακα 4.1). Υπενθυμίζεται ότι ο τελευταίος καταλύτης εμφάνισε την υψηλότερη τιμή εκλεκτικότητας σε N_2 (92%). Επιπλέον, στην περίπτωση του καταλύτη Pt/CeO_2 , ο οποίος παρουσίασε 45% εκλεκτικότητα σε N_2 στους $150^\circ C$, βρέθηκε ότι παρουσία του αερίου μίγματος $10\%H_2/He$ (πείραμα H_2 TPSR, Σχ. 5.4) τα ενδιάμεσα είδη NO_x που σχηματίζονται σε συνθήκες αντίδρασης $NO/H_2/O_2$ οδηγούν μόνο στην παραγωγή N_2O .

Με βάση τα πιο πάνω αποτελέσματα, ενισχύεται η άποψη ότι η επιφανειακή κάλυψη του υδρογόνου στο Pt (θ_H) είναι μια σημαντική παράμετρος, η ρύθμιση της οποίας οδηγεί στην μεγιστοποίηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε N_2 . Μια από τις κυριότερες διεργασίες που επηρεάζουν την παράμετρο θ_H είναι η αντίδραση των προσροφημένων ατόμων υδρογόνου στο Pt με ενεργά είδη οξυγόνου που βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Όπως έχει βρεθεί με τη χρήση φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD), το στερεό $La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO_3$ αποτελείται από τις οξειδικές φάσεις CeO_2 και Fe_2O_3 , καθώς και από τις περοβσκιτικές φάσεις $LaFeO_3$ και $SrFeO_{3-x}$, όπου ο Pt βρίσκεται διεσπαρμένος στο πορώδες τους. Οι φάσεις CeO_2 και $LaFeO_3$, και ειδικότερα η φάση $SrFeO_{3-x}$ [4], είναι γνωστό ότι εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις κενοτήτων οξυγόνου, γεγονός το οποίο έχει αποδειχθεί και στην παρούσα Δ.Δ. με πειράματα χημειορόφησης οξυγόνου στο στερεό $La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO_3$ (36.5 matoms O/g_{cat}). Η τιμή των 36.5 matoms O/g_{cat} είναι περίπου οκτώ φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή των επιφανειακών ατόμων Pt στον καταλύτη $Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO_3$. Οι χαμηλές τιμές εκλεκτικότητας σε N_2 που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/CeO_2 (Σχ. 3.18α), αποτελούν ένδειξη ότι η φάση του CeO_2 δεν μπορεί να είναι υπεύθυνη για τις υψηλές εκλεκτικότητες που παρουσιάζει ο καταλύτης $Pt/La-Sr-Ce-Fe-O$. Φαίνεται αντίθετα ότι οι φάσεις $LaFeO_3$ και $SrFeO_{3-x}$ είναι υπεύθυνες για τις υψηλές εκλεκτικότητες σε N_2 που παρουσιάζει ο καταλύτης $Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO_3$. Θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι η φάση $SrFeO_{3-x}$, λόγω του ότι διαθέτει υψηλότερη συγκέντρωση κενοτήτων οξυγόνου ανά γραμμάριο στερεού σε σχέση με το $LaFeO_3$ [4], παρέχει ατομικό οξυγόνο κατάλληλης κινητικότητας το οποίο ρυθμίζει την επιφανειακή κάλυψη του υδρογόνου, θ_H προς την κατεύθυνση αύξησης της ενεργότητας και εκλεκτικότητας της αντίδρασης σε N_2 .

Συμπερασματικά, θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι ο ρόλος της παραμέτρου θ_H στην ενεργότητα και εκλεκτικότητα της αντίδρασης $NO/H_2/O_2$ δεν είναι μονοσήμαντος. Από τη μια αναμένεται ότι η αύξηση του θ_H θα ευνοούσε τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης, αφού η παρουσία προσροφημένου υδρογόνου στο Pt είναι απαραίτητη για την διάσπαση των προσροφημένων NO_x . Από την άλλη όμως, μεγάλες τιμές της παραμέτρου θ_H φαίνεται να μην ευνοούν την εκλεκτικότητα της αντίδρασης, αφού πιθανόν να δυσχεραίνουν την αντίδραση δύο προσροφημένων ατόμων N (ή NO_x) προς σχηματισμό αερίου N_2 . Συνοψίζοντας, θα περίμενε κανείς ότι θα πρέπει να υπάρχει

μια βέλτιστη τιμή επιφανειακής κάλυψης υδρογόνου η οποία να μεγιστοποιεί τον ρυθμό παραγωγής N_2 όπως επίσης και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς N_2 .

- **Σχηματισμός πιο Ενεργών Ειδών NO_x στους Καταλύτες με Περοβσκιτικό Υπόστρωμα**

Έχει βρεθεί πρόσφατα [5] ότι, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $NO/H_2/O_2$ στον καταλύτη 1%κ.β.Pt/TiO₂-ZrO₂, σχηματίζονται διάφορα προσροφημένα νιτρικά είδη (NO_x), η συγκέντρωση και το είδος των οποίων καθορίζει την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 . Η ενεργότητα των διαφόρων αυτών ειδών ως προς το H_2 εξαρτάται από τον μηχανισμό σχηματισμού τους. Σε ανηγμένη επιφάνεια Pt, προσροφημένα νιτρικά είδη (NO_3^-) σχηματίζονται με αντίδραση προσροφημένου NO και O στο Pt, ενώ σε οξειδωμένη επιφάνεια Pt τα προσροφημένα νιτρικά σχηματίζονται μετά από αντίδραση NO από την αέρια φάση με χημειοροφημένο οξυγόνο στο Pt. Οι συγγραφείς της συγκεκριμένης εργασίας συμπεράναν ότι ο ρυθμός καύσης του H_2 στις χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ($T < 150^\circ C$) είναι χαμηλός, λόγω του ότι το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του Pt είναι καλυμμένο με νιτρικά είδη [5]. Επιπλέον, ο Kaspar και οι συνεργάτες του [6] αναφέρουν ότι τα άτομα Pt βοηθούν όχι μόνο την οξείδωση του προσροφημένου NO προς NO_2 αλλά και την περαιτέρω οξείδωση του NO_2 σε NO_3^- .

Τόσο τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO (Σχήματα 2.21, 2.22, 5.1 και 5.2), όσο και τα φάσματα FTIR (Σχήματα 5.5 και 5.6) που λήφθηκαν στους καταλύτες Pt/La-Ce-Mn-O και Pt/La-Sr-Ce-Fe-O αποδεικνύουν το σχηματισμό διαφόρων ειδών NO_x (π.χ. NO_2^- , NO_3^- , $NO^{\delta+}$) μετά από χημειορόφηση NO σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από αντίδραση $NO/H_2/O_2$ στους $140^\circ C$. Τα προσροφημένα αυτά είδη βρίσκονται είτε υπό την μορφή μοριακού NO στο Pt είτε υπό τη μορφή νιτρικών ή νιτρωδών ειδών στο υπόστρωμα ή στο Pt ή στην διεπιφάνεια των δύο [6-10]. Πολύ σημαντικές πληροφορίες εξάγονται από τα πειράματα TPD και SSITKA με τη χρήση φασματογράφου μάζας. Σύμφωνα με τα πειράματα αυτά, η ποσότητα των προσροφημένων ειδών NO_x που σχηματίζονται στους καταλύτες Pt/La-Ce-Mn-O και Pt/La-Sr-Ce-Fe-O είναι πολύ μεγαλύτερη από την ποσότητα των αντίστοιχων ειδών που σχηματίζονται στους καταλύτες Pt/SiO₂ και Pt/Al₂O₃ (βλέπε Πίνακα 5.2). Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι η συνολική ποσότητα των ειδών NO_x που σχηματίζονται στον καταλύτη Pt/La-Sr-Ce-Fe-O μετά από αντίδραση $NO/H_2/O_2$ είναι περίπου εφτά φορές μεγαλύτερη από την ποσότητα των αντίστοιχων ειδών που σχηματίζονται στον Pt/SiO₂. Επιπλέον, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.2 και όπως επιβεβαιώνεται από τα φάσματα FTIR (βλέπε Σχήματα 5.5 και 5.6), ένα μεγάλο ποσοστό των ειδών NO_x που σχηματίζονται στους καταλύτες Pt/La-Ce-Mn-O και Pt/La-Sr-Ce-Fe-O βρίσκονται προσροφημένα στο αντίστοιχο υπόστρωμα. Η κινητική της διάσπασης των ειδών αυτών σε He ή της αναγωγής τους σε H_2 εξαρτάται άμεσα από τη χημική σύσταση του υποστρώματος. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται τόσο από τα φάσματα TPSR (Σχήματα 5.1-5.4) όσο και από τα φάσματα FTIR (Σχήματα 5.6 και 5.7) σε H_2/He μετά από αντίδραση $NO/H_2/O_2$.

Επιπλέον, όπως έχει βρεθεί από τα πειράματα SSITKA, η ποσότητα των ενεργών ειδών NO_x που σχηματίζονται στον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O (Σχ. 5.20) είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την ποσότητα των NO_x που σχηματίζονται στον καταλύτη Pt/SiO₂ (Σχ. 5.23), σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂. Το 81.5% (3.3 μatom/g) της συνολικής ποσότητας των ενεργών NO_x που σχηματίζονται στον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O οδηγεί στο σχηματισμό N₂, ενώ το 18.5% (0.75 μatom/g) οδηγεί στο σχηματισμό N₂O. Αντίθετα, στην περίπτωση του καταλύτη Pt/SiO₂, το 68.4% (2.08 μatom/g) της ποσότητας αυτής οδηγεί στο σχηματισμό N₂, ενώ το 31.6% (0.96 μatom/g) οδηγεί στο σχηματισμό N₂O. Το τελευταίο πολύ σημαντικό αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι τα ενδιάμεσα είδη NO_x που σχηματίζονται στον καταλύτη με περοβσκιτικό υπόστρωμα ευνοούν το σχηματισμό N₂, σε σχέση με τα αντίστοιχα είδη που σχηματίζονται στον καταλύτη Pt/SiO₂. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση τα φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στους δύο τελευταίους καταλύτες σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύεται ότι τα ενεργά είδη NO_x που σχηματίζονται στον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O (Σχ. 5.10) είναι διαφορετικά από αυτά που σχηματίζονται στον καταλύτη Pt/SiO₂ (Σχ. 5.18). Στην περίπτωση του πρώτου καταλύτη, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός δύο ενεργών ενδιάμεσων ειδών, όπου το ένα προσροφάται σε μεταλλοκατιόν του υποστρώματος και το άλλο σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, ενώ στην περίπτωση του δεύτερου καταλύτη παρατηρήθηκε ο σχηματισμός δύο ενεργών ενδιάμεσων ειδών στο Pt.

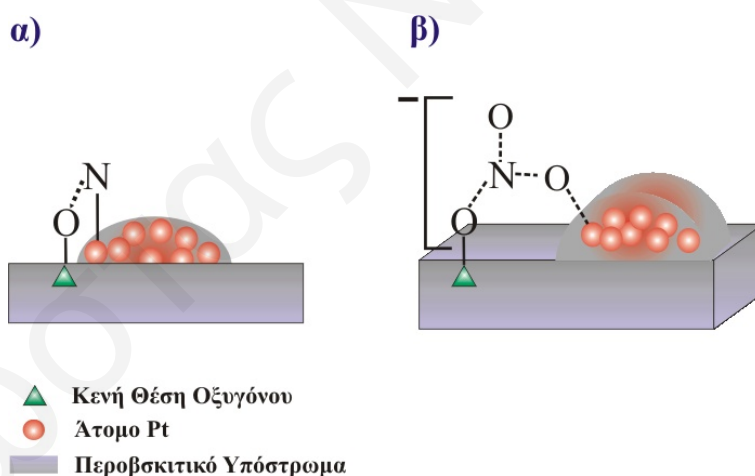
Το γεγονός ότι η ποσότητα του N₂ (ανά γραμμάριο καταλύτη) που παράχθηκε στον καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ κατά το πείραμα TPSR σε H₂/He είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή που παράχθηκε στους καταλύτες Pt/SiO₂ (Πίνακας 5.2), Pt/CeO₂ και Pt/Fe₂O₃ (Σχ. 5.4), μπορεί να εξηγήσει εν μέρει την υψηλή τιμή του ειδικού ρυθμού παραγωγής N₂ που λήφθηκε στον καταλύτη Pt/La-Sr-Ce-Fe-O σε σχέση με τους υπόλοιπους. Επιπρόσθετα, για το ίδιο πείραμα έχει βρεθεί ότι ο καταλύτης Pt/La-Sr-Ce-Fe-O παρουσίασε περίπου 6 φορές μεγαλύτερη ποσότητα παραγόμενου N₂ σε σχέση με τον Pt/La-Ce-Mn-O. Το πολύ σημαντικό αυτό γεγονός εξηγεί εν μέρει την υψηλότερη απόδοση σε N₂ που παρουσίασε ο πρώτος καταλύτης σε σχέση με τον τελευταίο. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων TPSR σε H₂/He επιβεβαιώνονται και από τα πειράματα SSITKA (Σχήματα 5.20 και 5.23). Σημειώνεται ότι και τα δύο περοβσκιτικά υποστρώματα παρουσιάζουν πρακτικά την ίδια επιφάνεια BET (m².g⁻¹).

Από τα πιο πάνω φαίνεται ξεκάθαρα ότι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης NO/H₂/O₂ σε στηριζόμενους καταλύτες Pt καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική σύσταση του υποστρώματος.

- **Σχηματισμός Ειδών NO_x σε Κενές Θέσεις Οξυγόνου**

Ανιονικές κενές θέσεις (σφάλματα δομής τύπου-F) που υπάρχουν κυρίως στις φάσεις SrFeO_{3- γ} , LaFeO₃ και CeO₂, αλλά όχι στο SiO₂, προσφέρονται για χημειορόφηση O₂ [4, 11-13]. Λόγω της ύπαρξης σφαλμάτων δομής τύπου-F στα

στερεά La-Sr-Ce-Fe-O και La-Ce-Mn-O, και ειδικότερα στις περοβσκιτικές φάσεις LaMnO₃ και SrFeO_{3-x}, όπως έχει ήδη συζητηθεί, και λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι το NO μπορεί να προσροφηθεί σε αυτά τα κέντρα [14], γίνεται δυνατός ο σχηματισμός προσροφημένων ειδών NO_x στο υπόστρωμα ή στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Στην τελευταία περίπτωση, το μόριο του NO βρίσκεται δεσμευμένο μέσω του N στο Pt και μέσω του οξυγόνου σε κενότητα οξυγόνου του υποστρώματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1α. Ο σχηματισμός ενός τέτοιου είδους δεν είναι δυνατός στην περίπτωση των καταλυτών Pt/SiO₂ και Pt/Al₂O₃. Η ισχύς του δεσμού N-O πιθανόν να είναι ασθενέστερη στην περίπτωση του τελευταίου είδους σε σχέση με τον αντίστοιχο δεσμό στο είδος Pt-N=O. Οι μελέτες in situ FTIR που έχουν γίνει στον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O απέδειξαν την ύπαρξη δύο ενεργών ενδιάμεσων ειδών το ένα από τα οποία απορροφά στην περιοχή 1500-1550 cm⁻¹. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα [15, 16], το τελευταίο είδος βρέθηκε να αντιστοιχεί σε προσροφημένα *bidentate* νιτρικά, για τον σχηματισμό των οποίων συμμετέχει ένα μεταλλοκατιόν του υποστρώματος και ένα άτομο Pt ή δύο μεταλλοκατιόντα του υποστρώματος, τα οποία όμως βρίσκονται πολύ κοντά σε κρυσταλλίτες Pt (Σχήμα 6.1β). Η εξασθένηση του δεσμού N-O στο τελευταίο είδος σε σχέση με τον αντίστοιχο δεσμό στο είδος Pt-N=O δεν αποκλείεται. Σημειώνεται ότι το είδος NO_x που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1β δεν βρέθηκε να σχηματίζεται στην περίπτωση του καταλύτη Pt/SiO₂ (Σχ. 5.18) σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂.



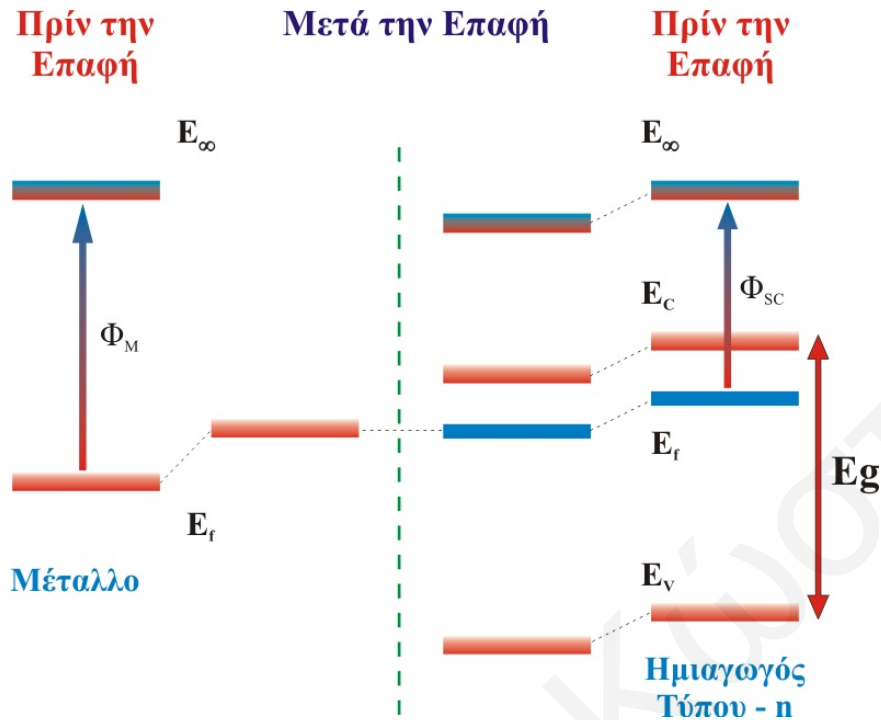
Σχήμα 6.1: Προσροφημένο είδος NO (α) και νιτρικών (β) με την συμμετοχή κενής θέσης οξυγόνου στους καταλύτες Pt/La-Ce-Mn-O και Pt/La-Sr-Ce-Fe-O.

Το γεγονός ότι ο καταλύτης Pt/CeO₂ παρουσιάζει πολύ υψηλές τιμές μετατροπής NO, αλλά και πολύ χαμηλές εκλεκτικότητες σε N₂ σε σχέση με τον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O, υποδεικνύει ότι τα διάφορα ενδιάμεσα είδη NO_x που σχηματίζονται σε κενές θέσεις οξυγόνου του CeO₂ και στα οποία ο δεσμός N-O είναι αρκετά ασθενής, δεν ανάγονται εκλεκτικά σε N₂. Το τελευταίο γεγονός πιθανόν να οφείλεται στο λιγότερο ευνοϊκό χημικό περιβάλλον που πιθανόν να επικρατεί στην

επιφάνεια του καταλύτη Pt/CeO₂ σε σύγκριση με τον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι οι περοβσκιτικές φάσεις που υπάρχουν στους καταλύτες Pt/La-Sr-Ce-FeO και Pt/La-Ce-Mn-O προωθούν το σχηματισμό μεγαλύτερων ποσοτήτων ενεργών ειδών NO_x, τα οποία ανάγονται ευκολότερα σε N₂. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα των πειραμάτων SSITKA που έγιναν στους πιο πάνω καταλύτες με τη χρήση τόσο φασματοσκοπίας υπερύθρου όσο και φασματογράφου μάζας.

- **Ηλεκτρονική Αλληλεπίδραση Μετάλλου-Υποστρώματος**

Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [17, 18] ότι οι περοβσκιτικές φάσεις LaFeO₃, LaMnO₃ και La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} είναι ημιαγωγοί τύπου p (p-type semiconductors). Παρόλα αυτά, δεν υπάρχουν διαθέσιμες πληροφορίες όσον αφορά το έργο εξόδου για τις φάσεις αυτές. Ανάλογα με την τιμή του επιπέδου Fermi των φάσεων αυτών θα υπάρξει μεταφορά φορτίου από το μέταλλο Pt στις περοβσκιτικές φάσεις ή αντίστροφα. Το επίπεδο Fermi του ανηγμένου Pt έχει βρεθεί να είναι ~5.7eV [19]. Σύμφωνα με την θεωρία επαφής μετάλλου-ημιαγωγού (Σχήμα 6.2), εάν το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού (τύπος n) είναι υψηλότερο από αυτό του μετάλλου, τότε θα υπάρξει μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο προς τον ημιαγωγό, ενώ εάν το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι χαμηλότερο από αυτό του μετάλλου τότε θα υπάρξει μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο μέχρι την εξίσωση των επιπέδων Fermi τους [19-21]. Το αποτέλεσμα της πιο πάνω διεργασίας θα είναι ο ηλεκτρονικός εμπλουτισμός ή απεμπλουτισμός των d τροχιακών του μετάλλου. Το φαινόμενο αυτό είναι δυνατό να επηρεάσει την αλληλεπίδραση (μεταβολή ισχύς δεσμών) διαφόρων ενεργών ενδιάμεσων ειδών με το Pt, τα οποία τελικά οδηγούν στο σχηματισμό N₂ ή N₂O, μεταβάλλοντας έτσι τον ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης. Παρόλα αυτά, η απόδειξη της ύπαρξης τέτοιων φαινομένων μεταφοράς φορτίου αποτελεί δύσκολο έργο και απαιτεί την χρήση εξειδικευμένων τεχνικών όπως η UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή διασπορά Pt ($d_{Pt} < 12.5 \text{ \AA}$) των καταλυτών που μελετήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. και την φύση των διαφόρων φάσεων που συμμετέχουν στα περοβσκιτικού τύπου υποστρώματα, θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος είναι ένας παράγοντας που δεν μπορεί να αποκλειστεί για την εξήγηση της αξιόλογης καταλυτικής συμπεριφοράς των καταλυτών Pt/La-Sr-Ce-FeO και Pt/La-Ce-Mn-O σε σχέση με τους καταλύτες Pt/SiO₂ και Pt/Al₂O₃. Επιπλέον, η άποψη της ύπαρξης φαινομένων αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποστρώματος ενισχύεται από τα αποτελέσματα των πειραμάτων FTIR, όπου τα ίδια προσροφημένα είδη στο Pt έδωσαν μετατοπισμένες κορυφές απορρόφησης (chemical shift) στον καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ (Σχ. 5.5) σε σχέση με τον καταλύτη Pt/SiO₂ (Σχ. 5.12).



Σχήμα 6.2: Μεταβολή των ενεργειακών επιπέδων μετάλλου και ημιαγωγού πριν και μετά την επαφή τους.

Η περοβσκιτικού τύπου σειρά στερεών $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ έχει μελετηθεί και ως προς την αντίδραση αναγωγής του NO με CO στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-500°C [22]. Στην εργασία αυτή βρέθηκε ότι, αυξανόμενης της σύστασης των στερεών φάσεων SrFeO_{3-x} και CeO_2 στο υπόψιν στερεό υλικό, αυξανόταν η καταλυτική του ενεργότητα ως προς της αντίδραση NO/CO. Επιπλέον, τα στερεά υλικά $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{FeO}_3$ μελετήθηκαν και με φασματοσκοπία Mössbauer, όπου βρέθηκε ότι στην περοβσκιτική φάση SrFeO_{3-x} ο σίδηρος υπάρχει σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις Fe^{3+} και Fe^{5+} . Θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι σύστημα στο οποίο η κρυσταλλική φάση $(\text{Sr}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{5+})\text{O}_{3-x})$ βρίσκεται σε καλή επαφή με το CeO_2 θα μπορεί να δρα σαν κελλί οξειδοαναγωγής με τον σίδηρο να μεταπίπτει από την οξειδωτική κατάσταση +3 στην +5 και αντίστροφα. Ο Shaw και οι συνεργάτες του [23] σε πρόσφατη τους δημοσίευση πρότειναν την ύπαρξη παρόμοιας οξειδοαναγωγικής αλληλεπίδρασης στο σύστημα $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ για την αντίδραση οξείδωσης του CO. Επιπλέον, η Bentrup και οι συνεργάτες της [24] μελέτησαν την χημειορόφηση NO_x σε καταλύτη MnO_2/NaY με χρήση της τεχνικής *in situ* EPR. Στην εργασία αυτή βρέθηκε ότι τα είδη μαγγανίου που μπορούν να αναχθούν παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του NO προς σχηματισμό νιτρωδών (π.χ. NO_2^-) και στην συνέχεια νιτρικών (π.χ. NO_3^-) ειδών. Παρόμοιος μηχανισμός θα μπορούσε να υποτεθεί μεταξύ των φάσεων LaMnO_3 και CeO_2 , ο οποίος θα εξηγούσε την αυξημένη καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα ως προς N_2 που παρουσιάζει ο καταλύτης $\text{Pt}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{MnO}_3$.

6.1.2 Εξάρτηση της Καταλυτικής Ενεργότητας από τη Θερμοκρασία, Χρόνο Αντίδρασης και Σύσταση του H₂O στην Τροφοδοσία

Το μέγιστο που παρατηρήθηκε στα διαγράμματα εξάρτησης της μετατροπής του NO από τη θερμοκρασία αντίδρασης οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στους υψηλούς ρυθμούς της αντίδρασης καύσης του H₂ προς παραγωγή H₂O στο Pt, σύμφωνα με τους κινητικούς ρυθμούς που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Ο Ueda και οι συνεργάτες του [2] μέτρησαν το ρυθμό καύσης του H₂ στους 300°C σε καταλύτη 1%Pt/Al₂O₃, όπου βρέθηκε να είναι περίπου 30 φορές μεγαλύτερος από το ρυθμό της αντίδρασης NO/H₂. Το τελευταίο αποτέλεσμα έρχεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. Η ενεργότητα των καταλυτών Pt/La-Sr-Ce-FeO και Pt/La-Ce-Mn-O στην ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C μπορεί να αποδοθεί στην συνδυασμένη ενεργότητα του Pt και των περοβσκιτικών υποστρωμάτων. Η ενεργότητα στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C οφείλεται αποκλειστικά στο Pt, ενώ η ενεργότητα στην περιοχή 250-400°C οφείλεται στο υπόστρωμα, του οποίου όμως η ενεργότητα πιθανόν να επηρεάζεται από το Pt. Η αξιολογη ενεργότητα που παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/CeO₂ στην ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C ενισχύει την άποψη περί της συμμετοχής του CeO₂ στους καταλύτες με περοβσκιτικό υπόστρωμα. Παρόλα αυτά, η μεγάλη διαφορά όσον αφορά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N₂, που παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/CeO₂ σε σχέση με τους καταλύτες Pt/La-Sr-Ce-FeO και Pt/La-Ce-Mn-O, υποδεικνύει ότι το CeO₂ υπάρχει μόνο σε μικρές συγκεντρώσεις στα υποστρώματα La-Sr-Ce-FeO και La-Ce-Mn-O, γεγονός που αποδεικνύεται και από τα φάσματα XRD των στερεών αυτών (Σχήματα 2.3 και 2.6). Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τα όσα έχουν ήδη αναφερθεί, αποδεικνύει τη σημαντικότητα των φάσεων SrFeO_{3-x}, LaFeO₃ και LaMnO₃ στο καθορισμό της ενεργότητας, αλλά κυρίως της εκλεκτικότητας σε N₂ της υπόψιν αντίδρασης.

Η αξιολογη σταθερότητα που παρουσίασε ο καταλύτης Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ με το χρόνο αντίδρασης (Σχ. 3.11), όπου παρατηρήθηκε συνεχής αύξηση της απόδοσης του σε N₂ από τις 5 έως τις 20 h συνεχούς αντίδρασης, χρήζει περισσότερων εξηγήσεων. Είναι φανερό ότι θα πρέπει να υπάρχει τουλάχιστο μια παράμετρος η οποία να επηρεάζει το παρόν καταλυτικό φαινόμενο. Για την περαιτέρω εξακρίβωση του φαινομένου αυτού μελετήθηκε η επίδραση του νερού στην αναγωγή του NO και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν έχουν ως ακολούθως.

Ο ρυθμός διάσπασης του νερού στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C μετρήθηκε στα στερεά Pt/SiO₂, Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃, La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃, CeO₂ και Fe₂O₃, χρησιμοποιώντας 5% H₂O/He σαν μίγμα αντίδρασης και καταγράφοντας την παραγωγή H₂ με τη χρήση *online* φασματογράφου μάζας. Στα τρία τελευταία στερεά ο ρυθμός διάσπασης του νερού βρέθηκε να είναι πρακτικά μηδέν (μη μετρήσιμος). Εντούτοις, στην περίπτωση του καταλύτη Pt/SiO₂ μετρήθηκαν ρυθμοί 6.8×10^{-3} και

1.2×10^{-3} ματομ H/g.s στους 300 και 150°C, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχοι ρυθμοί για τον καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ βρέθηκαν να είναι 8.2×10^{-3} και 1.6×10^{-3} ματομ H/g.s. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά είναι δύσκολο να ισχυριστεί κανείς την ύπαρξη κάποιου φαινομένου *spillover* νερού από το περοβσκιτικό υπόστρωμα στο Pt, με αποτέλεσμα της διάσπαση του και την παραγωγή υδρογόνου. Σημειώνεται ότι σε συνθήκες αντίδρασης ο ρυθμός καύσης του υδρογόνου είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερος από τον ρυθμό παραγωγής του μέσω της διάσπασης του νερού. Παρόλα αυτά, η περίπτωση ενεργοποιημένης διάσπασης του νερού στο περοβσκιτικό υπόστρωμα La-Sr-Ce-Fe-O και στην συνέχεια η “διάχυση” του παραγόμενου υδρογόνου στο Pt μέσω φαινομένου *spillover* δεν μπορεί να αποκλειστεί. Στην περίπτωση που κάτι τέτοιο αληθεύει, τότε θα έπρεπε η αύξηση της επιφανειακής κάλυψης του υδρογόνου να ευνοεί το ρυθμό παραγωγής N₂. Παρόλα αυτά, κάτι τέτοιο δεν υποστηρίζεται από τα αποτελέσματα H₂ TPSR (Σχ. 5.4) αλλά ούτε και από τα καταλυτικά αποτελέσματα που έχουν ληφθεί για τον καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃ (Σχήματα 3.4 και 3.5). Σημειώνεται επίσης ότι στην περίπτωση των καταλυτικών αποτελεσμάτων του τελευταίου καταλύτη (Σχήματα 3.4 και 3.5) χαμηλότερες τιμές εκλεκτικότητας σε N₂ λήφθηκαν σε θερμοκρασίες αντίδρασης χαμηλότερες των 150°C, όπου η μετατροπή του H₂ παραμένει σχετικά χαμηλή.

Ο Hodjati [25] και Eguchi [26] και οι συνεργάτες τους παρουσίασαν αποτελέσματα όσον αφορά τον ευεργετικό ρόλο του νερού στην προσροφητική ικανότητα περοβσκιτών της κατηγορίας ABO₃ (A = Ca, Sr, Ba και B = Sn, Zr, Ti), όπως επίσης και μικτών οξειδίων Mn-Zr-O σε NO και NO₂ σε συνθήκες lean-burn. Οι συγγραφείς εισηγήθηκαν ότι το προσροφημένο νερό σταθεροποιεί (μέσω εφυδάτωσης) διάφορα προσροφημένα είδη νιτρικών (NO₃⁻) τα οποία σχηματίζονται από την προσρόφηση NO και NO₂. Με βάση τα πιο πάνω θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι η αργή συσώρευση νιτρικών στο υπόστρωμα La-Sr-Ce-Fe-O και στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος θα μπορούσε να είναι ένας από τους λόγους για τους οποίους παρατηρείται αύξηση του ρυθμού παραγωγής N₂ με το χρόνο αντίδρασης στον καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃.

6.1.3 Αποτελέσματα Μηχανιστικών Μελετών

• Πειράματα TPD NO

Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃, η ποσότητα του NO που προσροφήθηκε στο Pt (με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/SiO₂) και στο υπόστρωμα La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃, υπακούει στον κανόνα μίξης σε σύγκριση με την ποσότητα NO που προσροφήθηκε στον καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃. Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃, βρέθηκε ότι το υπόστρωμα προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα NO από τον στηριζόμενο καταλύτη. Επιπλέον, τα φάσματα που λήφθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες και αυτά που λήφθηκαν στα αντίστοιχα υποστρώματα διαφέρουν σημαντικά τόσο στη θέση όσο και στο σχήμα τους.

Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι κρυσταλλίτες Pt οι οποίοι εναποτέθηκαν στα περοβσκιτικά υποστρώματα έχουν αλλάξει σημαντικά την ισχύ του δεσμού και την δραστικότητα διαφόρων ειδών NO_x τα οποία βρίσκονται προσροφημένα στο υπόστρωμα, πιθανότατα μέσω κάποιου είδος ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας (short-range). Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃, φαίνεται ότι η εναπόθεση των κρυσταλλιτών Pt πιθανόν να έχει επικαλύψει μέρος των κέντρων προσρόφησης ειδών NO_x. Είναι γνωστό ότι η χημειορόφηση του NO σε μεταλλοξειδία προχωρεί μέσω συμμετοχής ανιόντων οξυγόνου, μεταλλοκατιόντων και κενοτήτων οξυγόνου, σχηματίζοντας διάφορα είδη νιτρωδών και νιτρικών δομών [8]. Το τελευταίο γεγονός εξηγεί τις διάφορες κορυφές εκρόφησης που λήφθηκαν στα φάσματα NO TPD των υποστρωμάτων που μελετήθηκαν (Σχήματα 2.19α, 2.21α και 2.22α).

Η εκρόφηση N₂ και N₂O που παρατηρήθηκε στα φάσματα TPD που λήφθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃, Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃, Pt/Al₂O₃ και Pt/SiO₂, όχι όμως στα αντίστοιχα υποστρώματα, υποδεικνύει ότι οι τελευταίοι καταλύτες προωθούν τη διάσπαση του δεσμού N-O ακόμα και απουσία υδρογόνου. Η παραγωγή N₂ και N₂O σε επιφάνεια Pt μπορεί να περιγραφεί από τα ακόλουθα κοινώς αποδεκτά στοιχειώδη μηχανιστικά βήματα [27]:



Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/SiO₂, παρατηρήθηκε μετά από προσρόφηση NO ο σχηματισμός δύο προσροφημένων ειδών NO_x (δύο κορυφές εκρόφησης, Σχ.2.20). Σημειώνεται ότι, στην περίπτωση του υποστρώματος SiO₂, δεν παρατηρήθηκε προσρόφηση NO. Ο Burch και οι συνεργάτες του [28] παρατήρησαν επίσης δύο κορυφές εκρόφησης σε φάσμα NO TPD στον καταλύτη 5%κ.β.Pt/SiO₂, μόνο που στην περίπτωση αυτή το φάσμα ήταν διαφορετικό τόσο στο σχήμα όσο και στην θέση των κορυφών εκρόφησης, σε σχέση με το φάσμα που λήφθηκε στην παρούσα εργασία για τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/SiO₂. Επιπλέον, στην περίπτωση του καταλύτη 5%κ.β.Pt/SiO₂ παρατηρήθηκε εκρόφηση N₂ και N₂O, αντίθετα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι οι διαδικασίες προσρόφησης και διάσπασης του NO στον καταλύτη Pt/SiO₂ πιθανόν να είναι δομικά ευαίσθητες (*structure-sensitive*). Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει το γεγονός ότι ο καταλύτης Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ φαίνεται να είναι λιγότερο ενεργός όσον αφορά τη διάσπαση του NO και παρουσιάζει χαμηλότερες ενέργειες δεσμού για τη διάσπαση του NO σε σχέση με τον καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃. Το τελευταίο γεγονός πιθανόν να αποτελεί ένα από τους λόγους για τους οποίους ο καταλύτης Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃ παρουσιάζει χαμηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε N₂ από τον καταλύτη Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃.

Αξιοσημείωτη επίσης είναι και η μεγάλη ποσότητα NO που προσροφά ο καταλύτης Pt/Al₂O₃ (Πίνακας 2.8) σε σχέση με το υπόστρωμα Al₂O₃, μετά από χημειορόφηση NO στους 25°C (Σχ. 2.19). Η μεγάλη αυτή διαφορά έχει αποδοθεί στην ύπαρξη φαινομένου *spillover* NO μεταξύ Pt και Al₂O₃ και έχει ήδη συζητηθεί αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2. Σημειώνεται ότι ο Maunula και οι συνεργάτες του ανέφεραν την ύπαρξη του φαινομένου *spillover* ειδών NO_x σε καταλύτη Pt/CeO₂-Al₂O₃ [29]. Επιπλέον, οι Picolo και Henry [30] έχουν επίσης παρατηρήσει το φαινόμενο *spillover* ειδών NO_x σε καταλύτη Pd/MgO. Υπάρχουν επίσης αρκετές αναφορές στη βιβλιογραφία για *spillover* ειδών CH_x, SO_x και υδρογόνου σε καταλύτες Pt/Al₂O₃ [31] και Pd/Al₂O₃ [31, 32].

- **Πειράματα TPSR σε He και H₂/He Μετά από Αντίδραση NO/H₂/O₂**

Οι διαφορές που παρατηρούνται στα φάσματα που έχουν ληφθεί από τα πειράματα TPSR σε He (Σχήματα 5.1 και 5.2) σε σχέση με τα πειράματα TPSR σε H₂/He (Σχήματα 5.3 και 5.4), αφορούν τόσο την ποσότητα όσο και το είδος των αερίων που εκροφούνται. Κατά συνέπεια, οι διαφορές αυτές αντικατοπτρίζουν τη διαφορετική κινητική των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κάτω από He και H₂, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 5.3 και 5.4, το φάσμα εκρόφησης του NO που λήφθηκε στους καταλύτες Pt/La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO₃, Pt/La_{0.5}Ce_{0.5}MnO₃, Pt/Al₂O₃ και Pt/SiO₂ παρουσιάζεται να είναι σημαντικά μετατοπισμένο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα αντίστοιχα φάσματα που λήφθηκαν μετά από πειράματα TPD (Σχήματα 2.20-2.22) και TPSR σε He (Σχήματα 5.1 και 5.2). Με βάση τις πιο πάνω παρατηρήσεις και λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι σε συνθήκες αντίδρασης στους πιο πάνω καταλύτες σχηματίζονται τουλάχιστον δύο διαφορετικά προσροφημένα είδη NO_x, τα αποτελέσματα των πειραμάτων TPSR σε He και H₂ μπορούν να εξηγηθούν ικανοποιητικά ως ακολούθως.

Οι Solymosi και Knozinger [33] παρουσίασαν αποτελέσματα τα οποία αποδεικνύουν ότι το H₂ είναι δυνατό να “υποβοηθά” την ελάττωση της ισχύος του δεσμού Rh-NO σε μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες Rh (hydrogen-assisted effect). Παρόμοιο φαινόμενο θα μπορούσε να αναμένεται να λαμβάνει χώρα και στους στηριζόμενους καταλύτες Pt της παρούσας Δ.Δ. Στα πειράματα TPSR σε H₂ η επιφανειακή κάλυψη του ατομικού υδρογόνου (θ_H) αναμένεται να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από ότι σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂, ενώ σε συνθήκες προσρόφησης NO (NO/He) η θ_H είναι μηδέν. Η μετατόπιση της κορυφής εκρόφησης του NO σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στα φάσματα TPSR σε H₂ σε σχέση με τα φάσματα NO TPD μπορεί να δικαιολογηθεί με αυτό τον τρόπο. Η ύπαρξη του “hydrogen-assisted effect” επιβεβαιώνεται και από τα πειράματα FTIR που έγιναν στον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O. Συγκεκριμένα, συγκρίνοντας τα φάσματα FTIR που έχουν ληφθεί σε θερμοκρασία δωματίου κάτω από He (Σχ. 5.5) και κάτω από H₂ (Σχ. 5.7), παρατηρείται ότι η κορυφή που εμφανίζεται στους 1470 cm⁻¹ κάτω από He μετατοπίζεται σε υψηλότερους κυματάριθμους παρουσία H₂. Η μετατόπιση αυτή προφανώς υποδηλώνει ισχυροποίηση του δεσμού N-O και κατά συνέπεια εξασθένιση

του δεσμού Pt-NO, γεγονός που αποδεικνύει ότι υπάρχει “hydrogen-assisted” εξασθένιση του τελευταίου δεσμού. Σημειώνεται ότι το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε μόνο στην κορυφή που εμφανίζεται στους 1470 cm^{-1} , η οποία όπως έχει ήδη αναφερθεί αντιστοιχεί σε *unidentate* νιτρικά στο Pt.

Σημαντικά μικρότερη ποσότητα προσροφημένου NO μετρήθηκε με βάση τα φάσματα που λήφθηκαν μετά από το πείραμα TPSR σε He, σε σχέση με αυτή που μετρήθηκε με βάση τα φάσματα που λήφθηκαν μετά από πείραμα TPSR σε H₂. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν υποθέτοντας μηχανισμό υποβοηθούμενης διάσπασης του NO από το υδρογόνο (hydrogen-assisted dissociation of NO), όπως έχει αρχικά προταθεί από τους Hecker και Bell [34] για τον καταλύτη Rh/SiO₂. Έχει προταθεί [35] ότι η ενέργεια ενεργοποίησης του βήματος διάσπασης του δεσμού N-O (Εξ. 6.2) είναι υψηλότερη από αυτή του βήματος που περιγράφεται από την Εξ.6.5.



Τα παραγόμενα προσροφημένα υδροξύλια (OH-s) από το πιο πάνω βήμα οδηγούν τελικά στο σχηματισμό νερού σύμφωνα με την Εξίσωση 6.6.



Έχει επίσης προταθεί [34, 35] μηχανισμός *nitrogen-assisted* αναγωγής του NO σε N₂ και N₂O σε παρόμοια καταλυτικά συστήματα με αυτά της παρούσας Δ.Δ.



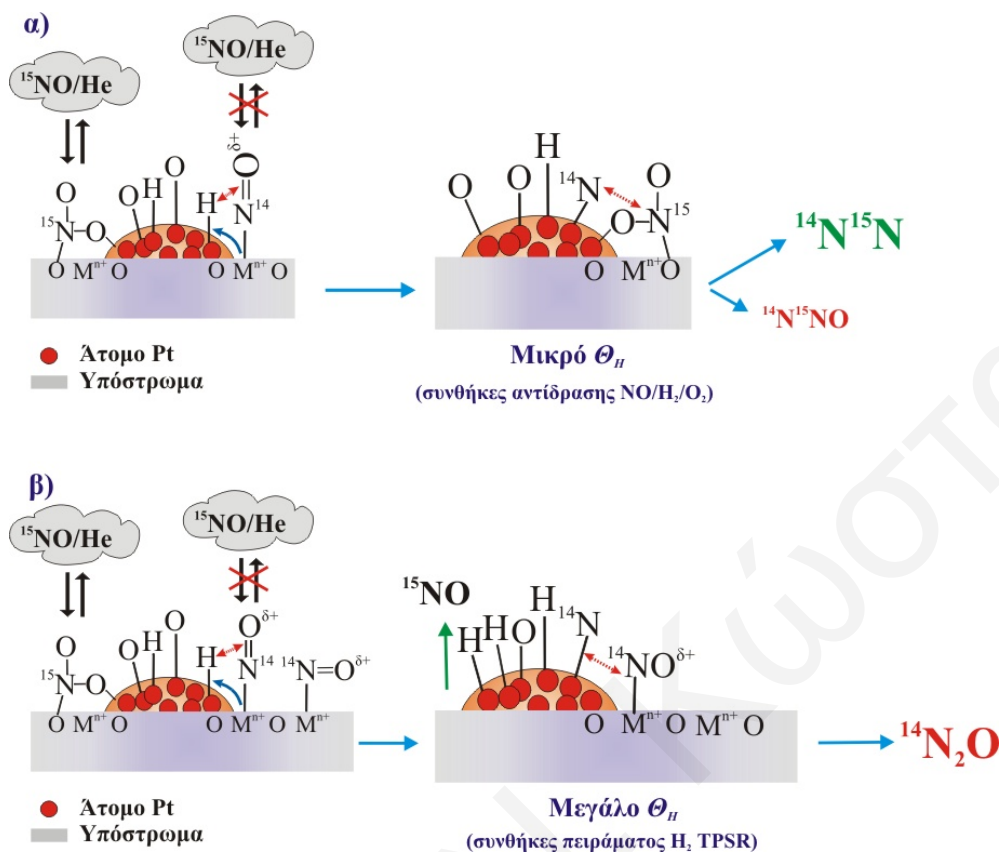
Έχει δειχθεί ότι ο σχηματισμός N₂ και N₂O μέσω αυτών των μηχανισμών (Εξ. 6.3 και 6.7) παρουσιάζει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης από ότι το βήμα συνδυασμού δύο προσροφημένων ατόμων αζώτου (Εξ. 6.4) προς παραγωγή αερίου N₂. Στην περίπτωση των φασμάτων TPD NO (Σχήματα 2.20-2.22), πολύ χαμηλό ποσοστό του προσροφημένου NO διασπάται (λιγότερο από 30%, Πίνακας 2.9), ενώ στην περίπτωση των φασμάτων TPSR σε He κάποια ποσότητα προσροφημένου ατομικού N είναι δυνατό να υπήρχε από την αρχή του πειράματος λόγω της αντίδρασης NO/H₂/O₂ που προηγήθηκε. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, ο ρυθμός του βήματος N-assisted διάσπασης του NO γίνεται σημαντικός ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες (100-150°C) με αποτέλεσμα να ανταγωνίζεται το ρυθμό εκρόφησης του NO.

Η ύπαρξη του μηχανισμού *nitrogen-assisted* αναγωγής του NO ενισχύεται και από τις μηχανιστικές μελέτες που έχουν γίνει στον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O, με χρήση ισότοπου αερίου ¹⁵NO, σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία *in situ* DRIFTS και μάζας (Σχήματα 5.10, 5.11, 5.20 και 5.21). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά έχει αποδειχθεί η ύπαρξη δύο διαφορετικών ενεργών ενδιάμεσων ειδών NO_x (NO^{δ+} και *bidentate* νιτρικά στο υπόστρωμα) τα οποία μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή N₂ ή N₂O (Σχ. 5.10). Από τα δύο αυτά ενεργά είδη μόνο το ένα (*bidentate* νιτρικά στο υπόστρωμα) είναι εναλλάξιμο με το NO της αέριας φάσης (Σχ. 5.11). Ο σχηματισμός N₂ και N₂O σε συνθήκες αντίδρασης προέρχεται μόνο από συνδυασμό των δύο αυτών ενεργών ενδιάμεσων ειδών (παραγωγή μόνο ¹⁴N¹⁵N και ¹⁴N¹⁵NO, Σχ. 5.20). Στις συνθήκες όμως του πειράματος H₂ TPSR, όπου η επιφανειακή κάλυψη

των ατόμων υδρογόνου είναι αρκετά υψηλή, το N_2O προέρχεται αποκλειστικά από το είδος $M-NO^{\delta+}$ (όπου M, μεταλλοκατιόν του υποστρώματος), ενώ ταυτόχρονα δεν παράγεται καθόλου N_2 . Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν ως ακολούθως.

Σε συνθήκες αντίδρασης τα είδη $M-NO^{\delta+}$ είναι δυνατό να διαχυθούν (μέσω μηχανισμού *back-spillover*) στο Pt όπου μπορούν να διασπαστούν σε ατομικό προσροφημένο N με τη βοήθεια ατόμων H (*hydrogen-assisted dissociation*). Η ύπαρξη του μηχανισμού *back-spillover* NO_x επιβεβαιώνεται και από τα πειράματα SSITKA που έγιναν στον τελευταίο καταλύτη. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η ποσότητα των ενεργών ενδιάμεσων NO_x είναι περίπου τριπλάσια από την ποσότητα των επιφανειακών ατόμων Pt. Αυτό υποδεικνύει ότι η μεγαλύτερη ποσότητα των ενεργών NO_x προέρχεται από το υπόστρωμα. Επιπλέον, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η διάσπαση ή αναγωγή του προσροφημένου είδους $NO^{\delta+}$ στο υπόστρωμα δεν είναι δυνατή στη θερμοκρασία των $140^\circ C$. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται τόσο από τα πειράματα TPSR που έγιναν στο υπόστρωμα $MgO-CeO_2$ (Σχήματα 5.26 και 5.28), όσο και από τη βιβλιογραφία [6-10]. Τα παραγόμενα άτομα N αλληλεπιδρούν με τα *bidentate* νιτρικά που βρίσκονται κοντά στους κρυσταλλίτες Pt (Σχήμα 6.3α) και οδηγούν στον σχηματισμό N_2 (*nitrogen-assisted dissociation*) ή N_2O . Στις συνθήκες αντίδρασης $NO/H_2/O_2$ ενοείται ο σχηματισμός N_2 σε σχέση με το N_2O ($S_{N_2} > 80\% >> S_{N_2O}$). Στις συνθήκες όμως του πειράματος H_2 TPSR (Σχ. 2.21), λόγω της αυξημένης επιφανειακής κάλυψης των ατόμων υδρογόνου, ο δεσμός των *bidentate* νιτρικών με το υπόστρωμα εξασθενεί σημαντικά (*hydrogen-assisted effect*), με αποτέλεσμα τα είδη αυτά να εκροφούνται σαν μοριακό ^{15}NO (Σχήμα 6.3β), αφού έχει προηγηθεί εναλλαγή τους από μίγμα $^{15}NO/He$. Από την άλλη, τα μερικώς ανηγμένα είδη $M-NO^{\delta+}$ τα οποία δεν είναι εναλλάξιμα οδηγούν στον σχηματισμό $^{14}N_2O$ και όχι $^{14}N_2$ (Σχήμα 6.3β). Ο λόγος για τον οποίο δεν παρατηρείται παραγωγή $^{14}N_2$ οφείλεται στην υψηλή επιφανειακή συγκέντρωση των ατόμων H η οποία αποτρέπει το συνδυασμό δύο ατόμων N προς παραγωγή αερίου N_2 . Περισσότερη αναφορά για το μηχανισμό της αντίδρασης $NO/H_2/O_2$ στους καταλύτες Pt/Mg-Ce-O, Pt/La-Sr-Ce-Fe-O και Pt/La-Ce-Mn-O γίνεται στην υποενότητα 6.3.

Στην περίπτωση των πειραμάτων TPSR σε H_2 , μέρος των προσροφημένων NO_x ανάγεται σε N_2 ή και N_2O (Πίνακας 5.3). Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι στην περίπτωση του καταλύτη Pt/ Al_2O_3 (Σχήμα 5.3β), όλα τα προσροφημένα είδη NO_x ανάγονται σε N_2 . Παρόλα αυτά, τόσο στην περίπτωση του τελευταίου καταλύτη όσο και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/ SiO_2 (Σχήμα 5.4β), η αναγωγή των NO_x από το H_2 γίνεται σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες απ' ό τι στην περίπτωση των καταλυτών Pt/ $La_{0.7}Sr_{0.2}Ce_{0.1}FeO_3$ και Pt/ $La_{0.5}Ce_{0.5}MnO_3$ (Σχήματα 5.4α και 5.3α). Για το λόγο αυτό, το γεγονός ότι οι τελευταίοι καταλύτες βρέθηκαν να παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερες εκλεκτικότητες σε N_2 σε συνθήκες αντίδρασης $NO/H_2/O_2$ στην θερμοκρασιακή περιοχή $100-200^\circ C$, σε σχέση με τους καταλύτες Pt/ Al_2O_3 και Pt/ SiO_2 , συμφωνεί με τα αποτελέσματα των πειραμάτων TPSR σε H_2 .



Σχήμα 6.3: Μηχανισμός παραγωγής N_2 και N_2O σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ (SSITKA) (α) και σε συνθήκες πειράματος H_2 TPSR (β).

Σύμφωνα με τα πειράματα TPSR σε H_2 , στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La-Sr-Ce-Fe-O μόνο περίπου το 1/3 των προσροφημένων NO_x που σχηματίστηκαν σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ ανάγεται σε N_2 . Το υπόλοιπο εκροφάται σαν μοριακό NO σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 130°C . Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι ένα μεγάλο μέρος των προσροφημένων NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη σε συνθήκες αντίδρασης είναι *ανενεργό* (spectator species). Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και ο καταλύτης Pt/La-Ce-Mn-O. Η ύπαρξη *ανενεργών* (spectators) ειδών NO_x στον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O αποδεικνύεται και από τα πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής που έγιναν στον τελευταίο με τη χρήση της τεχνικής *in-situ* DRIFTS (Σχ. 5.10) και φασματογράφου μάζας (Σχήματα 5.20 και 5.21). Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O τουλάχιστον πέντε διαφορετικά είδη NO_x (Σχ. 5.10) από τα οποία μόνο τα δύο είναι ενεργά, ενώ τα υπόλοιπα είναι *spectators*.

Σημειώνεται ακόμα ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος TPSR σε H_2 στον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O (Σχ. 5.3α) παρατηρήθηκε η παραγωγή N_2O εκτός από N_2 . Επιπλέον, στην περίπτωση των καταλυτών Pt/CeO₂ (Σχ. 5.4γ) και Pt/Fe₂O₃ (Σχ. 5.4δ) παρατηρήθηκε μόνο παραγωγή N_2O και καθόλου N_2 . Το τελευταίο αποτέλεσμα

εξηγεί εν μέρει το γεγονός ότι ο καταλύτης Pt/La-Sr-Ce-Fe-O παρουσίασε υψηλότερες εκλεκτικότητες σε N₂ από τον Pt/La-Ce-Mn-O σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂. Επιπλέον, τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί από τα πειράματα TPSR επιβεβαιώνουν για μια ακόμα φορά την μεγάλη επίδραση που έχει η χημική σύσταση του υποστρώματος στον καθορισμό της επιφανειακής καταλυτικής χημείας της αντίδρασης NO/H₂/O₂ σε στηριζόμενους καταλύτες Pt και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

6.2 Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt σε Οξειδικό Υπόστρωμα

6.2.1 Στηριζόμενος Καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/MgO-CeO₂

- Καταλυτική Συμπεριφορά

Από τα αποτελέσματα που έχουν ήδη συζητηθεί, φαίνεται ξεκάθαρα ότι οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt σε περοβσκιτικό υπόστρωμα, οι οποίοι παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ., πλεονεκτούν σημαντικά έναντι των υπολοίπων καταλυτών που παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία όσον αφορά την αντίδραση NO/H₂/O₂ (βλέπε Πίνακα 6.1). Η αξιολογη καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/MgO-CeO₂ (σύνθεση με Sol-Gel) φαίνεται καλύτερα στον Πίνακα 6.2, όπου παρουσιάζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά της καταλυτικής συμπεριφοράς των καταλυτών που παρασκευάστηκαν στην παρούσα Δ.Δ. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.2, ο καταλύτης Pt/MgO-CeO₂ πλεονεκτεί σημαντικά έναντι όλων των υπολοίπων καταλυτών, ειδικότερα όσον αφορά το παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας (ΔT_1 και ΔT_2).

Πίνακας 6.2: Σύγκριση της καταλυτικής συμπεριφοράς των στηριζομένων καταλυτών Pt που παρασκευάστηκαν στην παρούσα Δ.Δ. σε σχέση με την αντίδραση NO/H₂/O₂ (lean-deNO_x).

Καταλύτης ^a	T _{max} (°C)	R _{N₂} (μmol/s.g _m)	ΔT_1 (°C) ^b	ΔT_2 (°C) ^c	X _{NO} (%)	S _{N₂} (%)	TOF _{N₂} x10 ² (s ⁻¹) ^d
Pt/Al ₂ O ₃	125	285.8	45	100	66	60	26.5
Pt/ La _{0.5} Ce _{0.5} MnO ₃	150	396.9	60	300 ^e	88	79	49.0
Pt/SiO ₂	120	240.1	60	80	80	65	29.6
Pt/La _{0.7} Sr _{0.2} Ce _{0.1} FeO ₃	160	443.5	100	300	90	92	54.7
Pt/Mg-Ce-O (Sol-Gel)	150	425.3	120	< 300	98	84	55.2
Pt/CeO ₂	150	168.7	300	< 300	87	42	20.7
Pt/MgO	140	362.5	125	300	94	72	44.7

^a Φόρτιση Pt = 0.1%κ.β.

^b ΔT_1 , Θερμοκρασιακή περιοχή όπου $X_{NO} > X_{NOmax}/2$.

^c ΔT_1 , Θερμοκρασιακή περιοχή όπου $X_{NO} > X_{NOmax}/10$.

^d Για $X_{NO} < 15\%$.

^e Εκτός για $T=250^\circ C$.

Σημειώνεται ότι οι καταλύτες που μελετήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ και που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2 φέρουν την ίδια φόρτιση Pt και παρουσιάζουν παρόμοιες διασπορές (84-92%). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι οι διαφορές που παρουσιάζουν οι καταλύτες αυτοί ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά οφείλονται ξεκάθαρα στην επίδραση του υποστρώματος. Οι κύριοι λόγοι για τους οποίους ο καταλύτης 0.1%κ.β.Pt/MgO-CeO₂, όπως και οι καταλύτες Pt/La-Sr-Ce-Fe-O και Pt/La-Ce-Mn-O, παρουσιάζουν αξιοσημείωτα υψηλές τιμές ενεργότητας και εκλεκτικότητας σε N₂ σε σύγκριση με τους καταλύτες Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂ και Pt/CeO₂, έχουν ήδη περιγραφεί και συζητηθεί αναλυτικά στην υποενότητα 6.1.1. Τα αποτελέσματα των καταλυτικών και μηχανιστικών πειραμάτων που λήφθηκαν από τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/MgO-CeO₂ ενισχύουν και επιβεβαιώνουν τα όσα έχουν λεχθεί για τους στηριζόμενους καταλύτες Pt σε περοβσκιτικό υπόστρωμα. Οι επιπλέον μηχανιστικές πληροφορίες που μπορούν να εξαχθούν από τα πειράματα που έγιναν στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/MgO-CeO₂ είναι οι ακόλουθες:

- **Ρύθμιση Επιφανειακής Κάλυψης Υδρογόνου (θ_H) στο Pt**

Όπως έχει ήδη συζητηθεί, η επιφανειακή κάλυψη του υδρογόνου (θ_H) είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος η οποία καθορίζει τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης NO/H₂/O₂ σε στηριζόμενους καταλύτες Pt. Πολύ σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση της παραμέτρου θ_H έχει και το υπόστρωμα. Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, η φάση του CeO₂ θα μπορούσε να έχει τον καθοριστικότερο ρόλο στη ρύθμιση της παραμέτρου θ_H . Όπως είναι γνωστό, το οξείδιο του δημητρίου, λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων που παρουσιάζει σε κενές θέσεις οξυγόνου, έχει την ικανότητα να “αποθηκεύει” οξυγόνο από την αέρια φάση σε οξειδωτικές συνθήκες και να δίνει οξυγόνο σε αναγωγικές συνθήκες [36, 37]. Το γεγονός αυτό έχει άμεσο αποτέλεσμα στη ρύθμιση της επιφανειακής κάλυψης του οξυγόνου στο Pt, και κατά συνέπεια, στο ρυθμό καύσης του υδρογόνου σύμφωνα με την εξίσωση 6.8.



Τα παραγόμενα OH οδηγούν τελικά στο σχηματισμό νερού μέσω της αντίδρασης που περιγράφεται από την Εξ. 6.6.

Από πειράματα *in situ* DRIFTS που έχουν γίνει στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, βρέθηκε ότι η επιφανειακή κάλυψη του υδρογόνου έχει σημαντική επίδραση στην χημική δομή και σύσταση των διαφόρων ειδών NO_x που σχηματίζονται. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι τα προσροφημένα ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ σε συνθήκες αντίδρασης NO/O₂ ($\theta_H=0$) είναι εντελώς διαφορετικά από αυτά που σχηματίζονται σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ ($\theta_H>0$). Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και μετά από αντίδραση NO/H₂ στους 140°C (Σχ. 5.36), όπου η θ_H αναμένεται να είναι επίσης διαφορετική απ’ ότι σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂.

- **Σχηματισμός πιο Ενεργών Ειδών NO_x στον Καταλύτη Pt/MgO-CeO_2**

Τόσο τα φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης NO (Σχήματα 2.17 και 5.27), όσο και τα φάσματα FTIR (Σχήματα 2.26-2.29 και 5.30) που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/MgO-CeO_2 , αποδεικνύουν το σχηματισμό διαφόρων ειδών NO_x (π.χ. NO_2^- , NO_3^- , $\text{NO}^{\delta+}$) μετά από χημειορόφηση NO σε θερμοκρασία δωματίου και μετά από αντίδραση $\text{NO/H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C . Τα διάφορα είδη NO_x τα οποία έχουν ταυτοποιηθεί περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των πειραμάτων *in situ* DRIFTS αποδεικνύουν το σχηματισμό τουλάχιστον 3-4 διαφορετικών ειδών προσροφημένων NO_x στον καταλύτη Pt/MgO-CeO_2 , μετά από προσρόφηση NO (Σχ. 2.27) ή αντίδραση $\text{NO/H}_2/\text{O}_2$ (Σχ. 5.30) στους 140°C . Από τα 3 ή 4 τουλάχιστον προσροφημένα είδη NO_x που σχηματίζονται σε συνθήκες αντίδρασης, τα δύο βρέθηκαν να είναι ενεργά, δηλαδή να συμμετέχουν στο μηχανισμό παραγωγής N_2 και N_2O (Σχ. 5.37). Τα είδη αυτά είναι τα μερικώς φορτισμένα *nitrosyls* στο υπόστρωμα ($\text{M-NO}^{\delta+}$) και τα είδη *bidentate νιτρικά*, όπου στο σχηματισμό του τελευταίου συμμετέχει ένα μεταλλοκατιόν του υποστρώματος και ένα άτομο Pt (Σχ. 6.1β). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το είδος $\text{M-NO}^{\delta+}$ έχει ταυτοποιηθεί σαν ενεργό και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O . Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι το είδος αυτό ($\text{M-NO}^{\delta+}$) πιθανότατα να σχηματίζεται σε μεταλλοκατιόντα του CeO_2 , αφού η κρυσταλλική αυτή φάση είναι το μόνο κοινό που έχουν στην χημική τους σύσταση τα υποστρώματα MgO-CeO_2 και La-Ce-Mn-O . Το τελευταίο γεγονός έχει αποδειχθεί και με πειράματα *in situ* DRIFTS σε καταλύτη Pt/CeO_2 μετά από αντίδραση $\text{NO/H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C , όπου επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός του είδους $\text{Ce-NO}^{\delta+}$. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι το τελευταίο προσροφημένο είδος NO_x δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση του καταλύτη Pt/SiO_2 (Σχ. 5.12). Στην τελευταία περίπτωση έχουν ταυτοποιηθεί επίσης δύο ενεργά ενδιάμεσα είδη NO_x (Σχ. 5.18), διαφορετικά όμως από αυτά που ταυτοποιήθηκαν στους καταλύτες Pt/MgO-CeO_2 και Pt/La-Ce-Mn-O . Συγκεκριμένα, μετά από αντίδραση $\text{NO/H}_2/\text{O}_2$ στους 140°C ταυτοποιήθηκαν ως ενεργά τα είδη *nitrosyls* ($\text{Pt-NO}^{\delta+}$) και *unidentate νιτρικά* (Pt-NO_3) στο Pt.

Το είδος $\text{Ce-NO}^{\delta+}$ πιθανότατα να παίζει κάποιο ρόλο στη ρύθμιση του θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας των στηριζόμενων καταλυτών Pt, όσον αφορά την αντίδραση $\text{NO/H}_2/\text{O}_2$, αφού οι δύο καταλύτες στους οποίους παρατηρήθηκε ο σχηματισμός του είδους αυτού παρουσίασαν εξαιρετικά ευρύ παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας σε σχέση με τους άλλους καταλύτες στους οποίους δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός του είδους $\text{Ce-NO}^{\delta+}$ (π.χ. Pt/SiO_2). Από την άλλη, το γεγονός ότι ο καταλύτης Pt/CeO_2 παρουσίασε χαμηλές εκλεκτικότητες σε N_2 ($\text{S}_{\text{N}_2} < 50\%$) σε σχέση με τους καταλύτες Pt/MgO-CeO_2 και Pt/La-Ce-Mn-O , υποδεικνύει ότι ο σχηματισμός του είδους $\text{Ce-NO}^{\delta+}$ φαίνεται να μην είναι αρκετός για να δικαιολογήσει τις υψηλές εκλεκτικότητες που παρουσίασαν οι τελευταίοι δύο καταλύτες. Αντίθετα, σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της εκλεκτικότητας σε N_2 φαίνεται να έχει το είδος M-O-(NO)-O-Pt (Σχ. 6.1β), το οποίο παρατηρήθηκε μόνο στον καταλύτη Pt/MgO-CeO_2 , ο οποίος παρουσίασε υψηλές εκλεκτικότητες σε N_2

($S_{N_2} > 80\%$). Ο σχηματισμός παρόμοιου είδους και η συμμετοχή του στο μηχανισμό της αντίδρασης παρατηρήθηκε και στον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O, ο οποίος επίσης παρουσίασε υψηλές εκλεκτικότητες σε N_2 . Επιπλέον, σημειώνεται ότι ο σχηματισμός και η συμμετοχή του είδους αυτού στο μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂ δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση των καταλυτών Pt/SiO₂, Pt/CeO₂ και Pt/Fe₂O₃. Οι τελευταίοι καταλύτες παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερες εκλεκτικότητες σε N_2 σε σχέση με τους καταλύτες Pt/MgO-CeO₂ και Pt/La-Ce-Mn-O (Πίνακας 6.2).

- Ηλεκτρονιακή Αλληλεπίδραση Μετάλλου-Υποστρώματος

Τα όσα έχουν ήδη συζητηθεί για τους στηριζόμενους καταλύτες Pt σε περοβσκιτικά υποστρώματα, είναι δυνατό να επεκταθούν και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂. Επειδή καμία περοβσκιτική φάση δεν ανιχνεύτηκε στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ (Σχήματα 2.7 και 2.8), η ύπαρξη και λειτουργία παρόμοιου οξειδοαναγωγικού κελιού, όπως στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La-Sr-Ce-Fe-O είναι δύσκολο να υποστηριχθεί. Παρόλα αυτά, η φάση του οξειδίου του δημητρίου από μόνη της είναι δυνατό να παρουσιάζει οξειδοαναγωγικές ιδιότητες αφού το Ce είναι γνωστό ότι μπορεί να μεταπίπτει από την οξειδωτική κατάσταση +4 στην +3 [36, 37]. Η ύπαρξη δύο οξειδωτικών καταστάσεων στο οξείδιο του δημητρίου, συστατικό του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, αποδεικνύεται από τα φάσματα XPS τα οποία έχουν ληφθεί σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ (Σχήματα 2.15 και 2.16). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, 15mol% του οξειδίου του δημητρίου βρίσκεται σαν Ce₂O₃, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό υπάρχει σαν CeO₂ (Πίνακας 2.7). Η δυνατότητα μεταβολής του σθένους του Ce αναμένεται να έχει επίδραση και στο ηλεκτρονιακό περιβάλλον του Pt, ειδικότερα στην περίπτωση που οι δύο φάσεις (Pt/CeO₂-Ce₂O₃) βρίσκονται σε καλή επαφή. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα φάσματα XPS που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ δεν έδωσαν πληροφορίες όσον αφορά την οξειδωτική κατάσταση του Pt αφού υπήρχε αλληλεπικάλυψη της/των κορυφής/ών απορρόφησης του τελευταίου με αυτές του Mg.

Σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του ηλεκτρονιακού περιβάλλοντος του Pt αναμένεται να έχει και το MgO. Ο Lu και οι συνεργάτες του [38] μελέτησαν την προσρόφηση του NO σε καταλύτη Pt/MgO. Στην εργασία αυτή αναφέρεται ότι τα άτομα Pt έχουν την ικανότητα να δημιουργούν ισχυρούς δεσμούς με τα επιφανειακά άτομα οξυγόνου του MgO. Το τελευταίο γεγονός αναφέρεται ότι προσδίδει στους κρυσταλλίτες Pt υψηλή σταθερότητα και αντοχή σε μηχανική και θερμική συσσωμάτωση [38]. Για την δημιουργία δεσμών μεταξύ του Pt και των επιφανειακών οξυγόνων του MgO αναμένεται η μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου από την μια προς την άλλη φάση. Αυτό θα έχει άμεσο αντίκτυπο στο ηλεκτρονιακό περιβάλλον του Pt.

Από τα πιο πάνω γίνεται φανερό ότι τόσο η φάση του CeO₂ όσο και αυτή του MgO παίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του ηλεκτρονιακού περιβάλλοντος του Pt στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η υψηλή διασπορά

του Pt (~85%) και η ομοιόμορφη κατανομή των φάσεων του CeO₂ και του MgO (Σχήματα 2.9-2.11), αναμένεται να παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση των τριών φάσεων.

- **Επίδραση της Χημικής Σύστασης του Υποστρώματος**

Από τα συγκριτικά αποτελέσματα του Σχήματος 3.20, φαίνεται ξεκάθαρα η μεγάλη επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην καταλυτική συμπεριφορά των στηριζομένων καταλυτών Pt όσον αφορά την αντίδραση NO/H₂/O₂. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι καταλύτες που μελετήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. (Σχ. 3.20) φέρουν την ίδια φόρτιση Pt και παρουσιάζουν παρόμοιες διασπορές (80-90%). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι οι διαφορές που παρουσιάζονται ως προς την καταλυτική τους συμπεριφορά οφείλονται ξεκάθαρα στην επίδραση του υποστρώματος. Ένας από τους εγγενείς λόγους στους οποίους πιθανόν να οφείλεται το τελευταίο γεγονός, βρέθηκε να είναι η βασικότητα και οξύτητα του υποστρώματος. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι τα όξινα υποστρώματα ευνοούν την διάσπαση του NO στο Pt (Σχ. 3.22α) και ότι οι αντίστοιχοι στηριζόμενοι καταλύτες Pt παρουσιάζουν συνήθως διευρυμένο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας (π.χ. Pt/CeO₂, Πίνακας 6.2). Επιπλέον, βρέθηκε ότι τα βασικά υποστρώματα ευνοούν την παραγωγή N₂ στους αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες Pt (Σχ. 3.22β) και παρουσιάζουν επομένως αυξημένες εκλεκτικότητες σε N₂ (π.χ. Pt/MgO, Πίνακας 6.2).

Τα πιο πάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία και ενισχύουν τα όσα έχουν συζητηθεί στην προηγούμενη ενότητα για τους καταλύτες Pt/MgO-CeO₂, Pt/CeO₂ και Pt/MgO. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι το είδος που καθορίζει το εύρος του θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας στους καταλύτες Pt/MgO-CeO₂ και Pt/CeO₂ είναι το M-NO^{δ+}. Να σημειωθεί εδώ ότι η δημιουργία του μερικού θετικού φορτίου (δ⁺) στο μόριο του προσροφημένου NO προέρχεται από την μεταφορά ηλεκτρονίων από το NO προς το μεταλλοκατιόν M. Με βάση το τελευταίο γεγονός, αναμένεται ότι ο σχηματισμός του είδους M-NO^{δ+} θα ευνοείται στην περίπτωση που το μεταλλοκατιόν M παρουσιάζει έλλειμμα ηλεκτρονίων ή αλλιώς πλεόνασμα θετικού φορτίου. Σύμφωνα με τη θεωρία του Pauling [39] 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. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και σε πρόσφατη ανασκόπηση της βιβλιογραφίας από τον Busca [40], όσον αφορά τις μελέτες που έγιναν για την επιφανειακή οξύτητα και βασικότητα διαφόρων μεταλλοξειδίων. Σύμφωνα λοιπόν με την θεωρία του Pauling, θα αναμένεται ότι ο σχηματισμός του είδους M-NO^{δ+} θα ευνοείται στην περίπτωση των όξινων παρά των βασικών υποστρωμάτων. Τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. υποδεικνύουν ότι ο σχηματισμός του είδους M-NO^{δ+} πιθανότατα να λαμβάνει χώρα στο CeO₂ όσον αφορά τους καταλύτες που μελετήθηκαν. Το τελευταίο αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με τα όσα έχουν συζητηθεί με βάση την

θεωρία του Paulling [39], αφού το CeO_2 παρουσίασε την υψηλότερη οξύτητα σε σχέση με τα υπόλοιπα υποστρώματα που μελετήθηκαν. Συνοψίζοντας τα πιο πάνω συμπεραίνεται ότι το διευρυμένο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας που παρουσίασαν οι καταλύτες Pt/MgO-CeO_2 , Pt/CeO_2 , Pt/La-Sr-Ce-Fe-O και Pt/La-Ce-Mn-O , όσον αφορά την αντίδραση $\text{NO/H}_2/\text{O}_2$, πιθανότατα οφείλεται στη δημιουργία του είδους $\text{Ce-NO}^{\delta+}$.

Επιπλέον, όπως έχει αναφερθεί στην προηγούμενη υποενότητα, η υψηλή εκλεκτικότητα σε N_2 που παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/MgO-CeO_2 πιθανόν να οφείλεται στο ενδιάμεσο είδος M-O-(NO)-O-Pt . Για τη δημιουργία του τελευταίου είδους είναι απαραίτητη η διάθεση ενός οξυγόνου από το υπόστρωμα για την προσρόφηση του NO . Επιπλέον, το είδος αυτό παρουσιάζει αρνητικό φορτίο (Σχ. 6.1β), το οποίο πιθανότατα προέρχεται από μεταφορά ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα (μέσω του οξυγόνου) προς το μόριο του NO . Σύμφωνα με τη θεωρία του Paulling [39], τα επιφανειακά ανιόντα οξυγόνου των βασικών μεταλλοξειδίων παρουσιάζουν αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σχέση με αυτά των όξινων μεταλλοξειδίων. Με βάση το τελευταίο γεγονός, αναμένεται ότι ο σχηματισμός του προσροφημένου είδους M-O-(NO)-O-Pt θα ευνοείται στην περίπτωση των βασικών παρά των όξινων υποστρωμάτων. Τα πιο πάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η υψηλή εκλεκτικότητα σε N_2 , που παρουσίασαν οι στηριζόμενοι καταλύτες σε βασικά υποστρώματα όσον αφορά την αντίδραση $\text{NO/H}_2/\text{O}_2$, οφείλεται στον σχηματισμό του προσροφημένου είδους M-O-(NO)-O-Pt .

Συνοψίζοντας λοιπόν θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι ένας από τους κυριότερους λόγους για τους οποίους ο καταλύτης Pt/MgO-CeO_2 παρουσιάζει εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά όσον αφορά την αντίδραση $\text{NO/H}_2/\text{O}_2$, είναι ο συνδυασμός ικανής επιφανειακής βασικότητας και οξύτητας του υποστρώματος MgO-CeO_2 . Η υψηλή εκλεκτικότητα σε N_2 του καταλύτη Pt/MgO-CeO_2 οφείλεται στην υψηλή επιφανειακή βασικότητα του MgO , το οποίο ευνοεί το σχηματισμό του προσροφημένου είδους Mg-O-(NO)-O-Pt , ενώ το διευρυμένο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του καταλύτη Pt/MgO-CeO_2 οφείλεται στην υψηλή επιφανειακή οξύτητα του CeO_2 , το οποίο ευνοεί τον σχηματισμό του είδους $\text{Ce-NO}^{\delta+}$.

Με βάση τα όσα έχουν αναφερθεί πιο πάνω, γίνεται αντιληπτό ότι η ρύθμιση της επιφανειακής οξύτητας και βασικότητας του υποστρώματος είναι καθοριστικός παράγοντας για τη ρύθμιση των καταλυτικών ιδιοτήτων ενός στηριζόμενου καταλύτη Pt , όσον αφορά την αντίδραση $\text{NO/H}_2/\text{O}_2$. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης του υποστρώματος σε MgO και CeO_2 στις καταλυτικές ιδιότητες του στερεού Pt/MgO-CeO_2 . Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται συγκριτικά στα Σχήματα 3.29 και 3.31, όπου φαίνεται ξεκάθαρα ότι ο καταλύτης με υπόστρωμα σύστασης 50%κ.β. MgO/CeO_2 παρουσιάζει τόσο τον υψηλότερο ρυθμό παραγωγής N_2 (Σχ. 3.29), όσο και το ευρύτερο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας (Σχ. 3.31). Επιπλέον, έχει βρεθεί ότι όλοι οι καταλύτες της σειράς 0.5%κ.β. $\text{Pt/x}\%\text{MgO-CeO}_2$ (όπου $x = 10, 30, 50, 70$ και 90) παρουσίασαν υψηλότερους ρυθμούς παραγωγής N_2 από αυτούς που προβλέπονται από τον κανόνα

μίξης (Εξ. 3.10) για τα καταλυτικά συστήματα Pt/MgO και Pt/CeO₂ (Σχ. 3.30). Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει την ύπαρξη θετικού συνεργιστικού φαινομένου μεταξύ των φάσεων Pt/MgO και Pt/CeO₂.

Η ύπαρξη φαινομένου συνέργιας μεταξύ των φάσεων Pt/MgO και Pt/CeO₂ αποδεικνύεται και από τα αποτελέσματα των πειραμάτων TPSR σε H₂, που έχουν γίνει στους καταλύτες Pt/MgO-CeO₂, Pt/MgO και Pt/CeO₂ (Σχ. 5.29). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, ο καταλύτης Pt/MgO-CeO₂ προσροφά μεγάλη ποσότητα NO_x, το μεγαλύτερο μέρος της οποίας εκροφάται σαν μοριακό NO, γεγονός που παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MgO. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ παρατηρείται και μεγάλη παραγωγή N₂ (σημαντικά μεγαλύτερη από ότι στην περίπτωση του Pt/MgO) στην θερμοκρασιακή περιοχή 80-130°C. Συνοψίζοντας, φαίνεται ότι στις συνθήκες του πειράματος H₂ TPSR τα προσροφημένα NO_x, που σχηματίστηκαν σε συνθήκες αντίδρασης στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, οδηγούν σε μεγαλύτερη παραγωγή N₂ και μάλιστα σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' ό,τι στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MgO. Αντίθετα, ο καταλύτης Pt/CeO₂ δεν παρουσιάζει καθόλου παραγωγή N₂ στις προαναφερθείσες συνθήκες.

Επιπλέον, τα αποτελέσματα SSITKA με τη χρήση φασματογράφου μάζας για τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ ενισχύουν περαιτέρω την υπόθεση για ύπαρξη φαινομένου συνέργιας μεταξύ των φάσεων Pt/MgO και Pt/CeO₂. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά (Σχ. 5.39 και 5.40), η παραγωγή N₂ και N₂O στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, προέρχεται από το συνδυασμό δύο ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών NO_x όπου το ένα μόνο είναι εναλλάξιμο με το NO της αέριας φάσης. Συγκεκριμένα, τα ενεργά ενδιάμεσα είδη είναι το M-NO^{δ+} και το M-O-(NO)-O-Pt, όπου το πρώτο είναι το εναλλάξιμο. Με βάση τα όσα έχουν προαναφερθεί, το πρώτο είδος πιθανότατα σχηματίζεται στο CeO₂ (Ce-NO^{δ+}) ενώ το δεύτερο στη διεπιφάνεια Pt και MgO (Mg-O-(NO)-O-Pt).

Είναι γνωστό ότι για να υπάρξει φαινόμενο συνέργιας μεταξύ δύο ή περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων θα πρέπει οι φάσεις αυτές να βρίσκονται σε πολύ καλή επαφή [41]. Η καλή επαφή μεταξύ των φάσεων MgO, CeO₂ και Pt θεωρείται αναμενόμενη στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Sol-Gel, αφού είναι γνωστό ότι η σύνθεση ενός καταλύτη με τη μέθοδο αυτή έχει σαν βάση την αρχική ύπαρξη των συστατικών ως μοριακών / ατομικών οντοτήτων [42]. Επιπλέον, όπως θα αναφερθεί εκτενέστερα στη συνέχεια, οι πειραματικές συνθήκες κατά τις οποίες έγινε η εναπόθεση του Pt στους καταλύτες Pt/MgO-CeO₂ (wet impregnation) ήταν τέτοιες ώστε να δημιουργηθεί καλή επαφή μεταξύ των κρυσταλλιτών MgO, CeO₂ και Pt.

Συνοψίζοντας, συμπεραίνεται ότι ο σχηματισμός N₂ στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 80-130°C γίνεται μετά από συνέργια μεταξύ των φάσεων του Pt/CeO₂ (Ce-NO^{δ+}) και του Pt/MgO (σχηματισμός Mg-O-(NO)-O-Pt). Έτσι, η σύσταση δομής του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ σε MgO και CeO₂ καθορίζει την επιφανειακή του σύσταση στις φάσεις αυτές και κατά συνέπεια την επιφανειακή

συγκέντρωση των προσροφημένων ειδών $\text{Ce-NO}^{\delta+}$ και Mg-O-(NO)-O-Pt . Αφού ο σχηματισμός και των δύο αυτών προσροφημένων ειδών NO_x είναι αναγκαίος για τον σχηματισμό αερίου N_2 , είναι λογικό να αναμένεται η ύπαρξη βέλτιστης αναλογίας MgO/CeO_2 που θα οδηγεί στην μεγιστοποίηση του ρυθμού παραγωγής N_2 . Το τελευταίο γεγονός εξηγεί ικανοποιητικά τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.29-3.31.

Με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση της σύστασης του υποστρώματος σε ZrO_2 στην καταλυτική συμπεριφορά του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη όσον αφορά την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$, μελετήθηκε σειρά καταλυτών με σύσταση $0.5\% \kappa.β. \text{Pt}/x\% \text{MgO}/y\% \text{CeO}_2/(100-x-y)\% \text{ZrO}_2$. Σύμφωνα με τα καταλυτικά αποτελέσματα που έχουν ληφθεί, η προσθήκη του ZrO_2 φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση όσον αφορά την απόδοση του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη σε N_2 (Σχ. 3.34). Από την άλλη, έχει βρεθεί ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας ZrO_2 (20% κ.β.) αυξάνει το παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη (Σχ. 3.35), ενώ φαίνεται να έχει μικρή επίδραση στο ρυθμό παραγωγής N_2 . Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν ως ακολούθως.

Όπως έχει προαναφερθεί, η επιφανειακή οξύτητα και βασικότητα του υποστρώματος MgO-CeO_2 είναι σημαντικός παράγοντας για τη βέλτιστη λειτουργία του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη Pt . Η προσθήκη του ZrO_2 , το οποίο είναι ένα αρκετά όξινο υπόστρωμα [43, 44], αναμένεται να μεταβάλλει την επιφανειακή οξύτητα του υποστρώματος Mg-Ce-Zr-O σε σχέση με το MgO-CeO_2 . Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα ο καταλύτης Pt/Mg-Ce-Zr-O να παρουσιάζει διαφορετική καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με τον καταλύτη Pt/MgO-CeO_2 . Έτσι, αναμένεται ότι οι στηριζόμενοι καταλύτες με υπόστρωμα βέλτιστης επιφανειακής οξύτητας/βασικότητας (αυτής του υποστρώματος $50\% \text{MgO-CeO}_2$), θα παρουσιάζουν υψηλότερη απόδοση σε N_2 σε σχέση με τους υπόλοιπους. Το τελευταίο γεγονός έρχεται σε συμφωνία με τα καταλυτικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχ. 3.34. Η οξύτητα των καταλυτών αυτών (Σχ. 3.34) αναμένεται να ακολουθεί την σειρά $50\% \text{MgO-CeO}_2 \leq 40\% \text{Mg-40\%Ce-Zr-O} \approx 40\% \text{Mg-20\%Ce-Zr-O} \ll 20\% \text{Mg-20\%Ce-Zr-O} < 20\% \text{Mg-40\%Ce-Zr-O}$, αφού το CeO_2 είναι πιο όξινο υπόστρωμα από το ZrO_2 . Όπως φαίνεται στο Σχ. 3.34, οι τρεις πρώτοι καταλύτες παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερη απόδοση σε N_2 από τους υπόλοιπους, όπου ο καταλύτης $\text{Pt}/20\% \text{Mg-40\%Ce-Zr-O}$ παρουσιάζει την χαμηλότερη απόδοση σε N_2 .

Τέλος, το γεγονός ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας ZrO_2 στο υπόστρωμα $50\% \text{MgO-CeO}_2$ αυξάνει το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη (Σχ. 3.35), εξηγείται ως ακολούθως. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το CeO_2 συμβάλλει στην διεύρυνση του θερμοκρασιακού παράθυρου λειτουργίας του καταλύτη $\text{Pt}/50\% \text{MgO-CeO}_2$. Σημειώνεται ακόμα ότι ο καταλύτης Pt/CeO_2 παρουσίασε το ευρύτερο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας από όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. για την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι το ZrO_2 παρουσιάζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες

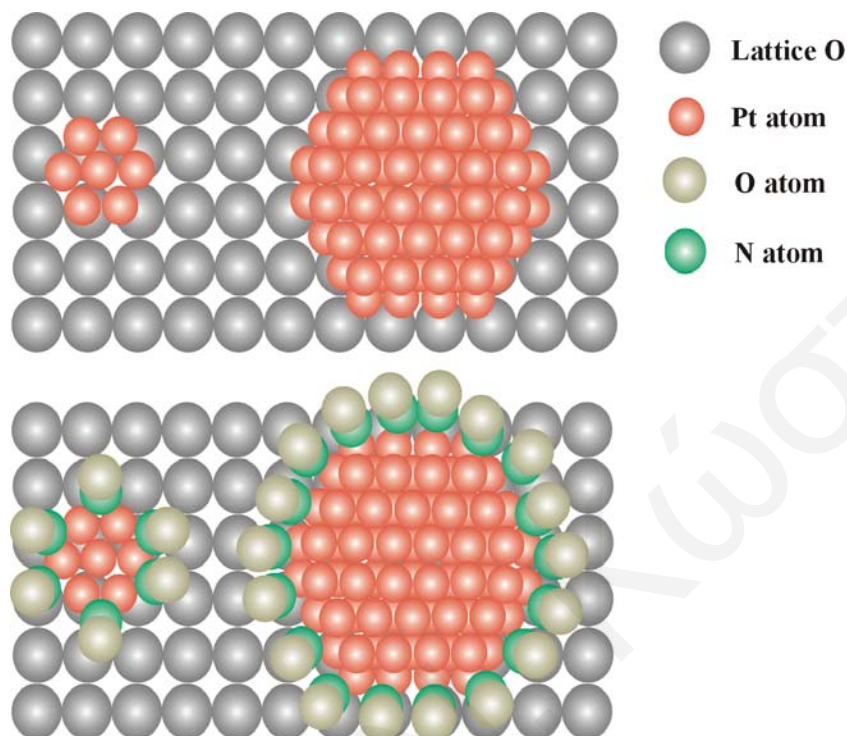
με το CeO_2 [44, 45]. Για το λόγο αυτό, η προσθήκη μικρής συγκέντρωσης ZrO_2 στο υπόστρωμα $50\%\text{MgO-CeO}_2$ (όταν ο λόγος Mg/Ce παραμένει κοντά στην βέλτιστη τιμή) αναμένεται να επιδρά θετικά στο θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη. Το τελευταίο γεγονός έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του Σχήματος 3.35.

• Επίδραση της %κ.β. Φόρτισης Pt στην Καταλυτική Συμπεριφορά

Με σκοπό την απόκτηση πληροφοριών όσον αφορά την επίδραση της φόρτισης (%κ.β. Pt) στις καταλυτικές ιδιότητες των στηριζόμενων καταλυτών Pt για την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$, μελετήθηκε η σειρά καταλυτών $x\%\text{κ.β. Pt}/50\%\text{MgO-CeO}_2$ (όπου $x = 0.1, 0.3, 0.5, 1$ και 2). Έχει βρεθεί ότι όταν η φόρτιση του Pt αυξάνεται στην περιοχή $0.1-2\%\text{κ.β.}$ ο ρυθμός παραγωγής N_2 μειώνεται για κάθε θερμοκρασία αντίδρασης στη περιοχή $100-400^\circ\text{C}$ (Σχ. 3.41). Επιπλέον, τα αποτελέσματα των καταλυτικών μετρήσεων έδειξαν ότι με αύξηση της φόρτισης Pt, που έχει σαν συνέπεια την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του Pt, ελαττώνεται το εύρος του παράθυρου θερμοκρασιακής λειτουργίας των αντίστοιχων καταλυτών (Σχ. 3.42). Από μετρήσεις του ειδικού ρυθμού της αντίδρασης παραγωγής N_2 στους 140 και 300°C , βρέθηκε επίσης ότι τόσο στην χαμηλή όσο και στην υψηλή θερμοκρασία αντίδρασης ο ειδικός ρυθμός παραγωγής N_2 μειώνεται με αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt (Σχ. 3.43). Τα πιο πάνω αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν ως ακολούθως.

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, η αναγωγή του NO προς παραγωγή N_2 στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{MgO-CeO}_2$ προχωρά μέσω της δημιουργίας προσροφημένων νιτρικών (NO_3^-) ειδών, στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος (βλέπε Σχ. 6.1) ή στην επιφάνεια του Pt. Το τελευταίο γεγονός επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία [46-49]. Επιπλέον, όπως έχει επίσης προαναφερθεί, το είδος M-O-(NO)-O-Pt (όπου M , μεταλλοκατιόν του υποστρώματος) είναι ένα από τα δύο ενεργά ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{MgO-CeO}_2$ σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Το είδος αυτό μάλιστα βρέθηκε να καθορίζει την τιμή της εκλεκτικότητας του τελευταίου καταλύτη. Αναμένεται ότι το ποσοστό των νιτρικών (ανά άτομο συνολικού μετάλλου) που σχηματίζονται στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$, να είναι μεγαλύτερο στους μικρούς παρά στους μεγάλους κρυσταλλίτες Pt. Το τελευταίο γεγονός γίνεται πιο ξεκάθαρο λαμβάνοντας υπόψη το διάγραμμα του Σχήματος 6.4 και τα αντίστοιχα δεδομένα που δίνονται στον Πίνακα 6.3. Σημειώνεται ότι η γεωμετρία των κρυσταλλιτών Pt που παρουσιάζονται στο Σχ. 6.4 βασίζεται στη βιβλιογραφία [50]. Όπως φαίνεται στο Σχ. 6.4 και στον Πίνακα 6.3, το μέγιστο ποσοστό νιτρικών ανά άτομο Pt που σχηματίζονται σε ένα κρυσταλλίτη που αποτελείται από επτά άτομα Pt είναι 0.86 (mols $[\text{NO}_3^-]/\text{gatoms Pt}$). Το αντίστοιχο ποσοστό που σχηματίζεται σε ένα κρυσταλλίτη 100 ατόμων (Σχ. 6.4) είναι περίπου 0.2 . Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού παραγωγής N_2 (ανά γραμμάριο Pt) στους μικρούς παρά

στους μεγάλους κρυσταλλίτες Pt. Το τελευταίο γεγονός συμβαδίζει με τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. (Σχήματα 3.41 και 3.43).



Σχήμα 6.4: Ποσοστό νιτρικών (NO_3^-) που δημιουργούνται στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος σε μικρό και μεγάλο κρυσταλλίτη Pt.

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη υποενότητα, ένας από τους λόγους στους οποίους πιθανόν να οφείλεται η εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ είναι και η ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση του Pt με το υπόστρωμα MgO-CeO₂ [20, 38]. Αναμένεται ότι το ποσοστό των επιφανειακών ατόμων Pt ανά g Pt που θα έχουν καλή επαφή με το υπόστρωμα θα είναι μεγαλύτερο στους μικρούς παρά στους μεγάλους κρυσταλλίτες (βλέπε Πίνακα 6.3). Το γεγονός αυτό φαίνεται καλύτερα στο διάγραμμα του Σχήματος 6.4 όπου φαίνεται ότι σε ένα μικρό κρυσταλλίτη (π.χ. λιγότερο από 20 ατόμων) σχεδόν όλα τα επιφανειακά άτομα Pt βρίσκονται σε καλή επαφή με το υπόστρωμα και μπορούν να σχηματίσουν ακόμα και χημικό δεσμό με αυτό [38]. Αντίθετα, σε ένα μεγάλο κρυσταλλίτη (π.χ. 100 ατόμων) το ποσοστό των ατόμων Pt που βρίσκονται σε επαφή με το υπόστρωμα είναι πολύ μικρότερο (πρώτο επίπεδο ατόμων, Σχ. 6.4). Ακόμα θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι στην τελευταία περίπτωση το μεγαλύτερο ποσοστό ατόμων Pt που έχουν καλή επαφή με το υπόστρωμα δεν είναι τα επιφανειακά άτομα Pt (Πίνακας 6.3). Επιπλέον, είναι γνωστό [19-21, 41] ότι οι ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος ευνοούνται στην περίπτωση που υπάρχει καλή επαφή μεταξύ των δύο φάσεων. Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι το ποσοστό των ατόμων Pt που

επηρεάζεται ηλεκτρονικά από το υπόστρωμα θα είναι πολύ μεγαλύτερο στους μικρούς παρά στους μεγάλους κρυσταλλίτες.

Πίνακας 6.3: Ποσοστό νιτρικών (M-O-(NO)-O-Pt) που δημιουργούνται στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και ποσοστό ατόμων Pt που βρίσκονται σε καλή επαφή με το υπόστρωμα για μικρό και μεγάλο κρυσταλλίτη Pt (Σχ. 6.4).

	Μικρός Κρυσταλλίτης	Μεγάλος Κρυσταλλίτης
Συνολικός αριθμός ατόμων Pt	7	100
Ποσοστό επιφανειακών ατόμων Pt	100%	<50%
Μέγιστος αριθμός νιτρικών (M-O-(NO)-O-Pt) ανά άτομο Pt	6/7 = 86%	< 20/100 = 20%
Ποσοστό ατόμων Pt σε καλή επαφή με το υπόστρωμα	100%	~ 60%
Ποσοστό επιφανειακών ατόμων Pt σε καλή επαφή με το υπόστρωμα	100%	<20%

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, και όπως φαίνεται και στο Σχ. 6.3, ο μηχανισμός παραγωγής N_2 και N_2O στους πιο πάνω στηριζόμενους καταλύτες Pt πιθανόν να εμπλέκει βήμα διάχυσης (back-spillover) του προσροφημένου είδους $M-NO^{\delta+}$ από το υπόστρωμα στο Pt (βλέπε υποενότητα 6.3). Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι η διάχυση ειδών από μια φάση σε άλλη μέσω μηχανισμού spillover ευνοείται όταν οι δύο φάσεις βρίσκονται σε καλή επαφή μεταξύ τους [41]. Όπως φαίνεται στο Σχ. 6.4 και στον Πίνακα 6.3, το ποσοστό των ατόμων Pt που βρίσκονται σε καλή επαφή με το υπόστρωμα είναι μεγαλύτερο στους μικρούς σε σχέση με τους μεγάλους κρυσταλλίτες. Κατά συνέπεια, ο μηχανισμός back-spillover του είδους $M-NO^{\delta+}$ από το Pt στο υπόστρωμα θα ευνοείται στους μικρούς παρά στους μεγάλους κρυσταλλίτες.

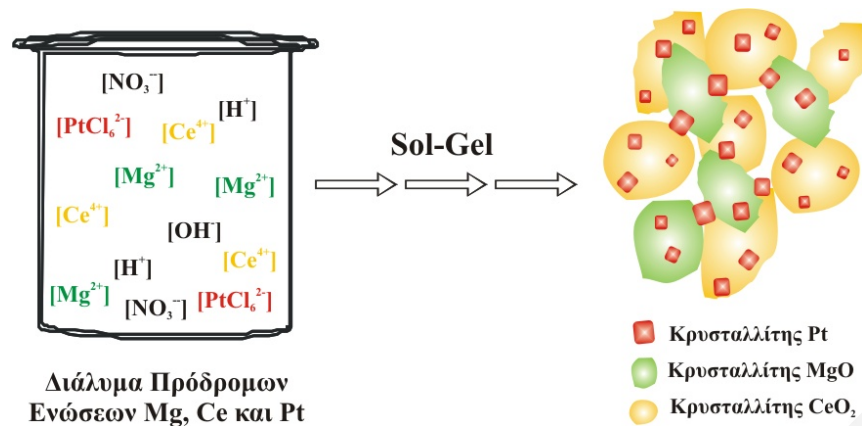
- **Επίδραση Μεθόδου Παρασκευής του Καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/MgO-CeO₂**

Με βάση τα αποτελέσματα που έχουν ήδη παρουσιαστεί και στα οποία φαίνεται ξεκάθαρα ότι το υπόστρωμα 50%MgO-CeO₂ πλεονεκτεί σημαντικά έναντι των υπολοίπων υποστρωμάτων που μελετήθηκαν, έγιναν προσπάθειες μελέτης της επίδρασης της μεθόδου σύνθεσης του στερεού 0.5%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ στην καταλυτική του συμπεριφορά ως προς την αντίδραση NO/H₂/O₂. Εκτός από τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού (αποτελέσματα της οποίας έχουν ήδη παρουσιαστεί), έγινε σύνθεση του καταλύτη 0.5%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ με την κεραμική μέθοδο και με την μέθοδο λύματος-πηκτώματος (Sol-Gel). Τα αποτελέσματα των καταλυτικών μετρήσεων που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται συγκριτικά στα Σχήματα 3.46 και 3.47. Έχει βρεθεί ότι ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με την μέθοδο Sol-Gel πλεονεκτεί

έναντι των υπολοίπων δύο καταλυτών, τόσο όσον αφορά την απόδοση της αντίδρασης σε N_2 (Σχ. 3.46), όσο και το θερμοκρασιακό παράθυρο λειτουργίας (Σχ. 3.47). Τη χειρότερη καταλυτική ενεργότητα (χαμηλότερη απόδοση σε N_2 και μικρότερο παράθυρο θερμοκρασιακής λειτουργίας) παρουσίασε ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη κεραμική μέθοδο. Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι οι τρεις καταλύτες που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.46 και 3.47 παρουσιάζουν παρόμοιες διασπορές Pt. Επομένως, οι διαφορές που παρουσιάζουν στην καταλυτική τους συμπεριφορά οφείλονται ξεκάθαρα στην επίδραση της μεθόδου παρασκευής τους.

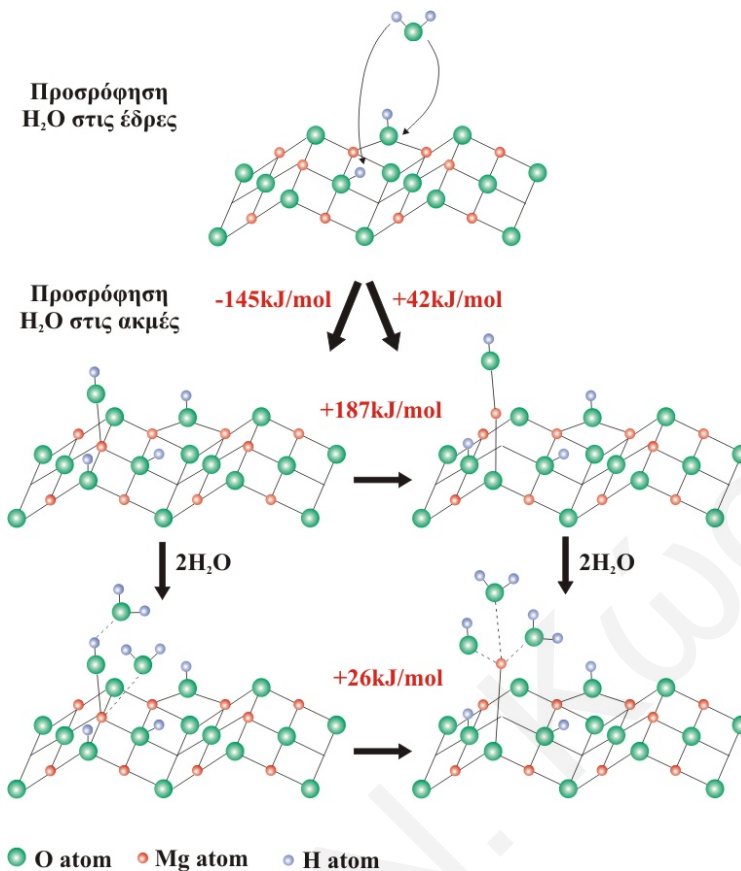
Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [51] ότι η μέθοδος παρασκευής του καταλύτη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη σύσταση της επιφάνειάς του. Το γεγονός αυτό έχει επιβεβαιωθεί και από το χαρακτηρισμό των πιο πάνω υλικών με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS), αποτελέσματα της οποίας έχουν ήδη παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 2. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Sol-Gel παρουσιάζει επιφανειακή ατομική αναλογία Ce/Mg μέχρι και 30 φορές μεγαλύτερη από αυτή που παρουσίασαν οι άλλοι δύο καταλύτες (Πίνακας 2.7). Η αλλαγή της επιφανειακής σύστασης του υποστρώματος μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τις καταλυτικές ιδιότητες ενός στηριζόμενου καταλύτη, όπως έχει αναφερθεί με λεπτομέρεια σε προηγούμενη υποενότητα. Επιπλέον, τα αποτελέσματα XPS έδειξαν ότι ο καταλύτης που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Sol-Gel παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφανειακή συγκέντρωση ομάδων Mg-OH σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες σε συνθήκες αντίδρασης $NO/H_2/O_2$. Το τελευταίο γεγονός αναμένεται να έχει επίδραση στην επιφανειακή οξύτητα / βασικότητα του αντίστοιχου καταλύτη. Όπως έχει προαναφερθεί, η τελευταία παράμετρος έχει καθοριστικό ρόλο στην καταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών Pt. Από τα πιο πάνω λοιπόν φαίνεται ότι η επιφανειακή σύσταση του υποστρώματος Mg-Ce-O που έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο Sol-Gel είναι τέτοια που να ευνοεί τόσο την ενεργότητα όσο και την εκλεκτικότητα του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη Pt.

Η χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) σε συνδυασμό με μικροανάλυση ακτίνων-X (EDX) έδειξε ότι ο καταλύτης 0.5%κ.β.Pt/Mg-Ce-O, ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Sol-Gel, παρουσιάζει μικροκρυσταλλική υφή, όπου οι φάσεις MgO, CeO₂ και Pt είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες σε όλο το στερεό. Το τελευταίο γεγονός ήταν ίσως αναμενόμενο αφού είναι γνωστό ότι η σύνθεση ενός καταλύτη με τη μέθοδο Sol-Gel έχει σαν βάση την αρχική ύπαρξη των συστατικών ως μοριακών / ατομικών οντοτήτων [42, 51]. Αυτό θα συνεπάγεται και την καλή επαφή μεταξύ των τριών τελευταίων φάσεων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.5. Η καλή επαφή των τριών τελευταίων φάσεων ευνοεί την αλληλεπίδραση των ειδών NO_x που σχηματίζονται στην επιφάνεια του MgO και του CeO₂, αφού ευνοείται η διάχυση των ειδών αυτών (μέσω back-spillover) στην επιφάνεια του Pt, όπου λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός N_2 .



Σχήμα 6.5: Καλή επαφή μεταξύ των κρυσταλλικών φάσεων του MgO, CeO₂ και Pt στον καταλύτη Pt/Mg-Ce-O που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Sol-Gel.

Θα μπορούσε να ισχυριστεί κανείς ότι η καλή επαφή μεταξύ των φάσεων MgO, CeO₂ και Pt δεν θα πρέπει να θεωρείται αναμενόμενο αποτέλεσμα στην περίπτωση των καταλυτών Pt/MgO-CeO₂ που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού, αφού στην περίπτωση αυτή οι κρυσταλλικές φάσεις του MgO και του CeO₂ δεν δημιουργούνται κατά την διάρκεια της σύνθεσης, αλλά προϋπάρχουν σαν σωματίδια της τάξης των μερικών μμ. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι τα περισσότερα μεταλλοξείδια είναι αδιάλυτα στο νερό, όπου το τελευταίο χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης στην σύνθεση των καταλυτών της παρούσας Δ.Δ. (βλέπε Κεφάλαιο 2.1). Παρόλα αυτά, το τελευταίο γεγονός δεν ισχύει στην περίπτωση του MgO [52]. Έχει βρεθεί ότι υδατικά αιωρήματα του MgO παρουσιάζουν το φαινόμενο της *επιφανειακής διάλυσης (surface dissolution)*, το οποίο λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια νερού-MgO [52]. Ο Mejias και οι συνεργάτες του [53] αναφέρουν ότι ο ρυθμός της *επιφανειακής διάλυσης* του MgO είναι σημαντικός σε $\text{pH} \leq 7$ ($10^{-4} \text{ μmols.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ για $\text{pH}=2$). Θα πρέπει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι, στις συνθήκες που έγινε η σύνθεση των καταλυτών Pt/MgO-CeO₂, το pH μετρήθηκε να βρίσκεται στην περιοχή 2-6 (λόγω του όξινου pH του διαλύματος H₂PtCl₆xH₂O). Ο μηχανισμός *επιφανειακής διάλυσης* του MgO που προτείνεται από τον Mejias και τους συνεργάτες του [53] παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.6. Οι συγγραφείς αναφέρουν ότι ο μηχανισμός αυτός προϋποθέτει την αρχική προσρόφηση μορίων νερού και στη συνέχεια την σταδιακή απόσπαση κατιόντων Mg²⁺ από την επιφάνεια του MgO. Ως συνέπεια του γεγονότος αυτού, τα κατιόντα Mg²⁺ είναι δυνατό να διαχυθούν μέσα στους πόρους του CeO₂, όπου μπορούν να σχηματίσουν μικροκρυσταλλίτες MgO στο στάδιο της πύρωσης του στερεού σε αέρα στους 500°C. Αυτό θα συνεπάγεται την δημιουργία καλής επαφής μεταξύ των φάσεων του MgO και του CeO₂ όπως και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/Mg-Ce-O που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Sol-Gel (Σχήμα 6.5).



Σχήμα 6.6: Μηχανισμός επιφανειακής διάλυσης (*surface dissolution*) MgO μετά από προσρόφηση H_2O [53].

Επομένως, η καλή επαφή μεταξύ των φάσεων MgO , CeO_2 και Pt αναμένεται να έχει θετική επίδραση στις καταλυτικές ιδιότητες του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη, αφού:

- Δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για την δημιουργία των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών M-O-(NO)-O-Pt . Όπως έχει προαναφερθεί, τα τελευταία είδη καθορίζουν την εκλεκτικότητα της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε N_2 .
- Ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος. Το τελευταίο γεγονός πιθανόν να παίζει σημαντικό ρόλο στις καταλυτικές ιδιότητες του Pt , όπως έχει συζητηθεί αναλυτικά σε προηγούμενη υποενότητα.
- Ευνοεί την αλληλεπίδραση των δύο ενεργών προσροφημένων ειδών ($\text{M-NO}^{\delta+}$, M-O-(NO)-O-Pt) που έχουν ταυτοποιηθεί στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{MgO-CeO}_2$ σε συνθήκες αντίδρασης. Σύμφωνα με προαναφερθέντα, τα τελευταία είδη πιθανότατα να σχηματίζονται σε χωριστές κρυσταλλικές φάσεις. Το πρώτο είδος σχηματίζεται στο CeO_2 ($\text{Ce-NO}^{\delta+}$), ενώ το δεύτερο κατά πάσα πιθανότητα σχηματίζεται στο MgO (Mg-O-(NO)-O-Pt).

Σημαντικό επίσης είναι να αναφερθεί και το γεγονός ότι η χρήση διαφορετικής μεθόδου παρασκευής ενός καταλύτη μπορεί να οδηγήσει σε διαφορετικού τύπου ατέλειες στην επιφάνεια και τη δομή του στερεού. Είναι γνωστό ότι τέτοιες ατέλειες δομής μπορούν να δράσουν σαν ενεργά κέντρα σε μια ετερογενή καταλυτική αντίδραση [52]. Αν και δεν υπάρχουν πειραματικά αποτελέσματα από την παρούσα Δ.Δ. που να επιβεβαιώνουν την πιο πάνω υπόθεση, εντούτοις παραμένει μια πιθανή εξήγηση για την πιο πάνω συμπεριφορά.

6.2.2 Εξάρτηση της Καταλυτικής Ενεργότητας από τη Θερμοκρασία και το Χρόνο Αντίδρασης παρουσία H₂O ή SO₂ στην Τροφοδοσία

Το μέγιστο που παρατηρήθηκε στα διαγράμματα της εξάρτησης της μετατροπής του NO από τη θερμοκρασία αντίδρασης οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην επίδραση της αντίδρασης καύσης του H₂ προς παραγωγή H₂O στο Pt, σύμφωνα με τους κινητικούς ρυθμούς που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 και τα όσα έχουν αναφερθεί για τους στηριζόμενους καταλύτες Pt σε περοβσκιτικά υποστρώματα.

• Εξάρτηση της Καταλυτικής Συμπεριφοράς από την Παρουσία H₂O στην Τροφοδοσία

Όπως και στην περίπτωση των στηριζομένων καταλυτών Pt σε περοβσκιτικά υποστρώματα, η παρουσία H₂O στην τροφοδοσία της αντίδρασης NO/H₂/O₂ βρέθηκε να έχει θετική επίδραση στην καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ (Σχήματα 3.36 και 3.52). Οι εξηγήσεις για το φαινόμενο αυτό έχουν ήδη δοθεί στο υποκεφάλαιο 6.1.2 και συνοψίζονται ως εξής:

- Πιθανή αύξηση της κάλυψης H στο Pt (θ_H), μέσω διασπαστικής χημικής προσρόφησης του H₂O στο Pt (Εξς. 3.6 και 3.7), και
- Σταθεροποίηση προσροφημένων νιτρικών ειδών (μέσω εφυδάτωσης) στο υπόστρωμα [25, 26].

Επιπλέον, είναι γνωστό ότι η αλληλεπίδραση του νερού με το MgO έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό Mg(OH)₂ [52]. Το επιφανειακό MgO δύναται να μετατραπεί σε Mg-OH σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂, αφού το H₂O είναι προϊόν της τελευταίας αντίδρασης. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται και από τα φάσματα XPS που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ σε συνθήκες αντίδρασης (Σχήματα 2.15 και 2.16). Αναμένεται ότι στην παρουσία 5% H₂O στην τροφοδοσία ο λόγος Mg-OH/MgO θα είναι σημαντικά μεγαλύτερος σε σχέση με την περίπτωση απουσίας H₂O στην τροφοδοσία. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της επιφανειακής σύστασης του υποστρώματος 50%MgO-CeO₂, και κατά συνέπεια σημαντικών φυσικοχημικών παραμέτρων όπως η επιφανειακή οξύτητα και βασικότητα του αντίστοιχου στηριζόμενου καταλύτη Pt. Όπως έχει ήδη συζητηθεί, τόσο η επιφανειακή χημική σύσταση όσο και η βασικότητα / οξύτητα είναι σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν την καταλυτική συμπεριφορά των στηριζομένων

καταλυτών Pt για την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Συνοψίζοντας τα πιο πάνω, αναμένεται ότι η παρουσία H_2O στην τροφοδοσία της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ είναι δυνατό να επηρεάσει τις καταλυτικές ιδιότητες του στερεού $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$, αφού επηρεάζει σημαντικές επιφανειακές φυσικοχημικές παραμέτρους του.

- **Σταθερότητα Καταλυτικής Συμπεριφοράς με το Χρόνο Αντίδρασης**

Από τα αποτελέσματα που έχουν παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 3, φαίνεται ξεκάθαρα ότι ο καταλύτης $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$ παρουσιάζει εξαιρετική σταθερότητα με το χρόνο σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, τόσο όσον αφορά την μετατροπή του NO όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N_2 (Σχ. 3.53). Πολύ σημαντικές πληροφορίες για την εξήγηση του τελευταίου αποτελέσματος εξάγονται από τα πειράματα *in situ* DRIFTS που έχουν γίνει στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$ σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ και σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης (Σχ. 5.31). Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 5.31 φαίνεται ξεκάθαρα ότι η συγκέντρωση των περισσότερων προσροφημένων ειδών που σχηματίζονται στον τελευταίο καταλύτη αυξάνεται με το χρόνο αντίδρασης στο διάστημα των πρώτων 2 h. Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.31, τα NO_x προσροφημένα είδη των οποίων η συγκέντρωση παρουσιάζει μεταβολή με το χρόνο αντίδρασης είναι τα *ανενεργά προσροφημένα είδη της αντίδρασης* (spectators), τα οποία δεν λαμβάνουν μέρος στο μηχανισμό παραγωγής N_2 και N_2O . Σημειώνεται ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν στα ενεργά προσροφημένα είδη της αντίδρασης ($\text{M}-\text{NO}^{\delta+}$, 2224 cm^{-1} και $\text{M}-\text{O}-(\text{NO})-\text{O}-\text{Pt}$, 1570 cm^{-1}) δεν παρουσίασαν ουσιαστική μεταβολή με το χρόνο αντίδρασης (Σχ. 5.31). Το τελευταίο αποτέλεσμα εξηγεί ικανοποιητικά την εξαιρετική σταθερότητα σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης που παρουσίασε ο καταλύτης $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$.

Όπως έχει προαναφερθεί, οι Hodjati [25], Eguchi [26] και οι συνεργάτες τους εισηγήθηκαν ότι το προσροφημένο νερό σταθεροποιεί (μέσω εφυδάτωσης) διάφορα προσροφημένα είδη νιτρικών (NO_3^-) τα οποία σχηματίζονται από την προσρόφιση NO και NO_2 . Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι τα προσροφημένα είδη των οποίων η συγκέντρωση παρατηρήθηκε να μεταβάλλεται με το χρόνο αντίδρασης (Σχ. 5.31) πιθανόν να σταθεροποιούνται σε χαμηλότερους χρόνους αντίδρασης στην παρουσία παρά στην απουσία H_2O στην τροφοδοσία της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Παρόλο που δεν υπάρχουν πειραματικά αποτελέσματα που να υποστηρίζουν την τελευταία υπόθεση, εντούτοις παραμένει μια καλή εξήγηση των ανωτέρω αποτελεσμάτων που δεν θα ήταν σωστό να αγνοηθεί.

- **Σταθερότητα του Καταλύτη $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$ Παρουσία SO_2 στην Τροφοδοσία της Αντίδρασης**

Ο καταλύτης $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$ ο οποίος παρασκευάστηκε χωρίς προκατεργασία του υποστρώματος $\text{MgO}-\text{CeO}_2$ (απλή μηχανική ανάμιξη) παρουσιάστηκε να απενεργοποιείται με το χρόνο αντίδρασης στην παρουσία 23 ppm SO_2 στην τροφοδοσία της αντίδρασης (Σχ. 3.54). Το αποτέλεσμα αυτό θεωρείται αναμενόμενο, αφού οι περισσότεροι μεταλλικοί στηριζόμενοι καταλύτες που αναφέρονται στην

βιβλιογραφία για αντιδράσεις lean-deNO_x απενεργοποιούνται ακόμα και παρουσία πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων SO₂ (<15ppm) στην τροφοδοσία [54]. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το SO₂ έχει την ιδιότητα να προσροφάται μη αντιστρεπτά στο Pt σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800°C [55]. Στην παρουσία όμως οξυγόνου στην τροφοδοσία της αντίδρασης, το SO₂ οξειδώνεται σε SO₃ στο Pt σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [56]. Το SO₃ διαχέεται στην συνέχεια από το Pt στο υπόστρωμα, όπου έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει θεικές ρίζες με αυτό (SO₄²⁻). Τα τελευταία είδη είναι πολύ σταθερά και διασπώνται μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 800°C [55]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μη αντιστρεπτή δέσμευση (μπλοκάρισμα) των ενεργών κέντρων του υποστρώματος και κατά συνέπεια τη μη δυνατή προσρόφηση των αερίων αντιδρώντων. Παρόλα αυτά, έχει βρεθεί ότι στην παρουσία αναγωγικού μέσου στην τροφοδοσία της αντίδρασης (π.χ. CH₄, C₃H₈, H₂ κ.τ.λ.) η διάσπαση των θεικών στο υπόστρωμα λαμβάνει χώρα σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες (<600°C) [57]. Επιπλέον, η παρουσία αναγωγικού στην τροφοδοσία βρέθηκε να μειώνει σημαντικά τον ρυθμό οξείδωσης του SO₂ σε SO₃ στο Pt [58].

Κατά τη διάρκεια των καταλυτικών πειραμάτων παρουσία 23 ppm SO₂ στην τροφοδοσία, παρατηρήθηκε πλήρης κατανάλωση του SO₂ μέσα στο διάστημα των 20 h συνεχούς αντίδρασης. Το τελευταίο αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι αυτή η μεγάλη ποσότητα SO₂ (~130 μmols) δεν είναι δυνατό να προσροφήθηκε μόνο στο Pt (4.5 μmols), αλλά ότι το μεγαλύτερο μέρος πρέπει να έχει μετατραπεί σε SO₃ στο Pt, όπου στη συνέχεια προσροφήθηκε στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ σχηματίζοντας θεικές ρίζες. Σαν συνέπεια του τελευταίου γεγονότος και λαμβάνοντας υπόψη τα όσα έχουν αναφερθεί για την σημασία του υποστρώματος στον μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂ για τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, η απενεργοποίηση του τελευταίου θεωρείται αναμενόμενο αποτέλεσμα.

Εντελώς διαφορετικά αποτελέσματα (Σχ. 3.54) λήφθηκαν στην περίπτωση του καταλύτη που παρασκευάστηκε με εκλεκτική σουλφωση του υποστρώματος MgO-CeO₂ (Pt/S-MgO-CeO₂, βλέπε Κεφάλαιο 2). Όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2, για την παρασκευή του καταλύτη Pt/S-MgO-CeO₂ έγινε *εκλεκτική δηλητηρίαση* των κέντρων προσρόφησης του SO₂ στο υπόστρωμα MgO-CeO₂, μετά από προστασία των αντίστοιχων κέντρων προσρόφησης και σχηματισμού NO_x. Ο τελευταίος καταλύτης παρουσιάστηκε να είναι εξαιρετικά σταθερός σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ και παρουσία 23 ppm SO₂ (Σχ. 3.54). Ο Hodjati και οι συνεργάτες του σε πρόσφατη τους δημοσίευση [59] παρουσίασαν αποτελέσματα όσον αφορά την προσρόφηση του NO στον καταλύτη BaSnO₃. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής [59], ο καταλύτης BaSnO₃ έχανε την αποθηκευτική του ικανότητα σε NO_x παρουσία ακόμα και πολύ μικρών συγκεντρώσεων SO₂ στο μίγμα προσρόφησης. Παρόλα αυτά, παρατηρήθηκε ότι μετά από παρόμοια εκλεκτική σουλφωση του περοβσκίτη BaSnO₃ αυτός παρουσιαζόταν να είναι σημαντικά βελτιωμένος όσον αφορά την σταθερότητα του παρουσία SO₂ [59]. Οι συγγραφείς εξήγησαν το τελευταίο αποτέλεσμα ως ακολούθως. Κατά το

στάδιο της εκλεκτικής σουλφωσης με αέριο SO_2 , οι θεικές ρίζες που σχηματίζονται δεσμεύουν μόνο τα κέντρα του στερεού BaSnO_3 τα οποία δεν προσροφούν NO , αφού τα τελευταία έχουν προστατευτεί μετά από χημειορόφηση NO . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της περαιτέρω προσρόφησης SO_2 στα κέντρα προσρόφησης ή σχηματισμού ειδών NO_x . Το τελευταίο γεγονός επιβεβαιώθηκε και με τη χρήση φασματοσκοπίας FTIR [59]. Παρόμοιος μηχανισμός θα μπορούσε να υιοθετηθεί και για την εξήγηση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. για τον καταλύτη Pt/S-MgO-CeO_2 . Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια των καταλυτικών πειραμάτων παρουσία SO_2 δεν παρατηρήθηκε κατανάλωση SO_2 σε αντίθεση με τον καταλύτη Pt/MgO-CeO_2 . Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός που αρχικά προτάθηκε από τον Hodjati και τους συνεργάτες του [59] για τον καταλύτη BaSnO_3 είναι πολύ πιθανόν να ισχύει και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/S-MgO-CeO_2 .

Ο Subramanian και οι συνεργάτες του [60] παρουσίασαν αποτελέσματα όσον αφορά την επίδραση της παρουσίας του SO_2 στην καταλυτική ενεργότητα του Al_2O_3 για την αντίδραση αναγωγής του NO με C_3H_8 . Αναφέρεται ότι στις συνθήκες αυτές υπάρχει ανταγωνιστική χημειορόφηση NO και SO_2 , με το τελευταίο να προσροφάται πιο ισχυρά στο Al_2O_3 . Επίσης, στην ίδια εργασία [60] αναφέρεται ότι ο βαθμός της αρνητικής επίδρασης που έχει η παρουσία του SO_2 εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού που σχηματίζει το τελευταίο με το υπόστρωμα. Επιπλέον, ο Matsumoto και οι συνεργάτες του [61] μελέτησαν την διάσπαση των θεικών ριζών σε διάφορα μεταλλοξείδια της σειράς των σπάνιων και αλκαλικών γαιών. Έχει βρεθεί ότι η διάσπαση των θεικών στα μεταλλοξείδια CeO_2 και MgO λαμβάνει χώρα σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με άλλα οξείδια όπως είναι τα CaO , La_2O_3 , Sr_2O_3 , Al_2O_3 και BaO [61]. Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι ο δεσμός των θεικών ριζών με τα δύο πρώτα υποστρώματα είναι σημαντικά ασθενέστερος σε σχέση με τα τελευταία. Το αποτέλεσμα αυτό σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του Subramanian και των συνεργατών του [60] έρχονται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. για τον καταλύτη Pt/S-MgO-CeO_2 .

6.2.3 Αποτελέσματα Μηχανιστικών Μελετών

• Πειράματα TPD NO

Εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/MgO-CeO_2 ο οποίος προσροφά πολλαπλάσια ποσότητα NO σε σχέση με το αντίστοιχο υπόστρωμα (Σχ. 2.17 και Πίνακας 2.8). Η διαφορά των 84.7 $\mu\text{mols/g}$ δεν μπορεί να αποδοθεί στην προσρόφηση του NO σε επιφανειακά άτομα Pt , αφού η ποσότητα των τελευταίων είναι μόλις 4.4 $\mu\text{mols/g}$. Παρόμοιο αποτέλεσμα λήφθηκε και στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ (Πίνακας 2.8) μετά από χημειορόφηση NO στους 25°C (Σχ. 2.19). Η μεγάλη αυτή διαφορά έχει αποδοθεί στην ύπαρξη του φαινομένου *spillover NO* από το Pt στο υπόστρωμα (MgO-CeO_2 ή Al_2O_3) και έχει ήδη συζητηθεί αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2 και στην υποενότητα 6.1.3. Παρόλα αυτά, τα φάσματα TPD που λήφθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες και στα αντίστοιχα υποστρώματα

διαφέρουν σημαντικά τόσο στη θέση όσο και στο σχήμα τους. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι οι μικροί κρυσταλλίτες Pt οι οποίοι εναποτέθηκαν στα υποστρώματα έχουν αλλάξει σημαντικά την ισχύ του δεσμού και την δραστικότητα διαφόρων ειδών NO_x τα οποία βρίσκονται προσροφημένα στο υπόστρωμα, πιθανότατα μέσω κάποιου είδους ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων κοντινής απόστασης (short-range electronic interactions).

Η σημαντική ποσότητα N_2O που παράγεται στην περίπτωση του πειράματος TPD NO στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ προέρχεται από τη διάσπαση του NO στο Pt ή στο υπόστρωμα. Η ίδια ποσότητα N_2O έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση του αντίστοιχου πειράματος στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ (Σχ. 2.17α). Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι η διάσπαση του NO λαμβάνει χώρα κυρίως στο υπόστρωμα και όχι στο Pt. Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται από τα φάσματα του Σχήματος 2.17, η διάσπαση του NO στο υπόστρωμα λαμβάνει χώρα μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400°C. Ο μηχανισμός παραγωγής N_2O και O_2 αποδίδεται από τα στοιχειώδη μηχανιστικά βήματα που παρουσιάζονται με λεπτομέρεια στο Κεφάλαιο 2 (Εξ. 2.6-2.9) [27]. Να σημειωθεί ότι μέρος της παραγωγής O_2 θα μπορούσε να προέλθει και από την εκρόφηση O_2 από το υπόστρωμα του CeO₂, όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία [23,24]. Το τελευταίο γεγονός έχει επιβεβαιωθεί και στην παρούσα Δ.Δ. με πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης O_2 στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ (Σχ. 2.23). Επιπλέον, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.17, η εκρόφηση μοριακού NO στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ παρατηρείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το αντίστοιχο υπόστρωμα. Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι η εναπόθεση Pt στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ έχει προκαλέσει την εξασθένιση του δεσμού του NO με το υπόστρωμα MgO-CeO₂. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί σε όλους τους καταλύτες που μελετήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. και αποδίδεται στην παρουσία του ευγενούς μετάλλου [62, 63]. Η εναπόθεση κρυσταλλιτών Pt στο υπόστρωμα είναι δυνατό να μεταβάλει την ηλεκτρονιακή δομή των κέντρων προσρόφησης NO ή σχηματισμού NO_x προς την κατεύθυνση ελάττωσης της ισχύς του δεσμού του NO με το υπόστρωμα. Επιπλέον, το προσροφημένο NO στις διάφορες θέσεις του υποστρώματος είναι δυνατό να διαχυθεί (μέσω μηχανισμού back-spillover) προς τους κρυσταλλίτες Pt όπου είναι δυνατό να εκροφηθεί σαν μοριακό NO ή να διασπαστεί προς N_2 και N_2O . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [64, 65], η διάσπαση ή εκρόφηση του NO από επιφάνεια ευγενούς μετάλλου (π.χ. Pt) μπορεί να γίνει σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τις αντίστοιχες διεργασίες σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων. Το γεγονός αυτό έχει αποδειχθεί και με πειράματα *in situ* DRIFTS στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, μετά από προσρόφηση NO στους 25, 140 και 300°C (Σχήματα 2.26-228). Συγκεκριμένα, τα φάσματα που λήφθηκαν μετά από προσρόφηση NO στους 25 και 140°C παρουσιάζουν διάφορες κορυφές απορρόφησης που οφείλονται σε προσροφημένα είδη NO_x τόσο στο Pt όσο και στο υπόστρωμα MgO-CeO₂. Αντίθετα, στο αντίστοιχο φάσμα που λήφθηκε στους 300°C, η ένταση των κορυφών απορρόφησης που οφείλονται σε προσροφημένα είδη στο Pt μειώνεται σημαντικά σε σχέση με αυτές του υποστρώματος. Το τελευταίο γεγονός έρχεται σε

καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των πειραμάτων TPD NO που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂.

Οι διαφορετικές κορυφές εκρόφησης οι οποίες εμφανίζονται στο φάσμα TPD NO που λήφθηκε στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ (Σχ. 2.17) αποδίδονται κυρίως στο σχηματισμό διαφορετικών ειδών NO_x στην επιφάνεια του υποστρώματος MgO-CeO₂, όπως έχει συζητηθεί με λεπτομέρεια στην υποενότητα 6.1.3. Ο σχηματισμός διαφορετικών ειδών NO_x στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ έχει αποδειχθεί και με πειράματα *in situ* DRIFTS μετά από προσρόφηση NO στους 25°C (Σχ. 2.26). Επιπλέον, τα πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής NO που έγιναν στον τελευταίο καταλύτη έδειξαν ότι κανένα από τα πιο πάνω προσροφημένα είδη δεν είναι εναλλάξιμο στους 25 και 140°C. Παρόλα αυτά, βρέθηκε ότι δύο από τα επτά τουλάχιστον ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ είναι εναλλάξιμα με το NO της αέριας φάσης στους 300°C (Σχ. 2.29). Τα είδη αυτά είναι το Pt-NO^{δ+} (2020 cm⁻¹) και τα *bidentate* νιτρικά στο υπόστρωμα (1480 cm⁻¹).

Η δραστηριότητα των προσροφημένων ειδών NO_x που σχηματίζονται στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ μετά από χημειορόφηση NO στους 140°C μελετήθηκε με πειράματα *in situ* DRIFTS μετά από επιφανειακή αντίδραση σε μίγμα H₂/He στην θερμοκρασιακή περιοχή 25-500°C (Σχ. 2.30). Βρέθηκε ότι το είδος Pt-NO^{δ+}, και ειδικότερα το M-NO₂ (όπου M μεταλλοκατιόν του υποστρώματος), είναι πιο δραστικό ως προς το υδρογόνο σε σχέση με τα *bidentate* νιτρικά στο υπόστρωμα και το γεφυρωτό NO στο Pt. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία [24] ότι το είδος M-NO₂ διασπάται εύκολα παρουσία αναγωγικού προς παραγωγή nitrosyls (M-NO^{δ+}). Το τελευταίο γεγονός είναι πολύ σημαντικό αφού το είδος M-NO^{δ+} βρέθηκε να είναι ένα από τα δύο ενεργά ενδιάμεσα είδη που λαμβάνουν μέρος στον μηχανισμό παραγωγής N₂ και N₂O στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂.

• Πειράματα TPSR σε He και H₂/He μετά από Αντίδραση NO/H₂/O₂

Τα αποτελέσματα που έχουν ληφθεί από τα πειράματα TPSR σε He και H₂/He μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂ στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ και στο αντίστοιχο υπόστρωμα (Σχήματα 5.26-5.29), επιβεβαιώνουν και ενισχύουν τα όσα έχουν αναφερθεί για τους στηριζόμενους καταλύτες Pt σε περοβσκιτικά υποστρώματα (υποενότητα 6.1.3). Τα αποτελέσματα αυτά συνοψίζονται ως ακολούθως:

- Από τη σύγκριση των φασμάτων TPSR σε He και H₂/He που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ με αυτά που λήφθηκαν από το αντίστοιχο υπόστρωμα, φαίνεται ξεκάθαρα ότι η εναπόθεση Pt στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ έχει προκαλέσει την εξασθένιση του δεσμού του NO με το υπόστρωμα MgO-CeO₂. Το φαινόμενο αυτό έχει συζητηθεί εκτενέστατα σε προηγούμενη υποενότητα.
- Η σύγκριση των φασμάτων TPSR σε He με τα φάσματα TPSR σε H₂/He που λήφθηκαν από τον στηριζόμενο καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ φανερώνει την ύπαρξη φαινομένου “hydrogen assisted” διάσπασης του δεσμού του NO με το Pt ή το υπόστρωμα, σύμφωνα με τα όσα έχουν προαναφερθεί. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι το υδρογόνο χημειοροφάται μόνο σε μεταλλικές

επιφάνειες (π.χ Pt) και όχι σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων (π.χ. MgO-CeO₂) [66-67]. Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι για να είναι δυνατή η ύπαρξη του φαινομένου “hydrogen assisted effect” θα πρέπει το NO να βρίσκεται προσροφημένο στο Pt. Παρόλα αυτά, τα πειράματα ισοτοπικής εναλλαγής με χρήση φασματοσκοπίας FTIR (Σχ. 5.37) και φασματογράφου μάζας (Σχ.5.39) έδειξαν ότι τα ενεργά ενδιάμεσα είδη που σχηματίζονται σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ βρίσκονται προσροφημένα στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ (M-NO^{δ+}) και στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος (M-O-(NO)-O-Pt). Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης NO/H₂/O₂ και των πειραμάτων TPSR σε He και H₂/He το είδος M-NO^{δ+} διαχέεται (μέσω *back-spillover*) από το υπόστρωμα στο Pt, όπου με την βοήθεια του ατομικού H διασπάται (hydrogen assisted dissociation of NO) ή εκροφάται σαν μοριακό NO (hydrogen assisted effect), όπως παρουσιάζεται διαγραμματικά στο Σχ. 6.3. Η διάσπαση του τελευταίου είδους στο υπόστρωμα είναι δυνατή μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 300°C. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα πειράματα TPSR που έγιναν στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ (Σχήματα 5.26 και 5.28). Περισσότερες λεπτομέρειες όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂ στον καταλύτη Pt/Mg-Ce-O θα δοθούν στην υποενότητα 6.3.

- Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι ο στηριζόμενος καταλύτης Pt/MgO-CeO₂ προσροφά σημαντικά χαμηλότερη ποσότητα NO_x σε σχέση με το αντίστοιχο υπόστρωμα σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ (Πίνακας 5.5). Σημειώνεται ότι παρόμοιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O. Στην τελευταία περίπτωση συζητήθηκε ότι η εναπόθεση των κρυσταλλιτών Pt πιθανόν να έχει μειώσει τον αριθμό των κέντρων προσρόφησης για το NO ή σχηματισμού NO_x. Παρόλα αυτά, η τελευταία εξήγηση πιθανόν να μην είναι ικανοποιητική για την δικαιολόγηση της μεγάλης διαφοράς στην ποσότητα των προσροφημένων NO_x που παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/MgO-CeO₂ σε σχέση με το αντίστοιχο υπόστρωμα.
- Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων TPSR σε H₂/He που έχουν γίνει στους καταλύτες Pt/MgO-CeO₂, Pt/MgO και Pt/CeO₂ (Σχ. 5.29) αποδεικνύεται η ύπαρξη φαινομένου συνέργειας μεταξύ των φάσεων Pt/MgO και Pt/CeO₂. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα των πειραμάτων SSITKA που έγιναν στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ (Σχήματα 5.39 και 5.40). Έχει βρεθεί ότι ο μηχανισμός παραγωγής N₂ στον τελευταίο καταλύτη πιθανόν να εμπλέκει δύο διαφορετικά ενδιάμεσα προσροφημένα είδη τα οποία σχηματίζονται σε διαφορετικές φάσεις. Το είδος M-NO^{δ+} βρέθηκε να σχηματίζεται στο CeO₂ ενώ το είδος M-O-(NO)-O-Pt πιθανότατα να σχηματίζεται στη διεπιφάνεια MgO και Pt. Τα πιο πάνω αποτελέσματα έχουν συζητηθεί με λεπτομέρεια στην υποενότητα 6.2.1.2.

- **Πειράματα SSITKA**

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των πειραμάτων ισοτοπικής εναλλαγής (SSITKA) $^{18}\text{O}_2$ που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ (Σχ. 5.41). Σύμφωνα με τα πειράματα αυτά, το οξυγόνο της αέριας φάσης δεν λαμβάνει μέρος στο μηχανισμό παραγωγής N₂O στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂. Αντίθετα αποτελέσματα έχουν ληφθεί στην περίπτωση των καταλυτών Pt/La-Ce-Mn-O (Σχ. 5.22) και Pt/SiO₂ (Σχ. 5.25). Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/SiO₂ έχει βρεθεί ότι το 20% του συνολικού οξυγόνου (σαν ατομικό O ή σαν NO) που λαμβάνει μέρος στο σχηματισμό N₂O προέρχεται από την αέρια φάση. Το αντίστοιχο ποσοστό για τον καταλύτη Pt/La-Ce-Mn-O βρέθηκε να είναι χαμηλότερο του 10%. Τα τελευταία αποτελέσματα είναι εξαιρετικής σημασίας και μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τους εγγενείς λόγους που οδηγούν στην αξιόλογη καταλυτική συμπεριφορά που παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/La-Ce-Mn-O και ειδικότερα ο καταλύτης Pt/MgO-CeO₂. Το οξυγόνο της αέριας φάσης είναι δυνατό να εμπλέκεται στον μηχανισμό παραγωγής N₂O κατά το στάδιο της οξειδωσης του προσροφημένου NO στο Pt προς παραγωγή νιτρικών ειδών σύμφωνα με τα ακόλουθα μηχανιστικά βήματα (Εξς. 6.9-6.12) [67]:



Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη υποενότητα, τα ενεργά ενδιάμεσα είδη που λαμβάνουν μέρος στο σχηματισμό N₂ και N₂O στον καταλύτη Pt/SiO₂ είναι τα Pt-NO^{δ+} και Pt-NO₃. Τα τελευταία είδη σχηματίζονται μετά από οξειδωση του προσροφημένου NO στο Pt, σύμφωνα με τις Εξς. 6.10 και 6.11 [68]. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί ικανοποιητικά την συμμετοχή του οξυγόνου της αέριας φάσης στον μηχανισμό παραγωγής N₂O στον καταλύτη Pt/SiO₂. Αντίθετα, κανένα παρόμοιο είδος νιτρικών στο Pt δεν έχει βρεθεί να είναι ενεργό στην περίπτωση των καταλυτών Pt/La-Ce-Mn-O και Pt/MgO-CeO₂. Σημειώνεται ότι τα προσροφημένα νιτρικά είδη στο υπόστρωμα προέρχονται κυρίως από απευθείας προσρόφιση του μοριακού NO σε επιφανειακά ανιόντα οξυγόνου του υποστρώματος [69]. Η συμμετοχή του οξυγόνου της αέριας φάσης στον σχηματισμό των τελευταίων θεωρείται λιγότερο πιθανή, αφού μια τέτοια περίπτωση θα προϋπόθετε την ανταλλαγή του επιφανειακού οξυγόνου του υποστρώματος με αυτό της αέριας φάσης. Η τελευταία διεργασία όμως είναι σημαντικά ενεργοποιημένη [70] και ο ρυθμός της αναμένεται να είναι πολύ χαμηλός στην θερμοκρασία των 140°C.

Τα πιο πάνω αποτελέσματα έρχονται σε καλή συμφωνία με τις κινητικές μελέτες που έγιναν στους καταλύτες Pt/MgO-CeO₂ και Pt/SiO₂ (Κεφάλαιο 4). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, ο ρυθμός παραγωγής N₂ βρέθηκε να είναι αρνητικής τάξης ως προς το οξυγόνο και για τους δύο καταλύτες. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του O₂ της αέριας φάσης

αυξάνεται ο ρυθμός καύσης του υδρογόνου και κατά συνέπεια μειώνεται ο ρυθμός αναγωγής του NO (θετικής τάξης ως προς το H₂, Πίνακας 4.3). Παρόλα αυτά, στην περίπτωση του καταλύτη Pt/MgO-CeO₂ η τάξη της αντίδρασης NO/H₂/O₂ ως προς το οξυγόνο υπολογίστηκε να είναι 2-3 φορές λιγότερο αρνητική σε σχέση με τον καταλύτη Pt/SiO₂. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στη συμμετοχή του οξυγόνου της αέριας φάσης στον μηχανισμό παραγωγής N₂O για τον καταλύτη Pt/SiO₂ και υποδεικνύει ότι με αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου αυξάνεται ο ρυθμός παραγωγής N₂O και κατά συνέπεια μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής N₂. Το τελευταίο γεγονός εξηγεί ικανοποιητικά την περισσότερο αρνητική τάξη ως προς το οξυγόνο που λήφθηκε στον καταλύτη Pt/SiO₂ σε σχέση με τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂.

6.3 Προτεινόμενος Μηχανισμός της Αντίδρασης NO/H₂/O₂ σε Στηριζόμενους Καταλύτες Pt/SiO₂ και Pt/MgO-CeO₂

Οι πληροφορίες που εξάγονται όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂ σε στηριζόμενους καταλύτες Pt σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. και όσα αναφέρονται στη βιβλιογραφία [54] συνοψίζονται ως ακολούθως:

Με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα [66, 67], η χημική προσρόφηση του H₂ από την αέρια φάση στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C είναι δυνατή στη μεταλλική επιφάνεια του Pt αλλά όχι στις επιφάνειες των μεταλλοξειδίων MgO και CeO₂. Συγκεκριμένα, το υδρογόνο χημειοροφάται διασπαστικά και αντιστρεπτά στην επιφάνεια του Pt σύμφωνα με την Εξ 6.13.



όπου s₁ είναι επιφανειακό άτομο Pt.

Παρόμοια, το οξυγόνο προσροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια του Pt σύμφωνα με την Εξ. 6.14 [70]. Αντίθετα με την περίπτωση του υδρογόνου, η χημειορόφηση του O₂ δεν είναι αντιστρεπτή σε συνήθεις θερμοκρασίες, λόγω του πολύ ισχυρού δεσμού Pt-O. Η διάσπαση του τελευταίου δεσμού (εκρόφηση μοριακού O₂) γίνεται δυνατή μόνο σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600°C [70]. Επιπλέον, το O₂ δύναται να προσροφηθεί σε μεταλλοξείδια τα οποία παρουσιάζουν κενές θέσεις οξυγόνου, όπως είναι για παράδειγμα τα CeO₂ και ZrO₂ [36, 37, 71, 72]. Το τελευταίο γεγονός επιβεβαιώνεται και από τα πειράματα TPD O₂ που έγιναν στα υποστρώματα MgO-CeO₂, La-Ce-Mn-O και La-Sr-Ce-Fe-O στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. Η χημειορόφηση οξυγόνου στα τελευταία μεταλλοξείδια ακολουθεί συνήθως διασπαστικό μηχανισμό [71] και είναι αντιστρεπτή (Εξ. 6.15). Παρόλα αυτά, υπάρχουν αναφορές στην βιβλιογραφία [73] και για μη διασπαστική προσρόφηση O₂ στα πιο πάνω οξείδια (Εξ. 6.16).





όπου s_2 και s_3 είναι κενές θέσεις οξυγόνου σε επιφάνεια μεταλλοξειδίου.

Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, το NO χημειοροφάται τόσο σε μεταλλικές όσο και σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων σχηματίζοντας διάφορα προσροφημένα είδη NO_x . Τα τελευταία είδη που έχουν ταυτοποιηθεί να σχηματίζονται στους καταλύτες που μελετήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. αναφέρονται στο Κεφάλαιο 5 (Πίνακας 5.4). Παρόλα αυτά, έχει βρεθεί στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. (πειράματα SSITKA) ότι τα περισσότερα από τα προσροφημένα είδη NO_x που αναφέρονται στον Πίνακα 5.4 είναι *ανενεργά* (inactive, spectator species) όσον αφορά την αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$. Τα *ενεργά* είδη που βρέθηκαν να λαμβάνουν μέρος στον μηχανισμό παραγωγής N_2 και N_2O στον καταλύτη Pt/SiO₂ είναι τα Pt-NO^{δ+} και Pt-NO₃. Τα είδη αυτά σχηματίζονται μετά από οξείδωση του προσροφημένου NO στο Pt σύμφωνα με τις Εξς. 6.17-6.19 [68].

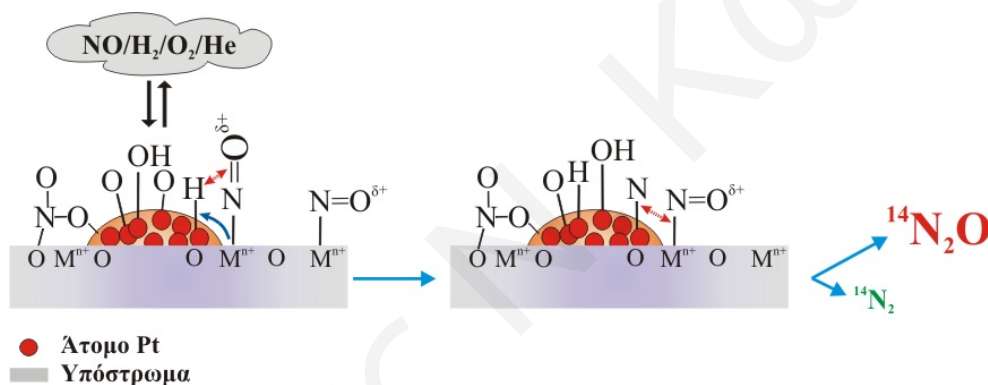


Με βάση τα πειράματα SSITKA βρέθηκε ότι ο μηχανισμός σχηματισμού N_2 εμπλέκει την αλληλεπίδραση δύο προσροφημένων ειδών, Pt-NO^{δ+} και Pt-NO₃. Αντίθετα, ο μηχανισμός σχηματισμού N_2O εμπλέκει την αλληλεπίδραση δύο ομοίων ειδών Pt-NO^{δ+}. Το τελευταίο αποτέλεσμα έχει παρατηρηθεί και από τον Burch και τους συνεργάτες του [74] οι οποίοι επίσης μελέτησαν τον μηχανισμό της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ σε καταλύτη Pt/SiO₂. Στην εργασία αυτή [74] δεν γίνεται καμία όμως αναφορά για την χημική σύσταση και την δομή των προσροφημένων ειδών που συμμετέχουν στον μηχανισμό παραγωγής N_2 και N_2O . Η χαμηλή εκλεκτικότητα σε N_2 (<60%) που παρουσίασε ο καταλύτης Pt/SiO₂ [74] υποδεικνύει ότι σε συνθήκες αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ εννοείται περισσότερο ή τουλάχιστον εξίσου η παραγωγή N_2O σε σχέση με την παραγωγή N_2 .

Αντίθετα, τα προαναφερθέντα προσροφημένα ενεργά είδη NO_x βρέθηκαν να είναι *ανενεργά* στην περίπτωση της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ για τους καταλύτες Pt/La-Ce-Mn-O και Pt/MgO-CeO₂. Στην περίπτωση αυτή ο σχηματισμός N_2 και N_2O βρέθηκε να προέρχεται από την αλληλεπίδραση των προσροφημένων ειδών M-NO^{δ+} και M-O-(NO)-O-Pt (όπου M, μεταλλοκατιόν του υποστρώματος). Το γεγονός ότι οι καταλύτες Pt/La-Ce-Mn-O και Pt/MgO-CeO₂ παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα σε N_2 υποδεικνύει ότι η αλληλεπίδραση των τελευταίων ειδών ευνοεί την παραγωγή N_2 παρά N_2O . Το είδος M-NO^{δ+} έχει βρεθεί να ανάγεται σε συνθήκες αντίδρασης (πειράματα SSITKA/DRIFTS). Σημειώνεται ότι η αναγωγή του προσροφημένου είδους NO^{δ+} στο υπόστρωμα δεν είναι δυνατή στη θερμοκρασία των 140°C. Αυτό επιβεβαιώνεται τόσο από τα πειράματα TPSR που έγιναν στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ (Σχήματα 5.26 και 5.28), όσο και από τη βιβλιογραφία [6-10]. Το τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι για να γίνει δυνατή η αναγωγή του είδους NO^{δ+} θα πρέπει αυτό να διαχυθεί (μέσω *back-spillover*) από το υπόστρωμα στην επιφάνεια του Pt. Η ύπαρξη

Τα προσροφημένα άτομα N που προκύπτουν από την αναγωγή των ειδών $M-NO^{\delta+}$ είναι δυνατό να αλληλεπιδράσουν με άλλα είδη $M-NO^{\delta+}$ τα οποία δεν έχουν διασπαστεί και που βρίσκονται κοντά στους κρυσταλλίτες Pt, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.8. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων SSITKA για τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂, το Σχ. 6.8 περιγράφει αποκλειστικά τα μηχανιστικά στάδια για τον σχηματισμό N₂O. Ο σχηματισμός N₂O με βάση το μηχανισμό του Σχήματος 6.8 υποδεικνύει ότι ο δεσμός N-O στο είδος $M-N=O^{\delta+}$ είναι αρκετά ισχυρός με αποτέλεσμα να μην μπορεί να διασπαστεί στις υπόψιν συνθήκες αντίδρασης. Αυτό ίσως θεωρείται αναμενόμενο, αφού η απομάκρυνση ηλεκτρονίων από το μόριο του NO (θετικό φορτίο στο είδος $M-NO^{\delta+}$) ισχυροποιεί το δεσμό N-O.

Το γεγονός ότι οι καταλύτες Pt/La-Ce-Mn-O και Pt/MgO-CeO₂ παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα σε N₂ (S_{N2}>80%) υποδεικνύει ότι σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ ευνοείται ο μηχανισμός του Σχήματος 6.7 σε σχέση με αυτόν του Σχήματος 6.8.



Σχήμα 6.8: Αλληλεπίδραση των προσροφημένων ειδών $M-NO^{\delta+}$ προς παραγωγή N₂O.

Ο Maunula και οι συνεργάτες του [29] μελέτησαν τον μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂ με πειράματα SSITKA σε καταλύτη 0.2%κ.β.Pt/CeO₂-Al₂O₃. Στην εργασία αυτή αναφέρεται ότι ένα από τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης NO/H₂ είναι το $*ON.....NO^*$ [29]. Επιπλέον, οι συγγραφείς αναφέρουν ότι το τελευταίο είδος οδηγεί κυρίως στην παραγωγή N₂ μέσω ενός μηχανισμού ο οποίος δεν προϋποθέτει τον σχηματισμό προσροφημένων ατόμων N. Τα πιο πάνω αποτελέσματα σχετίζονται με αυτά της παρούσας Δ.Δ. για τους ακόλουθους λόγους:

α) Ο καταλύτης 0.2%κ.β.Pt/CeO₂-Al₂O₃ παρουσιάζει παρόμοια χημική σύσταση με τον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/MgO-CeO₂ (παρόμοια φόρτιση Pt και παρουσία CeO₂ στο υπόστρωμα). Το γεγονός αυτό επιτρέπει μια πιο άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν στους δύο τελευταίους καταλύτες.

β) Σύμφωνα με τον Maunula και τους συνεργάτες του [29], ο σχηματισμός του ενεργού ενδιάμεσου είδους $*ON.....NO^*$ που σχηματίζεται στον καταλύτη Pt/CeO₂-

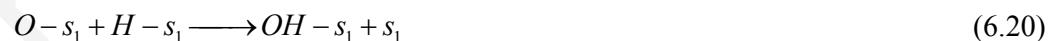
Al₂O₃ προϋποθέτει την αλληλεπίδραση δύο διαφορετικών ειδών NO_x, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. για τον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂.

γ) Έχει αναφερθεί ότι το ενδιάμεσο είδος *ON.....NO* οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό N₂ παρά N₂O [29], γεγονός που επίσης έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ.

δ) Το φαινόμενο *spillover* ειδών NO_x έχει παρατηρηθεί τόσο στον καταλύτη Pt/CeO₂-Al₂O₃ [29] όσο και στον καταλύτη Pt/MgO-CeO₂.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο Burch και οι συνεργάτες του [64, 65, 74] μελέτησαν το μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂ με πειράματα SSITKA (χρήση φασματογράφου μάζας) σε καταλύτη Pt/SiO₂. Στην εργασία αυτή έχει βρεθεί ότι ο σχηματισμός N₂ προέρχεται από την αλληλεπίδραση δύο διαφορετικών προσροφημένων ειδών NO_x, σε αντίθεση με το N₂O το οποίο σχηματίζεται μετά από αλληλεπίδραση δύο ομοίων προσροφημένων ειδών [74]. Σημειώνεται όμως ότι η χημική σύσταση και δομή των τελευταίων προσροφημένων ειδών δεν έχουν προσδιοριστεί [64, 65, 74]. Παρόλα αυτά, είναι ξεκάθαρο ότι τα αποτελέσματα της τελευταίας εργασίας έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. όσον αφορά τον αριθμό των ενεργών ειδών NO_x τα οποία συμμετέχουν στο μηχανισμό παραγωγής N₂ και N₂O (Σχήματα 6.7 και 6.8). Τα αποτελέσματα του Maunula και των συνεργατών του [29], όπως επίσης και του Burch και των συνεργατών του [63-65, 74], ενισχύουν και επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Παρόλα αυτά, οι λεπτομερείς μελέτες που έγιναν στην παρούσα Δ.Δ. έδωσαν πολύ περισσότερες πληροφορίες όσον αφορά την χημική σύσταση και δομή των προσροφημένων ειδών που συμμετέχουν στο μηχανισμό παραγωγής N₂ και N₂O για την αντίδραση NO/H₂/O₂ τόσο στον καταλύτη Pt/SiO₂ όσο και στους εξαιρετικά εκλεκτικούς καταλύτες Pt/MgO-CeO₂ και Pt/La-Ce-Mn-O.

Τέλος, η παραγωγή H₂O σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂ με μεγάλη περίσσεια οξυγόνου σε στηριζόμενους καταλύτες Pt προέρχεται κυρίως από την αντίδραση καύσης του υδρογόνου. Τα προσροφημένα άτομα H είναι δυνατό να αντιδράσουν με προσροφημένα άτομα O στο Pt προς παραγωγή προσροφημένων ειδών OH. Η παραγωγή OH προέρχεται επίσης και από την αντίδραση αναγωγής των NO_x από ατομικά προσροφημένα H (Σχήματα 6.7 και 6.8). Ο σχηματισμός νερού προκύπτει από την αντίδραση ενός προσροφημένου OH με ένα προσροφημένο άτομο H (Εξ. 6.21).



Αναμένεται ότι ο ρυθμός καύσης του υδρογόνου (Εξ. 6.20 και 6.21) θα έχει σημαντική επίδραση στη ρύθμιση της επιφανειακής κάλυψης του ατομικού προσροφημένου H (θ_H). Όπως έχει ήδη αναφερθεί διεξοδικά, η τελευταία παράμετρος έχει βρεθεί να παίζει σημαντικό ρόλο στην ρύθμιση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης NO/H₂/O₂ σε N₂ σε στηριζόμενους καταλύτες Pt (υποενότητα 6.1.1). Το

τελευταίο γεγονός υποδεικνύει ότι ο ρυθμός καύσης του υδρογόνου μπορεί να καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τόσο το ρυθμό αναγωγής του NO όσο και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε N₂.

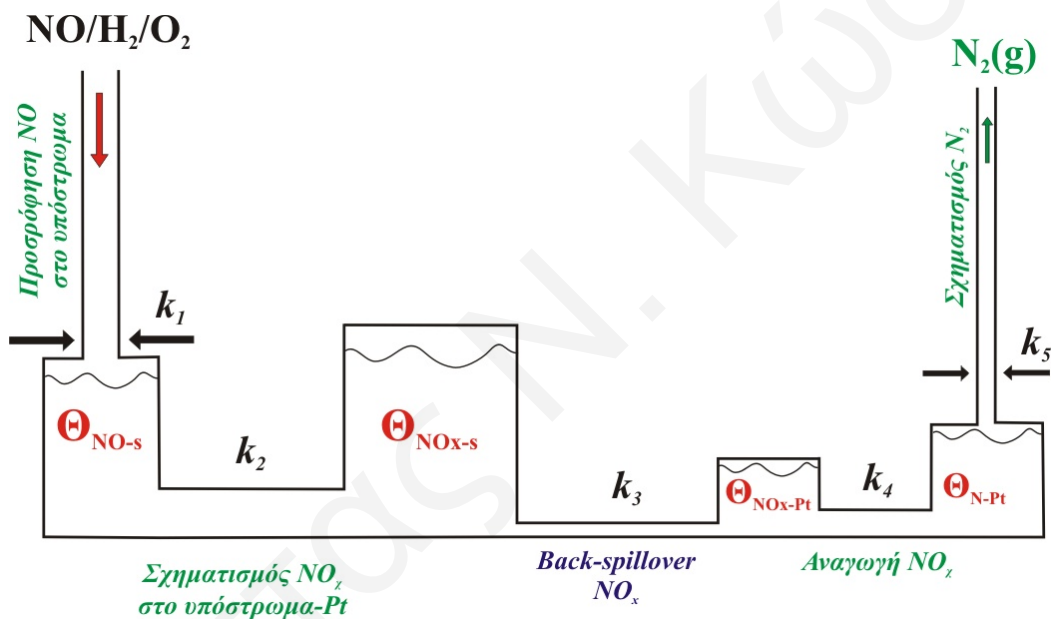
• **Προσδιορισμός Αργού Βήματος (Rate-determining Step) της Αντίδρασης NO/H₂/O₂**

Ο προσδιορισμός του αργού βήματος μιας αντίδρασης είναι συνήθως πολύ δύσκολο έργο και απαιτεί το συνδυασμό πολλών πειραματικών *in situ* τεχνικών αλλά και θεωρητικών υπολογισμών για σκοπούς σύγκρισης αποτελεσμάτων. Το πρόβλημα αυτό γίνεται ακόμα πιο δύσκολο στην περίπτωση όπου η αντίδραση εμπλέκει μεγάλο αριθμό στοιχειωδών μηχανιστικών βημάτων. Σε θεωρητικές μελέτες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία γίνεται υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης διαφόρων στοιχειωδών βημάτων που πιθανόν να λαμβάνουν μέρος στο μηχανισμό της αντίδρασης NO/H₂/O₂ [54]. Έχει βρεθεί ότι το βήμα συνδυασμού δύο προσροφημένων ατόμων N προς παραγωγή αερίου N₂ παρουσιάζει υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με τα βήματα σχηματισμού και διάσπασης των NO_x [54]. Παρόλα αυτά, πρέπει να αναφερθεί ότι στις μελέτες αυτές δεν λαμβάνεται υπόψη το βήμα *back-spillover* ειδών NO_x από το υπόστρωμα στο μέταλλο.

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής μπορούν να αναφερθούν τα ακόλουθα σημεία όσον αφορά το αργό βήμα της αντίδρασης NO/H₂/O₂ στον καταλύτη Pt/Mg-Ce-O.

1. Τα πειράματα SSITKA (χρήση φασματογράφου μάζας) αποδεικνύουν την ύπαρξη σημαντικής ποσότητας ενεργών προσροφημένων NO_x στο υπόστρωμα MgO-CeO₂ σε συνθήκες αντίδρασης NO/H₂/O₂. Με βάση το γεγονός αυτό αναμένεται ότι το βήμα της προσρόφησης του NO ή σχηματισμού των NO_x δεν μπορεί να είναι το αργό βήμα της αντίδρασης. Αντίθετα, το αργό βήμα της αντίδρασης θα πρέπει να είναι ένα στοιχειώδες βήμα το οποίο ακολουθεί, όπως υποδεικνύεται στο Σχήμα 6.9 (π.χ., *back-spillover* NO_x).
2. Έχει βρεθεί ότι η επιφανειακή συγκέντρωση ενεργών ειδών NO_x στο Pt είναι πρακτικά μηδέν (πειράματα SSITKA/DRIFTS). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι ο ρυθμός του βήματος αναγωγής των NO_x τα οποία διαχέονται από το υπόστρωμα στο Pt είναι πολύ γρηγορότερος από αυτούς του *back-spillover* NO_x (Σχήμα 6.9).
3. Με βάση τα πειράματα TPSR σε H₂/He μετά από αντίδραση NO/H₂/O₂, δεν παρατηρήθηκε εκρόφιση NH₃, ενώ παρατηρήθηκε εκρόφιση σχετικά μικρής ποσότητας N₂. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η επιφανειακή συγκέντρωση των προσροφημένων ατόμων NH_x (χ₂≈0) πιθανόν να είναι πολύ μικρή. Παρόλα αυτά, θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής δεν είναι επαρκή για την απόδειξη του γεγονότος αυτού. Σημειώνεται ότι τα προσροφημένα άτομα N στο Pt δεν είναι ενεργά στο υπέρυθρο και γι' αυτό δεν ήταν δυνατό να ανιχνευθούν με την τεχνική DRIFTS [47]. Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητη η χρήση Φασματοσκοπίας Raman [47].

Σύμφωνα με τα όσα αναφέρονται στη βιβλιογραφία, η επιφανειακή διάχυση ειδών από μια φάση σε άλλη (spillover) είναι συνήθως ενεργοποιημένη διεργασία [75]. Με βάση το γεγονός αυτό και τα όσα έχουν αναφερθεί πιο πάνω θα μπορούσε να πει κανείς ότι το αργό βήμα της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στον καταλύτη Pt/Mg-Ce-O είναι πιθανότατα αυτό του *back-spillover* ειδών NO_x από το υπόστρωμα στο Pt. Το Σχήμα 6.9 παρουσιάζει ποιοτικά τους ρυθμούς μερικών από τα στοιχειώδη μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στον καταλύτη Pt/Mg-Ce-O. Οι δεξαμενές του Σχήματος 6.9 αντιπροσωπεύουν την συγκέντρωση (επιφανειακή κάλυψη, θ) των διαφόρων ενεργών ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ τα κανάλια σύνδεσης αντιπροσωπεύουν την ειδική ταχύτητα, k , του στοιχειώδους βήματος. Κανάλια σύνδεσης μεγαλύτερης διατομής δηλώνουν μεγαλύτερη τιμή στην ειδική σταθερά k του μηχανιστικού βήματος.



Σχήμα 6.9: Διαγραμματική απεικόνιση επιφανειακών καλύψεων (δεξαμενές) και ειδικών ταχυτήτων, k 's (κανάλια σύνδεσης), στοιχειωδών μηχανιστικών βημάτων για τα ενεργά ενδιάμεσα είδη τα οποία βρίσκονται στο μηχανιστικό δρόμο παραγωγής $\text{N}_2(\text{g})$ από την αναγωγή NO (αντίδραση $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$) στον καταλύτη Pt/Mg-Ce-O.

Βιβλιογραφία

1. Burch, R., Coleman, M.D., Appl. Catal. B:Envir. 23, 115 (1999).
2. Ueda, A., Nakao, T., Azuma, M., and Kobayashi, T., Catal. Today 45, 135
3. Frank, B., Emig, G., Renken, A., Appl. Catal. B:Envir. 19, 45 (1998).
4. Belessi, V.C., Costa, C.N., Bakas, T.V., Anastasiadou, T., Pomonis, P.J., Efstathiou, A.M., Catal. Today 59, 347 (2000).
5. Machida, M., Ikeda, S., Kurogi, D., Kijima, T., Appl. Catal. B:Envir. 35, 107 (2001).
6. Kaspar, J., Fornasiero, P., Graziani, M., Catal. Today 50, 285 (1999).
7. Kikuyama, S., Matsukuma, I., Kikuchi, R., Sasaki, K., Eguchi, K., Appl. Catal. A: General 5840, 1 (2001).
8. Eguchi, K., Kondo, T., Hayashi, T., Arai, H., Appl. Catal. B: Envir. 16, 69 (1998).
9. Cunha, M.C.P.M., Weber, M., Nart, F.C., J. Electroanal. Chem. 414, 163 (1996).
10. Klingenberg, B., and Vannice, M.A., Appl. Catal. B: Envir. 21, 19 (1999), and references therein.
11. Xue, E., Seshan, K., Ross, J.R.H., Appl. Catal. B: Envir. 11, 65 (1996).
12. Kladis, C., Bhargava, S.K., Foger, K., Akolekar, D.B., Catal. Today 63, 297 (2000).
13. Ferri, D., Forni, L., Dekkers, M.A.P., Nieuwenhuys, B.E., Appl. Catal. B:Envir. 16, 339 (1998).
14. Tejuca, L.G., Fierro, J.L.G., Tascon, J.M.D., Adv. Catal. 36, 237 (1989).
15. Levy, P.J., Pitchon, V., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M. and Gauthier, C., J. Catal. 178, 363 (1998).
16. Ghorbel, A. and Primet, M., J. Chem. Phys., 73, 1 (1976).
17. Busca, G. and Lorenzelli, V., J. Catal. 72, 303 (1981).
18. Mizusaki, J., Sasamoto, T., Cannon, W.R., and Bowen, H.K., J. Amer. Ceram. Soc. 65, 363 (1982).
19. Yi, G., Hayakawa, T., Andersen, A.G., Suzuki, K., Hamakawa, S., York, A.E., Shimizu, M., Takehira, K., Catal. Letters 38, 189 (1996).
20. Schwab, G.M., in "Advances in Catalysis" (D.D. Eley, H. Pines, and P.B. Weisz, Eds.), Vol. 27, p.1. Academic Press, New York, 1978.
21. Solymosi, F., Catal. Rev. 1, 233 (1967).
22. Belessi, V.C., Bakas, T.V., Costa, C.N., Efstathiou, A.M., Pomonis, P.J., Appl. Catal. B:Envir. 28, 13 (2000).

23. Shaw, E.A., Rayment, T., Walker, A.P., Lambert, R.M., Appl. Catal. 67, 151 (1990).
24. Bentrup, U., Bruckner, A., Richter, M. and Fricke, R., Appl. Catal. B: 32, 229 (2001).
25. Hodjati, S., Vaezzadeh, K., Petit, C., Pitchon, V. and Kiennemann, A., Appl. Catal. B: 26, 5 (2000).
26. Eguchi, K., Watabe, M., Ogata, S. and Arai, H., J. Catal. 158, 420 (1996).
27. Fritz, A., and Pitchon, V., Appl. Catal. B:Envir. 13, 1 (1997).
28. Burch, R., Shestov, A. A. and Sullivan, J. A., J. Catal. 186, 353 (1999).
29. Maunula, T., Ahola, J., Salmi, T., Haario, H., Harkonen, M., Luoma, M. And Pohjola, V., Appl. Catal. B: 12, 1287 (1997).
30. Picolo, L. and Henry, C.R., Surf. Sc. 452, 198 (2000).
31. Garin, F., Appl. Catal. A: General 222, 183 (2001).
32. Centi, G., J. Mol. Catal. A 173, 287 (2001).
33. Solymosi, F. and Knozinger, H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86(2), 389 (1990).
34. Hecker, W.C., Bell, A.T., J. Catal. 92, 247 (1985).
35. Shustorovich, E. and Bell, A. T., Surf. Sci. 289, 127 (1993).
36. Yao, H.C. and Yu Yao, Y.F., J. Catal. 86, 254 (1984).
37. Bedrane, S., Descorme, C. and Duprez, D., Catal. Today 75(1-4), 401 (2002).
38. Lu, X., Wang, N. and Zhang, Q., Chem. Phys. Lett. 300, 109 (1999).
39. Van Santen, R.A., Van Leeuwen, P.W.N.M., Moilijn, J.A. and Averill, B.A., Eds. "Catalysis: An Integrated Approach", Stud. Surf. Sc. Catal. 123, Elsevier (1999).
40. Busca, G., Catal. Today 41, 191 (1998).
41. Pajonk, G.M., Appl. Catal. A: General 202, 157 (2000).
42. Λυκουργιώτη, Α.Σ., "Παρασκευή μη Στηριζόμενων Καταλυτών", Πανεπιστήμιο Πατρών, (2001).
43. Zecchina, A., Lamberdi, C. and Bordiga, S., Catal. Today 41, 169 (1998).
44. Zirconium in Emission Control, Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, P.A. (1997).
45. Koper, M.T.M. and van Santen, R.A., J. Electroanalyt. Chem. 476, 64 (1999).
46. Thomasson, P., Tyagi, O.S. and Knozinger, H., Appl. Catal. A: General 181, 181 (1999).
47. Ryczkowski, J., Catal. Today 68, 263 (2001).

48. Levoguer, C.L. and Nix, R.M., *Surf. Sci.* 365, 672 (1996).
49. Huang, S.-J., Walters, A.B. and Vannice, M.A., *Catal. Lett.* 64, 77 (2000).
50. Zaera, F., *Prog. Surf. Sci.* 69, 1 (2001).
51. Richardson, J.T., *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press, New York, 134 (1989).
52. Haber, J., in *Surface Properties and Catalysis by Non-Metals* (Eds.: Bonnelle, J.P., Delmon, B. and Derouane, E.), Reidel, Dordrecht, 1 (1983).
53. Mejias, J.A., Berry, A.J., Refson, K. and Fraser, D.G., *Chem. Phys. Lett.* 314, 558 (1999).
54. Pârvulescu, V.I., Grange, P., Delmon, B., *Catal. Today* 46, 233 (1998).
55. Twigg, M.V., *Plat. Met. Rev.* 43, 28 (1989).
56. Yoshinari, T., Sato, K., Heneda, M., Kintaichi, Y. and Hamada, H., *Appl. Catal. B: Environmental*, in press (2002).
57. Centi, G., Perathoner, S., Vazzana, F., Marella, M., Tomaselli, M. and Mantegazza, M., *Adv. Envir. Res.* 4, 325 (2000).
58. Heneda, M., Kintaichi, Y. and Hamada, H., *Appl. Catal. B: Environmental* 31, 251 (2001).
59. Hodjati, S., Petit, C., Pitchon, V. and Kiennemann, A., *Appl. Catal. B: Environmental* 30, 247 (2001).
60. Subramanian, S., Kulda, R.J., Chun, W. and Chattha, M.S., *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1805 (1993).
61. Matsumoto, S., Ikeda, Y., Suzuki, H., Ogai, M. and Miyoshi, N., *Appl. Catal. B: Environmental* 25, 115 (2000).
62. Burch, R., Breen, J.P. and Meunier, F.C., *Appl. Catal. B: Environmental* 39, 283 (2002).
63. Burch, R., Sullivan, J.A., *J. Catal.* 182, 489 (1999).
64. Burch, R., Shestov, A.A., Sullivan, J.A., *J. Catal.* 182, 497 (1999).
65. Burch, R., Shestov, A.A., Sullivan, J.A., *J. Catal.* 186, 353 (1999).
66. Shustorovich, E., Ed. "Metal-Surface Reaction Energetics", VCH Publishers (1991).
67. Hasse, G. and Asscher, M., *Surf. Sci.* 191, 75 (1987).
68. Olsson, L. and Fridell, E., *J. Catal.* 210 (2), 340 (2002).
69. Klingenberg, B. and Vannice, M.A., *Chem. Mater.* 8, 2755 (1996).
70. Dabrowski, A., *Adv. Coll. Inter. Sci.* 93, 135 (2001).

71. Nygren, M.A. and Pettersson, L.G.M., Chem. Phys. Lett. 230(4-5), 456 (1994).
72. Varlamov, Y.D., Bobrenok, O.F., Predtechensky, M.R. and Varlamov, Y.D.,
Sensors and Actuators B: Chemical 31(1-2), 119 (1996).
73. Descorme, C., Madier, Y. and Duprez, D., J.Catal. 196, 167 (2000).
74. Burch, R., Shestov, A.A., Sullivan, J.A., J. Catal. 188, 69 (1999).
75. Pajonk, G.M., Appl. Catal. A: General 202, 157 (2000).

Κώστας Ν. Κώστα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Μαθηματική Προσομοίωση του Φαινομένου Αποθήκευσης Οξυγόνου σε Καταλύτες Pd/CeO₂

7.1 Εισαγωγή

Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται η ανάπτυξη ενός κινητικού μοντέλου και μαθηματικού για την προσομοίωση δυναμικών πειραμάτων με τη χρήση παλμών CO με στόχο τη μέτρηση της αποθηκευτικής ικανότητας σε οξυγόνο στηριζομένων καταλυτών Pd/CeO₂, όπως επίσης και αποτελέσματα αυτής της προσομοίωσης. Το μοντέλο που έχει αναπτυχθεί επιτρέπει τον υπολογισμό της ειδικής σταθεράς (k) του ρυθμού της αντίδρασης CO με άτομα οξυγόνου χημειοροφημένα στο μέταλλο (Pd) ή με επιφανειακά άτομα οξυγόνου της δομής PdO, προς παραγωγή CO₂. Επίσης, το μοντέλο επιτρέπει τον υπολογισμό της φαινόμενης ειδικής σταθεράς ($k_{\text{φαιν}}$) του ρυθμού επιφανειακής διάχυσης του οξυγόνου από το CeO₂ στο Pd/PdO (back-spillover) και χημικής προσρόφησης του στο τελευταίο. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της δυναμικής απόκρισης του παλμού CO επιτρέπουν επίσης τον υπολογισμό των δύο προαναφερθέντων ρυθμών κάτω από δυναμικές συνθήκες. Οι δυο αυτοί ρυθμοί δεν μπορούν να μετρηθούν πειραματικά. Να σημειωθεί ότι είναι η πρώτη φορά που παρουσιάζονται στη διεθνή βιβλιογραφία αποτελέσματα προσομοίωσης αυτού του τύπου δυναμικού πειράματος για μελέτη του φαινομένου αποθήκευσης οξυγόνου σε μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες (υπόστρωμα CeO₂).

7.2 Θεωρητικό Μέρος

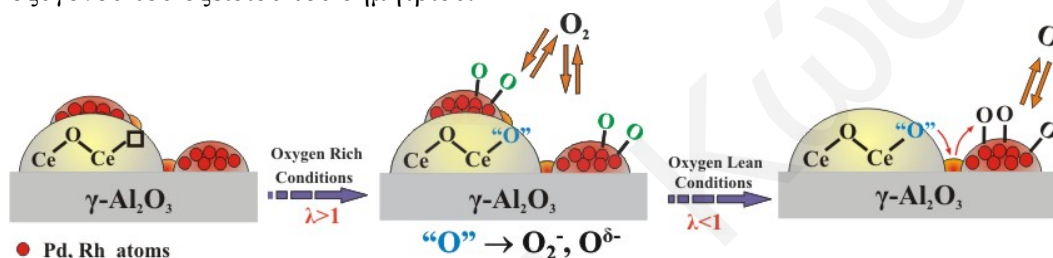
7.2.1 Αρχή του Φαινομένου “Αποθήκευσης Οξυγόνου”

Το φαινόμενο αποθήκευσης οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC) περιλαμβάνει τις διαδικασίες προσρόφησης και *spillover* οξυγόνου από το μέταλλο στο υπόστρωμα (π.χ. CeO₂), ενώ η μέτρηση του αποθηκευμένου οξυγόνου με εκλεκτική αντίδραση με το CO ή H₂ περιλαμβάνει το φαινόμενο της επιφανειακής διάχυσης του οξυγόνου από το CeO₂ στο μέταλλο (oxygen back-spillover). Ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου παρουσιάζουν οξειδία σπάνιων γαιών τα κυριότερα από τα οποία είναι το οξείδιο του δημητρίου (CeO₂) και το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO₂) [1-5], λόγω της ύπαρξης μεγάλης συγκέντρωσης κενών θέσεων οξυγόνου στην κρυσταλλική τους δομή. Το φαινόμενο OSC βρέθηκε να παίζει πολύ σημαντικό ρόλο σε πολλές ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις, οι κυριότερες από τις οποίες είναι οι αντιδράσεις οξειδωσης, οξειδωτικής σύζευξης (oxidative coupling) και αναμόρφωσης (reforming) [6, 7].

Το φαινόμενο αποθήκευσης οξυγόνου έχει ορισθεί ως “η ικανότητα ορισμένων στερεών υλικών να αποθηκεύουν οξυγόνο όταν εκτίθενται σε αέριο ρεύμα όπου υπάρχει πλεόνασμα οξυγόνου (oxygen rich conditions) και να ελευθερώνουν το

αποθηκευμένο οξυγόνο μέσω μηχανισμού διάχυσης προς μια δεύτερη στερεή φάση η οποία μπορεί να χημειοροφήσει οξυγόνο”. Το φαινόμενο OSC έχει συνδεθεί άμεσα με την καταλυτική τεχνολογία του μετατροπέα καυσαερίων βενζινοκίνητων αυτοκινήτων.

Η περιγραφή του φαινομένου του OSC σε ένα τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα αυτοκινήτων φαίνεται στο Σχήμα 7.1. Σύμφωνα με το Σχήμα 7.1, οι κρυσταλλίτες του οξειδίου του δημητρίου (oxygen storage medium) είναι εναποτιθέμενοι σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (υπόστρωμα στην τεχνολογία του καταλυτικού μετατροπέα). Οι κρυσταλλίτες της ενεργού φάσης (ευγενή μέταλλα Pd και Rh) είναι εναποτιθέμενοι είτε στην επιφάνεια του Al_2O_3 είτε στην επιφάνεια του CeO_2 . Όπως φαίνεται στο Σχ. 7.1, σε οξειδωτικές συνθήκες καυσαερίου ($\lambda > 1$), οξυγόνο από την αέρια φάση μπορεί να χημειοροφηθεί τόσο στα μέταλλα όσο και στις κενές θέσεις οξυγόνου του οξειδίου του δημητρίου.



Σχήμα 7.1: Σχηματική παράσταση του φαινομένου αποθήκευσης οξυγόνου σε τριοδικό καταλύτη αυτοκινήτων (three-way catalyst).

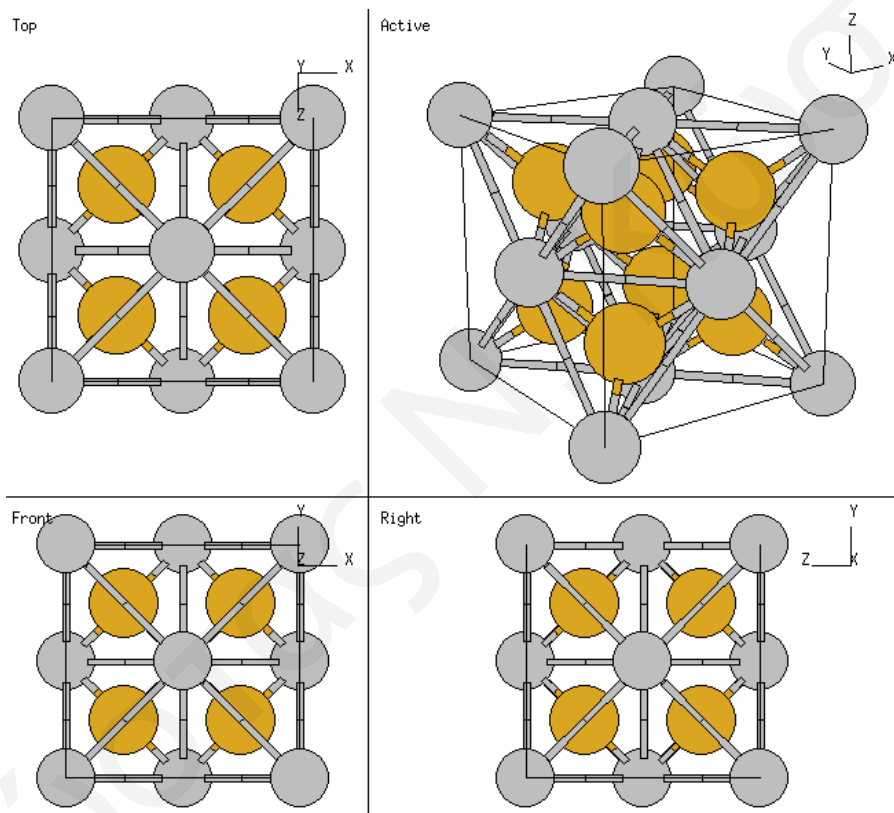
Ακολούθως, σε συνθήκες όπου υπάρχει έλλειμμα οξυγόνου ($\lambda < 1$), το οξυγόνο που έχει χημειοροφηθεί στις κενές θέσεις του CeO_2 , μέσω ενός μηχανισμού *back-spillover* διαχέεται στην επιφάνεια των μετάλλων όπου και αλληλεπιδρά με την αέρια φάση ή συμμετέχει σε επιφανειακές αντιδράσεις στο μέταλλο.

7.2.2 Ιδιότητες του CeO_2

Η κρυσταλλική δομή του οξειδίου του δημητρίου φαίνεται στο Σχήμα 7.2. Η δομή αυτή είναι κυβική εδροκεντρωμένη (face centered cubic, fcc) και ανήκει στις δομές τύπου CaF_2 [8, 9]. Κάθε ανιόν O^{2-} περιβάλλεται από ένα τετράεδρο κατιόντων Ce^{4+} , που είναι τοποθετημένο στο κέντρο μιας κυβικής διαμόρφωσης ισοδύναμων ατόμων O^{2-} .

Το οξείδιο του δημητρίου παρουσιάζει μια ιδιαιτερότητα στην δομή του, το γεγονός ότι μπορεί να έχει κενές θέσεις οξυγόνου στη δομή του (επιφάνεια /κυρίως κρυσταλλική δομή), δηλαδή μπορεί να παρουσιάζει μια συνεχή σειρά μη στοιχειομετρικών σταθερών φάσεων, CeO_{2-x} , μεταξύ του CeO_2 (Ce^{IV}) και Ce_2O_3 (Ce^{III}). Έτσι, μπορεί εύκολα να αποθηκεύσει οξυγόνο όχι μόνο στην επιφάνειά του αλλά και στο εσωτερικό της κρυσταλλικής του δομής. Οι κενές θέσεις οξυγόνου είναι ατέλειες (σφάλματα) της κρυσταλλικής δομής. Η δημιουργία κενής θέσης στη κρυσταλλική δομή του οξειδίου του δημητρίου προκαλεί σημαντική αύξηση της

εντροπίας (ΔS°) του. Για παράδειγμα, 1mol ανιόντων οξυγόνου στη κρυσταλλική δομή του οξειδίου του δημητρίου δημιουργεί 10^{23} πιθανές θέσεις για δημιουργία κενής θέσης οξυγόνου. Η ενθαλπία (ΔH°) που απαιτείται για να διαμορφωθεί η ατέλεια αυτή αντισταθμίζεται περισσότερο από το κέρδος στην εντροπία της κρυσταλλικής δομής με αποτέλεσμα η ελεύθερη ενέργεια (ΔG°) να μειώνεται [10]. Ο τύπος της ατέλειας που υπερισχύει σε μια κρυσταλλική δομή είναι αυτός που δημιουργείται πιο εύκολα (με τη μικρότερη ενθαλπία) [10]. Στην περίπτωση του οξειδίου του δημητρίου, η ατέλεια που υπερισχύει είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου οι οποίες σταθεροποιούν τη συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή.



Σχήμα 7.2 : Κρυσταλλική δομή οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) σε πρόσοψη, κάτοψη και πλάγια όψη [8, 9].

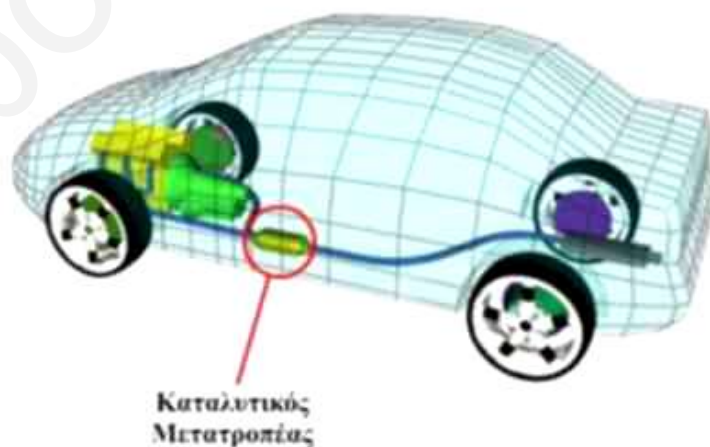
Το CeO_2 είναι συνήθως κρυσταλλικό στερεό χρώματος λευκού ή υποκίτρινου. Το Ce_2O_3 είναι επίσης κρυσταλλικό και έχει χρώμα κίτρινο προς πράσινο. Τα δύο στερεά έχουν πολύ ψηλό σημείο τήξεως που φτάνει τους 2300°C [11]. Παρόλα αυτά τα δύο στερεά έχουν διαφορετική πυκνότητα. Το CeO_2 έχει πυκνότητα 7.35 g/cm^3 , ενώ το Ce_2O_3 6.2 g/cm^3 . Οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες του CeO_2 αναφέρονται στον Πίνακα 7.1 [11].

Πίνακας 7.1: Φυσικές ιδιότητες του οξειδίου του δημητρίου (CeO_2).

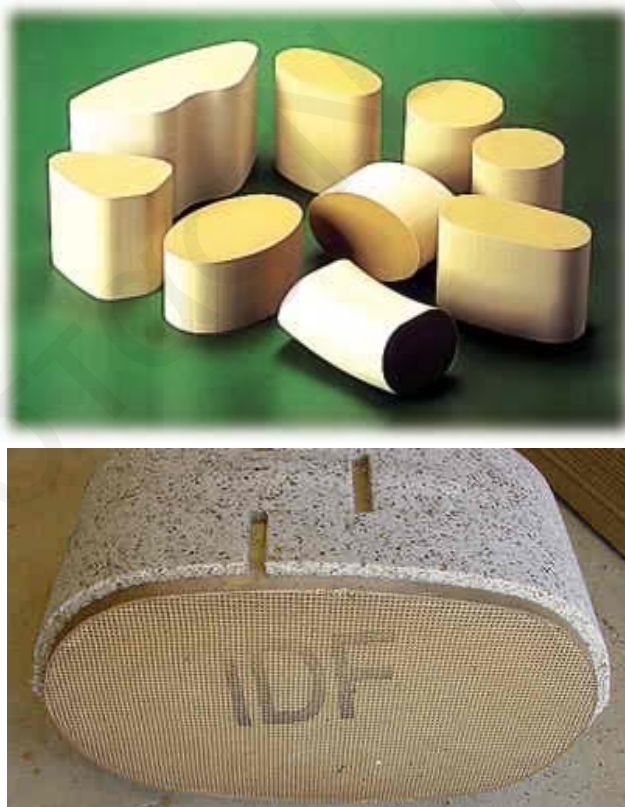
Ιδιότητα	Τιμή
Μοριακή μάζα (g/mol.)	172.1142
Ειδικό βάρος	7.28
Σημείο τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	2500 (περίπου)
Σκληρότητα (Mohs) στους 20°C	6
Χρώμα	Λευκό έως υποκίτρινο
Αριθμός CAS	1306-38-3
Συντελεστής διαστολής στους 20°C	8×10^{-8} ($T=2100^{\circ}\text{C}$)
Κρυσταλλική δομή	Κυβική εδροκεντρωμένη

7.2.3 Τριοδικός Καταλυτικός Μετατροπέας (TWC) Αυτοκινήτων

Οι περισσότερες βιομηχανίες αυτοκινήτων χρησιμοποιούν σήμερα μονολιθικούς καταλυτικούς μετατροπείς για την αντιμετώπιση της αέριας ρύπανσης (NO_x , CO , C_xH_y) που προκαλούν τα καυσαέρια από τη μηχανή εσωτερικής καύσης του αυτοκινήτου. Η θέση του καταλυτικού μετατροπέα σε ένα τυπικό αυτοκίνητο φαίνεται στο Σχήμα 7.3. Παλαιότερα οι καταλυτικοί μετατροπείς έφεραν τον καταλύτη με την μορφή pellets από γ -αλούμινα στην οποία είναι εναποτιθέμενα τα πολύτιμα μέταλλα. Οι μονολιθικοί κεραμικοί καταλυτικοί μετατροπείς χρησιμοποιούν σήμερα ως υπόστρωμα για εναπόθεση του washcoat ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pd, Rh, CeO_2 , Ce-Zr-O, La_2O_3 , κ.α.) κυψελωτό κεραμικό φορέα (μονόλιθο) που είναι συνήθως τεχνητός κορδιερίτης ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) [12].

**Σχήμα 7.3:** Θέση του καταλυτικού μετατροπέα σε ένα τυπικό αυτοκίνητο.

Ο κορδιερίτης έχει μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής, γεγονός που του προσδίδει την απαραίτητη αντοχή στις απότομες μεταβολές που υφίστανται οι καταλυτικοί μετατροπείς. Οι κυψελωτοί κεραμικοί φορείς παρουσιάζουν μεγάλη γεωμετρική επιφάνεια, μικρή πτώση πίεσης και μικρή θερμοχωρητικότητα. Τα αναφερόμενα χαρακτηριστικά εξαρτώνται από το πάχος των τοιχωμάτων και την πυκνότητα των κυψελίδων του μονόλιθου [13]. Το Σχήμα 7.4 παρουσιάζει φωτογραφίες κεραμικών μονόλιθων διαφορετικής γεωμετρίας (Σχ. 7.4α) καθώς και την τομή ενός απ' αυτούς (Σχ. 7.4β). Η επιφάνεια που δημιουργείται από τη κυψελωτή κατασκευή ονομάζεται γεωμετρική επιφάνεια. Ο κεραμικός φορέας είναι σχεδόν μη πορώδης με μικρή ειδική επιφάνεια ($<5 \text{ m}^2/\text{g}$) [13]. Η γεωμετρική επιφάνεια του φορέα επικαλύπτεται με ένα στρώμα αλουμίνας ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) υψηλής εσωτερικής επιφάνειας όπου είναι εναποτιθέμενα τα πολύτιμα μέταλλα (Pd και Rh) υπό μορφή μικρών κρυσταλλιτών. Η επικάλυψη του κεραμικού με αλούμινα επιτυγχάνεται μέσω ενός υδατικού αιωρήματος. Το αιώρημα συνήθως προέρχεται από υγρή άλεση αλουμίνας και απαιτείται να έχει χαμηλό ιξώδες και υψηλή συγκέντρωση στερεών [13]. Η τοποθέτηση των ενεργών συστατικών γίνεται με εναπόθεση των πολύτιμων μετάλλων από τα αντίστοιχα υδατοδιαλυτά άλατα.



Σχήμα 7.4: (α) Διάφορα γεωμετρικά σχήματα κεραμικού μονόλιθου και (β) Τομή κυψελωτού κεραμικού μονόλιθου.

Η διασπορά των πολύτιμων μετάλλων στο φορέα αποσκοπεί στα ακόλουθα:

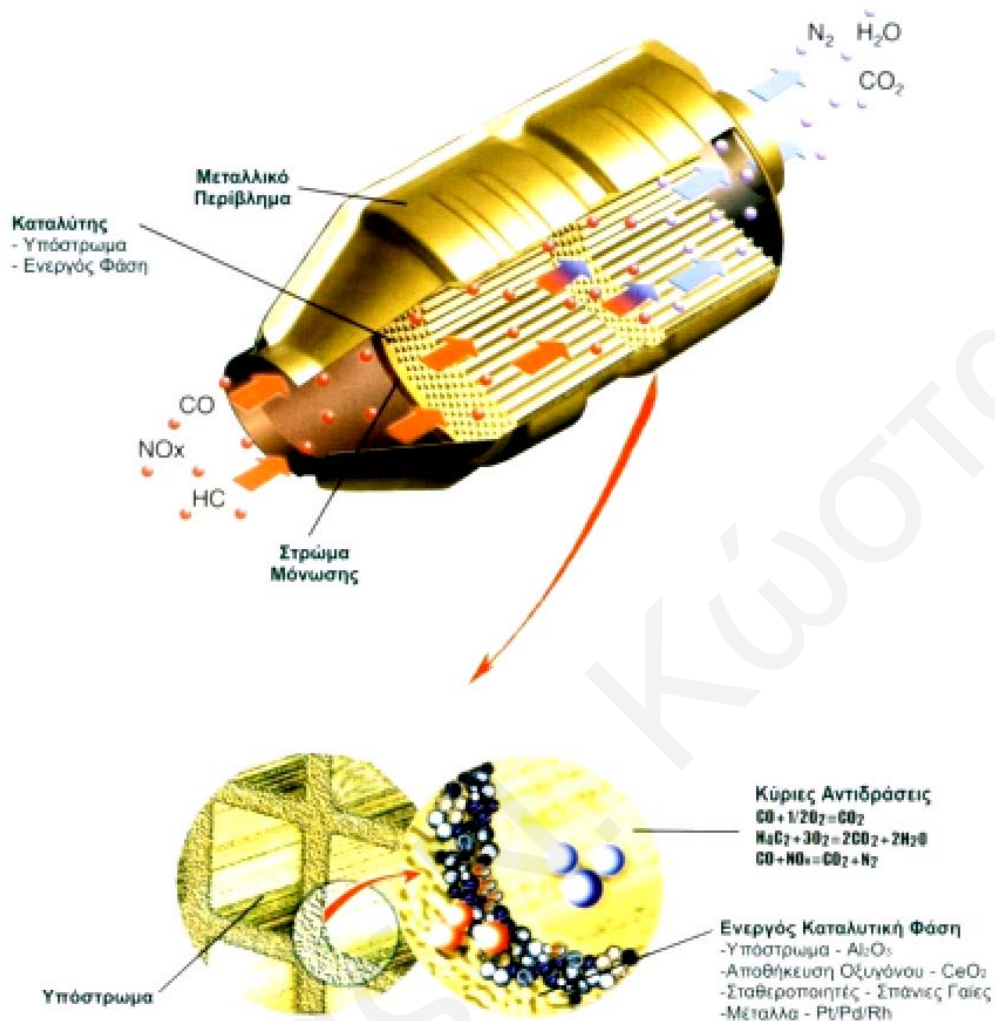
- Αύξηση της επιφάνειας της ενεργούς φάσης με αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας των πολύτιμων μετάλλων για την επίτευξη μιας δοσμένης δραστηριότητας, παράγοντας που είναι πολύ σημαντικός αφού τα πολύτιμα μέταλλα είναι αρκετά ακριβά,
- Αύξηση του χρόνου ζωής, αφού η διασπορά της ενεργούς φάσης σε κάποιο φορέα διευκολύνει την ανταλλαγή θερμότητας και έτσι εμποδίζει την τοπική υπερθέρμανση και επομένως την συσσωμάτωση (sintering) της ενεργούς φάσης,
- Αύξηση της αντίστασης στα δηλητήρια καταλυτών,
- Αύξηση της μηχανικής αντοχής, και
- Επίτευξη του καλύτερου μεγέθους των τεμαχιδίων, 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 [13]. Οι καταλυτικοί ενισχυτές μπορεί να είναι αδρανείς για τη συγκεκριμένη διεργασία και να προσδίδουν μόνο σταθερότητα στη καταλυτική δομή, ή να παρουσιάζουν κάποια μικρή ενεργότητα. Προστίθενται κατά κανόνα σε μικρές ποσότητες (~10% κ.β.) κατά τη διάρκεια της παρασκευής. Μια λεπτομερέστερη εικόνα του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα δίνεται στο Σχήμα 7.5. Ο καταλυτικός μετατροπέας του Σχήματος 7.5 αποτελείται από κεραμικό φορέα κυλινδρικού σχήματος με κυψελίδες κυκλικής διατομής και ο οποίος περιβάλλεται από μεταλλικό περίβλημα.

Σταθεροποιητές ή ενισχυτές της καταλυτικής δράσης των καταλυτικών μετατροπέων είναι [13]:

- Το οξείδιο του δημητρίου, το οποίο προστίθεται σε ποσοστό 20-30% κ.β. και χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής της δομής της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ της διασποράς του Pt, καθώς και ως ενισχυτής της καταλυτικής του δράσης. Περισσότερες λεπτομέρειες για το ρόλο του CeO_2 στην λειτουργία του καταλυτικού μετατροπέα ακολουθούν στο υποκεφάλαιο 7.1.4.
- Το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) το οποίο δρα ως σταθεροποιητής του Rh και ως ενισχυτής της καταλυτικής του δράσης. Επιπλέον, έχει βρεθεί πρόσφατα ότι το ZrO_2 σταθεροποιεί τη δομή του CeO_2 και ενισχύει την δράση του σε ότι αφορά την αποθηκευτική του ικανότητα σε οξυγόνο [1, 2].
- Το οξείδιο του βαρίου (BaO), που δρα ως σταθεροποιητής της γ-αλουμίνας. Επιπλέον, το τελευταίο πρόσθετο έχει βρεθεί να προσδίδει υψηλότερη αντίσταση σε δηλητήρια καταλυτών όπως το SO_2 [13].
- Το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), που δρα ως σταθεροποιητής της γ-αλουμίνας.

Τα κύρια χαρακτηριστικά καθώς και οι παράμετροι λειτουργίας ενός καταλυτικού μονολιθικού μετατροπέα καυσαερίων αυτοκινήτων φαίνονται στον Πίνακα 7.2 [13].



Σχήμα 7.5: Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας (TWC) Αυτοκινήτων.

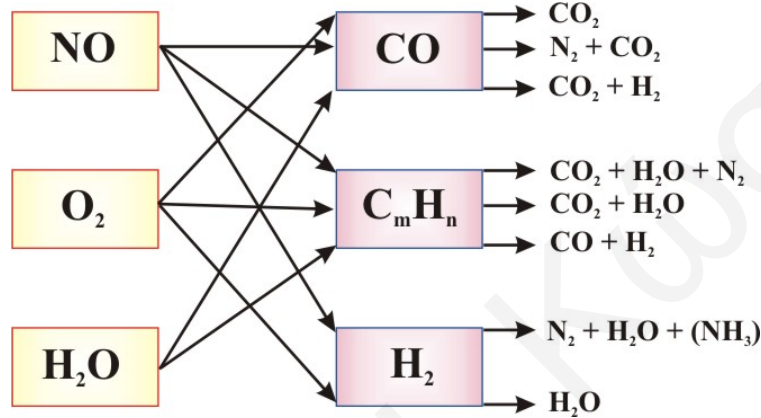
Ο τριοδικός καταλυτικός μετατροπέας πήρε το όνομα του από τους τρεις κύριους ρύπους (C_xH_y, CO, NO_x) τους οποίους μετατρέπει σε N₂, CO₂ και H₂O μέσω των αντιδράσεων οξείδωσης του CO, οξείδωσης των άκαυστων υδρογονανθράκων (C_xH_y) και της αναγωγής των NO_x. Οι τρεις αυτές αντιδράσεις, αν και οι κυριότερες, είναι μόνο μερικές από ένα μεγαλύτερο σύνολο αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον τριοδικό καταλυτικό μετατροπέα. Μια πληρέστερη εικόνα δίνεται στο Σχήμα 7.6.

Για την ταυτόχρονη κατάλυση των τριών κύριων αντιδράσεων που προαναφέρθηκαν είναι απαραίτητη η ρύθμιση του λόγου αέρα-καυσίμου του αυτοκινήτου. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος εφοδιασμένου με “αισθητήρα οξυγόνου” που έχει την ικανότητα να διατηρεί την ανάμιξη αέρα-καυσίμου σε στοιχειομετρική αναλογία [13]. Ο στοιχειομετρικός λόγος βάρους αέρα-καυσίμου υπολογίζεται με βάση την αντίδραση τέλει καύσης ενός

υδρογονάνθρακα, C_xH_y , εάν υποθεθεί ότι το καύσιμο (βενζίνη) προσομοιώνεται με ένα υδρογονάνθρακα μέσης σύστασης x ατόμων C και y ατόμων H.



$$(A/F)_{St} = \frac{28.9(100/21) \cdot (x + y/4)}{12x + y} \Rightarrow (A/F)_{St} = 34.41 \cdot \frac{4(x/y) + 1}{12(x/y) + 1} \quad (7.2)$$



Σχήμα 7.6: Χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στον καταλυτικό μετατροπέα αυτοκινήτων [14].

Χρησιμοποιώντας ως πρότυπο καύσιμο Ινδολένιο ($C_7H_{13.02}$), υπολογίζεται από την Εξ. 7.1 ότι $A/F = 14.55$. Ωστόσο, για τα καύσιμα της βενζίνης που χρησιμοποιούνται στην πράξη, ο στοιχειομετρικός λόγος A/F βρέθηκε να είναι ίσος με 14.7 περίπου [13]. Το πηλίκο της πραγματικής προς την στοιχειομετρική αναλογία αερίου-καυσίμου ορίζει το λόγο ισοδυναμίας λάμδα (λ) [13].

$$\lambda = \frac{A/F}{(A/F)_{St}} \quad (7.3)$$

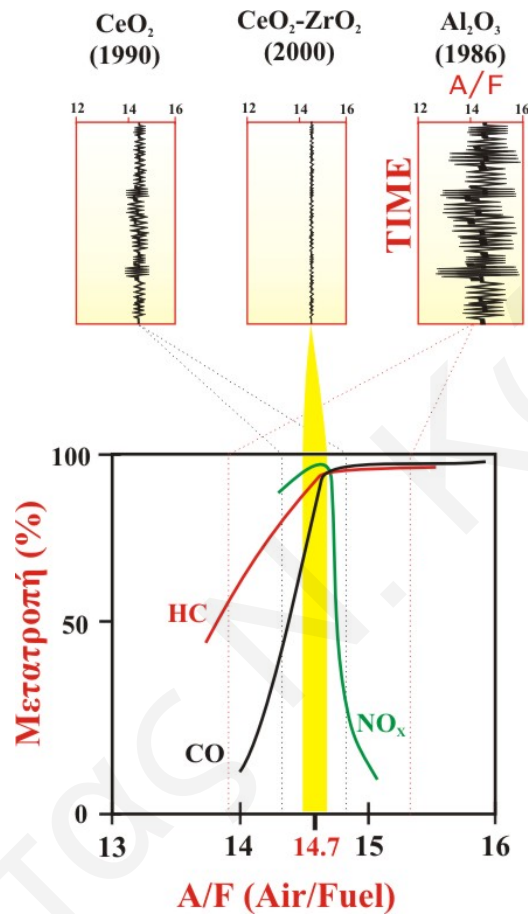
Για $\lambda > 1$ το μίγμα χαρακτηρίζεται ως φτωχό, ενώ για $\lambda < 1$ πλούσιο σε καύσιμο. Πλήρης μετατροπή των CO και HC ευνοείται σε συνθήκες περίσσειας αέρα, δηλαδή $\lambda > 1$. Αντίθετα, οι αναγωγικές συνθήκες ($\lambda < 1$) ευνοούν την ολοκληρωτική απομάκρυνση των NO_x . Οι τριοδικόι καταλύτες λειτουργούν αποτελεσματικά (υψηλές μετατροπές και των τριών ρύπων) σε μια περιοχή λ κοντά στην μονάδα, και μάλιστα προς την πλευρά του πλούσιου μίγματος ($\lambda = 1 \pm 0.01$) [13]. Η περιοχή αυτή είναι γνωστή ως παράθυρο εκλεκτικότητας ή λειτουργίας του τριοδικού καταλύτη (Σχήμα 7.7).

Πίνακας 7.2: Χαρακτηριστικά και παράμετροι λειτουργίας του καταλυτικού μονολιθικού μετατροπέα αυτοκινήτων [13].

<u>Σύσταση:</u>	
<i>Φορέας</i>	Κορδιερίτης μονολιθικής μορφής με περίπου 400 κανάλια/in ² και πάχους τοιχώματος 0.15mm.
<i>Επίστρωση</i>	20% κ.β. γ-αλουμίνα που περιέχει σπάνιες γαίες (αύξηση θερμικής σταθερότητας του υποστρώματος και πρόσφυση του στον κεραμικό φορέα). Pt, Pd, Rh (το πρώτο δεν χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια).
<i>Ενεργά συστατικά</i>	
<u>Συνθήκες Λειτουργίας:</u>	
<i>Θερμοκρασιακή περιοχή</i>	300-900°C
<i>Χώρος χρόνου αντιδραστήρα (Gas Hourly Space Velocity, GHSV)</i>	100000-200000 h ⁻¹
<i>Αναλογία κυβισμού κινητήρα προς όγκο καταλυτικού μετατροπέα</i>	0.8-1.5
<u>Χαρακτηριστικά Λειτουργίας:</u>	
<i>Ρυθμιζόμενος</i>	
<i>Περιοχή λ</i>	0.99 ± 0.01
<i>Επιτυγχανόμενη μετατροπή</i>	HC>90%, CO+NO>90%
<i>Μη ρυθμιζόμενος</i>	
<i>(Δεν χρησιμοποιείται πλέον)</i>	
<i>Περιοχή λ</i>	1.05 ± 0.2
<i>Επιτυγχανόμενη μετατροπή</i>	HC>50%, 70% (μέση) CO>20%, 55% (μέση) NO>10%, 50% (μέση)

Στόχος της έρευνας που διεξάγεται σε συστήματα τριοδικών καταλυτών αυτοκινήτων είναι η διεύρυνση του παραθύρου εκλεκτικότητας με ταυτόχρονη διατήρηση της καταλυτικής δραστηριότητας [15-17]. Ήδη μεγάλη πρόοδος έχει

επιτευχθεί στον τομέα αυτό μετά το 1990 με την προσθήκη στον τριοδικό καταλύτη του CeO_2 . Όπως φαίνεται στο Σχ. 7.7, το οξείδιο του δημητρίου βοηθά στην μείωση των διακυμάνσεων του λόγου A/F γύρω από τη στοιχειομετρική τιμή 14.7. Ακόμα καλύτερα αποτελέσματα έχουν επιτευχθεί με την χρήση στερεών διαλυμάτων CeO_2 - ZrO_2 αντί του καθαρού CeO_2 [18, 19].



Σχήμα 7.7: Το παράθυρο λειτουργίας του τριοδικού καταλύτη και η επίδραση της προσθήκης CeO_2 και ZrO_2 στην διακύμανση του λόγου αέρα-καυσίμου (A/F).

7.2.4 Ο Ρόλος του CeO_2 στη Λειτουργία του Τριοδικού Καταλύτη Αυτοκινήτων

Το οξείδιο του δημητρίου χρησιμοποιείται πολύ τα τελευταία χρόνια και θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους προωθητές ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων. Γι' αυτό το λόγο ο ρόλος του στους τριοδικούς καταλύτες έχει μελετηθεί εις βάθος [13]. Μεγάλες ερευνητικές προσπάθειες για την εξεύρεση τρόπων αντιμετώπισης του φαινομένου της θερμικής απενεργοποίησης του καταλυτικού μετατροπέα (TWC) σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του ($T > 800^\circ\text{C}$), που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της διάρκειας ζωής και δραστηριότητας του, έχουν γίνει τα τελευταία 25 χρόνια. Ο σημαντικότερος λόγος εμφάνισης του φαινομένου της θερμικής απενεργοποίησης του TWC απεδείχθη να

είναι η μείωση της ειδικής επιφάνειας της γ-αλουμίνας που συνεπάγεται τη ταυτόχρονη μείωση της ενεργούς μεταλλικής επιφάνειας. Έχει βρεθεί ότι η σταθεροποίηση της γ-αλουμίνας σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη οξειδίου του δημητρίου στο washcoat. Η προσθήκη αυτή σταθεροποιεί τη δομή του φορέα γ-Al₂O₃ κατά της απώλειας ειδικής επιφάνειας λόγω θέρμανσης και κλείσιμο πόρων. Επίσης, βρέθηκε να σταθεροποιεί τη διασπορά των ευγενών μετάλλων σε μια ικανοποιητική τιμή. Η δράση του οξειδίου του δημητρίου στη θερμική σταθεροποίηση της αλουμίνας οφείλεται στο σχηματισμό της σταθερής δομής CeAlO₃ [20] μετά την παρεμβολή μικρών κρυσταλλιτών CeO₂ μεταξύ των κρυσταλλιτών Al₂O₃ οι οποίοι δημιουργούν το μακροπορώδες της δομής της.

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, το οξείδιο του δημητρίου έχει κενές θέσεις οξυγόνου στη δομή του. Γι' αυτό το λόγο έχει την ικανότητα να αποθηκεύει οξυγόνο σε συνθήκες πλούσιες σε αέρα στο καυσαέριο και να προμηθεύει οξυγόνο στο μέταλλο σε συνθήκες φτωχές σε αέρα στο καυσαέριο [1-3], διατηρώντας έτσι τις μετατροπές των HC και CO σε υψηλές τιμές. Έτσι, στους τριοδικούς καταλύτες αυτοκινήτων η αλληλεπίδραση του ευγενούς μετάλλου με το CeO₂ αυξάνει το ρυθμό πρόσληψης οξυγόνου από το μέταλλο. Το οξείδιο του δημητρίου έχει επομένως την ικανότητα να διευρύνει το παράθυρο εκλεκτικότητας του τριοδικού καταλύτη και να επιτρέπει την ταυτόχρονη υψηλή μετατροπή και των τριών ρύπων τόσο σε αναγωγικές όσο και σε οξειδωτικές συνθήκες.

Έχει επίσης βρεθεί ότι το οξείδιο του δημητρίου αυξάνει την ικανότητα απομάκρυνσης του CO σε αναγωγική ατμόσφαιρα για καταλύτες Pt, Pd ή/και Rh γιατί προωθεί την αντίδραση water-gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) [2]. Επίσης, η προσθήκη του οξειδίου του δημητρίου μειώνει τη θερμοκρασία έναυσης των καταλυτικών αντιδράσεων κυρίως για την μετατροπή του CO και σε μικρότερο ποσοστό για τα NO_x και τους HC [1-3]. Ωστόσο, η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων οξειδίου του δημητρίου σε τριοδικούς καταλύτες συμβάλλει στην εκπομπή H₂S. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ικανότητα του οξειδίου του δημητρίου να αποθηκεύει μεγάλα ποσά SO₃ σε οξειδωτικές συνθήκες, όπου στη συνέχεια τα απελευθερώνει υπό τη μορφή H₂S σε αναγωγικές συνθήκες. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπισθεί με προσεκτική χρήση της κατάλληλης μορφολογίας σωματιδίων CeO₂ (π.χ. αυξάνοντας το μέγεθος των κρυσταλλιτών του CeO₂) [13].

7.3 Ανάπτυξη Μαθηματικού Μοντέλου

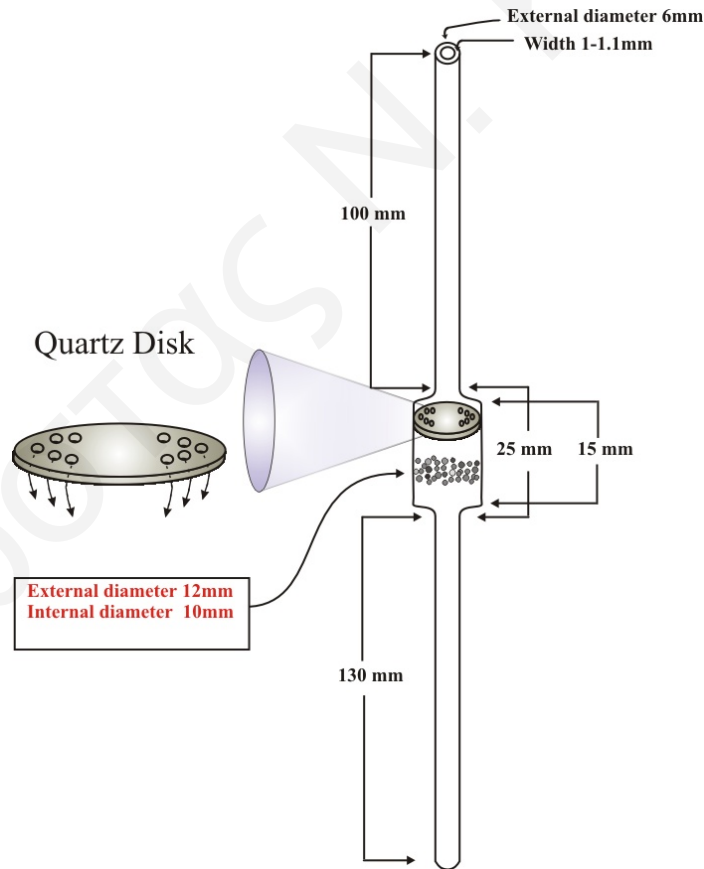
Όπως έχει προαναφερθεί, στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου για την προσομοίωση δυναμικών πειραμάτων με τη χρήση παλμών CO για τη μέτρηση της αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου σε στηριζόμενους καταλύτες Pd σε CeO₂. Τα πειράματα που έγιναν για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν σε μικρο-αντιδραστήρα πλήρους μίξης (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR), λεπτομερές διάγραμμα του οποίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.8. Ο

μικρο-αντιδραστήρας είχε όγκο 1.2 mL και ήταν κατασκευασμένος από χαλαζία (Quartz).

Η ποσότητα του καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν 0.5 mg τα οποία αραιώθηκαν σε 100 mg με χρήση SiO₂. Πριν από κάθε μέτρηση το δείγμα καταλύτη προκατεργαζόταν με μίγμα 20%O₂/He για 2 h στους 500°C. Η ποσότητα (μμοles) του CO στον αντίστοιχο παλμό, η ογκομετρική ροή (cm³/min) του φέροντος αερίου (He) καθώς και η ποσότητα του καταλύτη (mg) επιλέχθηκαν έτσι ώστε η μετατροπή του CO να είναι μικρότερη από 25%.

Η μαθηματική σχέση που περιγράφει τον παλμό που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές μετρήσεις βασίστηκε στην προσομοίωση της απόκρισης παλμού αερίου Ar (Σχ. 7.9) η οποία λήφθηκε παρακάμπτοντας τον αντιδραστήρα και σύμφωνα με τα όσα αναφέρονται στη βιβλιογραφία [21]. Ο παλμός αυτός βρέθηκε να περιγράφεται πολύ ικανοποιητικά (R=0.9992) από την ακόλουθη Εξ. 7.4:

$$Z = C_1 \exp[C_2(t - t_1)^4] + C_3 \exp[C_4(t - t_2)^2] + C_5 \exp[C_6(t - t_3)^2] \quad (7.4)$$



Σχήμα 7.8: Διάγραμμα του αντιδραστήρα CSTR που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα για την μοντελοποίηση του φαινομένου OSC.

Οι τιμές των παραμέτρων C_1 έως C_6 και t_1 έως t_3 που προέκυψαν από την πιο πάνω προσομοίωση παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3. Η θεωρητική περιγραφή του παλμού η οποία λαμβάνεται εφαρμόζοντας την Εξ. 7.4, παρουσιάζεται στο Σχ. 7.9. Η τιμή του κενού όγκου του αντιδραστήρα CSTR παρουσία της καταλυτικής κλίνης η οποία είναι αναγκαία για την προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων υπολογίστηκε μετά από προσομοίωση των δυναμικών αποκρίσεων κατά την εναλλαγή του αερίου από He σε 5%Ar/He μέσα από τον αντιδραστήρα και παρακάμπτοντας αυτόν [21].

Είναι γνωστό ότι η δυναμική καμπύλη απόκρισης μέσα από N αντιδραστήρες CSTR οι οποίοι βρίσκονται σε σειρά δίνεται από την ακόλουθη Εξ. 7.5 [21]:

$$Z^f(t) = 1 - \sum_p b_p \exp(-a_p t) \quad (7.5)$$

Για την περίπτωση όπου ο αριθμός των αντιδραστήρων CSTR σε σειρά είναι ίσος με τρία, τότε οι παράμετροι a_p και b_p δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις [21]:

$$a_1 = \frac{1}{\tau_{m_1}}, \quad a_2 = \frac{1}{\tau_{m_2}}, \quad a_3 = \frac{1}{\tau_{m_3}}$$

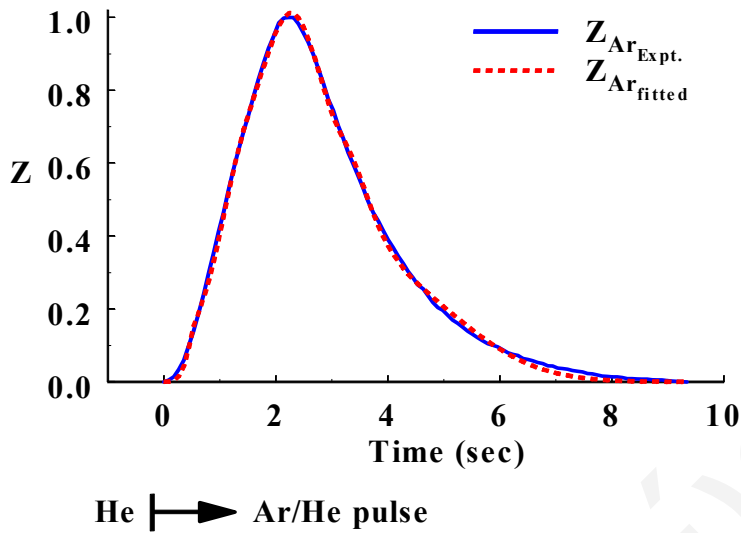
$$b_1 = \left(\frac{a_2}{a_1 - a_2}\right) \cdot \frac{1}{\left(\frac{a_1}{a_3} - 1\right)}, \quad b_2 = \left(\frac{a_1}{a_1 - a_2}\right) \cdot \frac{1}{\left(-\frac{a_2}{a_3} + 1\right)}, \quad b_3 = 1 - b_1 - b_2 \quad (7.6)$$

Πίνακας 7.3: Υπολογισμένες τιμές των παραμέτρων που λαμβάνονται από την προσομοίωση του παλμού με βάση την Εξ. 7.4.

Παράμετρος	Υπολογισμένη Τιμή	% Σφάλμα Τυπ. Απόκλισης
C_1	0.1089	1.35
C_2	-0.5462	4.30
C_3	0.7979	2.86
C_4	-0.2887	2.89
C_5	0.2517	1.31
C_6	-0.1396	1.45
t_1	2.5637	1.10
t_2	3.6242	1.68
t_3	5.5737	13.3

Η δυναμική καμπύλη απόκρισης (mixing curve) για ένα αντιδραστήρα CSTR δίνεται από την Εξ. 7.7 [21].

$$Z^M(t) = 1 - \sum_p \frac{b_p}{(1 - a_p \tau_m)} \exp(-a_p t) + (-1 + \sum_p \frac{b_p}{(1 - a_p \tau_m)}) \exp(-t / \tau_m) \quad (7.7)$$



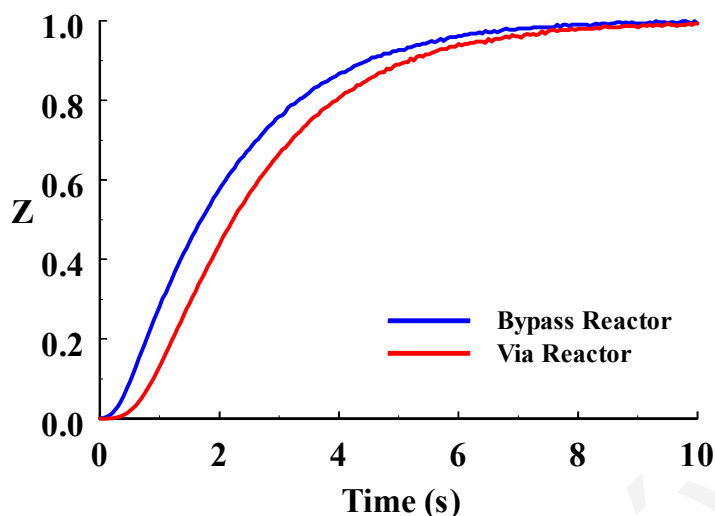
Σχήμα 7.9: Πειραματικός και θεωρητικός παλμός που υπολογίζεται μετά από την εφαρμογή της Εξ. 7.4.

Είναι φανερό ότι για την εφαρμογή της Εξ. 7.7 είναι απαραίτητη η γνώση των παραμέτρων a_p και b_p . Οι τελευταίες παράμετροι υπολογίζονται από την προσομοίωση της Εξ. 7.5 με βάση την καμπύλη απόκρισης που λαμβάνεται κατά την εναλλαγή από He σε 5%Ar/He παρακάμπτοντας τον αντιδραστήρα [21]. Η προσομοίωση της δυναμικής απόκρισης του Ar μέσα από τον αντιδραστήρα και λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους a_p και b_p που έχουν ήδη υπολογιστεί οδηγεί στον υπολογισμό της παραμέτρου τ_m . Γνωρίζοντας ότι $\tau_m = V/Q$, μπορούμε να υπολογίσουμε τον κενό όγκο του αντιδραστήρα. Ο όγκος αυτός βρέθηκε να είναι ίσος με 0.251 cm^3 . Το Σχήμα 7.10, παρουσιάζει τις αδιάστατες καμπύλες δυναμικής απόκρισης του Ar ($Z = y/y_{Ar}$) κατά την εναλλαγή από He σε 5%Ar/He, τόσο μέσα από όσο και παρακάμπτοντας τον αντιδραστήρα. Όλες οι παράμετροι που υπολογίστηκαν από την προσομοίωση των τελευταίων καμπυλών δίνονται στον Πίνακα 7.4.

Πίνακας 7.4: Υπολογισμένες τιμές παραμέτρων μετά από προσομοίωση των εξισώσεων 7.5 και 7.7.

Παράμετρος	Τιμή (s^{-1})	Παράμετρος	Τιμή
a_1	36.1462	b_1	0.0011
a_2	0.5809	b_2	1.3603
a_3	2.2975	b_3	-0.3614
$\tau_m (V_{\text{void}}/Q) = 0.502 \text{ s}^*$			

* % Σφάλμα τυπικής απόκλισης: 0.0019 s



Σχήμα 7.10: Πειραματικές δυναμικές αποκρίσεις Ar που λαμβάνονται κατά την εναλλαγή από He σε 5%Ar/He μέσα από (via reactor) και παρακάμπτοντας (bypass reactor) τον αντιδραστήρα CSTR.

7.4 Ανάπτυξη Κινητικού Μοντέλου

Το μοντέλο που αναπτύχθηκε για τη περιγραφή της κινητικής των διεργασιών για τη τιτλοδότηση του αποθηκευμένου οξυγόνου στο καταλύτη Pd/CeO₂ με τη χρήση παλμού CO βασίζεται στα ακόλουθα μηχανιστικά βήματα:



όπου,

O-s₁: τα οξυγόνα δομής της φάσης του PdO.

O-s₂: τα ευκίνητα οξυγόνα της φάσης του CeO₂.

k₁: η εγγενής ειδική ταχύτητα του ρυθμού της αντίδρασης οξείδωσης του CO προς CO₂ στο PdO (Βήμα 1).

k₂^{app}: η φαινόμενη ειδική ταχύτητα του ρυθμού της διεργασίας back-spillover οξυγόνου από το CeO₂ στην επιφάνεια του Pd/PdO και προσρόφησης του σε αυτήν.

Η επιλογή του πρώτου μηχανιστικού βήματος (Βήμα 1) της αντίδρασης (τύπου Eley-Rideal) βασίστηκε στα εξής δεδομένα:

1. Δεν παρατηρήθηκε χημειορόφηση μοριακού CO κατά την διάρκεια των πειραμάτων με παλμούς CO στην περιοχή 500-700°C με τη χρήση *in situ* DRIFTS [25].
2. Δεδομένου ότι στην αρχή του πειράματος γίνεται οξείδωση του καταλύτη με μίγμα 20%O₂/He σε ολική πίεση 1 atm στην θερμοκρασία αντίδρασης (T ≥

500°C), στις συνθήκες αυτές το μέταλλο (Pd) είναι πλήρως οξειδωμένο (PdO), όπως επιβεβαιώνεται και από μελέτες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [22, 23]. Με βάση τη βιβλιογραφία [22], η χημική προσρόφηση του CO σε PdO δεν είναι εφικτή.

3. Μαθηματική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων (Σχ. 7.16) με βάση το μηχανιστικό βήμα: $\text{CO-s} + \text{O-s} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{s}$, ήτοι μηχανισμό Langmuir-Hinshelwood, έδειξε να μην είναι ικανοποιητική [24].

• **Ισοζύγια μάζας για τα προσροφημένα είδη O-s₁ και O-s₂**

$$\text{O-S}_1 : \frac{d\theta_{\text{O-S}_1}}{dt} = -k_1 y_{\text{CO}} \theta_{\text{O-S}_1} + k_2^{\text{app}} (1 - \theta_{\text{O-S}_1}) \frac{N_{\text{O-S}_2}}{N_{\text{Pds}}} \quad (7.8)$$

$$(t=0, \theta_{\text{O-S}_1} = 1), k_1 [\text{s}^{-1}]$$

$$\text{O-S}_2 : \frac{dN_{\text{O-S}_2}}{dt} = -k_2^{\text{app}} (1 - \theta_{\text{O-S}_1}) N_{\text{O-S}_2} \quad (7.9)$$

$$(\text{I.C.} : \rightarrow N_{\text{O-S}_2}(t=0) = N_{\text{O-S}_2}^0), k_2^{\text{app}} [\text{s}^{-1}], N_{\text{O-S}_2}^0 [\mu\text{moles} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}]$$

όπου,

$\theta_{\text{O-S}_1}$: η επιφανειακή κάλυψη του οξυγόνου στο Pd/PdO.

$N_{\text{O-S}_2}$: η ποσότητα του οξυγόνου στο CeO₂ (μmols/g).

N_{Pds} : τα επιφανειακά άτομα Pd (μmols/g).

• **Ισοζύγιο μάζας για τον αντιδραστήρα CSTR ως προς το CO**

$$N_T \frac{dy_{\text{CO}}}{dt} = F_T y_{\text{CO}}^{\text{in}} - F_T y_{\text{CO}} - k_1 y_{\text{CO}} \theta_{\text{O-S}_1} N_{\text{pts}} W_{\text{cat}} \quad (\text{I.C.} : y_{\text{CO}}(t=0) = 0) \quad (7.10)$$

όπου,

N_T : τα συνολικά moles στην αέρια φάση.

$y_{\text{CO}}^{\text{in}}$: η συγκέντρωση του CO (μοριακό κλάσμα) στο ρεύμα εισόδου στον αντιδραστήρα, και

F_T : η συνολική μοριακή ροή των αερίων (mols/min).

• **Συνάρτηση $y_{\text{CO}}^{\text{in}}$ (input function)**

Η συνάρτηση της συγκέντρωσης του CO ($y_{\text{CO}}^{\text{in}}$) στην είσοδο του αντιδραστήρα δίνεται από τη σχέση (βλέπε Εξ. 7.4):

$$y_{\text{CO}}^{\text{in}} = y_{\text{CO}}^{\text{max}} \cdot \{C_1 \cdot \exp[C_2 \cdot (t-t_1)^4] + C_3 \cdot \exp[C_4 \cdot (t-t_2)^2] + C_5 \cdot \exp[C_6 \cdot (t-t_3)^2]\} \quad (7.11)$$

Για την επίλυση των πιο πάνω διαφορικών εξισώσεων (7.8-7.10) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών [25]. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στον βασικό ορισμό της παραγώγου, σύμφωνα με την Εξ. 7.12.

$$\frac{df}{dt} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta t} \quad (7.12)$$

Εάν αντί να παρθεί το όριο στην Εξ. 7.12, δοθεί μια πολύ μικρή τιμή στο Δt , τότε η προκύπτουσα συνάρτηση θα είναι μια προσέγγιση της παραγωγού:

$$\frac{df}{dt} \approx \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta t} \approx \frac{x_{i+1} - x_i}{\Delta t} \Rightarrow x_{i+1} = x_i + \Delta t \cdot f(x) \quad (7.13)$$

Οι αριθμητικές λύσεις που προκύπτουν εφαρμόζοντας την προσέγγιση των πεπερασμένων διαφορών (Εξ. 7.13) στις Εξς. 7.8-7.10 είναι οι ακόλουθες:

$$\theta_{O-S_1, i+1} = \theta_{O-S_1, i} + \Delta t \cdot \left\{ -k_1 \cdot y_{CO, i} \cdot \theta_{O-S_1, i} + k_2 \cdot (1 - \theta_{O-S_1, i}) \cdot \frac{N_{O-S_2, i}}{N_{O-S_1}^o} \right\} \quad (7.14)$$

$$N_{O-S_2, i+1} = N_{O-S_2, i} + \Delta t \cdot \{ -k_2^{eff} \cdot (1 - \theta_{O-S_1, i}) \cdot N_{O-S_2, i} \} \quad (7.15)$$

$$y_{CO, i+1} = y_{CO, i} + \Delta t \cdot (F_T \cdot y_{CO, i}^{in} - F_T \cdot y_{CO, i} - k_1 \cdot y_{CO, i} \cdot \theta_{O-S_1, i} \cdot N_{O-S_1}^o \cdot W_{cat}) \quad (7.16)$$

Πίνακας 7.5: Ορισμός παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο μαθηματικό μοντέλο.

Παράμετρος	Ορισμός	Μονάδες
k_1	Κινητική σταθερά του ρυθμού οξειδωσης του CO (step 1)	s^{-1}
k_2^{app}	Φαινόμενη κινητική σταθερά του ρυθμού back-spillover οξυγόνου (step 2)	s^{-1}
y_{CO}	Συγκέντρωση CO στην έξοδο του αντιδραστήρα	mol%
$y_{CO, max}$	Μέγιστη συγκέντρωση CO	
y_{CO}^{in}	Συγκέντρωση CO στην είσοδο του αντιδραστήρα	mol%
θ_{O-S_1}	Ποσοστό επιφανειακής οξειδωσης Pd	
$\theta_{O-S_1}^o$	Αρχικό ($t=0$) ποσοστό επιφανειακής οξειδωσης Pd	
N_{O-S_1}	Ποσότητα οξυγόνου στο PdO	μatoms/g
$N_{O-S_1}^o$	Αρχική ($t=0$) ποσότητα O στο PdO	
N_{O-S_2}	Ποσότητα προσροφημένου O στο CeO ₂	μatoms/g
$N_{O-S_2}^o$	Αρχική ($t=0$) ποσότητα προσροφημένου O στο CeO ₂	
F_T	Συνολική μοριακή ροή	μmols/s
N_T	Συνολικά moles στην αέρια φάση του αντιδραστήρα	μmols
W_{cat}	Μάζα του καταλύτη	g

Εάν δοθούν συγκεκριμένες τιμές στις παραμέτρους $\theta_{O-S_1}^o$, $N_{O-S_2}^o$, F_T and $y_{CO, max}$, τότε η ταυτόχρονη επίλυση των Εξς. 7.14-7.16 οδηγεί στον υπολογισμό των

θ_{O-S1} , N_{O-S2} και y_{CO} σαν συνάρτηση του χρόνου, για δεδομένες τιμές των k_1 και k_2 . Οι δύο τελευταίες κινητικές σταθερές είναι και οι παράμετροι προσδιορισμού στο υπόψιν μαθηματικό μοντέλο.

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν μαθηματικό μοντέλο περιγράφονται στον Πίνακα 7.5, ενώ οι αναγκαίες πειραματικές τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για την επίλυση των ανωτέρω διαφορικών εξισώσεων δίνονται στον Πίνακα 7.6. Το υπόψιν μαθηματικό μοντέλο αναπτύχθηκε σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran v.9.0 και ο κώδικας δίνεται αναλυτικά στο Παράρτημα ΙΙΙ.

Πίνακας 7.6: Πειραματικές τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο μαθηματικό μοντέλο.

Παράμετρος	Τιμή
$y_{CO,max}$	0.0187
θ°_{O-S1}	1.0
F_T	20.655 $\mu\text{mols/s}$
N_T	3.957 μmols ($T=500^{\circ}\text{C}$) 3.144 μmols ($T=700^{\circ}\text{C}$)
W_{cat}	0.0005 g

• **Κριτήρια Προσομοίωσης**

Τα κριτήρια στα οποία βασίστηκε η προσομοίωση του πειραματικού παλμού CO με στόχο την εύρεση βέλτιστων τιμών για τις δύο κινητικές σταθερές k_1 και k_2^{app} είναι τα ακόλουθα:

Κριτήριο 1:

Η μεγιστοποίηση του συντελεστή συσχέτισης (correlation factor, \mathfrak{R}) μεταξύ θεωρητικών και πειραματικών τιμών συγκέντρωσης του CO (y_{CO}) στην αέρια φάση.

$$\mathfrak{R} = \frac{n(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{[n\sum X^2 - (\sum X)^2] \cdot [n\sum Y^2 - (\sum Y)^2]}} \quad (7.17)$$

όπου, X, Y οι πειραματικές και θεωρητικές τιμές της συγκέντρωσης του CO (y_{CO}), αντίστοιχα, και n ο αριθμός των πειραματικών τιμών της συγκέντρωσης του CO (y_{CO}).

Κριτήριο 2:

Οι τιμές των θ_{O-S1} και N_{O-S2} που υπολογίζονται από το μοντέλο θα πρέπει να μηδενίζονται στο τέλος του παλμού CO.

$$\theta_{O-S1} \rightarrow 0 \text{ και } N_{O-S2} \rightarrow 0 \text{ για } t = t_f.$$

Κριτήριο 3:

Οι τιμές των παραμέτρων N_{O-S1}^o και N_{O-S2}^o που υπολογίζονται από το μοντέλο σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$N_{O-S1}^o + N_{O-S2}^o = \int R_{CO_2} dt \quad (7.18)$$

$$N_{O-S2}^o = \int R_{spillover} dt \quad (7.19)$$

θα πρέπει να συμφωνούν με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές.

Οι ρυθμοί της αντίδρασης οξείδωσης του CO ($R_{CO\ oxid.}$, βήμα 1) και back-spillover οξυγόνου ($R_{spillover}$, βήμα 2) δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$R_{CO\ oxid.} = R_{CO_2} = k_1 y_{CO} N_{O-S1} \quad (\mu\text{atoms/g.s}) \quad (7.20)$$

$$R_{spillover} = k_2^{app} N_{O-S2} (1 - N_{O-S1}/N_{O-S2}) \quad (\mu\text{atoms/g.s}) \quad (7.21)$$

Για τον ακριβέστερο υπολογισμό των βέλτιστων τιμών των κινητικών παραμέτρων k_1 και k_2^{app} ορίζεται μια νέα παράμετρος, Ω , η οποία συμπεριλαμβάνει τα τρία πιο πάνω κριτήρια. Η παράμετρος Ω δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Omega = \Re \cdot \left(1 - \frac{|N_{O-S1}^o - N_{O-S1}^{tr}|}{N_{O-S1}^o} \right) \cdot \left(1 - \frac{|N_{O-S2}^o - \int_0^{t_f} R_{CO, spillover}|}{N_{O-S2}^o} \right) \quad (7.22)$$

όπου, t_f είναι ο τελικός χρόνος κατά τη διάρκεια του παλμού CO, όπου η τιμή του y_{CO} γίνεται πρακτικά μηδέν.

Το διάστημα εμπιστοσύνης για την παράμετρο Ω ορίζεται η περιοχή τιμών για τις παραμέτρους k_1 και k_2^{app} όπου η τιμή του Ω είναι στην περιοχή $0.95\Omega_{max} \leq \Omega \leq \Omega_{max}$.

7.5 Πειραματικό Μέρος

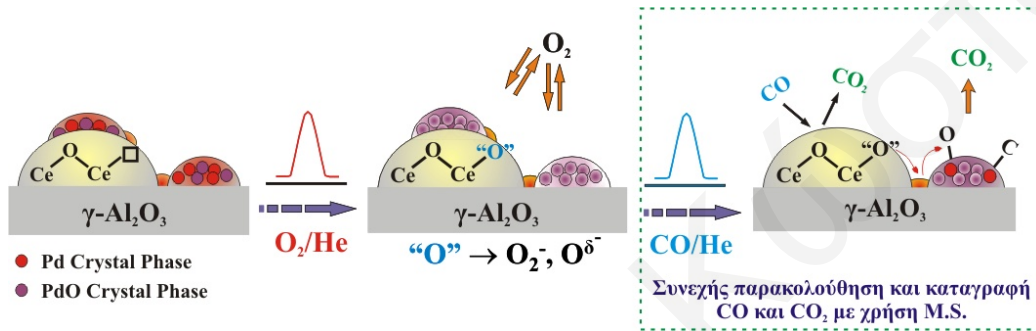
Οι μέθοδοι που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τη μέτρηση της αποθηκευτικής ικανότητας σε οξυγόνο, OSC, διαφόρων στερεών είναι οι ακόλουθες:

- i) Η Δυναμική Ισοθερμοκρασιακή (Transient Isothermal) μέθοδος (βηματική μεταβολή συγκέντρωσης O_2) [26], και
- ii) Η τεχνική Χρήσης Παλμών (Pulse Injection Technique) [27-30].

7.5.1 Η Τεχνική Χρήσης Παλμών (Pulse Injection Technique)

Η γενική πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την μέτρηση της αποθηκευτικής ικανότητας σε οξυγόνο (OSC) σε στηριζόμενους καταλύτες Pd σε CeO_2 με τη χρήση παλμών παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.11.

Αρχικά το δείγμα του φρέσκου καταλύτη προκατεργάστηκε σε μίγμα 20%O₂/He στους 500°C για 2 ώρες. Στην συνέχεια ακολούθησε αναγωγή του καταλύτη με H₂ (1 atm) στους 300°C για 2 ώρες. Στη συνέχεια ακολούθησε οξείδωση του στερεού σε μίγμα 20%O₂/He για 1 ώρα στην θερμοκρασία του πειράματος (T_{OSC}) και αντίδραση τιτλοδότησης του αποθηκευμένου οξυγόνου με τη χρήση ενός παλμού CO (1.0 μmol). Κατά τη διάρκεια του τελευταίου σταδίου γινόταν συνεχής καταγραφή των σημάτων του CO και CO₂ με τη χρήση φασματογράφου μάζας. Σαν OSC ορίζεται η ποσότητα του CO₂ που παράγεται ή η ποσότητα του CO που καταναλώνεται κατά το στάδιο της αντίδρασης με CO.



Σχήμα 7.11: Απεικόνιση διαδικασίας για την μέτρηση της αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου (OSC) με τη χρήση παλμών.

Ένας από τους σκοπούς της παρούσας Δ.Δ. ήταν η μαθηματική προσομοίωση των δυναμικών πειραμάτων παλμών CO για την μέτρηση της αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου στο στηριζόμενο καταλύτη 1%Pd/CeO₂. Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου του καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ έγιναν πειράματα σε διάφορες θερμοκρασίες (T = 450, 500, 550, 600, 650 και 700°C). Το σύστημα ροής αερίων που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή των πιο πάνω πειραμάτων έχει ήδη περιγραφεί με λεπτομέρεια σε προηγούμενο Κεφάλαιο.

Σύμφωνα με το Σχήμα 7.11, η κατανάλωση του CO μπορεί να είναι το αποτέλεσμα των ακόλουθων αντιδράσεων:

i) αντίδραση του CO με προσροφημένο οξυγόνο στο Pd/PdO και το CeO₂ μέσω spillover,



ii) αντίδραση Boudouard,



iii) αντίδραση CO και CO₂ με οξυγόνα του CeO₂ προς σχηματισμό ανθρακικών, και



iv) Αντίδραση CO με υδροξύλια του CeO₂ προς σχηματισμό CO₂ και υδρογόνου.

$$\text{CO} + \text{OH} - \text{S}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{S}_2 \quad (7.28)$$

Στην περίπτωση όπου η ποσότητα του καταναλισκόμενου CO είναι ίση με την ποσότητα του παραγόμενου CO₂, τότε αποκλείονται οι αντιδράσεις που δίνονται από τις εξισώσεις 7.25-7.28.

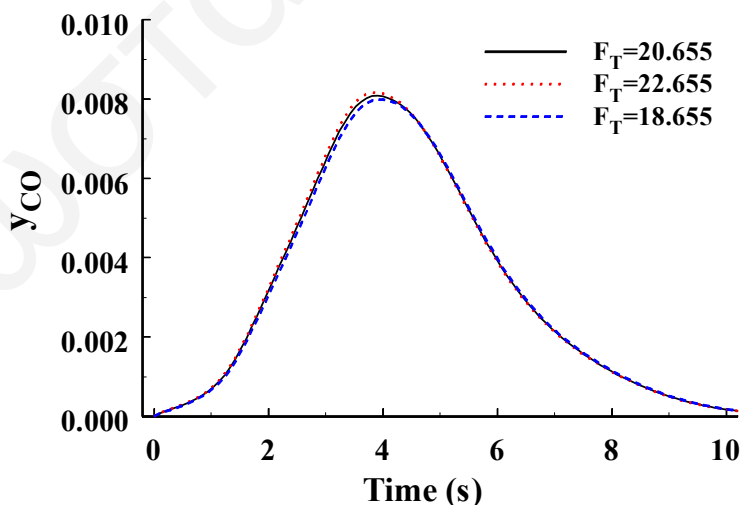
7.5.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση

• Ανάλυση Παραμετρικής Ευαισθησίας

Στην ενότητα αυτή εξετάζεται η ευαισθησία του μαθηματικού μοντέλου στις διάφορες πειραματικές παραμέτρους που χρησιμοποιούνται. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η επίδραση της συνολικής μοριακής ροής (F_T), της αρχικής ποσότητας του οξυγόνου στο PdO ($N_{\text{O-SI}}$) και των συνολικών mole του αερίου (N_T) στην αέρια φάση του αντιδραστήρα.

➤ Συνολική μοριακή ροή (F_T)

Το Σχήμα 7.12 παρουσιάζει τη δυναμική απόκριση της συγκέντρωσης του CO (y_{CO}) στην έξοδο του αντιδραστήρα που υπολογίστηκε από το μοντέλο για διαφορετικές τιμές συνολικής μοριακής ροής. Στο Σχήμα αυτό η τιμή $F_T=20.655$ μmols/s είναι η πραγματική πειραματική τιμή που χρησιμοποιήθηκε στα δυναμικά πειράματα χρήσης παλμών. Όπως φαίνεται στο Σχ. 7.12, μεταβάλλοντας την τιμή του F_T κατά ± 2 μmols/s (10% μεταβολή), το σχήμα και η θέση του παλμού CO μένουν πρακτικά αμετάβλητα. Επιπλέον, η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του CO αλλάζει μόνο κατά $\pm 1.5\%$.

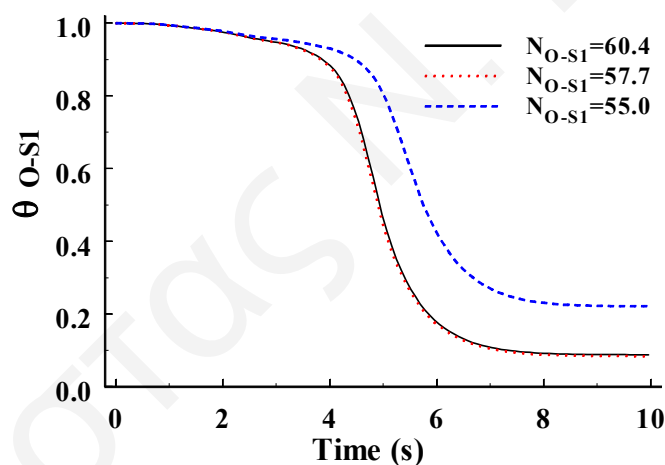


Σχήμα 7.12: Δυναμικές αποκρίσεις της συγκέντρωσης του CO (y_{CO}) στην έξοδο του αντιδραστήρα που υπολογίστηκαν από το μοντέλο για διαφορετικές τιμές συνολικής μοριακής ροής.

Συνεπώς, μπορεί να πει κανείς ότι η ευαισθησία του μοντέλου ως προς την μεταβολή της τιμής της συνολικής μοριακής ροής, F_T , κατά ποσοστό 10% είναι πολύ μικρή. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η προσομοίωση του παλμού CO δεν επηρεάζεται ακόμα και όταν η τιμή του F_T μετρηθεί με κάποιο λογικό πειραματικό σφάλμα (συνήθως χαμηλότερο του 5%).

➤ **Αρχική ποσότητα οξυγόνου στο PdO (N_{O-S1}^0)**

Έχει βρεθεί ότι το σχήμα, η θέση και η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του CO μένουν πρακτικά αμετάβλητες όταν η τιμή του N_{O-S1}^0 μεταβληθεί κατά 5% από την πραγματική πειραματική της τιμή. Το Σχήμα 7.13 παρουσιάζει τις υπολογισμένες από το μοντέλο τιμές του θ_{O-S1} σαν συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης, για διάφορες τιμές του N_{O-S1}^0 . Σημειώνεται ότι για την συγκεκριμένη παραμετρική ανάλυση η συνολική ποσότητα του οξυγόνου ($N_{O-S1}^0 + N_{O-S2}^0$) διατηρήθηκε σταθερή. Στο Σχ. 7.13 η τιμή του $N_{O-S1}^0 = 57.7$ μatoms/g είναι η πραγματική πειραματική τιμή που χρησιμοποιήθηκε. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.13, μεταβάλλοντας την τιμή του N_{O-S1}^0 στην περιοχή 57.7 ± 2.7 μatoms/g (5% μεταβολή), η χρονική εξάρτηση του θ_{O-S1} μεταβάλλεται σημαντικά.

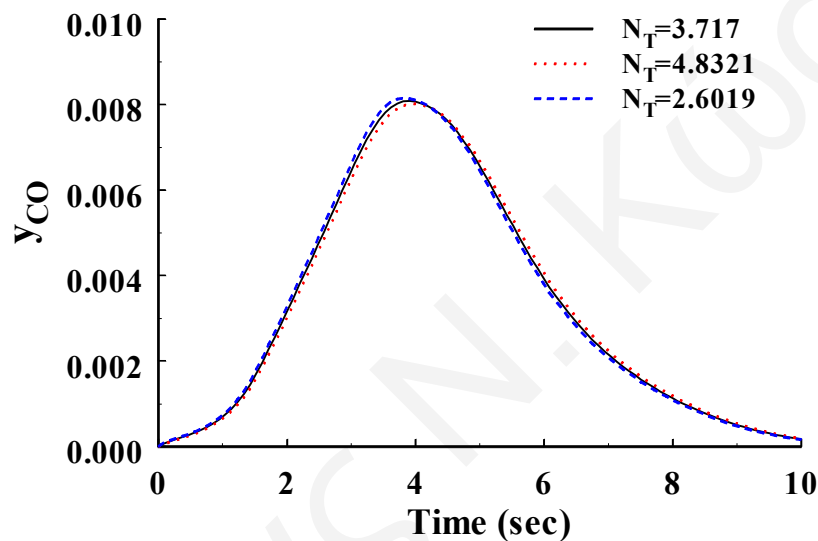


Σχήμα 7.13: Υπολογισμένες από το μοντέλο τιμές του θ_{O-S1} σαν συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης για διαφορετικές τιμές του N_{O-S1}^0 .

Συγκεκριμένα, με ελάττωση της τιμής του N_{O-S1}^0 υπολογίζονται σημαντικά υψηλότερες τιμές του θ_{O-S1} . Από την άλλη, με αύξηση της τιμής του N_{O-S1}^0 κατά 5%, δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλαγές στις υπολογιζόμενες τιμές του θ_{O-S1} . Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό αποτέλεσμα αφού η τελική τιμή του θ_{O-S1} (σε χρόνο $t=10$ sec) θεωρείται σαν το δεύτερο κριτήριο για την βελτιστοποίηση του μοντέλου. Κατά συνέπεια, θα μπορούσε να πει κανείς ότι η ευαισθησία του μοντέλου ως προς την αρχική ποσότητα του οξυγόνου στο PdO είναι σχετικά μεγάλη, ειδικότερα όταν μετράται τιμή του N_{O-S1}^0 χαμηλότερη σε σχέση με την πραγματική.

➤ **Συνολικά moles αερίου (N_T) στην αέρια φάση του αντιδραστήρα (CSTR)**

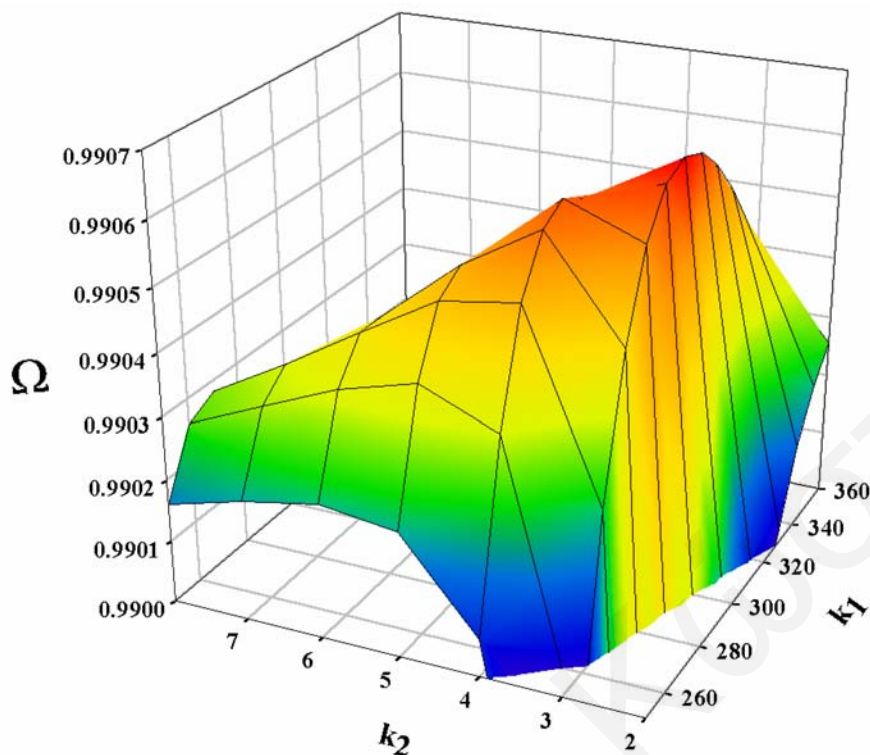
Το Σχήμα 7.14 παρουσιάζει τη δυναμική απόκριση της συγκέντρωσης του CO (y_{CO}) στην έξοδο του αντιδραστήρα που υπολογίστηκε από το μοντέλο για διαφορετικές τιμές του N_T . Στο Σχήμα αυτό η τιμή $N_T=3.717$ μmoles είναι η πραγματική πειραματική τιμή που χρησιμοποιήθηκε στα δυναμικά πειράματα χρήσης παλμών. Όπως φαίνεται στο Σχ. 7.14, μεταβάλλοντας την τιμή του N_T κατά ± 1.1 μmoles (30% μεταβολή), το σχήμα και η θέση του παλμού CO μένουν πρακτικά αμετάβλητα. Επιπλέον, η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του CO αλλάζει μόνο κατά $\pm 1\%$. Συνεπώς, μπορεί να πει κανείς ότι η ευαισθησία του μοντέλου ως προς την τιμή της συνολικής μοριακής ροής, N_T , είναι πολύ μικρή.



Σχήμα 7.14: θεωρητικές δυναμικές αποκρίσεις της συγκέντρωσης του CO (y_{CO}) στην έξοδο του αντιδραστήρα που υπολογίστηκαν από το μοντέλο για διαφορετικές τιμές του N_T .

- **Βελτιστοποίηση των Κινητικών Σταθερών k_1 και k_2^{app}**

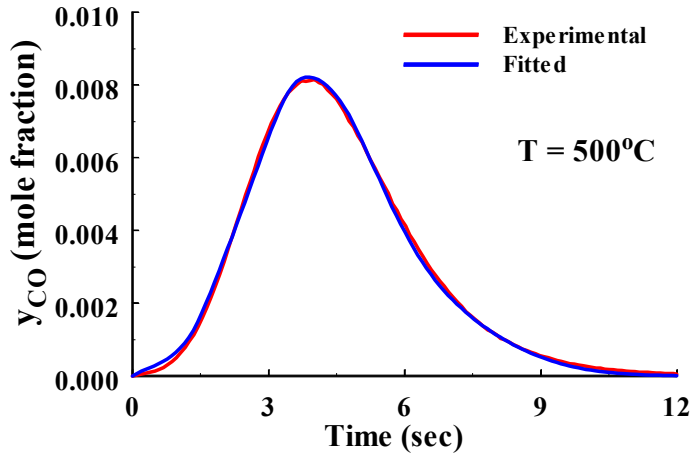
Για τη βελτιστοποίηση των κινητικών σταθερών του ρυθμού της οξειδωσης του CO (Eley-Rideal step) και του back-spillover οξυγόνου, έγινε σάρωση των τιμών των παραμέτρων k_1 και k_2^{app} στην περιοχή $1-1000 \text{ s}^{-1}$, με σκοπό την εύρεση του κατάλληλου ζεύγους τιμών k 's που να δίνει την υψηλότερη τιμή στην παράμετρο Ω . Το Σχήμα 7.15 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της βελτιστοποίησης των k_1 και k_2^{app} σύμφωνα με την Εξ. 7.22 για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στους 500°C. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.15, η παράμετρος Ω μεγιστοποιείται όταν $k_1=304 \text{ s}^{-1}$ και $k_2=3.2 \text{ s}^{-1}$. Η τιμή της παραμέτρου Ω γι' αυτό το ζεύγος τιμών k 's είναι 0.9907.



Σχήμα 7.15: Βελτιστοποίηση των τιμών k_1 και k_2^{app} για πείραμα μέτρησης OSC στους 500°C με παλμό CO στον καταλύτη $1\% \kappa.\beta.\text{Pd/CeO}_2$.

Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 7.15 καθίσταται φανερό ότι η ευαισθησία του μοντέλου ως προς τα k_1 και k_2^{app} είναι αρκετά ικανοποιητική και επιτρέπει τον εύκολο προσδιορισμό του σημείου σύγκλισης μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων.

Το Σχήμα 7.16 παρουσιάζει την πειραματική δυναμική απόκριση του CO στην έξοδο του αντιδραστήρα που λήφθηκε στους 500°C για τον καταλύτη $1\% \kappa.\beta.\text{Pd/CeO}_2$, όπως και την καλύτερη προσομοίωση που προέκυψε από το μοντέλο με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 7.15 ($k_1=304 \text{ s}^{-1}$ και $k_2^{\text{app}}=3.2 \text{ s}^{-1}$). Οι πειραματικές τιμές των $N_{\text{O-S1}}^{\circ}$ και $N_{\text{O-S2}}^{\circ}$ καθώς και οι αντίστοιχες τιμές που υπολογίστηκαν από το μοντέλο για κάθε θερμοκρασία αντίδρασης στην περιοχή $450\text{-}700^\circ\text{C}$ δίνονται στον Πίνακα 7.7. Όλες οι παράμετροι που προκύπτουν από το μοντέλο με εφαρμογή των κριτηρίων σύγκλισης δίνονται στον Πίνακα 7.8. Όπως φαίνεται από το Σχ. 7.16 και τον Πίνακα 7.8, η υπολογιζόμενη δυναμική απόκριση του CO περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά την αντίστοιχη πειραματική. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης (\mathfrak{R}) γι' αυτή την προσομοίωση είναι 0.9913, γεγονός που ικανοποιεί το 1^ο κριτήριο σύγκλισης.



Σχήμα 7.16: Πειραματική και θεωρητική δυναμική απόκριση της συγκέντρωσης του CO (y_{CO}) στην έξοδο του αντιδραστήρα στους 500°C όπως υπολογίστηκε από το μοντέλο για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂.

Πίνακας 7.7: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές των N^o_{O-S1} και N^o_{O-S2} που λήφθηκαν για τον καταλύτη 1%Pd/CeO₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-700°C.

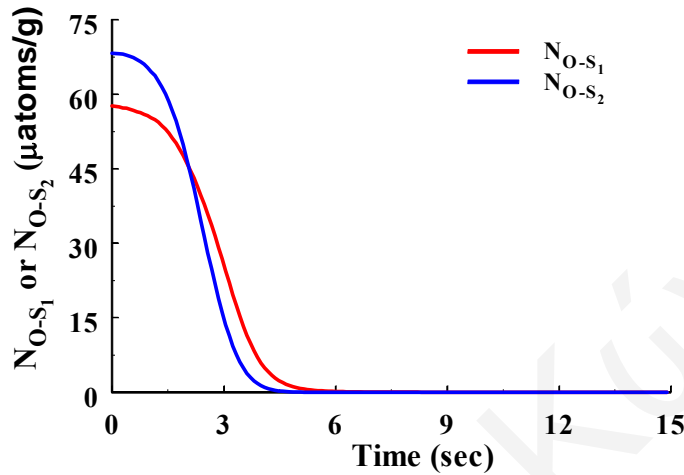
Θερμοκρασία (°C)	Πειραματικές Τιμές ($\mu\text{atoms/g}$)		Θεωρητικές Τιμές ($\mu\text{atoms/g}$)	
	N^o_{O-S1}	N^o_{O-S2}	N^o_{O-S1}	N^o_{O-S2}
450	57.7	51.67	57.7	51.67
500	57.7	67.26	57.7	67.26
550	57.7	92.23	57.7	92.20
600	57.7	157.97	57.55	157.37
650	57.7	186.85	57.6	186.31
700	57.7	206.52	57.5	204.26

Πίνακας 7.8: Τιμές παραμέτρων που προκύπτουν από το μοντέλο για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-700°C.

Θερμοκρασία (°C)	k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})	Ω	N^f_{O-S1} ($\mu\text{atoms/g}$)	N^f_{O-S2} ($\mu\text{atoms/g}$)	\mathfrak{R}
450	280	3.1	0.9909	0.050	1.30E-7	0.9918
500	304	3.2	0.9907	0.037	1.53E-7	0.9913
550	325	3.3	0.9910	0.040	1.75E-7	0.9917
600	359	3.9	0.9882	0.071	2.30E-7	0.9894
650	389	4.0	0.9907	0.068	2.63E-6	0.9919
700	401	4.1	0.9806	0.076	2.50E-5	0.9891

N^f_{O-S1} και N^f_{O-S2} : τιμές N_{O-S1} και N_{O-S2} οι οποίες προκύπτουν από το μοντέλο στο τέλος της χρονικής διάρκειας του παλμού, αντίστοιχα.

Επιπλέον, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.17, οι υπολογιζόμενες τιμές των παραμέτρων $N_{O-S_1}^o$ και $N_{O-S_2}^o$ από το μοντέλο τείνουν στο μηδέν 6 sec μετά την είσοδο του παλμού CO στον αντιδραστήρα. Η τιμή του $N_{O-S_1}^o$ στο τέλος του παλμού ($t = 10$ sec) είναι 0.037 $\mu\text{atoms/g}$, ενώ η τιμή του $N_{O-S_2}^o$ είναι μηδέν. Τα αποτελέσματα αυτά ικανοποιούν και το 2^ο κριτήριο σύγκλισης.

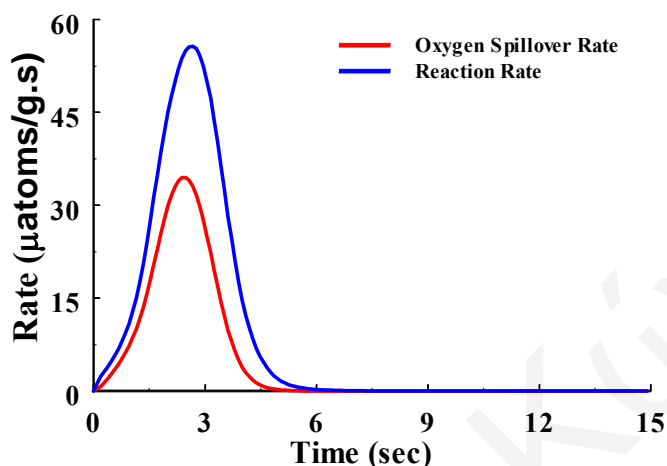


Σχήμα 7.17: Υπολογιζόμενες τιμές των παραμέτρων $N_{O-S_1}^o$ και $N_{O-S_2}^o$ από το μοντέλο σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης στους 500°C για τον καταλύτη 1%κ.βPd/CeO₂.

Το Σχήμα 7.18 παρουσιάζει την εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης οξείδωσης του CO (βήμα 1, ενότητα 7.2) και του back-spillover οξυγόνου (βήμα 2, ενότητα 7.2) από το χρόνο αντίδρασης, όπως υπολογίστηκε από το μοντέλο για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στους 500°C (βλέπε Εξς. 7.20 και 7.21). Όπως φαίνεται από το Σχ. 7.18, οι τιμές του ρυθμού οξείδωσης του CO που υπολογίζονται από το μοντέλο είναι υψηλότερες από αυτές του ρυθμού back-spillover οξυγόνου, ειδικότερα για χρόνους αντίδρασης μεγαλύτερους των 2 sec. Συγκεκριμένα, για $t = 5$ sec η τιμή του ρυθμού back-spillover είναι πρακτικά μηδέν, ενώ η τιμή του ρυθμού οξείδωσης του CO είναι 2 $\mu\text{atoms/g.s}$. Επιπλέον, η μέγιστη τιμή του ρυθμού οξείδωσης του CO εμφανίζεται σε ελαφρώς μεγαλύτερους χρόνους σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του ρυθμού back-spillover οξυγόνου και είναι επίσης 1.6 φορές μεγαλύτερη από την τελευταία.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ σημαντικά και διασαφηνίζουν αρκετά το μηχανιστικό σχήμα της διαδικασίας αντίδρασης οξείδωσης του CO, το οποίο μπορεί να περιγραφεί ως ακολούθως. Μόλις το αέριο CO φτάσει στην καταλυτική κλίνη αρχίζει η αντίδραση οξείδωσης του, ενώ ταυτόχρονα το CeO₂ αρχίζει να προμηθεύει οξυγόνο την επιφάνεια του PdO (ή Pd) μέσω ενός μηχανισμού back-spillover. Καθώς η αντίδραση προχωρεί, η δεξαμενή οξυγόνου στο CeO₂ αδειάζει. Μέγιστος ρυθμός δημιουργείται όταν το γινόμενο της συγκέντρωσης του αποθηκευμένου οξυγόνου στο CeO₂ και των κενών θέσεων στο PdO (ή Pd) παίρνει μέγιστη τιμή (βλέπε Εξς. 7.21).

Τέλος, ο ρυθμός του spillover ελαττώνεται σημαντικά όταν η δεξαμενή οξυγόνου στο CeO_2 έχει σχεδόν αδειάσει ($t = 5 \text{ sec}$). Αντίθετα, η αντίδραση οξείδωσης του CO συνεχίζεται αφού ακόμα υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο στην επιφάνεια του PdO. Σημειώνεται ότι η τιμή της παραμέτρου Ω για τα πιο πάνω αποτελέσματα βρέθηκε να είναι 0.9907 (Πίνακας 7.8).



Σχήμα 7.18: Δυναμικοί Ρυθμοί της αντίδρασης οξείδωσης του CO και back-spillover οξυγόνου όπως υπολογίζονται από το μοντέλο για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στους 500°C.

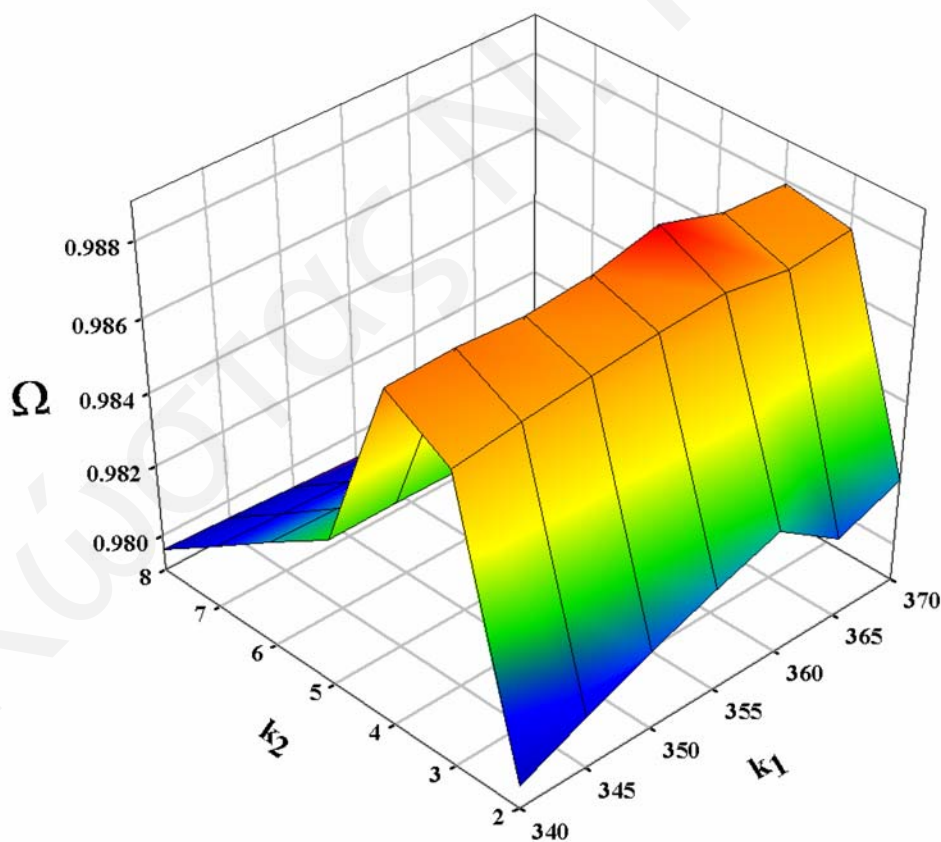
Οι Vayenas και Pitselis [31] παρουσίασαν πρόσφατα αποτελέσματα που αφορούν την μαθηματική προσομοίωση του φαινομένου NEMCA σε πορώδεις αγωγίμους καταλύτες εναποτιθέμενους σε στερεά ηλεκτρολυτικά υποστρώματα. Το μοντέλο που παρουσιάστηκε στην εργασία αυτή περιγράφει το φαινόμενο back-spillover ανιόντων οξυγόνου ($\text{O}^{\delta-}$) από το στερεό ηλεκτρολυτικό υπόστρωμα στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο ίδιος τύπος μοντέλου εφαρμόστηκε και για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος σε συστήματα υψηλά διεσπαρμένον νανο-σωματιδίων μετάλλου σε οξειδικού τύπου πορώδη υποστρώματα βασισμένα στο ZrO_2 και TiO_2 . Οι συγγραφείς [31] συμπέραναν ότι ρυθμός back-spillover ειδών οξυγόνου είναι συγκρίσιμος με τον ρυθμό οξείδωσης του CO, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ.

Η ολοκλήρωση των καμπύλων του Σχήματος 7.18 οδηγεί στον υπολογισμό της αρχικής ποσότητας του οξυγόνου στο PdO ($N^{\circ}_{\text{O-S1}}$) και στο CeO₂ ($N^{\circ}_{\text{O-S2}}$) (βλέπε Εξς. 7.18 και 7.19). Οι πειραματικές τιμές των $N^{\circ}_{\text{O-S1}}$ και $N^{\circ}_{\text{O-S2}}$ και αυτές που υπολογίστηκαν από το μοντέλο δίνονται στον Πίνακα 7.7. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.7, το 3^ο κριτήριο ικανοποιείται αρκετά αφού υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών τιμών.

Το Σχήμα 7.19 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της βελτιστοποίησης των k_1 και k_2^{app} σύμφωνα με την παράμετρο Ω για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στους 600°C.

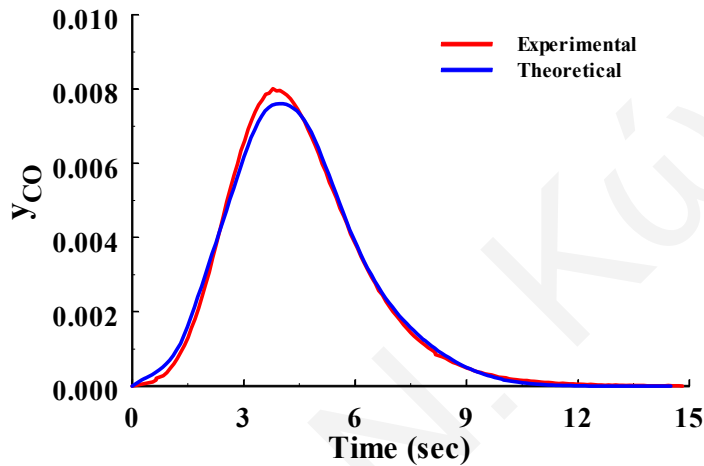
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.19, η παράμετρος Ω μεγιστοποιείται όταν $k_1=359 \text{ s}^{-1}$ και $k_2^{\text{app}}=3.9 \text{ s}^{-1}$. Η τιμή της παραμέτρου Ω γι' αυτό το ζεύγος τιμών k 's είναι 0.9882.

Το Σχήμα 7.20 παρουσιάζει την πειραματική απόκριση του CO στην έξοδο του αντιδραστήρα για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στους 600°C, όπως και την καλύτερη προσομοίωση που προκύπτει από το μοντέλο με βάση τα αποτελέσματα του Σχήματος 7.19 ($k_1=359 \text{ s}^{-1}$ και $k_2^{\text{app}}=3.9 \text{ s}^{-1}$). Όπως φαίνεται από το Σχ. 7.20 και τον Πίνακα 7.8, η υπολογιζόμενη δυναμική απόκριση του CO περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά την αντίστοιχη πειραματική. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης (\mathcal{R}) γι' αυτή την προσομοίωση είναι 0.9894. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.8, η τιμή του συντελεστή συσχέτισης (\mathcal{R}) που προκύπτει από το μοντέλο για θερμοκρασία αντίδρασης $T = 500^\circ\text{C}$ (Σχ. 7.16) είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή που προκύπτει για $T = 600^\circ\text{C}$. Παρόλα αυτά η τελευταία τιμή εξακολουθεί να είναι αρκετά υψηλή με αποτέλεσμα να ικανοποιείται το 1^ο κριτήριο σύγκλισης. Επιπλέον, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.21, οι υπολογιζόμενες από το μοντέλο τιμές των $N_{\text{O-S1}}^0$ και $N_{\text{O-S2}}^0$ τείνουν στο μηδέν. Συγκεκριμένα, για διάρκεια παλμού περίπου 10 sec, η τιμή του $N_{\text{O-S1}}^0$ στο τέλος του παλμού είναι 0.071 ματομs/g, ενώ η τιμή του $N_{\text{O-S2}}^0$ είναι μηδέν με αποτέλεσμα να ικανοποιείται και το 2^ο κριτήριο σύγκλισης.

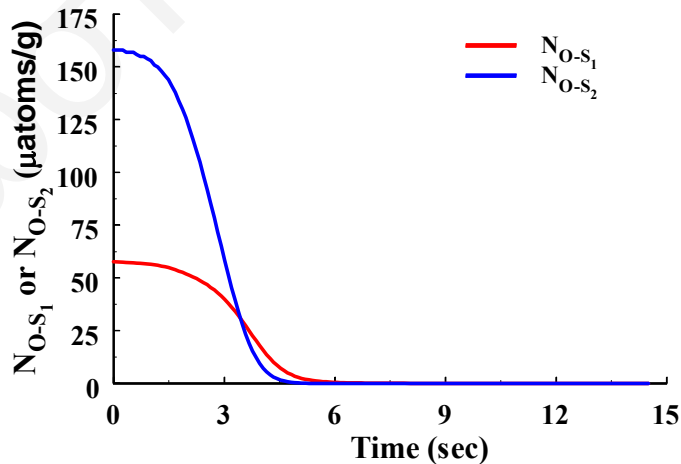


Σχήμα 7.19: Εξάρτηση της παραμέτρου Ω από τις κινητικές σταθερές k_1 και k_2^{app} για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στους 600°C.

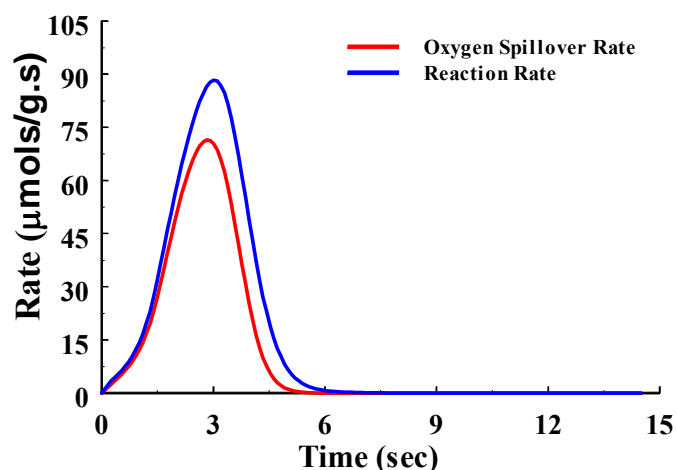
Το Σχήμα 7.22 παρουσιάζει την εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης οξείδωσης του CO και back-spillover οξυγόνου από το χρόνο όπως υπολογίστηκε από το μοντέλο για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στους 600°C. Όπως φαίνεται από το Σχ. 7.22, οι τιμές του ρυθμού οξείδωσης του CO που υπολογίζονται από το μοντέλο είναι υψηλότερες από αυτές του ρυθμού back-spillover οξυγόνου για χρόνους αντίδρασης μεγαλύτερους των 3 sec. Αντίθετα, για χρόνους αντίδρασης μικρότερους των 2 sec, οι δύο ρυθμοί παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές. Επιπλέον, η μέγιστη τιμή του ρυθμού οξείδωσης του CO εμφανίζεται σε ελαφρώς μεγαλύτερους χρόνους σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του ρυθμού back-spillover οξυγόνου.



Σχήμα 7.20: Πειραματική και θεωρητική δυναμική απόκριση της συγκέντρωσης του CO (y_{CO}) στην έξοδο του αντιδραστήρα στους 600°C που υπολογίστηκε από το μοντέλο για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂.



Σχήμα 7.21: Τιμές των NO-S1 και NO-S2 σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης όπως υπολογίστηκαν από το μοντέλο για τον καταλύτη 1%κ.βPd/CeO₂ στους 600°C.

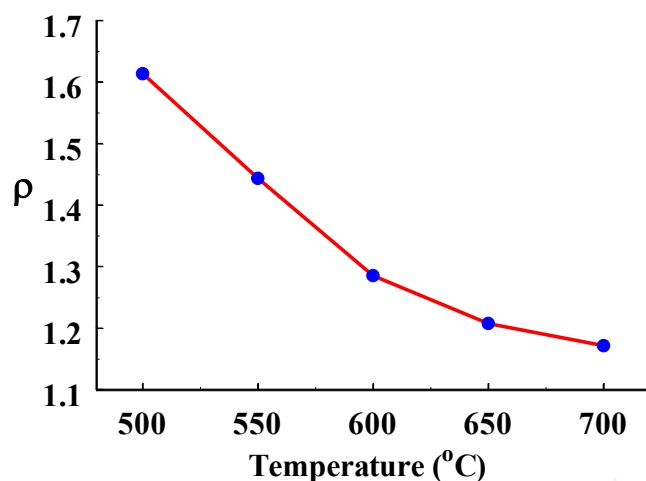


Σχήμα 7.22: Δυναμικοί Ρυθμοί της αντίδρασης οξείδωσης του CO και back-spillover οξυγόνου όπως υπολογίζονται από το μοντέλο για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στους 600°C.

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των Σχημάτων 7.18 και 7.22, φαίνεται ότι όσο αυξάνει η θερμοκρασία αντίδρασης οι τιμές του ρυθμού back-spillover οξυγόνου πλησιάζουν περισσότερο αυτές του ρυθμού οξείδωσης του CO.

Στο Σχήμα 7.23 παρουσιάζεται η εξάρτηση του λόγου ($\rho = R_{CO}/R_{spill}$) του μέγιστου ρυθμού οξείδωσης του CO προς το ρυθμό back-spillover οξυγόνου σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδρασης. Όπως φαίνεται στο Σχ. 7.23, ο λόγος ρ πλησιάζει την μονάδα όσο η θερμοκρασία αντίδρασης αυξάνει. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως ακολούθως. Ο ρυθμός της οξείδωσης του CO εξαρτάται από την κινητική σταθερά k_1 καθώς και από την συνολική ποσότητα του οξυγόνου στο PdO και CeO₂ (N_{O-S1} και N_{O-S2}). Από την άλλη, ο ρυθμός του back-spillover οξυγόνου εξαρτάται από την κινητική σταθερά k_2^{app} , από την ποσότητα N_{O-S2} και τη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου στο PdO (ή Pd). Με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται τόσο η κινητική σταθερά k_1 όσο και η k_2^{app} . Εάν οι ποσότητες N_{O-S1} και N_{O-S2} έμεναν αμετάβλητες, τότε οι ρυθμοί της οξείδωσης του CO και back-spillover οξυγόνου θα αυξάνονταν ανάλογα με τις τιμές των k_1 και k_2^{app} , αντίστοιχα. Παρόλα αυτά μόνο η ποσότητα N_{O-S1} μένει αμετάβλητη, ενώ ποσότητα N_{O-S2} αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται ότι η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου ($1-\theta_{O-S1}$) στο PdO (ή Pd) αυξάνει με αποτέλεσμα την αύξηση του R_{spill} .

Οι τιμές των κινητικών σταθερών της αντίδρασης του ρυθμού οξείδωσης του CO (k_1) και του back-spillover οξυγόνου (k_2^{app}) που προέκυψαν από το μοντέλο για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες αντίδρασης παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.8. Στον Πίνακα αυτό παρουσιάζονται επίσης οι τιμές των τριών κριτηρίων όπως και της παραμέτρου Ω βάσει των οποίων έγινε η επιλογή του βέλτιστου ζεύγους τιμών k_1 και k_2^{app} .



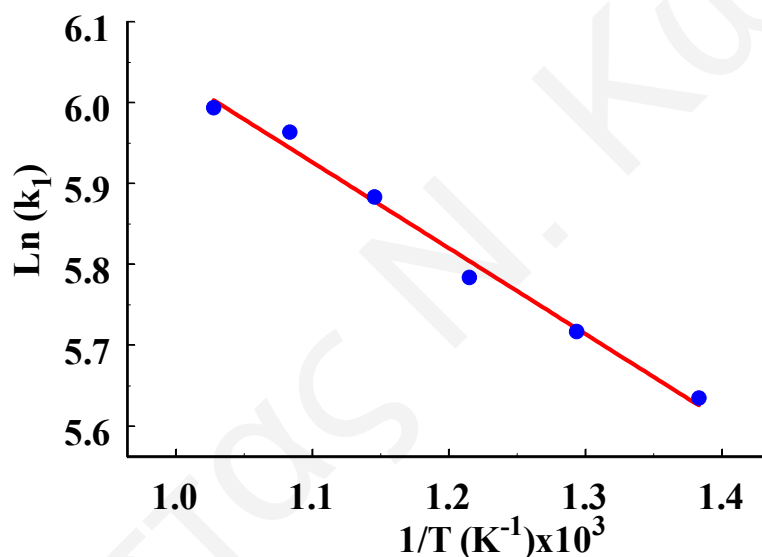
Σχήμα 7.23: Εξάρτηση του λόγου ($\rho = R_{CO}/R_{spill}$) του μέγιστου ρυθμού οξειδωσης του CO προς το μέγιστο ρυθμό back-spillover οξυγόνου σε σχέση με τη θερμοκρασία αντίδρασης.

Με βάση τις τιμές των k_1 και k_2^{app} που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.8 έγινε υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης οξειδωσης του CO και της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης της διεργασίας back-spillover οξυγόνου από το CeO₂ στην επιφάνεια του PdO. Το Σχήμα 7.24 παρουσιάζει το διάγραμμα Arrhenius για την αντίδραση οξειδωσης του CO στον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-700°C. Ο συντελεστής συσχέτισης των δεδομένων του Σχήματος 7.24 έχει βρεθεί να είναι 0.990. Η κλίση της ευθείας του Σχήματος 7.24 ισούται με E_a/R , όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και E_a η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης οξειδωσης του CO. Η τελευταία βρέθηκε να είναι 2.1 kcal/mole. Επίσης, ο προεκθετικός παράγοντας k_1^0 βρέθηκε να παίρνει την τιμή 1200 s⁻¹. Όλες οι παράμετροι που προκύπτουν από την γραμμική συσχέτιση του Σχήματος 7.24, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.9.

Πίνακας 7.9: Παράμετροι που προκύπτουν από τα διαγράμματα Arrhenius των Σχημάτων 7.24 και 7.27.

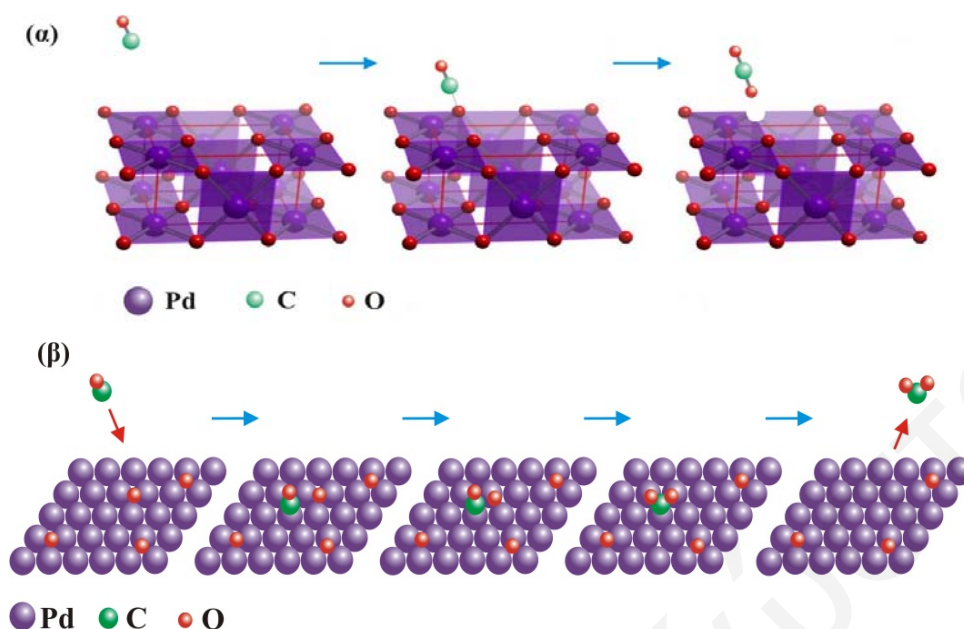
Αντίδραση	Συντ. Συσχ. (\mathcal{R})	Κλίση (K ⁻¹)	Ενέργεια Ενεργοποίησης (kcal/mol)	k_i^0 (s ⁻¹)
Οξείδωση CO	0.9900	-1062.7	2.110 ± 0.106	1200 ± 2
Back-spillover οξυγόνου	0.9087	-895.6	1.779 ± 0.282	10.4 ± 1.1

Λόγω της έλλειψης αντίστοιχων βιβλιογραφικών δεδομένων, δεν είναι δυνατό να γίνει άμεση σύγκριση με τη βιβλιογραφία της τιμής της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) που υπολογίστηκε από τις τιμές των k_1 που προέκυψαν από το μοντέλο. Οι πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης οξείδωσης του CO στο Pd/PdO στην παρούσα εργασία, διαφέρουν σημαντικά από τις συνθήκες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Όπως έχει προαναφερθεί, για την ανάπτυξη του κινητικού μοντέλου της παρούσας Δ.Δ. θεωρήθηκε ως κατάλληλος μηχανισμός αντίδρασης οξείδωσης του CO, αυτός του τύπου Eley-Rideal (E-R), ενώ οι περισσότερες μελέτες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία υποθέτουν μηχανισμό αντίδρασης Langmuir-Hinshelwood (L-H), λόγω των διαφορετικών συνθηκών αντίδρασης για τα υπό μελέτη καταλυτικά συστήματα σε σχέση με τις παρούσες συνθήκες μελέτης της αντίδρασης οξείδωσης του CO κάτω από δυναμικές συνθήκες.



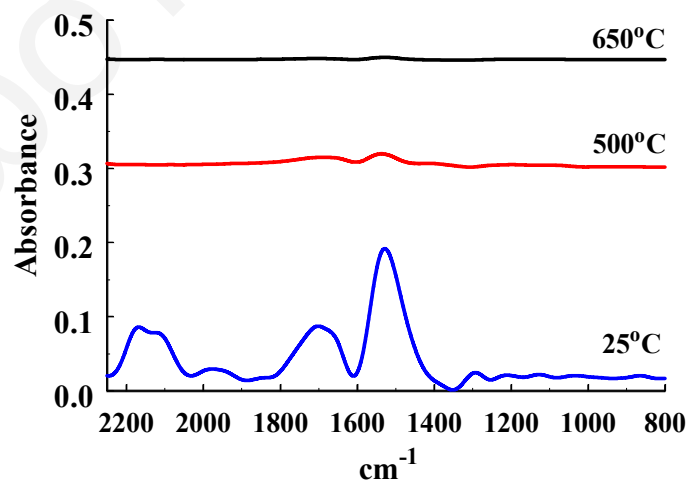
Σχήμα 7.24: Διάγραμμα Arrhenius για την αντίδραση οξείδωσης του CO στον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-700°C.

Στο Σχήμα 7.25 παρουσιάζεται διαγραμματικά η αντίδραση οξείδωσης του CO μέσω των μηχανισμών E-R (Σχ. 7.25α) και L-H (Σχ. 7.25β). Όπως φαίνεται στο Σχ. 7.25, ο μηχανισμός L-H προϋποθέτει την προσρόφιση του CO στο Pd. Παρόλα αυτά, στις συνθήκες που έγιναν τα πειράματα της παρούσας Δ.Δ. ($T > 500^\circ\text{C}$) το παλλάδιο βρίσκεται στην οξειδωμένη και όχι στην ανηγμένη (μεταλλική) του μορφή [22, 23]. Όπως είναι γνωστό το CO δεν μπορεί να προσροφηθεί στο PdO [23]. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από πειράματα in-situ DRIFTS που έγιναν στον καταλύτη Pd/CeO₂, όπως έχει ήδη αναφερθεί, και τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια.



Σχήμα 7.25: Αντίδραση οξείδωσης του CO στο PdO μέσω του μηχανισμού E-R (α) και στο Pd μέσω του μηχανισμού L-H (β).

Στο Σχήμα 7.26 παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου που λήφθηκαν από τον καταλύτη Pd/CeO₂ μετά από αντίδραση CO/O₂ στους 25, 500 και 650°C. Όπως φαίνεται από το Σχ. 7.26, δεν παρατηρούνται προσροφημένα είδη CO στο Pd για θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 25°C. Συγκεκριμένα, για θερμοκρασία αντίδρασης T=500°C παρατηρείται μόνο μια μικρή κορυφή στους 1520 cm⁻¹ που οφείλεται σε προσροφημένα ανθρακικά (CO₃⁻²) στο CeO₂, ενώ για θερμοκρασία αντίδρασης T=650°C δεν παρατηρείται καμία κορυφή απορρόφησης στην περιοχή 800-2300 cm⁻¹.



Σχήμα 7.26: Φάσμα υπερύθρου που λήφθηκε από τον καταλύτη Pd/CeO₂ μετά από αντίδραση CO/O₂ στους 25, 500 και 650°C. P_{CO} = 0.01bar, P_{O₂} = 0.01 bar.

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.26 γίνεται ξεκάθαρο ότι για θερμοκρασίες αντίδρασης υψηλότερες των 500°C το CO δεν προσροφάται στη μεταλλική φάση (Pd/PdO) ή, εάν προσροφάται, ο χρόνος παραμονής του είναι πάρα πολύ μικρός (μη ανιχνεύσιμος με την τεχνική DRIFTS) με αποτέλεσμα η αντίδραση οξείδωσης του CO να προχωρά μέσω του μηχανισμού E-R.

Οι Stampfl και Scheffler υπολόγισαν θεωρητικά την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης οξείδωσης του CO από χημειοροφημένο οξυγόνο στο Ρουθίνιο ($\theta_o < 0.5$) υποθέτοντας τόσο μηχανισμό E-R [32], όσο και L-H [33]. Στην περίπτωση του μηχανισμού E-R η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίστηκε ήταν 32 kcal/mole, ενώ στην περίπτωση του μηχανισμού L-H η τιμή που υπολογίστηκε ήταν ~ 40kcal/mole. Παρόλα αυτά η τιμή της αντίστοιχης ενέργειας ενεργοποίησης στον καταλύτη Pd/PdO αναμένεται να είναι σημαντικά χαμηλότερη για τους ακόλουθους λόγους:

- Συγκριτικές θεωρητικές μελέτες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία όσον αφορά την αντίδραση οξείδωσης του CO με χημειοροφημένο οξυγόνο στα μέταλλα Ru, Pd και Pt, υποδεικνύουν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης αναμένεται να είναι σημαντικά χαμηλότερη στα μέταλλα Pd και Pt σε σχέση με το Ru [22, 34]. Συγκεκριμένα, οι Engel και Ertl αναφέρουν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της πιο πάνω αντίδρασης υποθέτοντας μηχανισμό L-H είναι 3-4 φορές χαμηλότερη στο Pd και το Pt σε σχέση με το Ru [34].
- Έχει βρεθεί ότι ο δεσμός Pd-O είναι σημαντικά ασθενέστερος στην περίπτωση του οξειδίου του παλλαδίου (PdO) σε σχέση με το χημειοροφημένο οξυγόνο στο Pd [22]. Με βάση το γεγονός αυτό η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης του αερίου CO με το PdO αναμένεται να είναι χαμηλότερη σε σχέση με την αντίδραση του αερίου CO με χημειοροφημένο οξυγόνο στο Pd.
- Ο Bottcher και οι συνεργάτες του αναφέρουν ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της υπόμιν αντίδρασης στο Ru εξαρτάται σημαντικά από την αρχική επιφανειακή κάλυψη του οξυγόνου στο μέταλλο [35]. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης CO/O μειώνεται με αύξηση της αρχικής κάλυψης του οξυγόνου στο Ru. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν βρεθεί και για την ίδια αντίδραση στο Pt [36].
- Ο Rodriguez και οι συνεργάτες του μελέτησαν την αντίδραση οξείδωσης του CO (μηχανισμός L-H) σε στηριζόμενους καταλύτες Pd σε διάφορα οξειδία [22]. Έχει βρεθεί ότι η χημική σύσταση του υποστρώματος επηρεάζει σημαντικά την κινητική της αντίδρασης CO/O₂ [22]. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι το ZrO₂ ευνοεί την αντίδραση αυτή σε σχέση με το Al₂O₃ και το SiO₂. Παρόμοια επίδραση αναμένεται ίσως να έχει και το CeO₂.

Από υπολογισμούς DFT (Density Functional Theory) [37], αποδείχτηκε ότι ο μηχανισμός Eley-Rideal παίζει σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του CO σε πλούσιες σε οξυγόνο επιφάνειες ρουθηνίου (0001), για θερμοκρασίες υψηλότερες των 600°C. Οι πολύ μεγάλοι ρυθμοί παραγωγής CO₂ που λήφθηκαν σε προ-οξειδωμένη

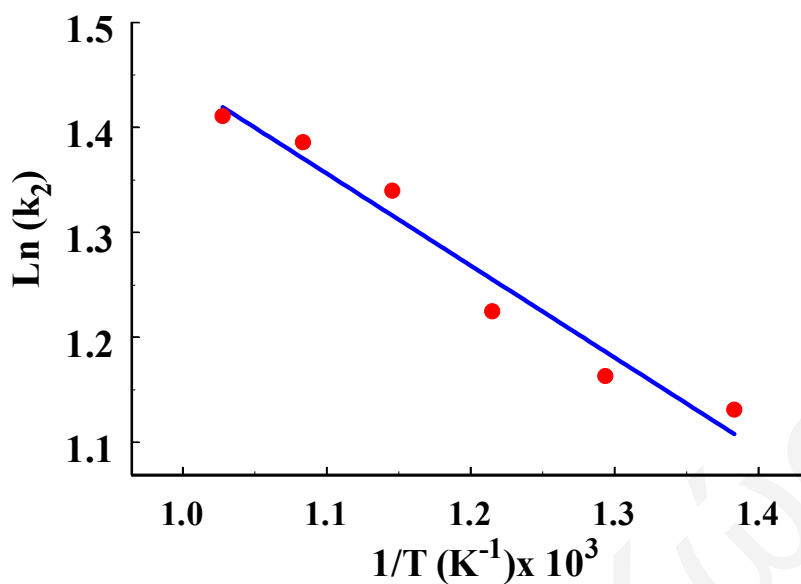
επιφάνεια Ru(0001), με συνολική επιφανειακή συγκέντρωση οξυγόνου μεγαλύτερη των τριών μονοστιβάδων (3ML), εξηγήθηκαν με τη δημιουργία οξειδίου του ρουθηνίου [37]. Ο Ertl και οι συνεργάτες του [35] αναφέρουν ότι το υπο-επιφανειακό πλεόνασμα οξυγόνου (2ML), δεν αρέσκεται να “μένει” κοντά στην πρώτη ατομική στοιβάδα, λόγω των απωστικών αλληλεπιδράσεων με το επιφανειακό οξυγόνο. Επιπλέον, το υπο-επιφανειακό οξυγόνο δεν αρέσκεται να διεισδύει στο εσωτερικό της δομής, αφού η ενεργειακή κατάσταση εκεί είναι λιγότερο ευνοϊκή σε σχέση με την επιφάνεια, όπου ευνοείται περισσότερο η αντικατάσταση ατόμων. Υποθέτοντας ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων οξυγόνου της υπο-επιφάνειας και αυτών των ανωτέρων ατομικών στρωμάτων είναι απωστικές, τότε αναμένεται ότι τα άτομα οξυγόνου της επιφάνειας θα αποσταθεροποιούνται σημαντικά. Στην τελευταία περίπτωση αναμένεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της οξείδωσης του CO θα μειώνεται σημαντικά, σε σχέση με την αντίστοιχη αντίδραση με μια μονοστιβάδα ατομικού οξυγόνου. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού οξείδωσης του CO σε CO₂.

Οι Nibbelke et al. [38], σε πρόσφατη τους δημοσίευση παρουσίασαν αποτελέσματα όσον αφορά την ανάπτυξη δυναμικού κινητικού μοντέλου για την αντίδραση οξείδωσης του CO σε τριοδικό καταλύτη Pt/Rh/CeO₂/γ-Al₂O₃ στην θερμοκρασιακή περιοχή 120-160°C. Για την ανάπτυξη του τελευταίου μοντέλου, οι συγγραφείς έλαβαν υπόψη μεταξύ άλλων, τα ακόλουθα στοιχειώδη μηχανιστικά βήματα για την προσομοίωση των δυναμικών πειραματικών αποκρίσεων των CO και CO₂ που λήφθηκαν κατά την εναλλαγή από 0.5mol.%O₂/He σε 0.5mol%CO/He:



Σύμφωνα με τον Nibbelke και τους συνεργάτες του [38], η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας της κινητικής σταθεράς k του βήματος που δίνεται από την Εξ. 7.30, βρέθηκαν να είναι 12.1 kJ/mole και 20.5 s⁻¹, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες τιμές για την κινητική σταθερά του βήματος που δίνεται από την Εξ. 7.29, βρέθηκαν να είναι 20.3 kJ/mole και 248 s⁻¹. Σημειώνεται ότι τα βήματα που δίνονται στις Εξ. 7.29, 7.30 είναι άμεσα συνδεδεμένα με το βήμα 1 του μηχανισμού Eley-Rideal, ενώ οι κινητικές τιμές που αναφέρονται [38], είναι σε καλή συμφωνία με τις τιμές που λήφθηκαν στην παρούσα εργασία για τον καταλύτη Pd/CeO₂.

Το Σχήμα 7.27 παρουσιάζει το διάγραμμα Arrhenius για την αντίδραση back-spillover οξυγόνου από το CeO₂ στην επιφάνεια του PdO/Pd για τον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-700°C. Ο συντελεστής συσχέτισης των δεδομένων του Σχήματος 7.27 έχει βρεθεί να είναι 0.95, και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης, E_{φαιν.}=1.78 kcal/mol (Πίνακας 7.9).



Σχήμα 7.27: Διάγραμμα Arrhenius για την αντίδραση οξείδωσης του CO στον καταλύτη 1%κ.β.Pd/CeO₂ στην θερμοκρασιακή περιοχή 450-700°C.

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.24 και 7.27 φαίνεται ότι η συσχέτιση των δεδομένων στην περίπτωση της βήματος back-spillover οξυγόνου δεν είναι και τόσο καλή όσο στην περίπτωση της αντίδρασης οξείδωσης του CO (Σχ. 7.24). Το αποτέλεσμα αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι το βήμα που προσομοιώνεται σαν back-spillover οξυγόνου (βήμα 2, ενότητα 7.2) δεν είναι στοιχειώδες αλλά περιλαμβάνει περισσότερα από ένα στοιχειώδη μηχανιστικά βήματα. Τα βήματα αυτά είναι η επιφανειακή διάχυση οξυγόνου από το CeO₂ προς την επιφάνεια του Pd/PdO (back-spillover οξυγόνου) και η προσρόφιση οξυγόνου σε κενή θέση στην επιφάνεια του PdO/Pd.

Βιβλιογραφία

1. Salasc, S., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M. and Mouaddib-Moral, N., J. Catal. 189, 401 (2000).
2. Salasc, S., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M. and Mouaddib-Moral, N., Catal. Aut. Poll. Contr. V, Brussels, O5 (2000).
3. Imamura, S., Yamashita, T., Hamada, R. and Saito, Y., J. Mol. Catal. A 129, 249 (1998).
4. Jen, H.-W., Graham, G.W., Chun, W. and McCabe, R.W., Catal. Today 50, 309 (1999).
5. Fally, F., Perrichon, V., Vidal, H., Kaspar, J., Blanco, G., Pintado, J.M., Bernal, S., Colon, G., Daturi, M. and Lavalley, J.C., Catal. Today 59, 373 (2000).
6. Craciun, R., Daniell, W. and Knozinger, H., Appl. Catal. A 5952, 1 (2002).
7. Imamura, S., Shono, M., Okamoto, N., Hamada, A. and Ishida, S., App. Catal. A 142, 279 (1996).
8. www.micronmetals.com/cerium_oxide.html
9. www.webelements.com/webelements/compounds/text/Ce/Ce1O2-1306383.html
10. Norenberg, H. and Harding, J.H., Surf. Sc. 477, 17 (2001).
11. www.reade.com/Products/Oxides/cerium_oxide.html
12. Furey, R.L. and Summers, J.C., SAE Technical Papers, No. 780004 (1978).
13. Ευσταθίου, Α.Μ., Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος ΧΗΜ 462, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία (2000).
14. Zecchina, A., Scarano, D., Bordiga, S., in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 2, Ertl, G., Knozinger, H. and Weitkamp, J., Eds., VCH, Weinheim (D), 838 (1997).
15. Holmgren, A., Andersson, B. and Duprez, D., Appl. Catal. B 22, 215 (1999).
16. Fornasiero, P., Di Monte, R., Ranga Rao, G., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A. and Graziani, M., J. Catal. 151, 168 (1995).
17. Hammerle, R.H. and Graves, Y.B., SAE Technical Papers, No. 830270 (1983).
18. Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kaspar, J., Serigo, V., Gubitosa, G., Ferrero, A. and Graziani, M., J. Catal. 164, 173 (1996).
19. Ranga Rao, G., Kaspar, J., Meriani, S., Di Monte, R. and Graziani, M., Catal. Lett. 24, 107 (1994).
20. Humbert, S., Colin, A., Monceaux, L., Oudet, F. and Courtine, P., Stud. Surf. Sci. Catal. 96, 829 (1995).

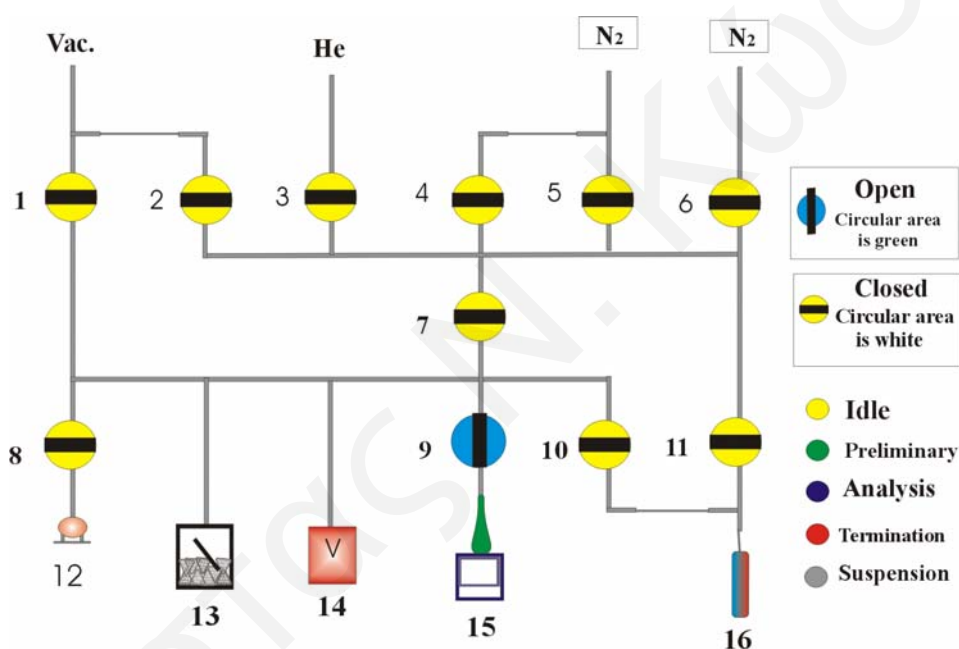
21. Efstathiou, A.M., Ph.D Thesis, University of Connecticut (USA), (1989).
22. Rodriguez, N.M., Oh, S.G., Dalla-Betta, R.A. and Baker, R.T.K., *J. Catal.* 157, 676 (1995).
23. Ruckenstein, E., in “Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering and Redispersion”, (Stevenson, S.A., Dumesic, J.A., Baker, R.T.K. and Ruckenstein, E., Eds.), p141, Van Nostrand-Reinhold, New York (1987).
24. Carnahan, B., Luther, H.A. and Wilkes, J.O., “Applied Numerical Methods”, Wiley, New York (1969).
25. Loof, P., Kasemo, B. and Keck, K.E., *J. Catal.* 118, 339 (1989).
26. Yao, H.C. and Yu Yao, Y.F., *J. Catal.* 86, 254 (1984).
27. Kakuta, N., et al., CAPoC V proceedings, Brussels (2000).
28. Rajeshwer, D., Basrur, A.G., Gokak, D.T. and Krishnamurthy, K.R., *J. Catal.* 150, 135 (1994).
29. Bouly, C., Gass, J.L., Maret, D. and Bianchi, D., SAE paper No. 930778 (1993).
30. Vayenas, C.G. and Pitselis, G.E., *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 4209 (2001).
31. Stampfl, C. and Scheffler, M., *Phys. Rev. Lett.* 78(8), 1500 (1997).
32. Stampfl, C. and Scheffler, M., *Phys. Rev. B* 65, 155417 (2002).
33. Zhang, C.J. Hu, P., *J. Am. Chem. Soc.* 123, 1166 (2001) and references therein.
34. Böttcher, A., Niehus, H., Schwegmann, S., Over, H. and Ertl, G., *J. Phys Chem. B* 101, 11185 (1997).
35. Böttcher, A., Niehus, H., Schwegmann, S., Over, H., and Ertl, G., *J. Phys. Chem. B* 101, 11185 (1997).
36. Schwartz, S.B., Schmidt, L.D., and Fisher, G.B., *J. Phys. Chem.* 90, 6194 (1986), and references therein.
37. Peden, C.H.F., Goodman, D.W., Weisel, M.D., Hoffmann, F.M., *Surf. Sci.* **253**, 44 (1991).
38. Nibbelke, R.H., Nievergeld, A.J.L., Hoebink, J.H.B.J., and Marin, G.B., *Appl. Catal. B: Envir.* 19, 245 (1998), and references therein.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Τεχνικές Χαρακτηρισμού Καταλυτών που Χρησιμοποιήθηκαν σε Συνεργασία με Άλλα Πανεπιστήμια ή Ερευνητικά Ινστιτούτα του Εξωτερικού

I.1 Μέθοδος B.E.T.

Η βασική μέθοδος για την μέτρηση της ολικής επιφάνειας και της κατανομής των πόρων ενός στερεού πήρε το όνομα της από τους Brunauer, Emmett και Teller (μέθοδος B.E.T) οι οποίοι ανέπτυξαν την μέθοδο αυτή. Η τεχνική αυτή έχει σήμερα αυτοματοποιηθεί πλήρως, σχηματικό διάγραμμα της οποίας παρουσιάζεται στο πιο κάτω Σχήμα I.1 [1].



Σχήμα I.1 : Διάγραμμα τυπικής συσκευής για μετρήσεις B.E.T.

1: Βαλβίδα κενού, 2: Βαλβίδα μερικού κενού, 3: Βαλβίδα Ηλίου, 4: Βαλβίδα μερικής ανάλυσης αερίου, 5: Βαλβίδα ολικής ανάλυσης αερίου, 6: Αέριο πίεσης κορεσμού, 7: Βαλβίδα απομόνωσης κάτω θαλάμων, 8: Βαλβίδα θαλάμου βαθμονόμησης, 9: Βαλβίδα Θαλάμου δείγματος, 10: Βαλβίδα κυλίνδρου μερικής πίεσης κορεσμού, 11: Βαλβίδα κυλίνδρου ολικής πίεσης κορεσμού, 12: Θάλαμος βαθμονόμησης, 13: Ρυθμιστής πίεσεως, 14: Μετρητής κενού, 15: Θέση δοχείου με υγρό άζωτο, και 16: Σωλήνας πίεσης κορεσμού

Η μέθοδος **B.E.T** είναι βασισμένη στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου (κυρίως αζώτου) στην επιφάνεια του στερεού. Εάν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες

μια προσροφημένη μονομοριακή στοιβάδα μπορούν να προσδιοριστούν, και η επιφάνεια που καταλαμβάνει κάθε μόριο είναι γνωστή, τότε η ποσότητα του προσροφημένου αερίου δίνει εύκολα την ειδική ολική επιφάνεια του στερεού (m^2/g).

Οι Brunauer, Emmett και Teller ανέπτυξαν την θεωρία φυσικής προσρόφησης πολλαπλών στοιβάδων και κατέληξαν σε μια εξίσωση η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση της ολικής επιφάνειας στερεών [2].

Η εξίσωση αυτή είναι η ακόλουθη :

$$\frac{P}{(P_0 - P)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (I.1)$$

όπου,

V = όγκος του προσροφημένου αερίου στην μερική πίεση P .

V_m = όγκος του προσροφημένου αερίου για τη δημιουργία μονομοριακής στοιβάδας.

P_0 = τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος.

C =σταθερά, εξαρτώμενη από τη θερμοότητα προσρόφησης και λανθάνουσα θερμοότητας υγροποίησης του αερίου.

Η σταθερά C δίνεται από τον τύπο :

$$C = \exp \frac{(q_1 - q_2)}{RT} \quad (I.2)$$

όπου,

q_1 = θερμοότητα προσρόφησης για την πρώτη στοιβάδα ($kcal.mol^{-1}$).

q_2 = λανθάνουσα θερμοότητα υγροποίησης του αερίου (ισούται με την θερμοότητα προσρόφησης για όλες τις επόμενες στοιβάδες) ($kcal.mol^{-1}$).

Η γραφική παράσταση του προσροφημένου όγκου του αερίου συναρτήσει της σχετικής πίεσεως P/P_0 δίνει την γνωστή “ισόθερμο B.E.T” (Σχήμα I.2). Παρόλο που στην τεχνική B.E.T μελετάται η προσρόφηση σε σχετικές πιέσεις από 0 έως 1, εντούτοις έχει βρεθεί, ότι η Εξ. 1.1 ακολουθείται ικανοποιητικά μόνο στην περιοχή σχετικών πιέσεων από 0.05 έως 0.3 [2, 3]. Σε υψηλότερες σχετικές πιέσεις η εξίσωση B.E.T υπερεκτιμά τον ειδικό όγκο του υπό μελέτη στερεού, ενώ σε χαμηλότερες σχετικές πιέσεις τον υποτιμά. Για το λόγο αυτό για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας ενός στερεού λαμβάνονται υπόψη μόνο οι τιμές που αφορούν σχετικές πιέσεις στην περιοχή 0.05-0.3.

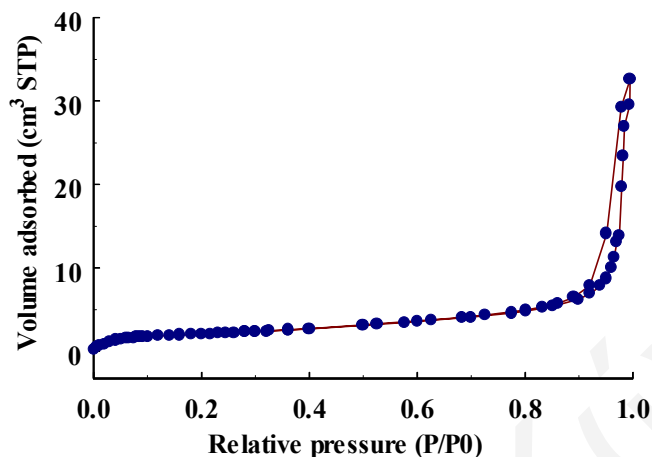
Η γραφική παράσταση του λόγου $P/V(P_0 - P)$ συναρτήσει της σχετικής πίεσεως P/P_0 δίνει ευθεία γραμμή όταν η εξίσωση B.E.T (Εξ. 1.1) ακολουθείται.

Η ευθεία αυτή έχει κλίση :

$$S = \frac{C - 1}{C V_m} \quad (I.3)$$

και αποτέμνουσα:

$$I = \frac{1}{CV_m} \quad (I.4)$$



Σχήμα I.2: Ισόθερμος (T=77K) B.E.T για εμπορικό δείγμα CaO.

Από την κλίση και την αποτέμνουσα ο όγκος του προσροφημένου αερίου που απαιτείται για το σχηματισμό μιας μονομοριακής στοιβάδας δίνεται ως εξής:

$$V_m = \frac{1}{S + I} \quad (I.5)$$

Η ολική επιφάνεια δίνεται από την σχέση :

Ολική επιφάνεια (S_g) = (αριθμός των ροφημένων μορίων της μονοστοιβάδας) x (εμβαδόν μορίου).

Δηλαδή :

$$S_g = \left[\frac{V_m \cdot N_{AV}}{V} \right] \cdot a \quad (I.6)$$

όπου, N_{AV} ο αριθμός Avogadro (6.023×10^{23} μόρια/mol), V ο γραμμομοριακός όγκος αερίου (STP), $22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$, και a η επιφάνεια προβολής του μορίου του αερίου ($\text{cm}^2/\text{μόριο}$).

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{M}{N_{AV} \rho} \right] \quad (I.7)$$

όπου, M το μοριακό βάρος του αερίου (g/gmol), και ρ η πυκνότητα του υγροποιημένου αερίου στη θερμοκρασία του πειράματος (g/cm^3).

Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται άζωτο, ο τύπος που δίνει την ολική ειδική επιφάνεια του στερεού γράφεται :

$$S_g = 4.35xV_m \quad [m^2 / g] \quad (I.8)$$

I.2 Φασματοσκοπία Mössbauer

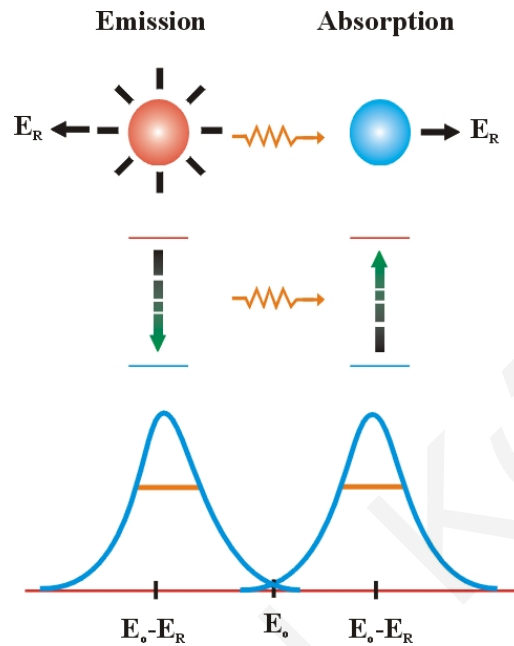
Η φασματοσκοπία Mössbauer είναι μια από τις τεχνικές που δεν χρησιμοποιούνται πολύ συχνά στην κατάλυση εξαιτίας του γεγονότος ότι βρίσκει εφαρμογή για περιορισμένο αριθμό χημικών στοιχείων [4]. Παρόλα αυτά, η τεχνική αυτή έχει προσφέρει πολύ χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά το χαρακτηρισμό σημαντικών εμπορικών καταλυτών, όπως για παράδειγμα καταλύτη που χρησιμοποιείται για την σύνθεση Fischer-Tropsch (βασισμένος στο Fe), αμμωνίας, καθώς και για καταλύτες Co-Mo που χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις υδρογονοαποθείωσης [5]. Η τεχνική αυτή περιορίζεται στα στοιχεία που παρουσιάζουν το φαινόμενο Mössbauer. Ο σίδηρος (Fe), ο κασσίτερος (Sn), το ιρίδιο (Ir), το ρουθίνιο (Ru), ο λευκόχρυσος (Pt) και ο χρυσός (Au) είναι τέτοια στοιχεία με μεγάλο ενδιαφέρον στην κατάλυση. Η φασματοσκοπία Mössbauer προσφέρει πολύ χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά τον αριθμό οξείδωσης, την κρυσταλλική συμμετρία και τις μαγνητικές ιδιότητες του ατόμου στο στερεό [4].

Η τεχνική Mössbauer αναλύει με μεγάλη ακρίβεια τα ενεργειακά επίπεδα του πυρήνα και με αυτό τον τρόπο φανερώνει για παράδειγμα τον αριθμό οξείδωσης του ατόμου ή την ένταση του μαγνητικού πεδίου που δέχεται ο πυρήνας. Έτσι, μπορεί κάποιος άμεσα να προσδιορίσει την ένωση στην οποία συμμετέχει το άτομο. Το μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής για την κατάλυση είναι το ότι βασίζεται στη χρήση ακτινοβολίας γ με μεγάλη διαπεραστική ικανότητα και γι' αυτό μπορεί να εφαρμοστεί in-situ. Ακόμα ένα πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι το σχετικά χαμηλό της κόστος. Το κόστος στην περίπτωση της φασματοσκοπίας Mössbauer είναι περίπου δέκα φορές χαμηλότερο από αυτό της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας ή της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS) [4].

I.2.1 Το Φαινόμενο Mössbauer

Υποθέτουμε την ύπαρξη δυο πανομοιότυπων ατόμων, το ένα με τον πυρήνα του σε διεγερμένη κατάσταση και το άλλο με τον πυρήνα του στη βασική κατάσταση (Σχήμα I.3). Ο διεγερμένος πυρήνας μπορεί να διασπαστεί στην κανονική του κατάσταση, εκπέμποντας ένα φωτόνιο με τυπική ενέργεια στην περιοχή των 10-100 keV. Το φωτόνιο αυτό κτυπά τον πυρήνα του δεύτερου ατόμου ο οποίος βρίσκεται

στη βασική του κατάσταση. Το ερώτημα είναι κατά πόσο ο δεύτερος πυρήνας θα απορροφήσει το φωτόνιο και θα διεγερθεί. Η απάντηση είναι όχι, λόγω της ύπαρξης της ενέργειας οπισθοδρόμησης (recoil energy) [6].



Σχήμα 1.3: Σχηματική παράσταση του φαινομένου Mössbauer.

Η ανάλυση της πιο πάνω διαδικασίας από την άποψη του ισοζυγίου ενέργειας έχει ως εξής. Έστω ότι η ενέργεια μεταξύ βασικής και διεγερμένης κατάστασης του πυρήνα είναι E_0 . Όταν ο διεγερμένος πυρήνας διασπάται και εκπέμπει ένα φωτόνιο οπισθοδρομεί, όπως ακριβώς το όπλο όταν πυροβολεί. Η ενέργεια οπισθοδρόμησης, E_R , μπορεί εύκολα να υπολογισθεί και ισούται με $E_0^2/2mc^2$, όπου m είναι η μάζα του πυρήνα και c η ταχύτητα του φωτός [6]. Έτσι, η ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου, E_γ , ισούται με $E_0 - E_R$. Παρόμοια, όταν το φωτόνιο κτυπήσει τον δεύτερο πυρήνα αυτός θα οπισθοδρομήσει με μια ενέργεια E_R και έτσι η διαθέσιμη ενέργεια που απομένει για διέγερση του πυρήνα είναι μόνο $E_0 - 2E_R$, ενώ στην πραγματικότητα απαιτείται ενέργεια E_0 . Για το λόγο αυτό ο δεύτερος πυρήνας δεν απορροφά το φωτόνιο και δεν διεγείρεται.

Σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, το άτομο δεν οπισθοδρομεί στο βαθμό που θα οπισθοδρομούσε αν ήταν ελεύθερο. Στην περίπτωση αυτή η ενέργεια οπισθοδρόμησης απορροφάται από τις δονήσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Οι δονήσεις αυτές είναι κβαντισμένες, όπως είναι για παράδειγμα οι δονήσεις και οι περιστροφές ενός μορίου. Το κβάντο σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται φωτόνιο. Στην περίπτωση που η ενέργεια οπισθοδρόμησης είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια

του φωτονίου, τότε δεν έχουμε συντονισμό Mössbauer αφού όλη η ενέργεια απορροφάται από το πλέγμα [6]. Αν όμως η ενέργεια οπισθοδρόμησης είναι μικρότερη της ενέργειας των κρυσταλλικών δονήσεων, τότε δημιουργείται μια κβαντομηχανική κατάσταση όπου έχουμε διαδικασίες εκπομπής και απορρόφησης με μηδενική ενέργεια οπισθοδρόμησης.

Το συμπέρασμα από τα πιο πάνω είναι ότι εάν τα δύο άτομα του Σχήματος I.3 βρίσκονταν σε κρυσταλλικό πλέγμα και οι συνθήκες του πειράματος ήταν τέτοιες ώστε η ενέργεια οπισθοδρόμησης να ήταν μικρότερη της ενέργειας των κρυσταλλικών δονήσεων, τότε θα παρατηρούσαμε ότι μέρος των φωτονίων που εκπέμπονται από τον πρώτο πυρήνα (πηγή), απορροφούνται από τον δεύτερο πυρήνα (απορροφητής). Αυτό είναι το γνωστό φαινόμενο Mössbauer που πήρε το όνομα του από τον Rudolf L. Mössbauer που ανακάλυψε το φαινόμενο αυτό το 1957 και τιμήθηκε με Nobel το 1961. Για να πραγματοποιηθεί ένα πείραμα Mössbauer είναι αναγκαία η ύπαρξη ενός πυρήνα (ισότοπο του υπό μελέτη πυρήνα) ο οποίος θα δράσει σαν πηγή γ φωτονίων. Μόνο ένας περιορισμένος αριθμός στοιχείων ικανοποιεί αυτή τη συνθήκη. Για την κατάλυση, ο σίδηρος, το αντιμόνιο, το ρουθίνιο, το ιρίδιο και ο λευκόχρυσος είναι τα πιο σημαντικά από αυτά (Πίνακας I.1) [7].

Πίνακας I.1: Πυρήνες-πηγές Mössbauer που χρησιμοποιούνται στην κατάλυση.

Ισότοπο	Πηγή	Χρόνος ημιζωής	Ενέργεια (keV)
⁵⁷ Fe	⁵⁷ Co	270 d	14.4
¹¹⁹ Sn	^{119m} Sn	245 d	23.9
¹²¹ Sb	^{121m} Sb	75 y	37.2
¹⁹⁷ Au	¹⁹⁷ Pt	20 h	77.3
⁹⁹ Ru	⁹⁹ Rh	16 d	90.0
¹⁹³ Ir	¹⁹³ Os	32 h	73.0
¹⁹⁵ Pt	¹⁹⁵ Au	192 d	98.8

y: χρόνια, d: μέρες, h: ώρες.

I.2.2 Φασματοσκοπία Mössbauer ⁵⁷Fe

Η Φασματοσκοπία Mössbauer βασίζεται στο γεγονός ότι ο πυρήνας που απορροφά έχει διαφορετικό χημικό περιβάλλον από αυτόν που εκπέμπει την ακτινοβολία γ, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση όπου η πηγή ακτινοβολίας γ είναι ο μεταλλικός σίδηρος και ο απορροφητής είναι ένα οξείδιο του σιδήρου [6]. Επειδή ο πυρήνας απορρόφησης είναι συζευγμένος με το περιβάλλον του, μέσω υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων, τα ενεργειακά του επίπεδα έχουν ελαφρώς διαφορετικές ενέργειες από αυτά της πηγής. Παρόλα αυτά, το φαινόμενο Mössbauer

δεν θα λάμβανε χώρα γιατί η ενέργεια της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι διαφορετική από το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των επιπέδων του απορροφητή. Για το λόγο αυτό η ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτονίων πρέπει να μεταβληθεί. Αυτό επιτυγχάνεται με το φαινόμενο Doppler. Σύμφωνα με την αρχή Doppler, εάν η πηγή μετακινηθεί προς τον απορροφητή με μια ταχύτητα v , η ενέργεια του φωτονίου δίνεται από την πιο κάτω σχέση [6]:

$$E(v) = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right) \quad (I.9)$$

όπου,

$E(v)$: η ενέργεια της ακτινοβολίας γ που εκπέμπεται από την πηγή

v : η ταχύτητα της πηγής

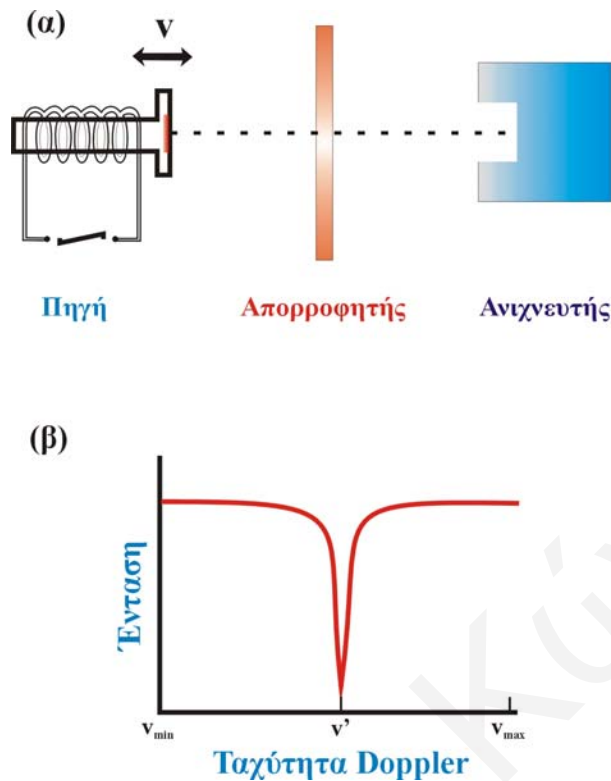
E_0 : το ενεργειακό χάσμα μεταξύ κανονικής και διεγερμένης κατάστασης του πυρήνα, και

c : η ταχύτητα του φωτός.

Σ' αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι η Εξ. I.9 είναι απλοποιημένη αφού δεν έχουν ληφθεί υπόψη υψηλότερου βαθμού συνεισφορές, γεγονός, που όπως θα φανεί στη συνέχεια, παίζει σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο της ισοτοπικής μετατόπισης [8]. Για να μπορέσει κάποιος να ανιχνεύσει μετατοπίσεις και διαχωρισμό στα ενεργειακά επίπεδα του πυρήνα του σιδήρου, λόγω υπέρλεπτων αλληλεπιδράσεων, χρειάζεται ενέργειες στην περιοχή των $5 \cdot 10^{-8}$ eV γύρω από την ενέργεια E_0 . Αυτό επιτυγχάνεται με ταχύτητες Doppler στην περιοχή των -10 έως $+10$ mm/s.

Το Σχήμα I.4 δίνει μια σχηματική απεικόνιση ενός πειράματος Mössbauer με κινούμενη πηγή με το δείγμα απορρόφησης σε σταθερή θέση. Το φάσμα Mössbauer είναι το διάγραμμα της έντασης της ακτινοβολίας γ που διαπερνά το δείγμα σε σχέση με την ταχύτητα της πηγής, v . Η ταχύτητα v είναι στην πραγματικότητα μια έκφραση της ενέργειας της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας σύμφωνα με την Εξ. I.9. Η πιο πάνω τεχνική είναι η συνηθέστερη μορφή της Φασματοσκοπίας Mössbauer και ονομάζεται και Φασματοσκοπία Απορρόφησης Mössbauer (Mössbauer Absorption Spectroscopy, MAS). Εκτός από την MAS υπάρχει και η τεχνική MES (Mössbauer Emission Spectroscopy), όπου η πηγή είναι σταθερή ενώ το δείγμα κινείται [8].

Οι υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις προκαλούν σύζευξη του πυρήνα με το περιβάλλον του και τον καθιστούν ένα καλό μέτρο για την διερεύνηση της κατάστασης του απορροφητή. Οι τρεις αλληλεπιδράσεις που παίζουν σημαντικό ρόλο παρουσιάζονται στο Σχήμα I.5.



Σχήμα I.4: Σχηματική παράσταση πειράματος Mössbauer (MAS).

- **Ισοτοπική Μετατόπιση**

Η ισοτοπική μετατόπιση, δ , είναι το αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων Coulomb μεταξύ του θετικά φορτισμένου πυρήνα και των αρνητικά φορτισμένων s-ηλεκτρονίων. Αφού το μέγεθος του πυρήνα στη διεγερμένη του κατάσταση διαφέρει από αυτό στην βασική του κατάσταση, τότε και οι αλληλεπιδράσεις Coulomb είναι επίσης διαφορετικές. Η ισοτοπική μετατόπιση λοιπόν είναι ένα μέτρο για την πυκνότητα των s-ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα και δίνει σημαντικές πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση του σιδήρου στο δείγμα απορρόφησης. Η ισοτοπική μετατόπιση δίνεται σε μονάδες ταχύτητας (mm/s) και σε σχέση με τη θέση της κορυφής ενός πρότυπου δείγματος, όπως για παράδειγμα του μεταλλικού σιδήρου ή του νίτρο-πρωσσικού νατρίου [6]. Ο Πίνακας I.2 δίνει τιμές χαρακτηριστικών μετατοπίσεων για κοινές ενώσεις του σιδήρου.

Η ισοτοπική μετατόπιση περιέχει συνεισφορές από την θερμική κίνηση των ατόμων του απορροφητή και τη μετατόπιση Doppler 2^{15} τάξης, γεγονός που κάνει την ισοτοπική μετατόπιση να εξαρτάται από τη θερμοκρασία:

$$\delta = \delta_{T=0} - \frac{\langle \chi^2 \rangle}{2c} \quad (I.10)$$

όπου,

δ : η ισοτοπική μετατόπιση σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (mm/s),

T: η θερμοκρασία (K),

$\langle \chi^2 \rangle$: η μέση τετραγωνική ταχύτητα των ατόμων λόγω κρυσταλλικών δονήσεων (cm^2/s), και

c: η ταχύτητα του φωτός (cm/s).

Ο δεύτερος όρος της Εξ. I.10 είναι η μετατόπιση Doppler 2^{ns} τάξης που αρχικά αγνοήθηκε στην Εξ. I.9.

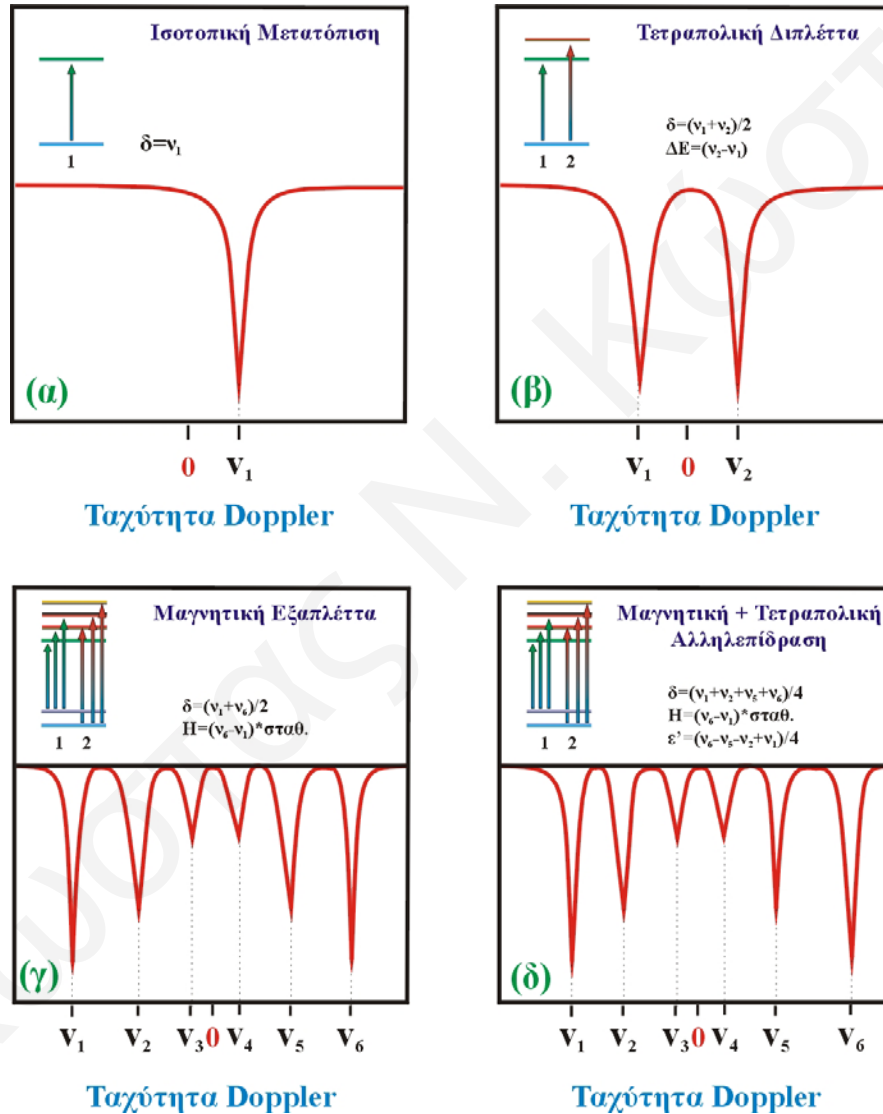
Πίνακας I.2: Παράμετροι Mössbauer κοινών ενώσεων του σιδήρου [7].

Ένωση	δ (mm/s)	ΔE_o (mm/s)	ϵ' (mm/s)	H (T)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.69		-0.10	51.5
$\alpha\text{-FeOOH}$	0.61		0.13	38.4
Fe_3O_4	0.56			49.2
	0.89			45.5
FeO	1.34	0.55		
FeS_2	0.54	0.60		
$\alpha\text{-Fe}$	0.26			33.0
$\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	0.45			20.8

- **Ηλεκτρική Τετραπολική Σχάση**

Η ηλεκτρική τετραπολική σχάση, ΔE_Q , προκαλείται από την αλληλεπίδραση της ηλεκτρικής τετραπολικής ροπής του πυρήνα με ένα ηλεκτρικό πεδίο [8]. Ο σίδηρος στην βασική του κατάσταση έχει σφαιρική συμμετρία φορτίου και γι' αυτό δεν διαθέτει τετραπολική ροπή. Όταν όμως ο σίδηρος διεγερθεί κατά 14.4 eV, τότε ο πυρήνας του έχει το σχήμα ελλειψοειδούς και έτσι έχει τετραπολική ροπή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο πυρήνας να μπορεί να διαταχθεί μέσα στο ηλεκτρικό πεδίο κατά δύο τρόπους οι οποίοι έχουν ελαφρώς διαφορετικές ενέργειες. Για το λόγο αυτό υπάρχουν δύο πιθανές διεγέρσεις από τη βασική κατάσταση. Η διεγερση προς τη μία ή την άλλη κατάσταση εξαρτάται από την γωνία που σχηματίζει η ακτινοβολία γ με το ηλεκτρικό πεδίο. Εντούτοις, για τυχαία διατεταγμένα δείγματα όπως είναι τα δείγματα σκόνης καταλυτών, η πιθανότητα διεγερσης προς τη μία ή την άλλη κατάσταση είναι ίση. Στο Σχήμα I.5 φαίνεται η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στο φάσμα Mössbauer σιδήρου (απουσία μαγνητικών αλληλεπιδράσεων). Όπως φαίνεται στο Σχ. I.5, η κορυφή απορρόφησης σχάζεται και δίνει αυτό που αποκαλείται τετραπολική διπλέττα (quadrupole doublet). Η σχάση είναι ανάλογη της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου που δέχεται ο πυρήνας [8].

Το ηλεκτρικό πεδίο του πυρήνα προέρχεται από μη-συμμετρικές κατανομές ηλεκτρονίων σε μη-πλήρη τροχιακά του ίδιου του ατόμου, αλλά και από φορτία γειτονικών ιόντων. Ο διαχωρισμός δεν είναι σαφής αφού η κρυσταλλική συμμετρία είναι αυτή που καθορίζει τον προσανατολισμό των δεσμικών τροχιακών, όπου βρίσκονται τα ηλεκτρόνια σθένους. Εάν η συμμετρία της κατανομής ηλεκτρονίων είναι κυβική, τότε δεν υπάρχει κατανομή ηλεκτρικού πεδίου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι δύο συνηθείς οξειδωτικές καταστάσεις του σιδήρου, Fe^{2+} και Fe^{3+} .



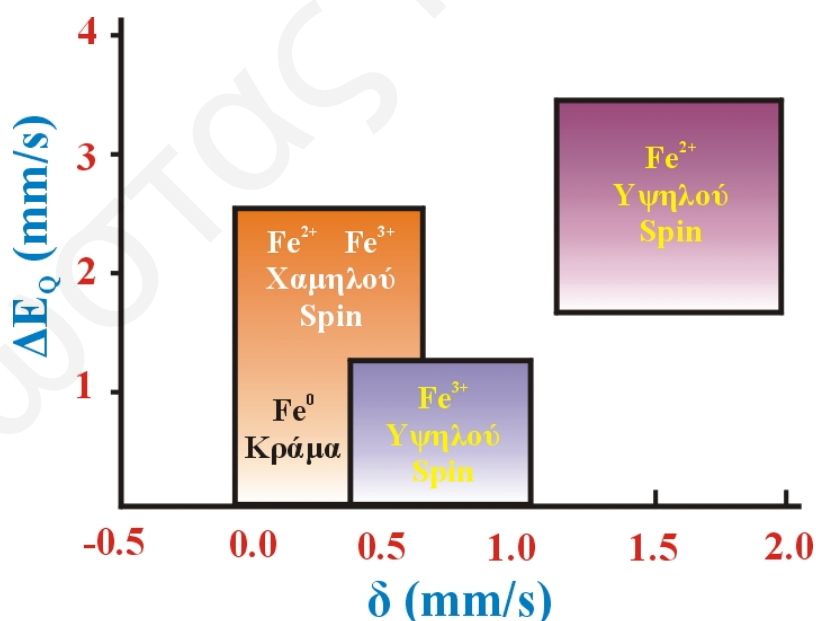
Σχήμα I.5: Οι τέσσερις συνηθέστεροι τύποι φάσματος Mössbauer για καταλύτες σιδήρου, με τις αντίστοιχες πυρηνικές μεταπτώσεις.

Στην περίπτωση των ιόντων Fe^{3+} , τα πέντε 3d ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν από ένα d τροχιακό το καθένα και σχηματίζουν ένα ημιπλήρες κέλυφος. Αυτή η διάταξη έχει

σφαιρική συμμετρία και γι' αυτό δεν συμβάλλει στη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου. Σε αυτή την περίπτωση η τετραπολική σχάση δίνει άμεσα την κρυσταλλική συμμετρία γύρω από το άτομο. Για παράδειγμα, η τετραπολική σχάση των ιόντων σιδήρου σε μικρά σωματίδια Fe_2O_3 , όπου υπάρχει πολύ χαμηλή συμμετρία, είναι περίπου 0.9 mm/s, ενώ για άτομα Fe στην δομή, όπου υπάρχει μεγαλύτερη συμμετρία, η τετραπολική σχάση είναι 0.5 mm/s. Στην περίπτωση αυτή η τετραπολική σχάση μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τη διασπορά στηριζομένων καταλυτών στους οποίους ο Fe βρίσκεται συνήθως στην οξειδωτική κατάσταση 3+ [9].

Στην περίπτωση των ιόντων σιδήρου Fe^{2+} η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη. Εδώ τα έξι 3d ηλεκτρόνια καθορίζουν την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, με τρόπο όμως που εξαρτάται από την κρυσταλλική συμμετρία. Εάν ένα ιόν Fe^{2+} βρεθεί σε ένα λιγότερο συμμετρικό περιβάλλον, τότε η τετραπολική σχάση συνήθως μειώνεται γιατί η συνεισφορά της κρυσταλλικής συμμετρίας στη δημιουργία του ηλεκτρικού πεδίου είναι μικρότερη από αυτή των ηλεκτρονίων και έχει αντίθετο πρόσημο [9].

Το Σχήμα I.6 δίνει τη σχέση μεταξύ ισοτοπικής μετατόπισης και τετραπολικής σχάσης για το σίδηρο σε διάφορα είδη χημικού περιβάλλοντος. Σε καταλύτες όπου ο σίδηρος βρίσκεται υπό τη μορφή οξειδίου συναντούνται συνήθως ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} σε διαμόρφωση υψηλού spin.



Σχήμα I.6: Σχέση μεταξύ ισοτοπικής μετατόπισης, τετραπολικής σχάσης και οξειδωτικής κατάστασης για το σίδηρο.

- **Μαγνητική Υπέρλεπτη Σχάση**

Η μαγνητική υπέρλεπτη σχάση, ή αλλιώς το φαινόμενο Zeeman, προέρχεται από την αλληλεπίδραση μεταξύ της διπολικής ροπής του πυρήνα και του μαγνητικού πεδίου H που δέχεται αυτός [9]. Αυτή η αλληλεπίδραση προκαλεί τη δημιουργία έξι κορυφών απορρόφησης στο φάσμα Mössbauer. Ο διαχωρισμός μεταξύ των κορυφών του φάσματος είναι ανάλογος του μαγνητικού πεδίου που δέχεται ο πυρήνας.

Το μαγνητικό πεδίο που δέχεται ο πυρήνας είναι πάρα πολύ υψηλό, 33 T (Tesla) για τον μεταλλικό σίδηρο και πάνω από 50 T για το Fe_2O_3 . Το πεδίο αυτό είναι κατά πολύ υψηλότερο από αυτό ενός ηλεκτρομαγνήτη (<1 T) ή ενός υπεραγωγίου μαγνήτη (<10 T) που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο. Για το λόγο αυτό αξίζει να δει κανείς πως δημιουργείται αυτό το μαγνητικό πεδίο που δέχεται ο πυρήνας.

Στην περίπτωση του σιδήρου, ο μαγνητισμός οφείλεται στην ύπαρξη ασύζευγτων ηλεκτρονίων στα τροχιακά 3d τα οποία έχουν παράλληλο spin. Τα ηλεκτρόνια αυτά αλληλεπιδρούν με όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια του ατόμου, ακόμα και τα s-ηλεκτρόνια τα οποία έχουν επικάλυψη (ισχυρή αλληλεπίδραση) με τον πυρήνα. Επειδή η αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων με παράλληλο spin είναι ελαφρώς λιγότερο απωστική από αυτή μεταξύ ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλο spin (αλληλεπίδραση επαφής Fermi), το s-ηλεκτρονιακό νέφος πολώνεται, γεγονός που προκαλεί το ισχυρό αλλά πολύ εντοπισμένο μαγνητικό πεδίο που δέχεται ο πυρήνας.

Το Σχήμα I.5 παρουσιάζει την επίδραση της ύπαρξης μαγνητικού πεδίου στον πυρήνα στο φάσμα Mössbauer. Η βασική κατάσταση του πυρήνα (spin $1/2$) σχάζεται σε δύο, ενώ η διεγερμένη (spin $3/2$) σε τέσσερα επίπεδα. Δύο από τις οκτώ πιθανές μεταπτώσεις μεταξύ αυτών των επιπέδων είναι απαγορευμένες, γι' αυτό το φάσμα αποτελείται από έξι κορυφές, οι οποίες συνήθως καλούνται εξαπλέττα (sextuplet) ή μαγνητική εξτέττα (magnetic sextet) [10].

Φυσικά, όλες οι υπέρλεπτες αλληλεπιδράσεις που έχουν προαναφερθεί μπορούν να συμβούν ταυτόχρονα. Σε μαγνητικά διατεταγμένα δείγματα, όπου το ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι μηδενικό, το σχήμα του φάσματος εξαρτάται από την σχετική ισχύ των μαγνητικών και ηλεκτρικών τετραπολικών αλληλεπιδράσεων. Στους στερεούς καταλύτες οι τετραπολικές αλληλεπιδράσεις είναι συνήθως ασθενέστερες των μαγνητικών. Στην περίπτωση αυτή οι κορυφές του φάσματος μετατοπίζονται κατά μια ενέργεια e' (σε μονάδες mm/s). Εντούτοις, οι εξωτερικές κορυφές (πρώτη και τελευταία) μετατοπίζονται σε αντίθετη κατεύθυνση απ' ότι οι τέσσερις εσωτερικές. Όπως και στην περίπτωση της τετραπολικής σχάσης, η ενέργεια e' είναι ανάλογη της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου. Επιπλέον, η ενέργεια e' εξαρτάται και από τον προσανατολισμό του ηλεκτρικού πεδίου σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο, σύμφωνα με την Εξ. I.11 [10].

$$\varepsilon' = \frac{1}{2} \Delta E_Q \frac{3 \cos^2 \varphi - 1}{2} \quad (\text{I.11})$$

όπου,

ε' : η τετραπολική μετατόπιση στην μαγνητική εξαπλέττα

ΔE_Q : η τετραπολική σχάση της διπλέττας, και

φ : η γωνία μεταξύ ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου.

- **Ένταση Φάσματος Mössbauer**

Η ένταση του φάσματος Mössbauer δεν εξαρτάται μόνο από το ποσοστό των διεγέρσεων και απορροφήσεων μηδενικής ενέργειας οπισθοδρόμησης καθώς και τον αριθμό των πυρήνων που απορροφούν, αλλά και από το εύρος των γραμμών απορρόφησης και στο κατά πόσο συμβαίνουν φαινόμενα κορεσμού. Η ακόλουθη προσεγγιστική σχέση (Εξ. I.12) ισχύει για σχετικά λεπτούς απορροφητές [11]:

$$A_i = \frac{\pi}{2} \cdot f_s \cdot \Gamma_{\text{nat}} \cdot t_i \cdot \left(1 - \frac{\Gamma_{\text{nat}}}{\Gamma_i} \cdot \frac{t_i}{4}\right) \quad (\text{I.12})$$

$$t_i = b_i \cdot \sigma_o \cdot n \cdot \alpha \cdot f_\alpha$$

όπου,

A_i : το εμβαδόν απορρόφησης της κορυφής i στο φάσμα

f_s : το κλάσμα διεγέρσεων μηδενικής ενέργειας οπισθοδρόμησης ($f_s=0.75$ για το ^{57}Co σε θερμοκρασία δωματίου)

f_α : το κλάσμα απορροφήσεων μηδενικής ενέργειας οπισθοδρόμησης

Γ_{nat} : το κανονικό εύρος γραμμής της μετατόπισης Mössbauer ($\approx 0.1 \text{ mm/s}$ για ^{57}Fe)

Γ_α : το εύρος γραμμής του απορροφητή

t_i : το ανηγμένο εύρος της γραμμής (κορυφής) i του απορροφητή

b_i : η σχετική ένταση της κορυφής i

σ_o : το cross section, και

n : ο αριθμός των πυρήνων Mössbauer του απορροφητή (για το σίδηρο είναι ο συνολικός αριθμός ατόμων Fe επί την φυσική αφθονία του ισοτόπου ^{57}Fe).

Η Εξ. I.12 υποδεικνύει ότι η ένταση του φάσματος Mössbauer είναι ανάλογη μόνο της συγκέντρωσης των ατόμων Mössbauer, εάν ο όρος $(1 - t \cdot \Gamma_{\text{nat}} / 4\Gamma_\alpha)$ είναι περίπου ίσος με τη μονάδα. Αυτό συμβαίνει όταν ο απορροφητής είναι αρκετά λεπτός και όταν οι κορυφές είναι πιο πλατειές από το φυσικό εύρος γραμμής. Για πιο βαριά δείγματα τα φαινόμενα κορεσμού παίζουν σημαντικό ρόλο. Στην περίπτωση της εξαπλέττας, ο όρος b_i (Εξ. I.12) είναι ο λόγος για τον οποίο οι εξωτερικές κορυφές του φάσματος επηρεάζονται περισσότερο από τις εσωτερικές, με αποτέλεσμα ο λόγος της έντασης των κορυφών αυτών να είναι μικρότερος από τον αναμενόμενο λόγο 3:1.

Τα δείγματα που δεν είναι λεπτά αλλοιώνουν την διακριτικότητα του φάσματος. Σύμφωνα με τους Møser και Both [12] το εύρος γραμμής δίνεται κατά προσέγγιση από την Εξ. I.13:

$$\Gamma(t) = \Gamma_s + \Gamma_\alpha + \frac{1}{4}\Gamma_{\text{nat}} \cdot t \quad (\text{I.13})$$

όπου,

$\Gamma(t)$: το μετρήσιμο εύρος μιας κορυφής Mössbauer

Γ_s : το εύρος γραμμής της πηγής

Γ_α : το εύρος γραμμής ενός πολύ λεπτού απορροφητή

Γ_{nat} : το φυσικό εύρος γραμμής, και

t : το ανηγμένο πάχος του απορροφητή (Εξ. I.12).

Για τους πιο πάνω λόγους, χρησιμοποιώντας λεπτά δείγματα παίρνουμε πιο οξείες κορυφές, γεγονός που βοηθά στην ποσοτική ανάλυση του φάσματος. Τέλος, μεγάλη προσοχή θα πρέπει να επιδειχθεί στην επίδραση της θερμοκρασίας στο φάσμα απορρόφησης, ιδιαίτερα στην περίπτωση μικρών καταλυτικών σωματιδίων. Εάν το φάσμα περιέχει συνεισφορές τόσο από την επιφάνεια όσο και από τη δομή, τότε η συνεισφορά της πρώτης θα είναι σαφώς μειωμένη εάν το φάσμα ληφθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Ο καθορισμός της συνεισφοράς τόσο της επιφάνειας όσο και της δομής ενός στερεού στο φάσμα, σε σχέση με τη θερμοκρασία, και η προέκταση του στους 0 K, είναι απαραίτητος για τη λήψη αξιόπιστων φασμάτων Mössbauer [10].

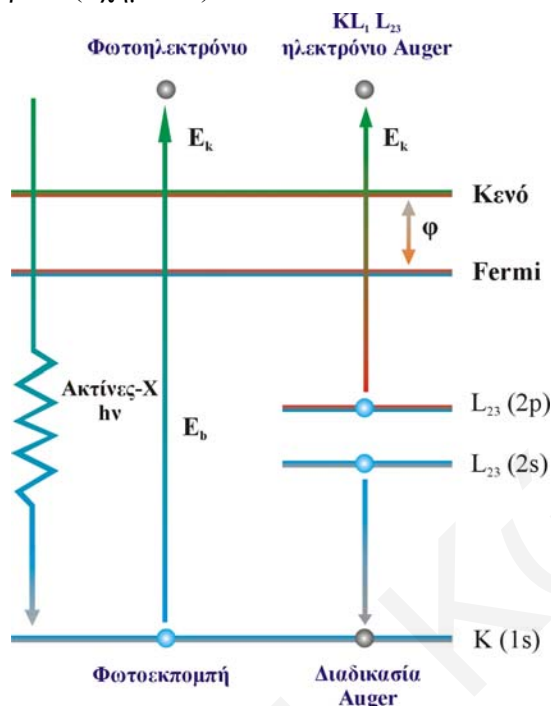
I.3 Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Είναι γνωστό ότι για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα μόριο (ιονισμός) θα πρέπει το μόριο να απορροφήσει ενέργεια (π.χ. ακτινοβολία ακτίνων-X) η οποία να εξουδετερώσει τις δυνάμεις που συγκρατούν το ηλεκτρόνιο στο μόριο. Αν η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας υπερβαίνει το δυναμικό ιονισμού του ηλεκτρονίου, η επιπλέον ενέργεια αποθηκεύεται στο αποβαλλόμενο ηλεκτρόνιο με τη μορφή κινητικής ενέργειας. Είναι προφανές ότι η κινητική ενέργεια (K.E) θα δίνεται από τη σχέση [13]:

$$K.E. = h\nu - I.P. \quad (\text{I.14})$$

Γνωρίζοντας την ενέργεια $h\nu$ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και μετρώντας την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου (K.E.), υπολογίζουμε το δυναμικό ιονισμού (I.P.) του στοιχείου. Εφ' όσον όμως η ενέργεια του τροχιακού στο οποίο βρίσκεται το ηλεκτρόνιο είναι $-I.P.$ (Θεώρημα Koopman [14]), είναι προφανές ότι η τεχνική XPS

μας δίνει άμεσες πληροφορίες για τα ενεργειακά MO (Molecular Orbital) διαγράμματα των μορίων (Σχήμα I.7).



Σχήμα I.7: Φωτοεκπομπή και διαδικασία Auger.

Τα αποβαλλόμενα από το δείγμα ηλεκτρόνια είναι δυνατόν να είναι δύο ειδών: (α) φωτοηλεκτρόνια που εκπέμπονται και τα οποία αρχικώς ήταν σε κάποιο ηλεκτρονιακό επίπεδο ενέργειας. Η κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων εξαρτάται τόσο από την ενέργεια της διεγείρουσας ακτινοβολίας όσο και από την ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων. (β) ηλεκτρόνια των οποίων η προέλευση οφείλεται στη διαδικασία Auger. Οι κορυφές που καταγράφονται στα φάσματα Auger οφείλονται σε δευτερεύουσα διεργασία που είναι ανεξάρτητη από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και εξαρτάται μόνο από την ενέργεια των ηλεκτρονιακών επιπέδων που συμμετέχουν [14]. Συγκεκριμένα, αν κατά την επίδραση της ιονίζουσας ακτινοβολίας απομακρυνθεί ηλεκτρόνιο από την K στοιβάδα (πρωτεύουσα διεργασία), είναι δυνατόν στη συνέχεια το κενό που δημιουργείται να συμπληρωθεί από μετάπτωση ηλεκτρονίου που προέρχεται από τις υψηλότερες στοιβάδες L, M κ.τ.λ. Μια τέτοια όμως μετάπτωση συνοδεύεται από εκπομπή ακτινοβολίας, η ενέργεια της οποίας μπορεί να προκαλέσει τον ιονισμό ενός ηλεκτρονίου των υψηλότερων στοιβάδων (δευτερεύουσα διεργασία).

Μετατοπίσεις στην ενέργεια σύνδεσης αντικατοπτρίζουν τη χημική κατάσταση των υπό μελέτη ατόμων. Επειδή οι χημικές μετατοπίσεις είναι της τάξης των μερικών eV, οι φωτοηλεκτρονικές κορυφές μπορούν συχνά να αποδοθούν σε

ενεργειακά επίπεδα ηλεκτρονίων μετά από σύγκριση με καταχωρημένες σε βάσεις δεδομένων ενέργειες σύνδεσης.

Η ποσοτική ανάλυση της σύστασης των στερεών μέσω της τεχνικής XPS καθίσταται πιο δύσκολη επειδή τα φωτοηλεκτρόνια δραπετεύουν χωρίς απώλεια ενέργειας μόνο από ένα στρώμα πάχους 10-20 Å από την επιφάνεια, και επίσης φωτοηλεκτρόνια διαφορετικών ενεργειών είναι δυνατόν να διεισδύουν στην επιφάνεια του δείγματος σε διαφορετική έκταση. Έτσι οι επιφάνειες των κορυφών αποδίδουν σωστά τη συγκέντρωση στο στρώμα αυτό μόνο αν το δείγμα είναι ομογενές.

Τα φωτοηλεκτρονικά φάσματα εκφράζονται είτε ως κινητική ενέργεια των αποβαλλόμενων ηλεκτρονίων είτε ως ενέργεια σύνδεσης (Binding Energy) σε eV. Η θέση των κορυφών στο φάσμα δίνει την κινητική ενέργεια (K.E.) ή την ενέργεια σύνδεσης των αποβαλλόμενων ηλεκτρονίων και η σχετική τους ένταση τον αριθμό των ηλεκτρονίων που αποβάλλονται από το ίδιο τροχιακό (ίδιο επίπεδο ενέργειας).

Στη φασματοσκοπία XPS, η ακτινοβολία διέγερσης είναι οι μαλακές ακτίνες-X. Χρησιμοποιείται πηγή ακτίνων-X που παράγει ισχυρή, σχεδόν μονοχρωματική ακτινοβολία, η οποία προσπίπτει στο δείγμα και προκαλεί την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Αυτά συλλέγονται από έναν αναλυτή που τα διαχωρίζει ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και στη συνέχεια τα εστιάζει σε ανιχνευτή που παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της έντασης της δέσμης των ηλεκτρονίων.

Το φάσμα XPS δίνει τον αριθμό των φωτοηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας, ή της ενέργειας σύνδεσης τους μέσα στο άτομο. Η σχέση ανάμεσα στην ενέργεια σύνδεσης και στην μετρούμενη με το XPS κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων ($E_{kin,\alpha}$) εξηγείται με τη βοήθεια του Σχήματος I.8. Το δείγμα βρίσκεται σε ηλεκτρική επαφή με τον αναλυτή έτσι ώστε η ενέργεια Fermi και των δύο να είναι ίση.

Σύμφωνα με την Εξ. I.15 η E_{kin} του ηλεκτρονίου βγαίνοντας από το δείγμα είναι:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\Phi_s \quad (I.15)$$

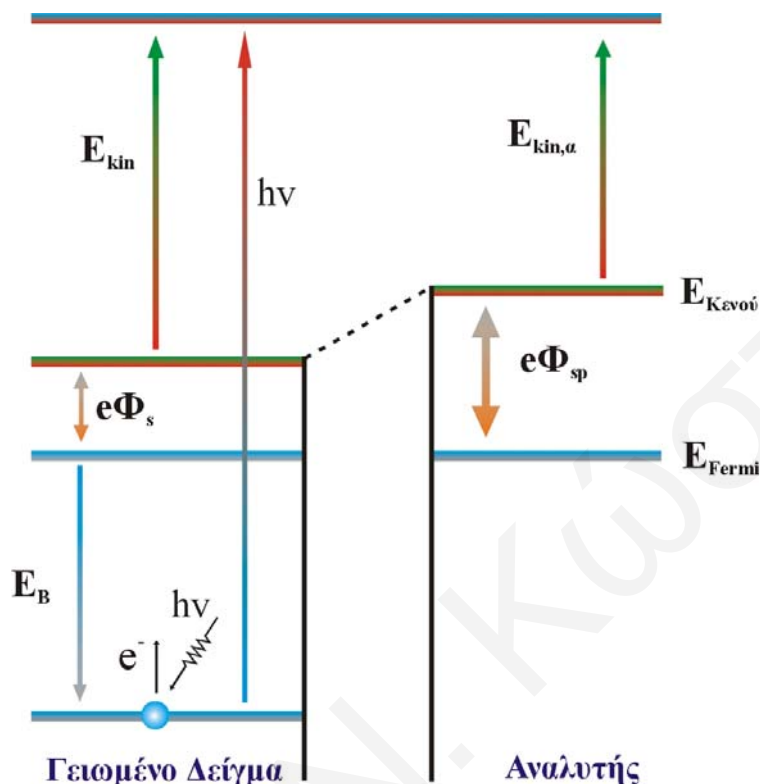
Για να μετρηθεί όμως από τον αναλυτή θα πρέπει να ξεπεράσει το δυναμικό επαφής δείγματος-αναλυτή ($\Delta V = \Phi_{sp} - \Phi_s$). Έτσι, η κινητική ενέργεια που μετράει ο αναλυτής θα είναι τελικά:

$$E_{kin,\alpha} = h\nu - E_B - e\Phi_{sp} \quad (I.16)$$

Στην πράξη, για τη διευκόλυνση του υπολογισμού των ενεργειών σύνδεσης, εφαρμόζεται στον αναλυτή δυναμικό $V = -\Phi_{sp}$. Έτσι, η μετρούμενη κινητική ενέργεια συνδέεται με την ενέργεια σύνδεσης βάσει της σχέσης:

$$E_B = h\nu - E_{kin,\alpha} \quad (I.17)$$

Το επίπεδο Fermi (όπου $E_B=0$) βρίσκεται σε $E_{kin,\alpha}=h\nu$.



Σχήμα 1.8: Διάγραμμα δυναμικών ενεργειών για το δείγμα και τον αναλυτή στην τεχνική XPS.

Ο αριθμός των ηλεκτρονιακών σταθμών καθώς και οι ενέργειες σύνδεσης των ηλεκτρονίων είναι χαρακτηριστικές για τα άτομα κάθε στοιχείου. Γι' αυτό, οι ενεργειακές θέσεις των κορυφών στο φάσμα XPS μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ποιοτική ανάλυση μιας στερεάς επιφάνειας. Παράλληλα, το ύψος ή το εμβαδόν των κορυφών δίνουν ποσοτικές πληροφορίες για την ατομική σύσταση της επιφάνειας.

- **Χημικές Μεταπτώσεις**

Οι ενέργειες σύνδεσης των εσωτερικών ηλεκτρονιακών σταθμών ενός συγκεκριμένου στοιχείου είναι δυνατό να υποστούν μικρές μεταβολές (μερικά eV) ανάλογα με την χημική κατάσταση του ατόμου [15]. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται 'χημική μετατόπιση' και στο φάσμα XPS φαίνεται σαν μικρή ενεργειακή μετατόπιση των κορυφών. Αν θεωρήσουμε ένα άτομο σε δύο διαφορετικές χημικές καταστάσεις, τότε σύμφωνα με την Εξ. I.17 η διαφορά των ενεργειών σύνδεσης θα δίνεται απλά από τη διαφορά των μετρούμενων κινητικών ενεργειών:

$$\Delta E_B = E_B(1) - E_B(2) = E_{kin}(2) - E_{kin}(1) \quad (I.18)$$

Στην περίπτωση που εξετάζονται δύο διαφορετικά δείγματα με σκοπό τη σύγκριση των ενεργειακών θέσεων μιας συγκεκριμένης κορυφής, τότε για την εύρεση του ΔE_B θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλα φαινόμενα, όπως πιθανές μεταβολές στο έργο εξόδου του αναλυτή, (Φ_{sp}), και το δυναμικό φόρτισης (charging potential), V_c , του δείγματος, αν αυτό δεν είναι αγώγιμο [15]. Για να ξεπεραστούν αυτές οι δυσκολίες συνήθως χρησιμοποιείται ένα εσωτερικό πρότυπο αναφοράς, για παράδειγμα η ενεργειακή θέση της στάθμης 1s του άνθρακα (C1s), που είναι παρών στις περισσότερες επιφάνειες πριν από τον καθαρισμό τους [16]. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να εφαρμοστεί και πάλι η Εξ. I.18, η οποία αν και δεν περιλαμβάνει τις διορθώσεις για πιθανά φαινόμενα αρχικής/τελικής κατάστασης (initial/final state effects), όπως τα φαινόμενα συσχέτισης και εφησυχασμού που περιγράφονται στη συνέχεια, μπορεί να δώσει μια καλή εκτίμηση για τις καταστάσεις σθένους των ατόμων που μελετώνται.

Οι χημικές μεταπτώσεις των ενεργειών σύνδεσης που συμβαίνουν στις εσωτερικές στάθμες των ατόμων ενός συγκεκριμένου στοιχείου, όταν αυτό βρίσκεται σε διάφορες καταστάσεις σθένους ή διάφορα χημικά περιβάλλοντα, μπορεί να διαφέρουν μέχρι και περίπου 10 eV [16]. Για την ακριβή μέτρηση τέτοιων μετατοπίσεων είναι σκόπιμο οι κορυφές του φάσματος XPS να είναι όσο το δυνατό πιο λεπτές. Το μέγεθος που σχετίζεται με αυτή την παρατήρηση ονομάζεται διακριτική ικανότητα, ΔE (resolution), και αντιστοιχεί στο ενεργειακό πλάτος στο ήμισυ του μεγίστου της κορυφής.

• Ανάλυση Φάσματος XPS

Πλάτος Γραμμών

Σε ένα φάσμα ευρείας σάρωσης παρατηρεί κανείς ότι οι κορυφές που εμφανίζονται έχουν διαφορετικά ενεργειακά πλάτη στο ήμισυ του μεγίστου (FWHM). Το πλάτος κάθε κορυφής είναι συνδυασμός από τρία διαφορετικά πλάτη [17]:

α) Το φυσικό πλάτος της γραμμής των ακτίνων-X (ΔE_p). Στον Πίνακα I.3 φαίνονται διάφορες γραμμές ακτίνων-X και τα αντίστοιχα φυσικά τους πλάτη.

β) Το φυσικό πλάτος του εσωτερικού ενεργειακού επιπέδου στο οποίο αντιστοιχεί η συγκεκριμένη κορυφή (ΔE_n). Αυτό αποδίδει την αβεβαιότητα στο χρόνο ζωής της ιοντικής κατάστασης στην οποία παραμένει το άτομο μετά τον φωτοϊονισμό και υπολογίζεται από τη σχέση αβεβαιότητας του Heisenberg:

$$\Delta E_n = h \cdot \tau^{-1} \quad (I.19)$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck και τ ο χρόνος ζωής, ο οποίος είναι μεταξύ 10^{-15} s (εσωτερικές στάθμες) και 10^{-13} s (εξωτερικές στάθμες).

γ) Την διακριτική ικανότητα του αναλυτή (ΔE_a). Το μέγεθος αυτό είναι χαρακτηριστικό του είδους αλλά και του τρόπου λειτουργίας του αναλυτή.

Άρα, το παρατηρούμενο πλάτος (ΔE) κάθε κορυφής θα δίνεται από τη σχέση [17]:

$$\Delta E = (\Delta E_p^2 + \Delta E_\eta^2 + \Delta E_a^2)^{1/2} \quad (I.20)$$

Πίνακας I.3: Ενέργειες και ενεργειακά πλάτη μερικών χαρακτηριστικών γραμμών μαλακών ακτίνων-X [17].

Πηγή	Ενέργεια (eV)	Πλάτος, ΔE_p (eV)
Υμζ	132.3	0.47
ZrMζ	151.4	0.77
NbMζ	171.4	1.21
MoMζ	192.3	1.53
TiLα	395.3	3.0
CrLα	572.8	3.0
NiLα	851.5	2.5
CuLα	929.7	3.8
MgKα	1253.6	0.7
AlKα	1486.6	0.85
SiKα	1739.5	1.0
YLα	1922.6	1.5
ZrLα	2042.4	1.7
TiKα	4510.0	2.0
CrKα	5417.0	2.1
CuKα	8048.0	2.6

Φαινόμενα Τελικής Κατάστασης

Η ερμηνεία των δεδομένων από την τεχνική XPS, λαμβάνοντας υπόψη μόνο την αρχική κατάσταση του ατόμου, δηλαδή τις ηλεκτρονιακές του ιδιότητες πριν από τον φωτοϊονισμό, είναι μια απλουστευμένη διαδικασία. Η ύπαρξη μιας οπής μετά τον φωτοϊονισμό είναι δυνατό να επηρεάσει την ενεργειακή κατανομή των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων με διαφορετικούς τρόπους [18]. Τα φαινόμενα τελικής κατάστασης μπορεί να οδηγήσουν σε ενεργειακές μεταπτώσεις, διαχωρισμό (splitting) των κορυφών ή εμφάνιση “δορυφορικών” κορυφών (satellites). Τα πιο σημαντικά από τα φαινόμενα αυτά παρουσιάζονται με συντομία στη συνέχεια.

α) Φαινόμενα Εφησυχασμού (*relaxation*)

Η ενέργεια εφησυχασμού για ένα δεδομένο εσωτερικό ηλεκτρονιακό επίπεδο μπορεί να διαχωριστεί σε δύο μέρη. Ένα ενδο-ατομικό όρο (*intra-atomic*) που αντιστοιχεί στην ενέργεια εφησυχασμού στο ελεύθερο άτομο, και ένα εξω-ατομικό (*extra-atomic*) όρο που προέρχεται από μια πρόσθετη ανακατανομή της πυκνότητας των ηλεκτρονίων (*screening*) από το περιβάλλον του ατόμου μέσα στο στερεό με σκοπό την αντιστάθμιση του φορτίου της οπής [19]. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ενέργειας σύνδεσης, όπου στα μέταλλα μπορεί να είναι και της τάξης των 5-10 eV. Τα φαινόμενα εφησυχασμού πολλές φορές δυσχεραίνουν την ερμηνεία της θέσης των κορυφών με βάση τις χημικές μετατοπίσεις.

β) Πολλαπλός Διαχωρισμός

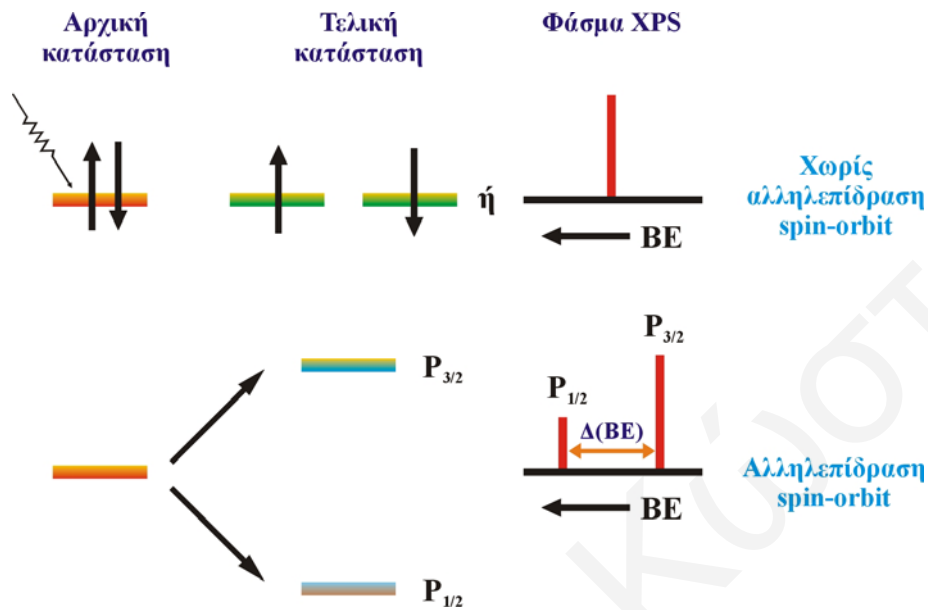
Αν η ηλεκτρονιακή δομή ενός ατόμου περιγραφεί με σύζευξη της τροχιακής στροφορμής και του spin ξεχωριστά (*L-S coupling* ή *spin-orbit interaction*), τότε είναι φανερό ότι όταν ένα ηλεκτρόνιο αποχωρήσει, το ιόν που απομένει μπορεί να διαμορφωθεί ηλεκτρονιακά με περισσότερους από ένα τρόπους. Το φαινόμενο αυτό θα οδηγήσει στη δημιουργία κορυφών σε διαφορετικές ενέργειες σύνδεσης στο φάσμα των φωτοηλεκτρονίων [19]. Αν για παράδειγμα ένα ηλεκτρόνιο εξαχθεί από το επίπεδο 1s του N στο ελεύθερο μόριο του NO, το απομένον 1s ηλεκτρόνιο μπορεί να έχει spin παράλληλο ή αντιπαράλληλο με αυτό του ενός ηλεκτρονίου στο $2p^*$ τροχιακό, οδηγώντας σε διαχωρισμό των κορυφών κατά 1.5 eV [19].

Αν σε ένα άτομο με συμπληρωμένα ενεργειακά τροχιακά (*closed-shell*) διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από μια στάθμη με τροχιακή στροφορμή $l \neq 0$ (π.χ. ένα p-ηλεκτρόνιο), η τελική κατάσταση θα εμφανίζει και πάλι υψηλότερη πολλαπλότητα. Στην απλούστερη περίπτωση θα είναι $p_{3/2}$ και $p_{1/2}$, με το spin του ηλεκτρονίου παράλληλο ή αντιπαράλληλο με την τροχιακή στροφορμή (Σχήμα 1.9). Η κατάσταση γίνεται περισσότερο πολύπλοκη αν σε αυτές τις περιπτώσεις τα ηλεκτρόνια σθένους σχηματίζουν ένα ανοιχτό (*open-shell*) σύστημα.

γ) Πολυ-ηλεκτρονιακές Διεγέρσεις (*Multi-electron excitations*)

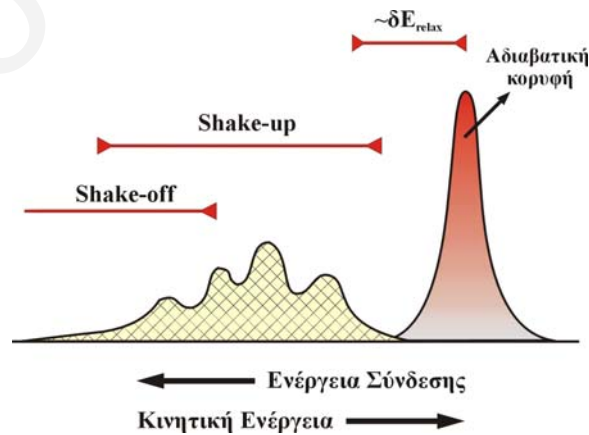
Η αναδιάταξη της ηλεκτρονιακής δομής (*screening*) μετά τον σχηματισμό μιας οπής σε ένα εσωτερικό ηλεκτρονιακό επίπεδο είναι δυνατό να οδηγήσει στη δημιουργία διεγερμένων καταστάσεων [20]. Μια από αυτές είναι η διέγερση ενός ηλεκτρονίου της ζώνης σθένους σε υψηλότερες δέσμιες καταστάσεις. Η ενέργεια που απαιτείται γι' αυτή τη διέγερση δεν είναι πλέον διαθέσιμη για το αρχικό φωτοηλεκτρόνιο και τότε στο φάσμα εμφανίζονται “δορυφορικές” γραμμές που ονομάζονται “shake-up”. Αν η διέγερση γίνει σε ελεύθερες συνεχείς καταστάσεις, αφήνοντας ένα διπλά ιονισμένο άτομο με οπές τόσο στην εσωτερική στάθμη όσο και

στη ζώνη σθένους, τότε οι δημιουργούμενες δορυφορικές γραμμές ονομάζονται “shake-off” [20].



Σχήμα I.9: Διαχωρισμός τροχιάς-τροχιακού (spin-orbit splitting).

Στα στερεά τα φαινόμενα αυτά συνήθως δεν εμφανίζονται σαν διάκριτες κορυφές, γιατί βρίσκονται στην ενεργειακή περιοχή των ανελαστικών δευτερογενών ηλεκτρονίων. Στα μέταλλα, η υψηλή πυκνότητα των μη συμπληρωμένων καταστάσεων πάνω από το επίπεδο Fermi έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση “ουρών” στην πλευρά των χαμηλών ενεργειών των κύριων (αδιαβατικών) κορυφών, λόγω των παραπάνω φαινομένων. Με άλλα λόγια οι κορυφές γίνονται ασύμμετρες. Στο Σχήμα I.10 παρουσιάζεται σχηματική απεικόνιση των δορυφόρων “shake-up” και “shake-off” [20].



Σχήμα I.10: Σχηματική απεικόνιση μιας αδιαβατικής κορυφής XPS με δορυφορικές κορυφές shake-up και shake-off.

- **Ποσοτική Ανάλυση με την Χρήση Φασματοσκοπίας XPS**

Η ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος με χρήση της φασματοσκοπία XPS βασίζεται στο γεγονός ότι η πιθανότητα ιονισμού (ενεργός διατομή) μιας εσωτερικής ηλεκτρονιακής στάθμης είναι πρακτικά ανεξάρτητη από την κατάσταση σθένους του συγκεκριμένου στοιχείου. Αυτό σημαίνει ότι η ένταση των κορυφών XPS είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων που ανιχνεύονται στην αναλυόμενη περιοχή της επιφάνειας [21]. Ένταση είναι το ολοκληρωμένο σήμα κάτω από μια συγκεκριμένη κορυφή, αν και προσεγγιστικά συχνά αντικαθίσταται από το ύψος της κορυφής. Η μέτρηση της έντασης πρέπει να γίνει μετά από κατάλληλη αφαίρεση του υποστρώματος, η οποία συνήθως γίνεται σχεδιάζοντας μια ευθεία γραμμή μεταξύ δυο κατάλληλα επιλεγμένων σημείων. Για τον ίδιο σκοπό έχουν προταθεί και ακριβέστερες μέθοδοι [21].

Η ένταση I_A μιας συγκεκριμένης ηλεκτρονιακής στάθμης ενός στοιχείου A μέσα σ' ένα στερεό M μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση [21]:

$$I_A = \sigma_A^{hv} \cdot D(E_A) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\psi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \int_{\chi} \int_{\psi} I_0(\chi, \psi) \sec \delta T(\chi, \psi, \gamma, \phi, E_A) \int_z N_A(\chi, \psi, z) \exp[-z/\lambda_M^{E_A} \cos \theta] dz dx d\psi d\phi d\gamma \quad (I.21)$$

Το σ_A^{hv} είναι η ενεργός διατομή για τον φωτοϊονισμό της συγκεκριμένης στάθμης του στοιχείου A από ακτινοβολία διέγερσης με ενέργεια $h\nu$. Το $L_A(\gamma)$ είναι η γωνιακή ασυμμετρία της εκπεμπόμενης έντασης σε σχέση με τη γωνία γ ανάμεσα στη διεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και τη διεύθυνση ανίχνευσης. Φ είναι η αζυμουθιακή γωνία και $I_0(\chi, \psi)$ είναι η ροή των φωτονίων ανά μονάδα επιφάνειας στο δείγμα στη θέση (χ, ψ) . Το $T(\chi, \psi, \gamma, \phi, E_A)$ είναι η συνάρτηση διέλευσης (transmission function) του αναλυτή ηλεκτρονίων και το $N_A(\chi, \psi, z)$ είναι η πυκνότητα των ατόμων A στη θέση (χ, ψ, z) . Ο παράγοντας $D(E_A)$ έχει να κάνει με την αποτελεσματικότητα της ανίχνευσης του αναλυτή ηλεκτρονίων. Αφού τα φωτόνια διεισδύουν σε αρκετό βάθος μέσα στο δείγμα (μερικά μm), υπάρχει ένας παράγοντας $\lambda_M^{E_A} \cos \theta$ που καθορίζει το βάθος ανίχνευσης. Οι συντεταγμένες $\chi, \psi, z, \gamma, \delta, \phi$ δίνονται στο Σχήμα I.11.

Η Εξ. I.21 δεν είναι εύχρηστη για μετρήσεις ρουτίνας. Μπορεί παρ' όλα αυτά να απλοποιηθεί, αν ο αναλυτής έχει μικρή σχισμή εισόδου και αν στο δείγμα οι ακτίνες-X προσπίπτουν ομοιογενώς (πράγμα που συμβαίνει στις περισσότερες περιπτώσεις) [22].

Κάτω από αυτές τις συνθήκες η Εξ. I.21 γράφεται:

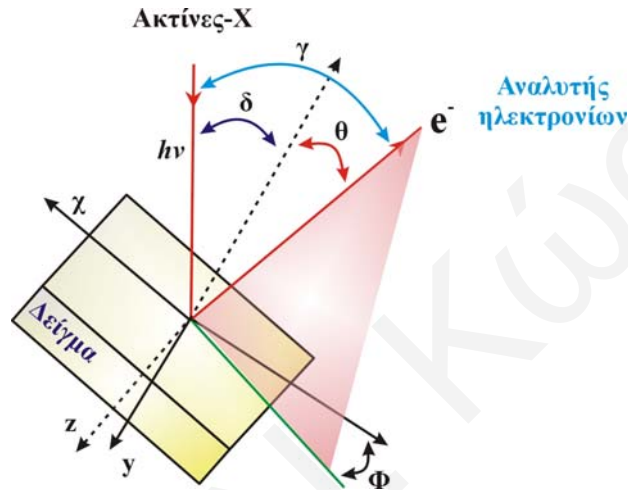
$$I_A = \sigma_A D(E_A) \cdot L_A(\gamma_1) I_0 N_A \lambda_M^{E_A} \cos \theta_1 \cdot G_1(E_A) \quad (I.22)$$

όπου οι γωνίες γ_1 και θ_1 είναι τώρα καθορισμένες από τη γεωμετρία μεταξύ δείγματος-αναλυτή. Τιμές για τα $\sigma_A(h\nu)$ για τις περισσότερες ηλεκτρονιακές στάθμες των στοιχείων και για ακτινοβολία διέγερσης από τις γραμμές MgK α και AlK α έχουν

υπολογιστεί από τον Scofield [23] και δίνονται σε πίνακες. Ανάλογοι υπολογισμοί έχουν γίνει και από τον Band και τους συνεργάτες του, [24] όπως επίσης και από τον Nefedov και τους συνεργάτες του [25]. Ο παράγοντας γωνιακής ασυμμετρίας $L_A(\gamma_1)$ για τις μη-πολωμένες ακτίνες-X δίνεται από την Εξ. I.23 [21]:

$$L_A(\gamma_1) = 1 + \frac{1}{2}\beta_A \left(\frac{3}{2} \sin^2 \gamma_1 - 1 \right) \quad (I.23)$$

όπου β_A είναι μια σταθερά για το συγκεκριμένο ηλεκτρονιακό επίπεδο του ατόμου A.



Σχήμα I.11: Η γεωμετρία της διάταξης της φασματοσκοπίας XPS.

Ο παράγοντας $G_1(E_A)$ είναι γνωστός με το όνομα étendue (πεδίο ανάλυσης) του αναλυτή και εκφράζει το ολοκλήρωμα της αναλυόμενης επιφάνειας με την συνάρτηση διέλευσης του αναλυτή:

$$G_1(E_A) = \iint_{\chi, \psi} T_1(x, \psi, E_A) dx d\psi \quad (I.24)$$

Ο παράγοντας $D(E_A)$ είναι σταθερός στην περίπτωση που ο αναλυτής δουλεύει με σταθερή ενέργεια διέλευσης (pass energy), E_p , και έτσι μπορεί να αγνοηθεί. Στην περίπτωση αυτή η αναλυόμενη επιφάνεια του δείγματος είναι επίσης σταθερή αλλά η συνάρτηση διέλευσης, $T(E_A)$, έχει βρεθεί να μεταβάλλεται με την ενέργεια E_A έτσι ώστε [25]:

$$G_1(E_A) \propto E_A^{-\nu} \quad (I.25)$$

όπου το ν εξαρτάται από το είδος του αναλυτή. Για τους περισσότερους από τους ημισφαιρικούς αναλυτές που χρησιμοποιούνται σήμερα, είναι $\nu \sim 1$, στις υψηλές ενέργειες, ενώ είναι συνήθως $\nu < 1$ σε χαμηλές ενέργειες.

Επειδή πολλές φορές οι παράγοντες που συσχετίζονται με τον αναλυτή ή τις ακτίνες-X δεν είναι γνωστοί, ένας απλός τρόπος για να τους εξαλείψει κανείς είναι να χρησιμοποιήσει την ένταση I_A^∞ του στοιχείου A σε μια γνωστή κατάσταση αναφοράς,

όπου καταγράφηκε υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Η κατάσταση αναφοράς μπορεί να είναι ένα μακροσκοπικό δείγμα καθαρού στοιχείου A, όπου το I_A^∞ χαρακτηρίζεται σαν παράγοντας ατομικής ευαισθησίας για το A [25].

- **Ποσοτική ανάλυση σε ομοιογενή δείγματα**

Θεωρούμε ένα στερεό που αποτελείται από τα στοιχεία A και B με ατομικές πυκνότητες N_A και N_B , αντίστοιχα. Αν οι ατομικές ευαισθησίες I_A^∞ και I_B^∞ είναι γνωστές, τότε σύμφωνα με την Εξ.Ι.22 προκύπτει:

$$\frac{I_A}{I_A^\infty} = \frac{N_A}{N_A^\infty} \cdot \frac{\lambda_{AB}^{E_A}}{\lambda_A^{E_A}} \quad \text{και} \quad \frac{I_B}{I_B^\infty} = \frac{N_B}{N_B^\infty} \cdot \frac{\lambda_{AB}^{E_B}}{\lambda_B^{E_B}} \quad (\text{I.26})$$

Διαιρώντας τις πιο πάνω εξισώσεις κατά μέλη,

$$\frac{I_A / I_A^\infty}{I_B / I_B^\infty} = \left[\frac{N_B^\infty N_A}{N_A^\infty N_B} \right] \cdot \left[\frac{\lambda_{AB}^{E_B} \cdot \lambda_B^{E_B}}{\lambda_{AB}^{E_A} \cdot \lambda_A^{E_A}} \right] \quad (\text{I.27})$$

όπου,

$\lambda_{AB}^{E_A}$ και $\lambda_{AB}^{E_B}$: οι μέσες ελεύθερες διαδρομές των φωτοηλεκτρονίων με ενέργειες

E_A και E_B , αντίστοιχα μέσα στο στερεό AB, και

N_A^∞ και N_B^∞ : οι ατομικές πυκνότητες των στοιχείων A και B στα καθαρά δείγματα αναφοράς, αντίστοιχα.

Οι παραπάνω εξισώσεις είναι εύχρηστες σε ποσοτικούς υπολογισμούς, απαιτούν όμως την γνώση των τιμών I_A^∞ και I_B^∞ . Επειδή δεν είναι πάντα δυνατό να υπάρχει το καθαρό δείγμα αναφοράς, ώστε να μετρούνται οι εντάσεις αυτές επί τόπου και κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, χρησιμοποιούνται συνήθως τιμές που έχουν βρεθεί πειραματικά και υπάρχουν σε πίνακες. Από τα δεδομένα που υπάρχουν στην βιβλιογραφία για τις τιμές I^∞ των ηλεκτρονιακών επιπέδων όλων των χημικών στοιχείων, αυτά των Wagner [26], Nefedov [27] και Evans [28] εμφανίζουν τις μικρότερες αποκλίσεις από τις θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές.

- **Ποσοτική ανάλυση σε ανομοιογενή δείγματα**

Αν θεωρήσουμε μια καθαρή επιφάνεια που αποτελείται μόνο από ένα στοιχείο B, και πάνω σε αυτή ένα στρώμα στοιχείου A με πάχος d_A , τότε η ένταση XPS από το υπόστρωμα I_B , δίνεται από τη σχέση [21].

$$I_B = I_B^\infty \exp[-d_A / \lambda_A^{(E_B)} \cos \theta], \quad (\text{I.28})$$

και η ένταση I_A από τη σχέση:

$$I_A = I_A^\infty [1 - \exp(-d_A / \lambda_A^{(E_A)} \cos \theta)] \quad (I.29)$$

Αν το υπόστρωμα καλύπτεται από ένα κλάσμα Φ_A ενός μονοστρώματος του στοιχείου A, τότε οι εντάσεις I_A και I_B θα δίνονται από τις σχέσεις [21]:

$$I_B = I_B^\infty [1 - \Phi_A + \Phi_A \exp(-\alpha_A / \lambda_A^{(E_B)} \cos \theta)] \quad (I.30a)$$

$$I_A = I_A^\infty \cdot \Phi_A [1 - \exp(-\alpha_A / \lambda_A^{(E_A)} \cos \theta)] \quad (I.30b)$$

όπου α_A είναι το πάχος ενός μονοστρώματος του στοιχείου A.

Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι τα I_A^∞ και I_B^∞ δεν είναι ακριβώς οι ατομικές ευαισθησίες που δίνονται από τους πίνακες αναφοράς, αλλά οι απόλυτες τιμές της έντασης για τα καθαρά δείγματα A και B. Ο λόγος I_A^∞ / I_B^∞ όμως είναι ο ίδιος και στις δύο περιπτώσεις όταν δεν υπάρχουν γωνιακά φαινόμενα.

Γωνιακά Φαινόμενα

α) Φαινόμενα Περίθλασης

Όταν η ανίχνευση των φωτοηλεκτρονίων γίνεται σε μια γωνία θ σε σχέση με την κάθετο στην επιφάνεια, τότε το βάθος ανίχνευσης d δίνεται από τη σχέση [22]:

$$d = \lambda \cos \theta \quad (I.31)$$

Έτσι, είναι φανερό ότι η μεγαλύτερη επιφανειακή ευαισθησία επιτυγχάνεται σε πολύ μικρές (near-grazing) γωνίες θ , αν και υπάρχουν κάποιοι περιορισμοί που προκύπτουν λόγω της τραχύτητας της επιφάνειας. Σε ένα ομογενές ιστροπικό υλικό δεν αναμένονται μεταβολές της έντασης με τη γωνία ανίχνευσης [22].

Στην γωνιακή κατανομή των εντάσεων XPS είναι δυνατό να εμφανιστούν συγκεκριμένες δομές, στην περίπτωση της ανάλυσης μονοκρυστάλλων, λόγω φαινομένων περίθλασης. Ο Evans και οι συνεργάτες του [28], έδειξαν ότι οι λόγοι των εντάσεων για κορυφές φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από μονοκρυστάλλους αλουμινοπυριτικών ενώσεων μεταβάλλονταν κατά 30% ανάλογα με τον προσανατολισμό του δείγματος. Έτσι, ήταν αναγκαίο να πάρουν τον μέσο όρο των εντάσεων για μια περιοχή 40° για να επιτύχουν ένα σωστό ποσοτικό υπολογισμό.

Δεν είναι εύκολο να γίνει αναλυτική θεωρητική επεξεργασία των φαινομένων περίθλασης φωτοηλεκτρονίων με ενέργειες 500-1500 eV, με ενδιαφέρον στη τεχνική XPS, και ο λόγος είναι ότι ισχυρά φαινόμενα πολλαπλής σκέδασης λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα [22]. Ο Egelhoff [29] έχει δείξει ότι απλά κλασσικά επιχειρήματα μπορούν να προβλέψουν ότι η ένταση των φωτοηλεκτρονίων αυξάνεται κατά μήκος των κύριων κρυσταλλογραφικών αξόνων του στερεού, όπου η πυκνότητα των ατόμων είναι μεγαλύτερη. Οι Bishop και Roder [30] προτείνουν τέσσερις τρόπους σύμφωνα με τους οποίους τα φαινόμενα της περίθλασης μπορούν να επηρεάσουν τις εντάσεις των φωτοηλεκτρονίων: 1) αλλαγές στις σχετικές εντάσεις από άτομα που καταλαμβάνουν διαφορετικές κρυσταλλογραφικές θέσεις, 2) αλλαγές στις σχετικές

εντάσεις λόγω διαφορών στην ενέργεια ή στους παράγοντες σκέδασης των ηλεκτρονίων, 3) αλλαγές λόγω της επίδρασης ενός επιταξιακού στρώματος στην επιφάνεια, και τέλος 4) αλλαγές λόγω της επίδρασης ενός άμορφου στρώματος στην επιφάνεια.

Οι αλλαγές στις εντάσεις λόγω διαφορετικών κρυσταλλογραφικών θέσεων των ατόμων έχουν παρατηρηθεί, για παράδειγμα, στο GaAs [31] όπου, αν και οι κορυφές που μελετούνταν βρίσκονταν σε παραπλήσιες ενέργειες και οι διαφορές στο μήκος κύματος και στη σκέδαση των ηλεκτρονίων ήταν μικρές, οι γωνιακές μεταβολές των εντάσεων των δύο κορυφών ήταν σημαντικά διαφορετικές.

Ένα άμορφο στρώμα στην επιφάνεια εξασθενεί τα αποτελέσματα της περίθλασης. Αυτό έχειδειχθεί για μονοκρυσταλλους Si(100) στην επιφάνεια των οποίων υπάρχει οξειδίο [31]. Για μεγαλύτερα πάχη οξειδίου (2-3 nm), οι μεταβολές των εντάσεων, μεταβάλλοντας τη γωνία, ήταν μικρότερες από αυτές για λεπτότερα υμένα, ενώ δεν παρατηρήθηκαν καθόλου φαινόμενα περίθλασης στην ένταση του Si που προερχόταν από το άμορφο στρώμα [31].

Η εξασθένιση των φαινομένων περίθλασης καθώς το πάχος του στρώματος στην επιφάνεια αυξάνεται οφείλεται στο ότι όλο και λιγότερα ατομικά στρώματα Si συνεισφέρουν στο σήμα που προέρχεται από το υπόστρωμα.

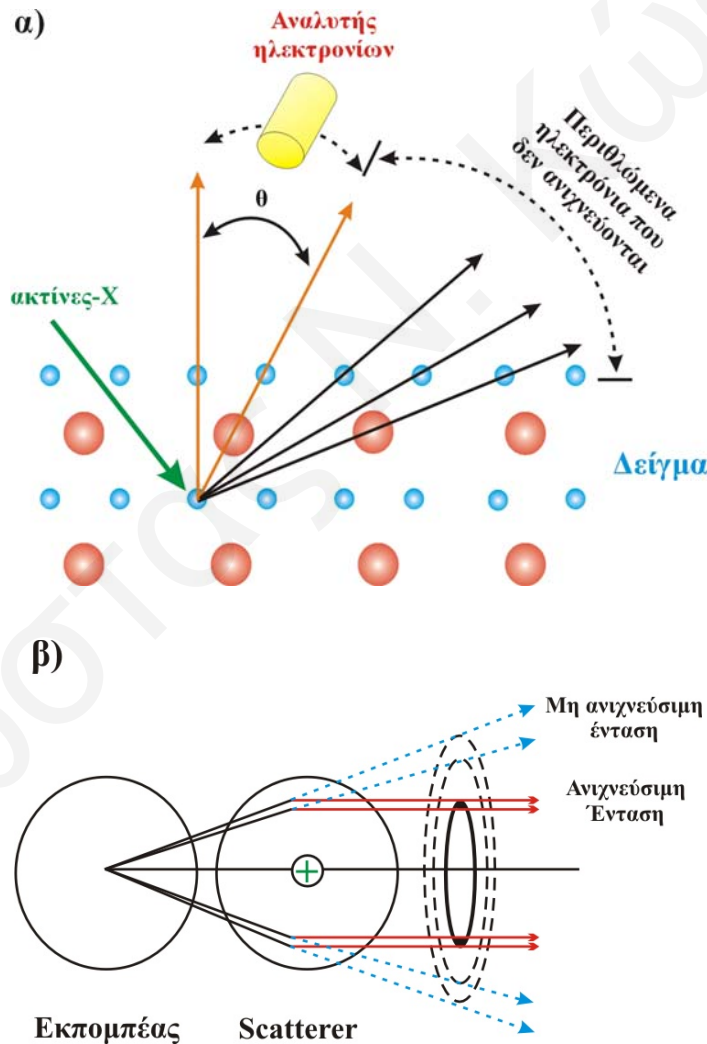
Σύμφωνα με τα παραπάνω, για ακριβείς ποσοτικούς υπολογισμούς με χρήση της τεχνικής XPS, θα πρέπει να λάβουμε υπόψη τα φαινόμενα περίθλασης των ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση μιας ομογενούς επιφάνειας, για ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιούμε τις σχετικές εντάσεις των κορυφών. Αν οι εντάσεις αυτές επηρεάζονται το ίδιο, λόγω περίθλασης, τότε ο λόγος τους δεν επηρεάζεται. Όταν όμως αυτό δεν συμβαίνει, τότε θα πρέπει να βρεθεί μια μέση τιμή των εντάσεων για διάφορες κατευθύνσεις του δείγματος σε μια αρκετά μεγάλη περιοχή. Ένας άλλος τρόπος είναι να βρεθεί μια γωνία εκπομπής όπου τα φαινόμενα περίθλασης είναι αμελητέα και όλες οι μετρήσεις θα πρέπει να γίνονται σε αυτό τον προσανατολισμό [31].

Τα φαινόμενα περίθλασης δεν θα έπαιζαν κανένα ρόλο στους ποσοτικούς υπολογισμούς, εάν ο αναλυτής ηλεκτρονίων είχε τη δυνατότητα να συλλέγει δεδομένα από μια μεγάλη στερεή γωνία. Οι σφαιρικοί αναλυτές, που συνήθως χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία XPS, μαζεύουν ηλεκτρόνια από μια στερεή γωνία (acceptance angle) που είναι συνήθως 5-10° [31]. Όσο μικρότερη είναι η γωνία αυτή, με κατώτατο βέβαια όριο το πλάτος (F.W.H.M.) της σκεδαζόμενης δέσμης, τόσο πιο έντονα είναι τα φαινόμενα της περίθλασης (Σχήμα I.12α).

β) Εμπροσθοσκέδαση

Η εμπροσθοσκέδαση συνδέεται με την εκτροπή των ηλεκτρονιακών τροχιών από τα γειτονικά άτομα, λόγω ελκτικών δυνάμεων Coulomb. Το φαινόμενο αυτό

ευθύνεται για αύξηση της έντασης των κορυφών XPS, κυρίως κατά μήκος των διατομικών αξόνων [32]. Η αύξηση στην ένταση είναι μεγάλη μόνο όταν μπροστά από το άτομο που εκπέμπει (πηγή) υπάρχει ένας περιορισμένος αριθμός ατόμων (σκεδαστών). Ο Tong και οι συνεργάτες του [33], έχουν ονομάσει το φαινόμενο αυτό εστίαση προς τα εμπρός (forward focusing) και σημειώνουν ότι σε μια σειρά σκεδαστών μόνο οι πρώτοι (κοντινότεροι στην πηγή) είναι αυτοί που συμμετέχουν θετικά στο φαινόμενο, ενώ οι υπόλοιποι οδηγούν σε αφεστίαση (defocusing), λόγω πολλαπλής σκέδασης. Έτσι, τα άτομα-πηγές που βρίσκονται σε βάθος μεγαλύτερο από 3-4 ατομικά στρώματα έχουν μάλλον ισοτροπική συμπεριφορά. Ο ακριβής αριθμός των ατόμων σκεδαστών που απαιτείται για να γίνει αφεστίαση εξαρτάται από την κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων όπου και αυξάνει με αύξηση αυτής.



Σχήμα 1.12: α) Πειραματικές αρχές της περίθλασης φωτοηλεκτρονίων, β) Η διαδικασία της εμπροσθοσκέδασης.

Το φαινόμενο της εμπροσθοσκέδασης δημιουργεί αύξηση στις εντάσεις των κορυφών με ενέργεια μεγαλύτερη των 300 eV. Η αύξηση αυτή φτάνει σε οριακή τιμή καθώς η ενέργεια πλησιάζει στο άπειρο. Η διαδικασία της εμπροσθοσκέδασης φαίνεται στο Σχ. I.12 (β).

I.4 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD)

Οι ακτίνες-X έχουν μήκος κύματος στην τάξη των Å και για το λόγο αυτό μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να δώσουν 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 την παρακολούθηση της κινητικής κρυστάλλωσης και τον υπολογισμό του μεγέθους στερεών κρυστάλλων [34]. Παρουσιάζει ακόμα το πλεονέκτημα ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί in-situ. Η λεπτομερής θεωρία της φασματοσκοπίας XRD δίνεται σε εξειδικευμένα βιβλία φυσικής στερεάς κατάστασης [35].

Η περίθλαση ακτίνων-X ορίζεται ως η ανελαστική σκέδαση φωτονίων (ακτίνες-X) από τα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος [34]. Οι σκεδαζόμενες μονοχρωματικές ακτίνες-X που βρίσκονται σε φάση αλληλεπιδρούν προσθετικά. Το Σχήμα I.13 εξηγεί πως η περίθλαση ακτίνων-X από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω της εξίσωσης Bragg (Εξ. I.32):

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad n = 1, 2, \dots \quad (\text{I.32})$$

όπου,

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων-X (nm)

d : η απόσταση μεταξύ δύο ατομικών επιπέδων στο στερεό (nm)

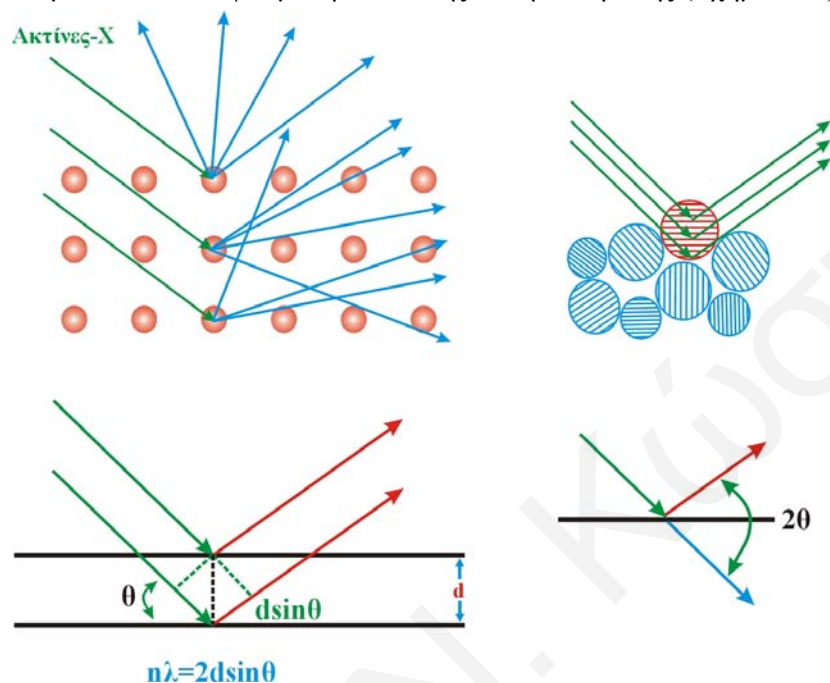
θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων-X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση ($^\circ$), και

n : ακέραιος αριθμός που καλείται τάξη ανάκλασης.

Με μέτρηση των γωνιών 2θ , κάτω από τις όποιες εξέρχονται από τον κρύσταλλο οι ακτίνες που αλληλεπιδρούν προσθετικά, μπορεί να υπολογισθούν μέσω της Εξ. I.32 οι αντίστοιχες ενδοατομικές αποστάσεις, d , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε στερεό.

Το φάσμα XRD ενός στερεού (υπό μορφή σκόνης) λαμβάνεται με τη χρήση μιας σταθερής πηγής ακτίνων-X (συνήθως $\text{CuK}\alpha$) και ενός κινητού ανιχνευτή ο οποίος σαρώνει την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε σχέση με τη γωνία 2θ μεταξύ εισερχόμενων και περιθλώμενων ακτίνων [35]. Στην περίπτωση δείγματος

σκόνης, η λήψη φάσματος XRD είναι δυνατή γιατί ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων σκόνης είναι προσανατολισμένο με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε τα ατομικά του επίπεδα να βρίσκονται στην κατάλληλη γωνία θ , σε σχέση με την εισερχόμενη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να δώσουν φάσμα προσθετικής αλληλεπίδρασης (Σχήμα I.13).



Σχήμα I.13: Σκεδαζόμενες ακτίνες-X από κρυσταλλικό πλέγμα στερεού, σύμφωνα με την αρχή του Bragg.

Σε ότι αφορά το χαρακτηρισμό καταλυτών, τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων από τις οποίες αποτελείται ένας καταλύτης.

Παρόλα αυτά, η περίθλαση ακτίνων-X παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Φάσματα με σαφή διαχωρισμό κορυφών λαμβάνονται μόνο στην περίπτωση όπου το δείγμα παρουσιάζει ικανοποιητική κρυσταλλική τάξη. Φυσικά το γεγονός αυτό μπορεί να θεωρηθεί και πλεονέκτημα, αφού το εύρος ή το σχήμα των κορυφών XRD μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις διαστάσεις των κρυστάλλων που δίνουν το φάσμα. Οι γραμμές ή κορυφές περίθλασης των τέλειων κρυστάλλων είναι πολύ στενές, όπως για παράδειγμα αυτές που προκύπτουν από τα επίπεδα (111) και (200) μεγάλων σωματιδίων Pd (Σχήμα I.14). Για μικρότερους κρυστάλλους (<100 nm) παρατηρείται διεύρυνση των κορυφών περίθλασης λόγω ατελούς αλληλοαναίρεσης των ανακλώμενων ακτίνων-X που δεν είναι σε φάση. Όπως φαίνεται στο Σχ. I.14, τα δύο φάσματα XRD που αντιστοιχούν στους στηριζόμενους καταλύτες Pd παρουσιάζουν αρκετά διευρυμένες κορυφές σε σχέση με το πρότυπο δείγμα [36].

Η εξίσωση Scherrer (Εξ. I.33) δίνει τη σχέση μεταξύ κρυσταλλικού μεγέθους και εύρους κορυφών στο φάσμα περίθλασης ακτίνων-X [36]:

$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{I.33})$$

όπου,

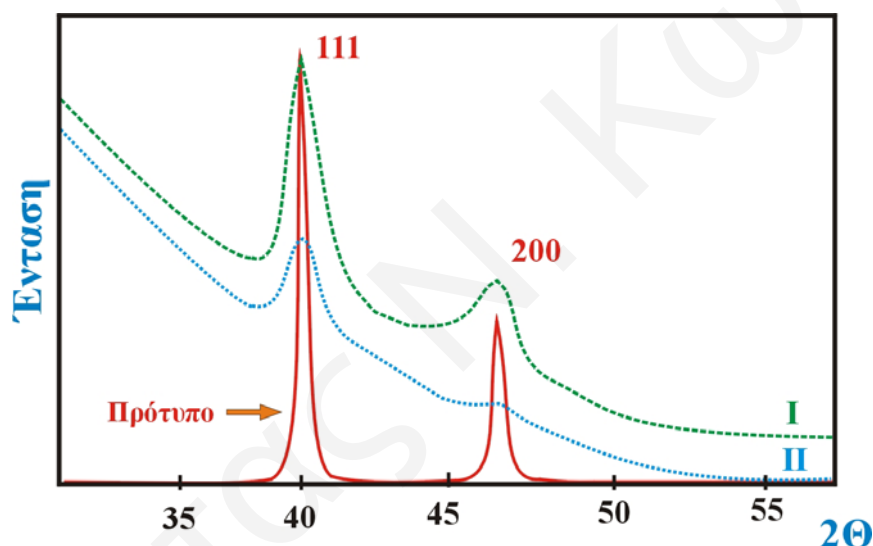
$\langle L \rangle$: μέτρο για το μέγεθος του σωματιδίου σε κατεύθυνση κάθετη στο επίπεδο περίθλασης

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων-X (nm)

β : το εύρος της παρατηρούμενης κορυφής (2θ)

θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων-X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση ($^\circ$), και

K: σταθερά (συνήθως θεωρείται σαν μονάδα).



Σχήμα I.14: Φάσματα XRD σε στηριζόμενους καταλύτες Pd (I: 2.4wt%Pd, II: 1.1wt%Pd), και πρότυπο φάσμα κρυσταλλικού Pd [36].

Εφαρμογή της Εξ. I.33 στα φάσματα περίθλασης του Σχήματος I.14 επιτρέπουν τον προσδιορισμό της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων Pd: 4.2 και 2.5 nm για τους καταλύτες 2.4 και 1.1 wt% Pd, αντίστοιχα.

Από την εξίσωση Scherrer (Εξ. I.33) 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 εξίσωση Bragg), γεγονός που ελαττώνει τον όρο $1/\cos \theta$ στην Εξ. I.33. Τα δύο αυτά φαινόμενα βοηθούν στην ελάττωση της διαπλάτυνσης των κορυφών περίθλασης. Για το λόγο αυτό, εάν χρησιμοποιηθούν ακτίνες-X, MoK α (17.44 keV, $\lambda \sim 0.07$ nm) μπορούν να ληφθούν

φάσματα ευκρινή XRD από μικρότερους κρυστάλλους παρά όταν χρησιμοποιηθεί ακτινοβολία CuK α (8.04 keV, 0.15 nm) [37].

Η διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης ακτίνων-X αποτελεί ένα γρήγορο αλλά όχι πάντα αξιόπιστο μέτρο για τον υπολογισμό του μεγέθους κρυσταλλικών σωματιδίων. Όπως αναφέρει ο Cohen [38], το υπολογιζόμενο μέγεθος κρυσταλλιτών από τα φάσματα XRD συσχετίζεται μάλλον με τον όγκο του σωματιδίου παρά την επιφάνεια του, κάτι που θα είχε περισσότερη σημασία για ένα επιφανειακό φαινόμενο όπως είναι η κατάλυση. Ακόμη δεν θα πρέπει να αγνοηθούν εσωτερικές τάσεις καθώς και οργανολογικοί παράγοντες που συμβάλλουν στην διαπλάτυνση των κορυφών XRD [38].

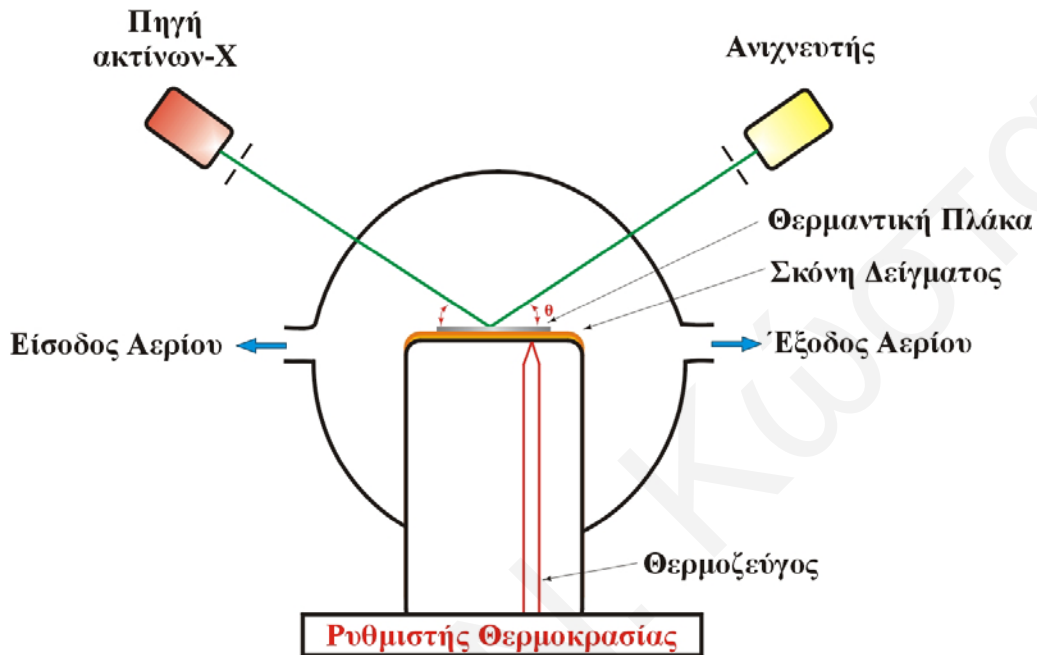
Οι καλύτερες και πιο αξιόπιστες μέθοδοι για τον υπολογισμό του μεγέθους σωματιδίων από φάσματα XRD βασίζονται στην ανάλυση κορυφών με χρήση μετασχηματισμών Fourier. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων υπολογίζεται από την πρώτη παράγωγο του παράγοντα του συνημίτονου, ενώ η κατανομή του μεγέθους των κρυσταλλιτών 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. Περισσότερες λεπτομέρειες καθώς και παραδείγματα για την χρήση της μεθοδολογίας αυτής αναφέρονται σε συγγράμματα του Cohen και των συνεργατών του [38-40].

• **In Situ Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-X**

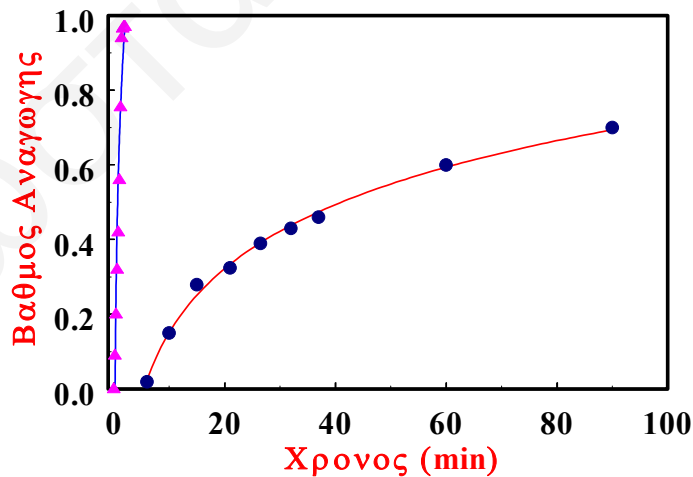
Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των ακτίνων-X είναι η μεγάλη τους ικανότητα διείσδυσης γεγονός που κάνει την φασματοσκοπία XRD ικανή για να χρησιμοποιηθεί in situ [41, 42]. Το Σχήμα I.15 παρουσιάζει ένα απλοποιημένο διάγραμμα της συσκευής η οποία χρησιμοποιήθηκε για in situ XRD μετρήσεις από τους Jung και Thomson [42].

Όπως φαίνεται στο Σχ. I.15, η συσκευή αυτή αποτελείται από ένα κελί με ειδικά παράθυρα τα οποία επιτρέπουν την διέλευση των ακτίνων-X και ένα θερμαντικό δίσκο από φύλλο λευκοχρύσου (Pt), ο οποίος βρίσκεται σε καλή θερμική επαφή με τη σκόνη του δείγματος. Οι Jung και Thomson χρησιμοποίησαν αυτό το κελί για την παρακολούθηση της αντίδρασης αναγωγής στηριζόμενων καταλυτών σιδήρου σε Al₂O₃ στους 675 K και σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης. Στο Σχήμα I.16 παρουσιάζονται τα φάσματα XRD που καταγράφηκαν κατά τα πρώτα 38 λεπτά της αναγωγής. Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών έγινε κατανοητός ο μηχανισμός αναγωγής (εύρεση ενδιάμεσων σταδίων) του Fe₂O₃ προς μεταλλικό σίδηρο (Fe⁰). Ακόμα έχει προσδιοριστεί η σημασία της διασποράς του σιδήρου (ή των οξειδίων του) όσον αφορά την υπόψιν αντίδραση (Σχ. I.16).

Η παρακολούθηση αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στην στερεά κατάσταση και που παίζουν ρόλο στην ενεργοποίηση ενός καταλύτη είναι μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-X στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης.



Σχήμα I.15: Πειραματική συσκευή για τη διεξαγωγή in-situ δυναμικών πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-X [42].



Σχήμα I.16: Βαθμός Οξείδωσης στηριζόμενου και μη-στηριζόμενου $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, σύμφωνα με αποτελέσματα in-situ XRD [42].

1.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

- **Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης**

Σε μία συμβατική ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Conventional Transmission Microscopy, CTEM ή απλά TEM), ένα λεπτό δισκίο δείγματος ακτινοβολείται με μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος (Σχήμα I.17). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκπομπής χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια που εκπέμπονται αλλά και περιθλώνται. Μία 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.

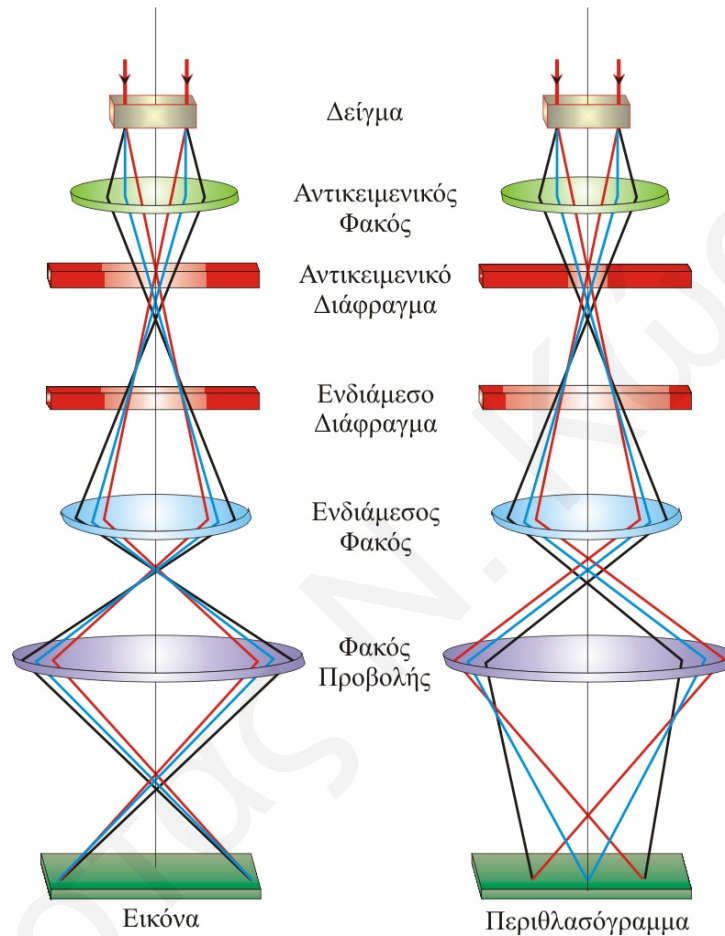
Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την πηγή ηλεκτρονίων με θερμοϊονική εκπομπή, τύπου Schottky ή πεδίου. Οι εκπομπές αυτές χρησιμοποιούνται όταν απαιτείται πηγή υψηλής φωτεινότητας. Η επιτάχυνση των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού. Το δυναμικό επιτάχυνσης (acceleration voltage) 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 συνδυασμό με μία πλάκα οπτικών ινών σε μια CCD κάμερα.

Στο Σχήμα I.17 παρουσιάζεται διαγραμματικά ο τρόπος δημιουργίας μίας εικόνας στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης. Ο μηχανισμός σχηματισμού της εικόνας περιλαμβάνει τόσο ελαστική όσο και ανελαστική σκέδαση, δηλ. 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 [43, 44].

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο η αντίθεση (contrast) εικόνας προέρχεται από: (α) την αντίθεση έντασης (οι φάσεις των εκπεμπόμενων και των περιθλώμενων δέσμων δεν επανασυνδυάζονται) 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.



Σχήμα 1.17: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης δημιουργίας εικόνας στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης.

Οι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το πόσο καλά αντιπροσωπεύει η πειραματική εικόνα την ακριβή δομή του υπό μελέτη δείγματος είναι οι εξής:

- το πάχος του δείγματος,
- το εύρος γωνιών των περιθλώμενων ακτινών που περνούν μέσα από την αντικειμενική οπή, και
- η απόκλιση από την εστίαση (εφαρμόζεται για την επίτευξη της κατάλληλης αντίθεσης).

Η ελάχιστη απόσταση για ικανοποιητική ευκρίνεια δίδεται από την Εξ. I.34:

$$d \approx 0.6 S^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (\text{I.34})$$

όπου,

d: η ελάχιστη απόσταση για ικανοποιητική ευκρίνεια,

S: ο σφαιρικός συντελεστής εκτροπής των αντικειμενικών φακών, και

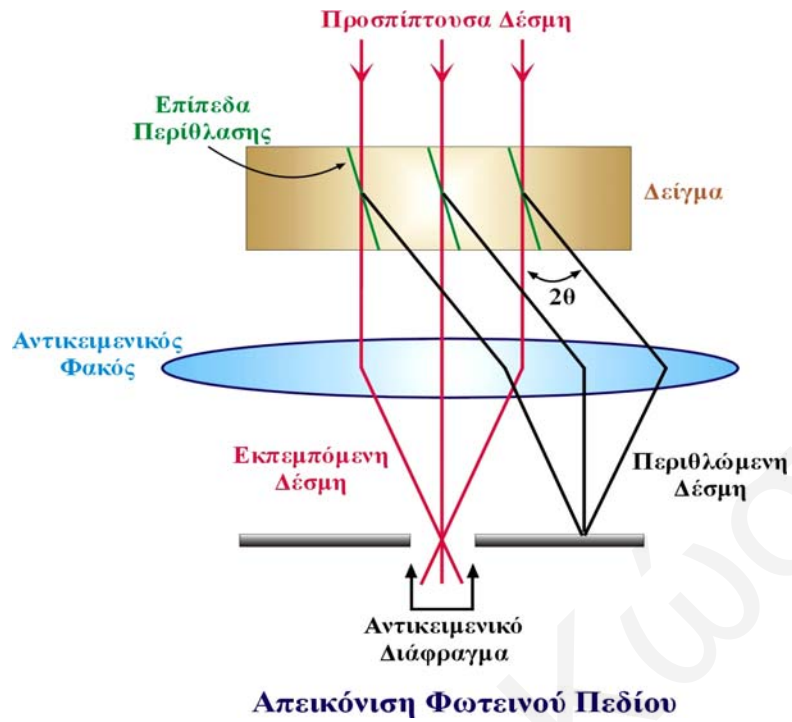
λ: το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων.

Η εικόνα του δείγματος στην συμβατική μικροσκοπία σχηματίζεται επιλεκτικά επιτρέποντας μόνο στην εκπεμπόμενη δέσμη (απεικόνιση φωτεινού πεδίου) ή σε μία από τις περιθλώμενες δέσμες (απεικόνιση σκοτεινού πεδίου) να φτάσουν στην στήλη του μικροσκοπίου μέσω της αντικειμενικής οπής. Η αντίθεση εικόνας προκαλείται από τις μεταβολές στις εντάσεις των εκπεμπόμενων και των περιθλώμενων δέσμων, λόγω διαφορών στις συνθήκες περίθλασης ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της μικροδομής που απαντώνται στην πορεία των ηλεκτρονίων.

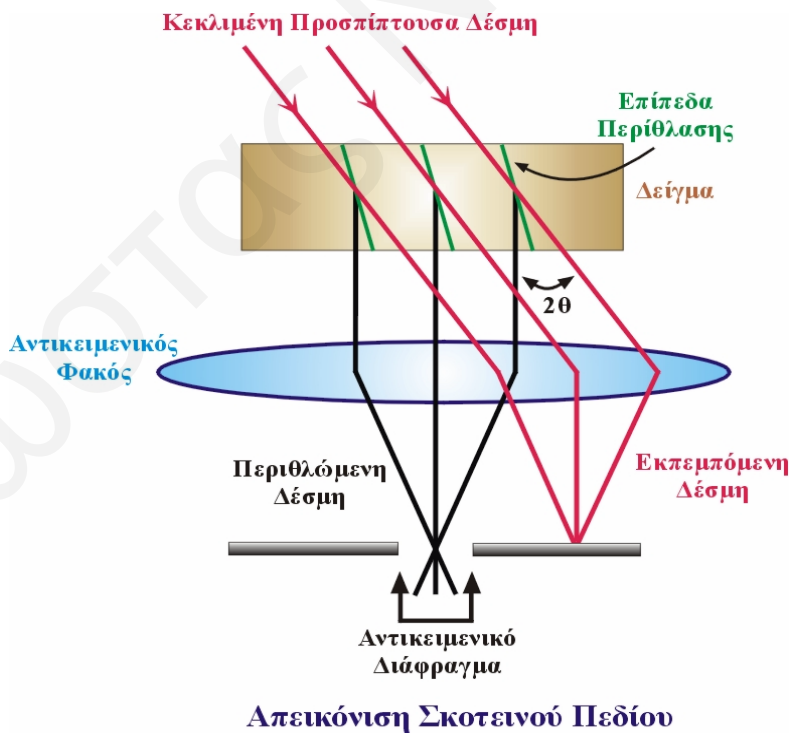
Η αντίθεση φωτεινού πεδίου (Σχήμα I.18) παράγεται είτε με ανακοπή των ηλεκτρονίων που ανακλώνται με γωνίες μεγαλύτερες της αντικειμενικής οπής (αντίθεση σκέδασης), είτε με την αλληλεπίδραση (αντίθεση φάσης) μεταξύ του ανακλώμενου και του προσπίπτοντος κύματος στο σημείο εικόνας (image point). Η φάση των ηλεκτρονιακών κυμάτων πίσω από το δείγμα τροποποιείται από την ικανότητα εκτροπής του αντικειμενικού φακού. Η εκτροπή αυτή και η εξάπλωση της ενέργειας της πηγής ηλεκτρονίων που είναι της τάξης των 0.3-2 eV, περιορίζει τη μεταφορά αντίθεσης υψηλών χωρικών συχνοτήτων. Επειδή οι αποκλίσεις που προκαλούν οι αντικειμενικοί φακοί είναι πολύ μεγάλες, καθίσταται απαραίτητη η χρησιμοποίηση πολύ μικρών αντικειμενικών διαφραγμάτων, της τάξης των 10-25 mrad, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται διακριτική ικανότητα της τάξης των 0.1-0.3 nm.

Η αντίθεση σκοτεινού πεδίου επιτυγχάνεται με μείωση της γωνίας με την οποία η αρχική δέσμη προσπίπτει στο δείγμα ή με φωτισμό κοίλου κώνου, έτσι ώστε η αρχική δέσμη να πέφτει πάνω στο αντικειμενικό διάφραγμα (Σχήμα I.19).

Σε κρυσταλλικά δείγματα η χρησιμοποίηση της αρχικής δέσμης (φωτεινού πεδίου) ή μίας διαθλώμενης κατά Bragg δέσμης (σκοτεινού πεδίου) αυξάνει την αντίθεση περίθλασης η οποία είναι σημαντική για την απεικόνιση κρυσταλλικών ατελειών. Όταν οι περιθλώμενες κατά Bragg δέσμες περνούν επίσης μέσα από την οπή, η απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής αποκαλύπτει προβολές ατομικών επιπέδων. Για την ερμηνεία των εικόνων αυτών είναι απαραίτητη η προσομοίωση της ψηφιακής εικόνας με τη χρησιμοποίηση της δυναμικής θεωρίας της περίθλασης ηλεκτρονίων [43-46].



Σχήμα Ι.18: Απεικόνιση Φωτεινού Πεδίου.



Σχήμα Ι.19: Απεικόνιση Σκοτεινού Πεδίου.

- **Σύγκριση με Άλλες Τεχνικές και Είδη της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης**

Η κύρια διαφορά της τεχνικής SEM από την τεχνική TEM έγκειται στο γεγονός ότι από την τεχνική SEM λαμβάνονται πληροφορίες από την αντίθεση λόγω της τοπολογίας και της σύστασης μίας επιφάνειας. Αντίθετα, στην τεχνική TEM η δέσμη των ηλεκτρονίων μπορεί να δώσει όλες τις πληροφορίες όσον αφορά τη μάζα του στερεού δείγματος, προβάλλοντας μία δυσδιάστατη εικόνα, με διακριτική ικανότητα της τάξης των νανομέτρων (nm).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διέλευσης (Scanning Transmission Electron Microscopy) συνδυάζει δύο τρόπους λειτουργίας. Τα πηνία σάρωσης χρησιμοποιούνται για να φωτίζουν μία μικρή περιοχή του δείγματος από την οποία προκύπτουν εικόνες είτε φωτεινού είτε σκοτεινού πεδίου. Αν η αρχική δέσμη δημιουργείται από μία πηγή εκπεμπόμενου πεδίου, η διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, με το πλεονέκτημα ότι οι επιλεγμένες περιοχές του δείγματος μπορούν να μελετηθούν ξεχωριστά [47].

Ανάλογα με το είδος και το σκοπό της έρευνας που πραγματοποιείται και τη διάταξη του μικροσκοπίου, η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξής [43]:

- Συμβατική Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Εκπομπής (CTEM)
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (HREM)
- Αναλυτική Ηλεκτρονική Μικροσκοπία (AEM)
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Φιλτραρίσματος Ενέργειας (EFEM)
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Υψηλού Δυναμικού (HVEM)
- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπομπής (STEM).

- **Εφαρμογές της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης στην Ετερογενή Κατάλυση**

Η τεχνική TEM ανήκει στις περισσότερο διαδεδομένες τεχνικές για το χαρακτηρισμό καταλυτών. Ο προσδιορισμός του μεγέθους των σωματιδίων ή των κατανομών τους έγινε πλέον θέμα ρουτίνας αν και στηρίζεται στις παραδοχές ότι το μέγεθος των απεικονιζόμενων σωματιδίων είναι ευθέως ανάλογο του μεγέθους του πραγματικού σωματιδίου, και ότι η πιθανότητα εύρεσης ενός συγκεκριμένου σωματιδίου είναι ίδια για όλα τα σωματίδια ανεξαρτήτως των διαστάσεών τους. Οι in situ μελέτες καταλυτών παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και καθίστανται δυνατές με συνδυασμό του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης με εξωτερικό αντιδραστήρα. Μετά την εκκένωση του αντιδραστήρα ο καταλύτης μπορεί να μεταφερθεί απευθείας στη θέση ανάλυσης χωρίς να εκτεθεί στον αέρα.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης αποτελεί την συχνότερα εφαρμοζόμενη μέθοδο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για τη μελέτη στηριζόμενων καταλυτών. Γενικά, η ανίχνευση στηριζομένων σωματιδίων καθίσταται δυνατή δεδομένου ότι υπάρχει επαρκής αντίθεση μεταξύ σωματιδίων και φορέα. Το γεγονός αυτό μπορεί ν' αποτελέσει εμπόδιο στην εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης σε στηριζόμενα οξειδία με μεγάλη διασπορά. Η αντίθεση στην συγκεκριμένη περίπτωση δεν προκαλείται μόνο από την εξασθένηση των ηλεκτρονίων λόγω μεταβολών στην πυκνότητα και το πάχος του δείγματος, αλλά και λόγω περίθλασης και αλληλεπίδρασης. Για παράδειγμα, ένα σωματίδιο σε μία εικόνα που έχει ληφθεί με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης, μπορεί να δείχνει λιγότερη αντίθεση σε σχέση με άλλα σωματίδια ακριβώς ίδια με αυτό, για το λόγο ότι τα ατομικά του επίπεδα είναι προτιμητέα προσανατολισμένα για περίθλαση κατά Bragg, έτσι ώστε η περιθλώμενη δέσμη να μην συνεισφέρει στην εικόνα (αντίθεση έντασης ή περίθλασης).

Η αλλαγή της γωνίας του δείγματος αλλάζει τον προσανατολισμό του σωματιδίου και χρησιμοποιείται για την αναγνώριση της αντίθεσης έντασης. Μία ακόμη πιθανότητα είναι η περιθλώμενη δέσμη να συνεισφέρει στην εικόνα, όπου αλληλεπιδρά αναιρετικά με την ανεπηρέαστη δέσμη (αντίθεση φάσης). Και οι δύο αυτές περιπτώσεις αποτελούν πηγή παρερμηνεύσης των εικόνων που λαμβάνονται με την τεχνική TEM [48].

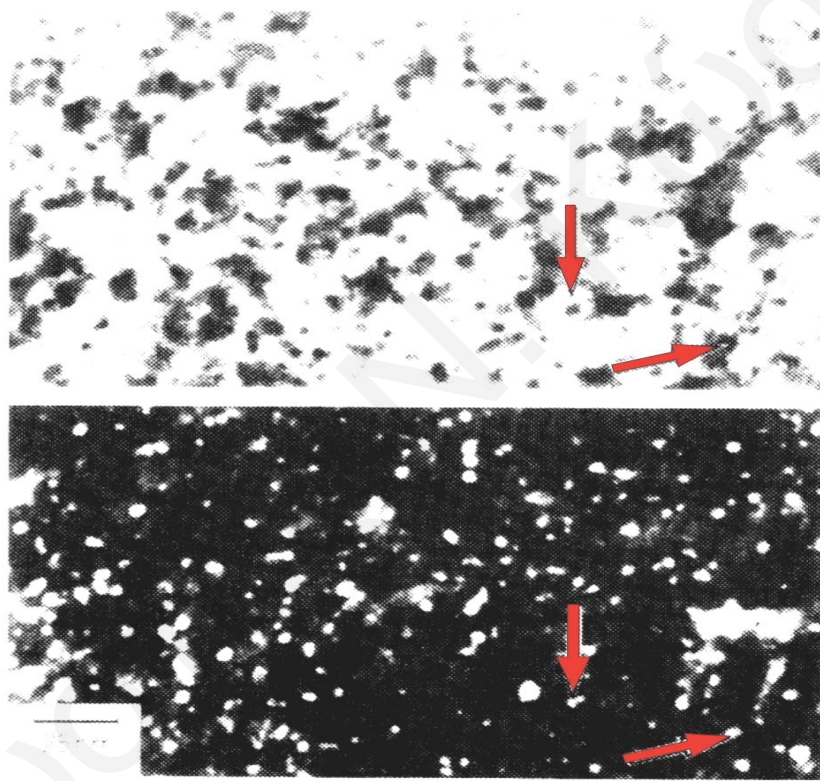
Στο Σχήμα I.20 παρουσιάζονται οι εικόνες φωτεινού και σκοτεινού πεδίου από ένα καταλύτη Pd/Al₂O₃. Στην περίπτωση του σκοτεινού πεδίου, η γεωμετρία επιλέγηκε έτσι ώστε να καθίσταται δυνατή η επιλεκτική ανίχνευση των (111) και (200) δακτυλίων περίθλασης του Pd. Τα σημεία που υποδεικνύονται με τα βέλη δείχνουν καθαρά την καλύτερη αντίθεση και διακριτική ικανότητα της εικόνας σκοτεινού πεδίου [49].

Οι εικόνες σκοτεινού πεδίου δίνουν έμφαση στα κρυσταλλικά σωματίδια, αλλά υπάρχει περίπτωση οι πολύ μικροί κρυσταλλίτες να μην διακρίνονται από το φορέα. Ο συνδυασμός διαφορετικών σημάτων τα οποία είναι διαθέσιμα στην ηλεκτρονική μικροσκοπία προσφέρει επιπλέον δυνατότητες. Για παράδειγμα στην τεχνική STEM μπορεί να καταγραφεί η εικόνα σκοτεινού πεδίου ταυτόχρονα με την απώλεια ενέργειας των ηλεκτρονίων που επανασκεδάζονται. Καθώς τα ηλεκτρόνια χάνουν λιγότερη ενέργεια στα βαριά παρά στα ελαφριά άτομα, ο λόγος της έντασης του σκοτεινού πεδίου προς την ένταση απώλειας ενέργειας αυξάνει σημαντικά την ικανότητα ανίχνευσης, ακόμη και πολύ μικρών στηριζόμενων σωματιδίων. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται τεχνική Z-αντίθεσης [48]. Αξιοσημείωτη είναι και η συμβολή της τεχνικής TEM σε μοντέλα στηριζόμενων καταλυτών.

Στα Σχήματα I.21-I.23 παρουσιάζονται ηλεκτρονικές φωτογραφίες TEM που λήφθηκαν από μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες ευγενών μετάλλων. [50-52]

Συγκεκριμένα, στο Σχήμα I.21 παρουσιάζεται μία πλευρική όψη σωματιδίων Au (διαμέτρου ≤ 6 nm) πάνω σε κρυστάλλους MgO. Στην εικόνα φαίνεται το σχήμα των σωματιδίων καθώς επίσης και τα πλεγματικά χαρακτηριστικά συγκεκριμένων προσανατολισμών των σωματιδίων και του φορέα [50].

Στο Σχήμα I.22 παρουσιάζονται εικόνες σωματιδίων Pd στηριζόμενων πάνω σε επίπεδο στρώμα SiO₂, οι οποίες λήφθηκαν με TEM. Η εικόνα στα αριστερά λήφθηκε από τον καταλύτη όπως αυτός εναποτέθηκε αρχικά, ενώ η εικόνα στα δεξιά παρουσιάζει τον ίδιο καταλύτη μετά από εναλασσόμενη θέρμανση σε οξυγόνο και υδρογόνο στους 475K [51].

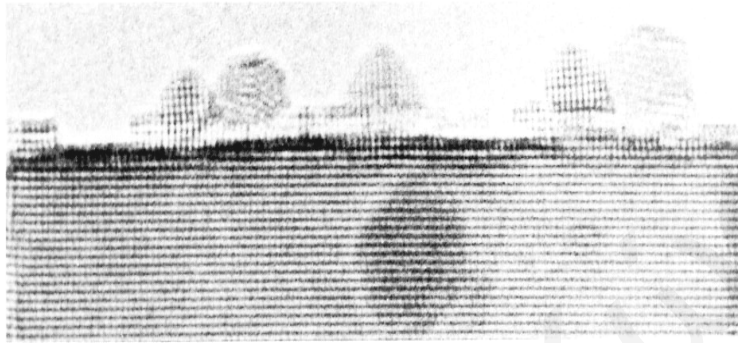


Σχήμα I.20: Εικόνες φωτεινού (πάνω) και σκοτεινού πεδίου (κάτω) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκπομπής του καταλύτη Pd/Al₂O₃.

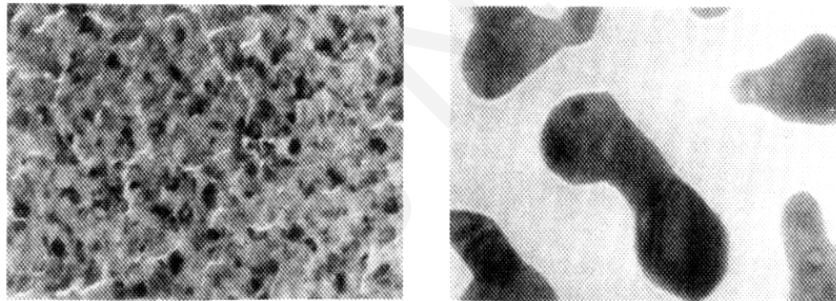
Στο Σχήμα I.23 παρουσιάζονται εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) από στηριζόμενο καταλύτη Rh/SiO₂. Στις εικόνες αυτές φαίνονται τα σωματίδια του Rh πάνω σε σφαίρες SiO₂ [52].

Μία από τις ικανότητες της μοντέρνας τεχνικής TEM είναι η χρησιμοποίησή της ως ανιχνευτή ηλεκτρονίων της τάξης των νανομέτρων, με διάμετρο 1-10 nm, με τη χρήση συστήματος συγκλίνοντων φακών τριών σταδίων, όπου το πεδίο του τελευταίου φακού αποτελεί το αντικειμενικό προ-πεδίο μπροστά από το δείγμα. Οι

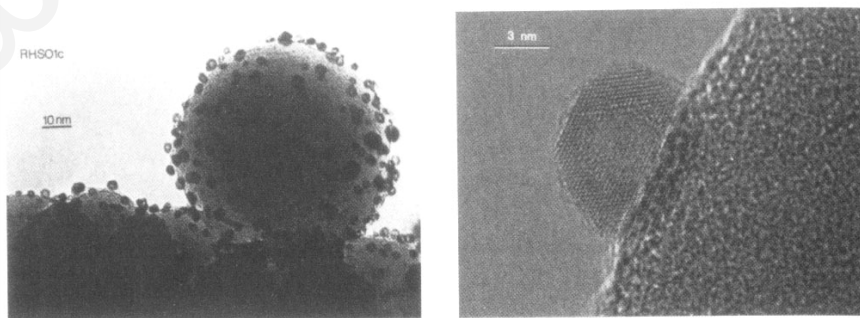
κυριότερες εφαρμογές αυτού του είδους των ανιχνευτών ηλεκτρονίων απαντώνται στην αναλυτική ηλεκτρονική μικροσκοπία. Το γεγονός αυτό επιτρέπει στο όργανο να λειτουργεί όπως στην περίπτωση της εκπομπής με σάρωση (STEM) με διακριτική ικανότητα η οποία καθορίζεται από τη διάμετρο του ανιχνευτή ηλεκτρονίων. Έτσι, πλεονεκτεί ως προς το γεγονός ότι μπορούν να απεικονιστούν μεγάλου πάχους δείγματα και να καταγραφούν δευτερεύοντα και επανασκεδαζόμενα ηλεκτρόνια [43].



Σχήμα I.21: Εικόνες του καταλύτη Au/MgO από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM).



Σχήμα I.22: Εικόνες του καταλύτη Pd/SiO₂ από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM).



Σχήμα I.23: Εικόνες του καταλύτη Rh/SiO₂ από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM).

Βιβλιογραφία

1. Micromeritics 2100E Accusorb, user's manual, Micromeritics Instrument Company, USA.
2. Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1967).
3. Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", 3rd Ed., McGraw-Hill, New York (1981).
4. Wertheim, G.K., "Mossbauer Effect: Principles and Applications", Academic Press, New York (1964).
5. Dumesic, J.A. and Topsoe, H., Adv. Catal. 26, 121 (1977).
6. Σημειώσεις Θωμά Μπάκα "Εισαγωγή στη Φασματοσκοπία Mossbauer", Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (1999).
7. Delgass, W.N., Haller, G.L, Kallerman, R. and Lunsford, J.H., "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York (1979).
8. Niemantsverdriet, J.W., "Spectroscopy in Catalysis", VCH, New York (1993).
9. Wielers, A.F.H., Kock, A.J.H.M., Hop, C.E.C.A., Geus, J.W. and van der Kraan, A.M., J. Catal. 117, 1 (1989).
10. van der Kraan, A.M., Phys. Stat. Sol. 18a, 215 (1973).
11. May, L. (Ed), "An Introduction to Mossbauer Spectroscopy", Adam Hilger, London (1971).
12. Morup, S. and Both, E. Nucl. Instr. Meth. 124, 445 (1975).
13. Ghosh, P.K., "Introduction to Photoelectron Spectroscopy", Wiley, New York (1983).
14. Ertl, G. and Kupperts, J., "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", VCH, Weinheim (1985).
15. Carlson, T.A., "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Plenum, New York (1975).
16. Feuerbacher, B, Fitton, B. and Willis, R.F. (Eds), "Photoemission and Electronic Properties of Surfaces", Wiley, New York (1978).
17. Seah, M.P. and Dench, W.A., Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979).
18. Tanuma, S., Powell, C.J. and Penn, D.R., "Surf. Interface Anal. 11, 577 (1988).
19. Muijsers, J.C., Niemantsverdriet, J.W., Wehman-Ooyevaar, J.C.M., Grove, D.M. and van Koten, G., Inorg. Chem. 31, 2655 (1992).
20. Shirley, D.A., Chem. Phys. Lett. 16, 220 (1972).

21. Siegbahn, K. et al., ESCA Applied to Free Molecules, North Holland, Amsterdam (1969).
22. Gunter, P.L.J., de Jong, A.M., Niemantsverdriet, J.W. and Rheiter, H.J.H., Surf. Interface Anal. 19, 161 (1992).
23. Scofield, J.H., J. El. Spectr. Rel. Phenom. 8, 129 (1979).
24. Band, I.M., Kovtun, A.P., Listengarten, M.A. and Trzhaskovskaya, M.B., J. El. Spec. Rel. Phenom., 36(1), 59 (1985).
25. Nefedov, V.I, Sokolov, A.N., Tyzykhov, M.A., Oleinikov, N.N., Yeremina, Ye A. and Tretyakov, Yu D., J. El. Spec. Rel. Phenom., 52, 355 (1990).
26. Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F. and Muilenburg, G.E., "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer, Eden Prairie, Minnesota (1979).
27. Nefedov, V.I., J. El. Spec. Rel. Phenom., 100(1-3), 1 (1999).
28. Evans, S., Rueda, F., Mendialdua, J., Casanova, R., Rodríguez, A., Boqueniaux, D., Jalowiecki, L., Gengembre, L. and Barbaux, Y., J. El. Spec. Rel. Phenom., 70(3), 225 (1995).
29. Egelhoff, W.F., Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 16, 213 (1990).
30. Bishop, A.R. and Röder, H., Cur. Opin. Sol. St. Mat. Sc., 2(2), 244 (1997).
31. Günther, S., Kaulich, B., Gregoratti, L. and Kiskinovam, M., Prog. Surf. Sc., 70(4-8), 187 (2002).
32. Kosugi, R., Sumitani, S., Abukawa, T., Takakuwa, Y., Suzuki, S., Sato, S. and Kono, S., Surf. Sc. 412-413, 125(1998).
33. Tong, S.Y., Surface Science 457(3), L432 (2000).
34. Kittel, C., "Elementary Solid State Physics: A short Course", Wiley, New York (1962).
35. Cullity, B.D., "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, Reading (1978).
36. Fagherazzi, G., Benedetti, A., Martorana, A., Giuliano, D. And Deganello, G., Catal. Lett. 6, 263 (1990).
37. Kunimori, K., Wakasugi, T., Hu, Z., Oyanagi, H., Imal, M., Asano, H. and Uchijima, T., Catal. Lett. 7, 337 (1990).
38. Cohen, J.B., Ultramicroscopy 34, 41 (1990).
39. Sashital, A.R., Cohen, J.B., Burwell, R.L. and Butt, J.B., J. Catal. 50, 479 (1977).

40. Pielaszek, J., Cohen, J.B., Burwell, R.L. and Butt, J.B., *J. Catal.* 80, 479 (1983).
41. Clausen, B.S., Steffensen, G., Fabius, B., Villadsen, J., Feidenhans'l, R. And Topsoe, H., *J. Catal.* 132, 524 (1991).
42. Jung, H. and Thomson W.J., *J. Catal.* 128, 218 (1991).
43. Rao , C. N. R. and Gopalakrishnan, J., *New directions in solid state chemistry*, Cambridge Solid State Science Series, New York, 75 (1986).
44. <http://www.mete.metu.edu.tr/FACILITIES/TEM/TEMtext.html>
45. http://www.techfak.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en.html
46. Brandon, D. and Kaplan, W.D., *Microstructural Characterization of Materials*, John Wiley & Sons Editions, England, 189 (1999).
47. Liu, J., Hembree, G.C., Spinnler, G.E. and Venables, J.A., *Surface Sci.* 262, 111 (1992).
48. Niemantsverdriet, J.W., *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, VCH, New York, 166 (1993).
49. Freeman, L.A., Howie, A. and Treacy, M.M.J., *J. Microscopy* 111, 165 (1977).
50. Giorgio, S., Henry, C.R., Chapon, C., Nihoul, G. and Penisson, J.M., *Ultramicroscopy*, 38, 1 (1991).
51. Erlandsson, R., Erikson, M., Olsson, L., Helmersson, U., Lundstrom, I. and Petersson, L.-G., *J. Vac. Sci. Technol.* B9, 825 (1991).
52. Datye, A.K. and Long, N.J., *Ultramicroscopy* 25, 203 (1988).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Αποδειξη Απουσίας Φαινομενων Μεταφορας Μάζας και Θερμοτητας στις Κινητικες Μετρησεις

ΙΙ.1 Εξωτερικά Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας και Θερμότητας

- Υπολογισμός Διαφοράς Συγκέντρωσης $C_b - C_s$

Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας (για εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας) δίνεται από την Εξ. ΙΙ.1.

$$r_p = k_g \cdot a_m (C_b - C_s) \quad (\text{ΙΙ.1})$$

όπου,

k_g : ο συντελεστής μεταφοράς μάζας [m/s]

a_m : η εξωτερική επιφάνεια του στερεού καταλύτη ανά μονάδα μάζας [m²/g]

C_b : η συγκέντρωση του αερίου στον κύριο όγκο της αέριας φάσης [mol/m³], και

C_s : η συγκέντρωση του αερίου στην αέρια φάση πολύ κοντά στην επιφάνεια του στερεού καταλύτη [mol/m³].

Όπως φαίνεται από την Εξ. ΙΙ.1, για τον υπολογισμό της διαφοράς συγκέντρωσης στην αέρια φάση (C_b) και κοντά στην καταλυτική επιφάνεια (C_s), είναι απαραίτητη η γνώση του συντελεστή μεταφοράς μάζας k_g , ο οποίος δίνεται από την Εξ. ΙΙ.2.

$$k_g = \frac{J_D \cdot G}{\rho_f \cdot S_C^{2/3}} \quad (\text{ΙΙ.2})$$

όπου,

G : η μαζική ροή του φέροντος αερίου [kg/s.m²]

ρ_f : η πυκνότητα του φέροντος αερίου [kg/m³], και

J_D : αδιάστατη σταθερά που εξαρτάται από τον αριθμό *Reynolds* (Εξ. ΙΙ.3) [1].

$$R_e = \frac{d_p \cdot G}{\mu_f} \quad (\text{ΙΙ.3})$$

όπου,

d_p : η διάμετρος των σωματιδίων του στερεού καταλύτη [m], και

μ_f : το ιξώδες του φέροντος αερίου [poise $\equiv 10^{-1}$ kg/s.m].

Η σταθερά S_C ονομάζεται αριθμός *Schmidt* και δίνεται από την ακόλουθη σχέση (Εξ. ΙΙ.4) [1].

$$S_C = \frac{\mu_f}{\rho_f \cdot D_{AB}} \quad (\text{ΙΙ.4})$$

όπου,

D_{AB} : ο συντελεστής διάχυσης του αερίου Α στο Β (π.χ. ΝΟ σε Ηε) και υπολογίζεται από τις Εξ. ΙΙ.5 και ΙΙ.6.

$$D_{AB} = 1.85 \times 10^{-3} \frac{T^{2/3} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}{P_T \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \quad [\text{cm}^2 / \text{s}] \quad (\text{II.5})$$

$$\text{και} \quad \sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) \quad [\text{\AA}] \quad (\text{II.6})$$

όπου,

T : η θερμοκρασία της αντίδρασης [K]

P_T : η συνολική πίεση στην οποία διεξάγεται η αντίδραση [atm]

M_A, M_B : το μοριακό βάρος του μορίου A και B, αντίστοιχα [g/mole]

Ω_{AB} : το ολοκλήρωμα σύγκρουσης για το ζεύγος μορίων AB το οποίο είναι συνάρτηση του λόγου $k_B T / \epsilon_{AB}$ [1], και

$\sigma_A, \sigma_B, \epsilon_{AB}$: σταθερές της εξίσωσης *Lennard-Jones* για το μόριο A, B και το ζεύγος AB, αντίστοιχα [1].

Ακολουθεί η ανάλυση των κινητικών αποτελεσμάτων μέτρησης της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ στον καταλύτη 0.1%κ.β.Pt/50%MgO-CeO₂ για την περιοχή 100-140°C (βλέπε Κεφάλαιο 4). Η σύσταση τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα αυτά ήταν 0.25%NO/1%H₂/5%O₂/He, ενώ οι πειραματικοί ρυθμοί (r_p) που μετρήθηκαν ήταν της τάξης του 10⁻⁶ mols/g.s. Οι υπόλοιπες πειραματικές παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στα κινητικά πειράματα αυτά, καθώς και τα απαραίτητα βιβλιογραφικά δεδομένα δίνονται πιο κάτω:

- Πειραματικά δεδομένα

$$\bar{T} = 400 \text{ K}$$

$$\bar{d}_p = 0.2 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$r_{\text{pore}} \geq 5 \text{ nm}$$

$$\bar{G} = \frac{Q_{\text{He}} \cdot \bar{\rho}_{\text{He}}}{\frac{\pi}{4} d_{\text{reactor}}^2} = 3.86 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

$$\bar{a}_m \geq 0.02 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\bar{C}_T = \frac{P_T}{R \cdot \bar{T}} = 24.05 \text{ mol/m}^3$$

$$\bar{C}_{\text{NO,b}}^{\text{max}} = 0.0025 \times \bar{C}_T = 0.06 \text{ mol/m}^3$$

- Βιβλιογραφικά δεδομένα

$$\bar{\rho}_{\text{He}} = 0.1164 \text{ kg/m}^3$$

$$\bar{\rho}_{\text{Catalyst}} = 6 \text{ gr/cm}^3$$

$$C_{p,He} = 5193 \text{ J/kg.K [2]}$$

$$k_{eff} = 0.02065 \text{ cal/s.K.cm (η μικρότερη τιμή για τα στερεά που μελετήθηκαν) [2]}$$

$$(-\Delta H) = 70 \text{ kcal/mol (η μεγαλύτερη τιμή για τις κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα) [3]}$$

$$\bar{\mu}_{He} = 365 \text{ μP} = 365 \times 10^{-7} \text{ kg/m.s [2]}$$

$$\Omega_{NO,He} = 0.70 [1]$$

$$\sigma_{NO} = 3.470 \text{ \AA}, \quad \sigma_{He} = 2.576 \text{ \AA} [1]$$

$$\frac{\epsilon_{NO}}{k_B} = 119.0, \quad \frac{\epsilon_{He}}{k_B} = 10.2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\epsilon_{NO,He}}{k_B} = 34.84 [1]$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. II.3-II.6 προκύπτει:

$$D_{NO,He} = 1.73 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$R_e = 0.02$$

$$J_D \approx 0.65$$

$$J_H = 1 [1]$$

$$S_C = 1.813$$

Από την Εξ. II.2 υπολογίζεται ο συντελεστής μεταφοράς μάζας:

$$k_g = 0.0145 \text{ m/s}$$

Τέλος από την Εξ. II.1 και θεωρώντας ότι ο πειραματικά μετρούμενος ρυθμός είναι ίσος με το ρυθμό μεταφοράς μάζας υπολογίζουμε την διαφορά συγκέντρωσης

$$C_{NO,b} - C_{NO,s}:$$

$$(C_{NO,b} - C_{NO,s}) = \frac{r_p}{K_g \cdot a_m} = 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$$

Άρα, η συγκέντρωση του NO πολύ κοντά στην επιφάνεια του καταλύτη θα είναι:

$$C_{NO,s} = 0.0577 \text{ mol/m}^3$$

Με άλλα λόγια το μέγιστο σφάλμα που πιθανόν να έχουμε λόγω των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας είναι:

$$\frac{C_{NO,s}}{C_{NO,b}} \times 100\% = 3.8\%$$

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η τάξη της αντίδρασης NO/H₂/O₂ ως προς το NO βρέθηκε να είναι χαμηλότερη της μονάδας, το σφάλμα στον υπολογισμό του κινητικού ρυθμού κατανάλωσης του NO αναμένεται να είναι ακόμα μικρότερο.

- **Υπολογισμός Διαφοράς Θερμοκρασίας $T_b - T_s$**

Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας (για εξωτερικά φαινόμενα) δίνεται από την Εξ. II.7.

$$r_p(-\Delta H) = h \cdot a_m (T_b - T_s) \quad (\text{II.7})$$

όπου,

h : ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας [$\text{J}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$]

a_m : η εξωτερική επιφάνεια του στερεού καταλύτη ανά μονάδα μάζας [m^2/g], και

ΔH : η ενθαλπία της αντίδρασης (εξώθερμο της αντίδρασης) [J/mol].

T_b , T_s : είναι η θερμοκρασία στην αέρια φάση και κοντά στην επιφάνεια του καταλύτη, αντίστοιχα [K].

Όπως φαίνεται από την Εξ. II.6, για τον υπολογισμό της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της αέριας φάσης (T_b) και κοντά στην καταλυτική επιφάνεια (T_s), είναι απαραίτητη η γνώση του συντελεστή μεταφοράς θερμότητας h , ο οποίος δίνεται από την Εξ. II.8.

$$h = \frac{J_H \cdot G \cdot C_p}{Pr^{2/3}} \quad (\text{II.8})$$

όπου,

G : η μαζική ροή του φέροντος αερίου [$\text{kg}/\text{s} \cdot \text{m}^2$]

C_p : η θερμοχωρητικότητα του φέροντος αερίου [$\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$], και

J_H : αδιάστατη σταθερά που εξαρτάται από τον αριθμό *Reynolds* (Εξ. II.3) [1].

Η σταθερά Pr ονομάζεται αριθμός *Prantl* και δίνεται από την ακόλουθη σχέση (Εξ. II.9) [1].

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu_f}{k_{eff}} \quad (\text{II.9})$$

όπου,

k_{eff} : ο φαινόμενος συντελεστής μεταφοράς θερμότητας του στερεού καταλύτη [$\text{J}/\text{s} \cdot \text{K} \cdot \text{m}$].

Από την Εξ. II.9 υπολογίζεται ο αριθμός *Prantl*:

$$Pr = 0.022$$

Από την Εξ. II.8 υπολογίζεται ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας h :

$$h = 255.3 \text{ J}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$$

Τέλος από την Εξ. II.7 και θεωρώντας ότι ο πειραματικά μετρούμενος ρυθμός είναι ίσος με το ρυθμό μεταφοράς μάζας υπολογίζουμε τη διαφορά θερμοκρασίας $T_{b,NO} - T_{s,NO}$:

$$T_{b,NO} - T_{s,NO} = 0.04 \text{ K.}$$

II.2 Εσωτερικά Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας και Θερμότητας

• Υπολογισμός Παράγοντα Αποτελεσματικότητας

Ο παράγοντας αποτελεσματικότητας, η , όταν υπάρχουν εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας, δίνεται από ακόλουθη σχέση [1]:

$$\eta = \frac{1}{\Phi_s} \left[\frac{1}{\tanh(3\Phi_s)} - \frac{1}{3\Phi_s} \right] \quad (\text{II.10})$$

Ο αδιάστατος αριθμός Φ_s στην Εξ. II.10 ονομάζεται αριθμός *Thiele* και για σφαιρικά σωματίδια στερεού υπολογίζεται από την Εξ. II.11 [1].

$$\Phi_s = \frac{r_p}{3} \sqrt{\frac{k \cdot C_s^{n-1} \cdot \rho_p}{D_{\text{eff}}}} \quad (\text{II.11})$$

όπου,

r_p : η ακτίνα των σωματιδίων του καταλύτη [m]

k : η κινητική σταθερά της αντίδρασης (π.χ. $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$) [$\text{m}^3/\text{g}\cdot\text{s}$], και

D_{eff} : ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης του αντιδρώντος αερίου [m^2/s], όπου για το NO δίνεται από την Εξ. II.12 [1]:

$$\frac{1}{D_{\text{eff,NO}}} = \frac{1 - \alpha_{\text{NO,He}} \cdot y_{\text{NO}}}{D_{\text{NO,He}}} + \frac{1}{D_{\text{K,NO}}} \quad (\text{II.12})$$

όπου, α είναι η σταθερά που δίνεται από την Εξ. II.13.

$$\alpha_{\text{NO,He}} = 1 - \sqrt{\frac{M_{\text{NO}}}{M_{\text{He}}}} \quad (\text{II.13})$$

$D_{\text{K,NO}}$: ο συντελεστής διάχυσης κατά Knudsen και δίνεται από τη Εξ. II.14.

$$D_{\text{K,NO}} = 9.7 \times 10^3 \cdot r_{\text{pore}} \cdot \left(\frac{T}{M_{\text{NO}}} \right)^{1/2} \quad (\text{II.14})$$

Συνδυάζοντας τις Εξς. II.12-II.14 προκύπτει:

$$D_{\text{K,NO}} = 1.98 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \quad \text{και} \quad D_{\text{eff,NO}} = 1.97 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Το γινόμενο $k.C_s^{n-1}$ μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη σχέση:

$$r_p = k.C_s^n \Rightarrow k.C_s^{n-1} = \frac{r_p}{C_s} \quad (\text{II.15})$$

Συνδυάζοντας τις Εξ. II.11-II.15 προκύπτει ο αριθμός *Thiele*.

$$\Phi_s = 0.024$$

Τέλος, από την Εξ. II.10 υπολογίζεται ο παράγοντας αποτελεσματικότητας για εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας:

$$\eta = 0.99965$$

• Υπολογισμός Διαφοράς Θερμοκρασίας $T_b - T_s$

Η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της αέριας φάσης (T_b) και της επιφάνειας του καταλύτη (T_s) δίνεται από την ακόλουθη σχέση [1]:

$$T_b - T_s = \frac{(-\Delta H).D_{\text{eff}}}{k_{\text{eff}}}.(C_b - C_s) \quad (\text{II.16})$$

Σύμφωνα με την Εξ. II.16, η μέγιστη διαφορά θερμοκρασίας που μπορεί να προκύψει είναι:

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{(-\Delta H).D_{\text{eff}}}{k_{\text{eff}}}.C_b$$

Αντικαθιστώντας στην Εξ. II.16 τις παραμέτρους που έχουν ήδη υπολογιστεί, προκύπτει:

$$\Delta T_{\text{max}} = 40.3 \times 10^{-6} \text{ K}$$

Συνοψίζοντας τα πιο πάνω συμπεραίνεται ότι τα εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας είναι ισχυρότερα από τα εσωτερικά. Το αποτέλεσμα αυτό θεωρείται αναμενόμενο αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι τα εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς ενοούνται σε μικροπορώδη παρά σε μεσοπορώδη στερεά, όπως είναι αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ.

Παρόλα αυτά, είναι φανερό ότι για τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στα κινητικά πειράματα της παρούσας Δ.Δ., τόσο τα Εξωτερικά όσο και τα Εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας είναι αμελητέα.

Βιβλιογραφία

- [1] Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, 2nd edition (1970).
- [2] Weast, R.C., Ed. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 54th Edition, CRC Press (1973-7974).
- [3] Ευσταθίου, Α.Μ., Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος, "Ετερογενής Κατάλυση, ΧΗΜ 671", Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία (2000).

Κώστας Ν. Κώστα

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ:

Κωδικας Μοντέλου για τη Μαθηματική Προσομοίωση της Κινητικής του Φαινομένου Spillover

```
!
!
!           =====
!           PROGRAM SIMULATION
!           =====
!
!-----
!***** THE SIMULATION OF YOEXP AND YO THE *****
!-----
!
!      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
!      COMMON /INTLC1/ ALPHA, ALPHA1, ALPHA2, ALPHA3, ALPHA4, ALPHA5
!      COMMON /INTLC2/ CTIME1, CTIME2, CTIME3
!      COMMON /EXPDT1/ YCOMAX, WKAT, XNPTS, XNT, FDTT, TOS10, XOS10, YCOO
!      COMMON /CMSIMUI/ T(10000), YO THE(10000), YOEXP(10000)
!
!-----
!
!***** INITIALIZE EXPERIMENTAL DATA *****
!      CALL INTEXP
!***** INITIALIZE FITTING MODEL *****
!      CALL INTLFT
!***** READ EXPERIMENTAL CO DATA FROM 'DATACO' *****
!      CALL RDDTCO(NPOINTS)
!
!-----
!
!=====
!      MAIN MENU
!=====
!
!***** PRINT TITLE *****
!      WRITE(*,701)
!***** MENU *****
!      1 WRITE(*,711)
!        WRITE(*,712)
!        WRITE(*,714)
!        WRITE(*,716)
!        WRITE(*,718)
!      2 READ(*,'(1I2)',ERR=1)IMENU0
!        IF(IMENU0 .EQ. 99) STOP
!        IF(IMENU0 .EQ. 0) IMENU0=2
!        IF(IMENU0.LT.1.OR.IMENU0.GT.3) THEN
!          WRITE(*,717)
!          GOTO 1
!        END IF
!        IF(IMENU0 .EQ. 3) STOP
!
!      IF(IMENU0 .EQ. 1) THEN
!-----
!
!***** STORE F(t)*YCOMAX DATA IN dataYt *****
!      CALL DRAWFT
!      GOTO 1
!      ELSEIF(IMENU0 .EQ. 2) THEN
!-----
```

```

!**** RUN FOR GIVEN k1 AND k2 VALUES ****
!-----
!**** READ INPUT DATA ****
WRITE(*,*) 'Enter Initial K1, Final K1 and DK1:'
READ(*,*) XKAPPA10, XKAPPA1F, DK1
WRITE(*,*) 'Enter Initial K2, Final K2 and DK2:'
READ(*,*) XKAPPA20, XKAPPA2F, DK2
DT = 1.D-05
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,*) 'DT= ',DT
!**** SOLVE FOR A GIVEN PAIR OF k1 AND k2 ****
CALL S3ODES(1,DT,NPOINTS,XKAPPA10,XKAPPA1F,DK1,XKAPPA20,XKAPPA2F,DK2)
STOP
ENDIF
!
STOP
101 FORMAT(3(2x,E15.7))
701 FORMAT(2x,65(' '))
711 FORMAT(20X,'****MAIN MENU****')
712 FORMAT(20X,'1 DRAW FT')
714 FORMAT(20X,'2 SCAN k1 AND k2 LINEARLY')
716 FORMAT(20X,'3 QUIT')
718 FORMAT(20X,'*****')
717 FORMAT(20X,'****IMENU0 MUST FROM 1 TO 3****')
END
!
!-----
!
SUBROUTINE INTLFT
! =====
!
!**** INITIALIZES THE CONSTANTS USED TO FIT F(T) ****
!-----
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
COMMON /INTLC1/ ALPHA, ALPHA1, ALPHA2, ALPHA3, ALPHA4, ALPHA5
COMMON /INTLC2/ CTIME1, CTIME2, CTIME3
!
!**** New SET ALPHA ****
!-----
ALPHA = -0.085D00
ALPHA1 = -0.435D00
ALPHA2 = 0.749D00
ALPHA3 = -0.256D00
ALPHA4 = 0.307D00
ALPHA5 = -0.108D00
CTIME1 = 1.479D00
CTIME2 = 3.971D00
CTIME3 = 5.496D00
!
!-----
RETURN
END
!-----
!

```

```

      FUNCTION F(TIME)
      =====
!
!
! **** THE F(T) FUNCTION THAT USES THE DATA SET ****
!-----
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON /INTLC1/ ALPHA, ALPHA1, ALPHA2, ALPHA3, ALPHA4, ALPHA5
      COMMON /INTLC2/ CTIME1, CTIME2, CTIME3
!
! **** THE CALCULATION OF THE EXPONENTIAL TERMS OF F(T)****
!-----
      TERM1 = ALPHA1*(TIME-CTIME1)**4
      TERM2 = ALPHA3*(TIME-CTIME2)*(TIME-CTIME2)
      TERM3 = ALPHA5*(TIME-CTIME3)*(TIME-CTIME3)
!
! **** THE CALCULATION OF F(T)****
!-----
!
      F = ALPHA*DEXP(TERM1) + ALPHA2*DEXP(TERM2) + ALPHA4*DEXP(TERM3)
      RETURN
      END
!-----
!-----
!
      SUBROUTINE INTEXP
      =====
!
! **** INITIALIZES EXPERIMENTAL DATA ****
!-----
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON /EXPDT1/ YCOMAX, WKAT, XNPTS, XNT, FDTT, TOS10, XOS10, YCO0
!
! YCOMAX : MAXIMUM CO CONCENTRATION=CONST
      YCOMAX = 0.007868D00
!
! WKAT : CATALYST'S MASS=VAR
      WKAT = 0.000332D00
!
! XNPTS : N^0-S1=VAR total=664.7(Rh=63.1 Pd=57.7)
      XNPTS = 57.7D00
!
! XNT : N^T, TOTAL MOLES IN GAS PHASE=CONST
! (450=4.231/500=3.957/550=3.717/700=3.1436)
      XNT = 3.504D00
!
! FDTT : TOTAL MOLECULAR FLOW=CONST
      FDTT = 20.6550D00
!
! TOS10 : INITIAL COVERAGE, THETA=CONST
      TOS10 = 1.D00
!
! XOS10 : N^0-S2=VAR(Pd:586.3/607/788.3,Rh:685.6/883.9)
      XOS10 = 100.8D00
!
! YCO0 : INITIAL CO CONCENTRATION=CONST
      YCO0 = 0.D00
!
      RETURN
      END
!-----

```

```

!-----
!
      SUBROUTINE S3ODES(INDPRN, DT, NPOINTS, XKAPPA10, XKAPPA1F, DK1,
                      XKAPPA20,XKAPPA2F, DK2)
!
      =====
!**** SOLVES THE SYSTEM OF 3 ODEs FOR A GIVEN SET OF XKAPPA1, XKAPPA2*
!**** if INDPRN=1 print results on the screen and solution in data1,2,3
!-----
!
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON /INTLC1/ ALPHA, ALPHA1, ALPHA2, ALPHA3, ALPHA4, ALPHA5
      COMMON /INTLC2/ CTIME1,CTIME2,CTIME3
      COMMON /EXPDT1/ YCOMAX, WKAT, XNPTS, XNT, FDTT, T0S10, X0S10,YCO0
      COMMON /CMSIMU1/ T(10000), Y0THE(10000), Y0EXP(10000)
!
!**** OPEN DATA FILES ****
!-----
!
      IF(INDPRN .EQ. 1) THEN
!**** WRITE INITIAL COMMENTS ****
      WRITE(*,200)
      WRITE(*,201)
      WRITE(*,200)
      WRITE(*,*) ' '
      WRITE(*,202) XKAPPA10
      WRITE(*,203) XKAPPA1F
      WRITE(*,204) DK1
      WRITE(*,205) XKAPPA20
      WRITE(*,206) XKAPPA2F
      WRITE(*,207) DK2
      WRITE(*,208) DT
!**** WRITE(*,205) TMAX
      WRITE(*,209) T(NPOINTS)
      WRITE(*,210) NPOINTS
      WRITE(*,*) ' '
!
      OPEN(16,FILE='data6')
      WRITE(16,*) ' K1 ', ' K2 ', ' THT ', ' SUMR '
      OPEN(17,FILE='data7')
      WRITE(17,*) ' K1 ', ' K2 ', ' OMEGA ', ' THT ', ' SUMR ', ' COR '
!
      OPEN(8,FILE='dataCO',STATUS='OLD')
      END IF
!**** START TIME INTEGRATION LOOP ****
!**** INITIALIZE OLD VIRIABLES ****
      ITERK1=0
      ITERK2=0
      5 CONTINUE
      XKAPPA2=XKAPPA20+DK2*ITERK2
      IF(XKAPPA2 .GT. XKAPPA2F) GOTO 92
      10 CONTINUE
      XKAPPA1=XKAPPA10+DK1*ITERK1
      IF(XKAPPA1 .GT. XKAPPA1F) GOTO 91
!
      THTOLD      = T0S10
      XNOLD        = X0S10
      Y0OLD        = YCO0
      SUROLD       = 0
      RSP          = 0
      RER          = 0
!

```

```

TIME = 0.D00
ITER = 0
ITERPT = 1
!
1 CONTINUE
  IF(DABS(TIME-T(ITERPT)) .LT. 1.D-07) THEN
!
  IF(INDPRN .EQ. 1) THEN
!
    WRITE(11,101) TIME, THTOLD
!
    WRITE(12,101) TIME, XNOLD
!
    WRITE(13,101) TIME, Y0OLD
!
    WRITE(14,101) TIME, RSP
!
    WRITE(15,101) TIME, RER
!
  END IF
  YOTHE(ITERPT) = Y0OLD
  ITERPT = ITERPT+1
  END IF
!
  ITER = ITER+1
  TIME = FLOAT(ITER)*DT
  IF(ITERPT .GT. NPOINTS) GOTO 90
!
THT = THTOLD+DT*(-XKAPPA1*Y0OLD*THTOLD+XKAPPA2*(1.D00-THTOLD)*XNOLD/XNPTS)
XN = XNOLD+DT*(-XKAPPA2*(1.D00-THTOLD)*XNOLD)
!
YCOIN = YCOMAX*F(TIME)
RHS = FDTT*YCOIN-FDTT*Y0OLD-XKAPPA1*Y0OLD*THTOLD*XNPTS*WKAT
Y0 = Y0OLD + DT*RHS/XNT
RSP = XKAPPA2*XN*(1.D00-THT)
RER = XKAPPA1*Y0*THT*XNPTS
!
SUR = SUROLD + RSP*DT
THTOLD = THT
XNOLD = XN
Y0OLD = Y0
SUROLD = SUR
GOTO 1
!
90 CONTINUE
!
  WRITE(16,100) XKAPPA1, XKAPPA2, THT, SUR
!
  IPTMAX = 0
!
  MEANYTH = 0.D00
!
  MEANYEXP = 0.D00
!
  SSTH = 0.D00
!
  SSEXP = 0.D00
!
  COV = 0.D00
!
  SP = 0
  PTHE = 0
  PEXP = 0
  STHESQ = 0
  SEXPSQ = 0
!
  SQTHE = 0
!
  SQEXP = 0
!
  MEANYTH = 0
  MEANYEXP = 0
!
  SSTH = 0
  SSEXP = 0
!
  COV = 0
!

```



```

DO I=1, NPOINTS
SP = SP+(Y0THE(I)*Y0EXP(I))
PTHE = PTHE + Y0THE(I)
PEXP = PEXP + Y0EXP(I)
STHESQ = STHESQ + Y0THE(I)**2
SEXPSQ = SEXPSQ + Y0EXP(I)**2
! SQTHE = (SQTHE + Y0THE(I))**2
! SQEXP = (SQEXP + Y0EXP(I))**2
END DO
PEARSON=(NPOINTS*SP-PTHE*PEXP)/DSQRT((NPOINTS*STHESQ-
      (PTHE)**2)*(NPOINTS*SEXPSQ-(PEXP)**2))
!
DO I=1, NPOINTS
MEANYTH = MEANYTH + Y0THE(I)/NPOINTS
MEANYEXP = MEANYEXP + Y0EXP(I)/NPOINTS
END DO
!
DO I=1, NPOINTS
SSTH = SSTH + (Y0THE(I) - MEANYTH)**2
SSEXP = SSEXP + ((Y0EXP(I) - MEANYEXP)**2)
COV = COV + (Y0THE(I) - MEANYTH)*(Y0EXP(I) - MEANYEXP)/NPOINTS
END DO
!
SEXP = DSQRT(SSEXP/NPOINTS)
STH = DSQRT(SSTH/NPOINTS)
COR = COV/(SEXP*STH)
OMEGA = PEARSON*(1.D00 - THT)*(1.D00 - DABS(X0S10 - SUR)/X0S10)
!
WRITE(17,102) XKAPPA1, XKAPPA2, OMEGA, THT, SUR, PEARSON, COR
!
ITERK1 = ITERK1 + 1
GOTO 10
91 CONTINUE
ITERK2 = ITERK2 + 1
ITERK1=0
GOTO 5
92 CONTINUE
!
!**** CLOSE DATAFILES ****
!-----
!
IF(INDPRN .EQ. 1) THEN
CLOSE(16)
CLOSE(17)
WRITE(*,*)'**** THETA^0_OSI DATA ARE STORED IN data1 ****'
WRITE(*,*)'**** N^0_OS2 DATA ARE STORED IN data2 ****'
WRITE(*,*)'**** Y^0_CO DATA ARE STORED IN data3 ****'
END IF
RETURN
100 FORMAT(3(E15.7, E15.7, E15.7))
101 FORMAT(2(2X,E15.7))
102 FORMAT(6(E15.7, E15.7, E15.7, E15.7, E15.7, E15.7))
200 FORMAT(2X,60('-'))
201 FORMAT(5X,'SOLUTION OF THE SYSTEM OF 3 ODES')
202 FORMAT(10X,'XKAPPA10= ',E15.7)
203 FORMAT(10X,'XKAPPA1F= ',E15.7)
204 FORMAT(10X,'DK1= ',E15.7)
205 FORMAT(10X,'XKAPPA20= ',E15.7)
206 FORMAT(10X,'XKAPPA2F= ',E15.7)

```

```

207 FORMAT(10X,'DK2= ',E15.7)
208 FORMAT(10X,'DT      = ',F10.7)
209 FORMAT(10X,'T_MAX  = ',E8.2)
210 FORMAT(10X,'NPOINTS= ',I6)
      END
!-----
!
!      =====
!      SUBROUTINE DRAWFT
!      =====
!
!**** STORES F(T)*YCOMAX DATA IN dataY(t) ****
!-----
!
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON /INTLC1/ ALPHA, ALPHA1, ALPHA2, ALPHA3, ALPHA4, ALPHA5
      COMMON /INTLC2/ CTIME1, CTIME2, CTIME3
      COMMON /EXPDT1/ YCOMAX, WKAT, XNPTS, XNT, FDTT, T0S10, X0S10,YCO0
      COMMON /CMSIMU1/ T(10000), Y0THE(10000), Y0EXP(10000)
!
!**** READ MAXIMUM TIME ****
!-----
1  WRITE(*,*) 'ENTER XMAX:'
   READ(*,*,ERR=1) XMAX
   WRITE (*,*) ' '
!
!**** F(t)*YCOMAX DATA ARE STORED IN 'dataY(t)' ****
!-----
      OPEN(11,FILE='dataYt')
      DO I=1, 10000000
         X = FLOAT(I-1)*0.01D00
         IF(X .GT. XMAX) GOTO 2
         Y = YCOMAX*F(X)
         WRITE(11,'(2(1X,E15.8))') X, Y
      END DO
2  CLOSE(11)
   WRITE(*,*) 'Y(t)= YCOMAX*F(t) DATA ARE STORED IN dataYt'
   RETURN
   END
!-----
!-----
!
!      SUBROUTINE RDDTCO(NPOINTS)
!      =====
!
!**** READ EXPERIMENTAL CO DATA FROM 'dataCO' ****
!-----
!
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON /INTLC1/ ALPHA, ALPHA1, ALPHA2, ALPHA3, ALPHA4, ALPHA5
      COMMON /INTLC2/ CTIME1, CTIME2, CTIME3
      COMMON /EXPDT1/ YCOMAX, WKAT, XNPTS, XNT, FDTT, T0S10, X0S10,YCO0
      COMMON /CMSIMU1/ T(10000), Y0THE(10000), Y0EXP(10000)
!
!-----
!
      OPEN(8,FILE='dataCO',STATUS='OLD')
      NPOINTS = 0
      DO I=1,100000
         READ(8,*,END=11) T(I), Y0EXP(I)
!
         Y0EXP(I) = YCOMAX*Y0EXP(I)
         NPOINTS = I

```

```

        END DO
11    CLOSE(8)
        RETURN
        END

!
!-----
!-----
!
        SUBROUTINE SVDTTH(NPOINTS)
!-----
!**** STORES Zco(t) POINTS IN 'dataZco' ****
!-----
!
        IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
        COMMON /INTLC1/ ALPHA, ALPHA1, ALPHA2, ALPHA3, ALPHA4, ALPHA5
        COMMON /INTLC2/ CTIME1, CTIME2, CTIME3
        COMMON /EXPDT1/ YCOMAX, WKAT, XNPTS, XNT, FDTT, T0S10, X0S10, YCO0
        COMMON /CMSIMU1/ T(10000), Y0THE(10000), Y0EXP(10000)
!
!**** STORES Zco(t) DATA IN 'dataZco' ****
!-----
        OPEN(11,FILE='dataZco')
        DO I=1, NPOINTS
            WRITE(11,101) T(I), Y0THE(I)/YCOMAX
        END DO
        CLOSE(11)
        WRITE(*,*) '**** Zco(t) DATA ARE STORED IN dataZco ****'
        RETURN
101  FORMAT(2(2x,E15.7))
        END
!-----

```

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΛΟΓΙΣΜΙΚΩΝ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

• Προγράμματα Επεξεργασίας Κειμένου

1. Microsoft Word 2000, Version 9.0.2720, Copyright© 1999, Microsoft Corporation.
2. Adobe Acrobat 4.0, Version 4.0 0318, Copyright© 1999, Adobe Systems Incorporated.
3. Microsoft Equation Editor, Version 3.01, Copyright© 1998, Microsoft Corporation.
4. Microsoft PowerPoint 2000, Version 9.0.2716, Copyright© 1999, Microsoft Corporation.

• Σχεδιαστικά Προγράμματα

5. CorelDraw 10, Version 10.410, Copyright© 2000, Corel Corporations.
6. ChemDraw Std, Version 4.5, Copyright© 1997, Cambridge Soft Corporations.
7. ChemDraw 3D Std, Version 4.5, Copyright© 1997, Cambridge Soft Corporations.

• Προγράμματα Επεξεργασίας Φωτογραφίας

8. Corel Photo-Paint 10, Version 10.410, Copyright© 2000, Corel Corporations.
9. Adobe Photo-Shop 5, Version 5.1, Copyright© 1999, Adobe Systems Incorporated.

• Προγράμματα Επεξεργασίας Δεδομένων

10. Axum 5 for Windows, Version 5.0, Copyright© 1998, MathSoft Incorporated.
11. Microsoft Excel 2000, Version 9.0.2720, Copyright© 1999, Microsoft Corporation.
12. SigmaPlot 2001 for Windows, Version 7.0, Copyright© 2001, SPSS Incorporation.
13. Microcal Origin 5, Version 5.0, Copyright© 1999, Microcal Software Incorporation.

• Λογισμικό Προγραμματισμού

14. Microsoft Developer Studio, Fortran Power Station, Version 4.0, Copyright© 1995, Microsoft Corporation.

Ευχαριστίες

Με τη διεκπεραίωση των υποχρεώσεων μου όσον αφορά την παρούσα Διδακτορική Διατριβή, οφείλω να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Άγγελο Ευσταθίου για την ανελλιπή υποστήριξη και ουσιαστική καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της μεταξύ μας συνεργασίας. Θα ήθελα επίσης να εκφράσω την απεριόριστη εκτίμηση μου για την μεγάλη κατανόηση που επέδειξε τόσο σε επιστημονικά όσο και σε ανθρωπιστικά θέματα κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Έχω την πεποίθηση ότι η συνεργασία μας ήταν καθόλα άριστη.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης στον Καθηγητή κ. Χάρη Θεοχάρη για τη πολύτιμη βοήθεια αλλά και τις σημαντικές συμβουλές που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια υλοποίησης αυτής της Διδακτορικής Διατριβής.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τους Λέκτορα κ. Ιωάννη Πασχαλίδη και Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη για τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις τους καθ' όλη τη διάρκεια των Μεταπτυχιακών μου Σπουδών.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στον Καθηγητή κ. Φίλιππο Πομώνη για την θερμή φιλοξενία του στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τις συζητήσεις και τις υποδείξεις του.

Ευχαριστώ ακόμη το μέλος της πενταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής Καθηγητή κ. Ξενοφώντα Βερύκιο για τις κατά καιρό πολύ βοηθητικές συζητήσεις που είχαμε.

Δεν θα μπορούσα να ξεχάσω τους συναδέλφους μου Τασούλα Αναστασιάδου, Κυριακή Πολυχρονοπούλου, Σταυρούλα Χρίστου, Παναγιώτα Λάμπρου, Ζήνα Θεοδώρου και Χριστίνα Ανδρονίκου για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε και για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν.

Αυτά που έχω να πω για τους γονείς μου Νίκο Κώστα και Ανδριανή Νικόλα, αλλά και για την αδελφή μου Δέσπω Κώστα, δεν εκφράζονται με λόγια και ούτε μπορούν να γραφούν σε μερικές κόλλες χαρτί. Τους ευχαριστώ για όλα που μου προσέφεραν μέχρι σήμερα αλλά και γι' αυτά που συνεχίζουν να μου προσφέρουν. Σας ευχαριστώ και σας αγαπώ πολύ.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω να εκφράσω και στην εταιρία Envirometrics Ltd και ιδιαίτερα στον φίλο Ιάκωβο Σάρρου. Φίλε μου, αυτά που έχω να πω για το πρόσωπο σου δεν εκφράζονται με λόγια, και γι' αυτό λεω μόνο μια λέξη, ευχαριστώ. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τη κα. Ντίνα Κουμέττου για την πολύτιμη της βοήθεια στα δύσκολα στάδια της φοιτητικής μου πορείας.

Οφείλω να εκφράσω ακόμη τις θερμές μου ευχαριστίες στον συνάδελφο και φίλο Πέτρο Σάββα για τη μεγάλη του συμπαράσταση και τις πολύτιμες του συμβουλές. Δεν θα μπορούσα επίσης να ξεχάσω την απεριόριστη συμβολή του κ. Γεώργιου και της κας. Μυρούλλας Σάββα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω ακόμα στο φίλο Κυριάκο Προκόπη για την απλόχερη βοήθεια που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια που γνωριζόμαστε.