



**Πανεπιστήμιο
Κύπρου**

ΤΜΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟ CeO_2
ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WGS**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Κλειτώ Χ. Πεταλλίδου

2014



**Πανεπιστήμιο
Κύπρου**

ΤΜΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟ CeO_2
ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WGS**

Κλειτώ Χ. Πεταλλίδου

**Διατριβή η οποία υποβλήθηκε προς απόκτηση διδακτορικού τίτλου
σπουδών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου**

Μάιος 2014

Κλειτώ Χ. Πεταλίδου

ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

Υποψήφιος Διδάκτορας: Κλειτώ Χ. Πεταλλίδου

Τίτλος Διατριβής: Ανάπτυξη Νέων Καταλυτικών Συστημάτων Βασισμένων στο CeO_2 για την Αντίδραση WGS

*Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος στο **Τμήμα Χημείας** και εγκρίθηκε στις από τα μέλη της **Εξεταστικής Επιτροπής**.*

Εξεταστική επιτροπή:

Ερευνητικός Σύμβουλος: Δρ. Άγγελος Μ. Ευσταθίου, Καθηγητής

.....

Μέλος Επιτροπής: Δρ. Ιωάννης Πασχαλίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής
(Πρόεδρος).....

Μέλος Επιτροπής: Δρ. Αναστάσιος Τασιόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής
(Εσωτερικό Μέλος)

Μέλος Επιτροπής: Δρ. Δημήτριος Ι. Κονταρίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής
(Εξωτερικό Μέλος)

Μέλος Επιτροπής: Δρ. Κυριακή Πολυχρονοπούλου, Αναπληρώτρια
Καθηγήτρια (Εξωτερικό Μέλος).....

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ ΥΠΟΨΗΦΙΟΥ ΔΙΔΑΚΤΟΡΑ

Η παρούσα διατριβή υποβάλλεται προς συμπλήρωση των απαιτήσεων για απονομή Διδακτορικού Τίτλου του Πανεπιστημίου Κύπρου. Είναι προϊόν πρωτότυπης εργασίας αποκλειστικά δικής μου, εκτός των περιπτώσεων που ρητώς αναφέρονται μέσω βιβλιογραφικών αναφορών, σημειώσεων ή και άλλων δηλώσεων.

Κλειτώ Χ. Πεταλίδου

.....

Κλειτώ Χ. Πεταλίδου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αντίδραση Water-Gas Shift (WGS, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta H^\circ = -41 \text{ kJ/mol}$) αποτελεί σημαντικό μέρος του δικτύου των αντιδράσεων βιομηχανικής παραγωγής H_2 μέσω αναμόρφωσης υδρογονανθράκων. Το αέριο προϊόν, πλούσιο σε H_2 είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σε κυψελίδες καυσίμου ($\text{CO} < 10 \text{ ppm}$) για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Οι συμβατικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση WGS ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ και $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) χρήζουν αντικατάστασης, αφού παρουσιάζουν σημαντικά μειονεκτήματα, όπως πυροφορικότητα και μεγάλο χρόνο ενεργοποίησης.

Η παρούσα Δ.Δ. αφορά τη σύνθεση και χαρακτηρισμό νέων καταλυτικών συστημάτων και την αξιολόγηση της συμπεριφοράς τους ως προς την αντίδραση WGS, όπως και τη μελέτη του μηχανισμού της εν λόγω αντίδρασης. Μελετήθηκαν τα καταλυτικά συστήματα: $\text{Pt}/\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Pt}/\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{CNT}$ και $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (όπου, CNT: Carbon Nano-Tubes, $x = 0.0-1.0$). Πραγματοποιήθηκε ενδελεχής φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των στερεών με τη χρήση των τεχνικών: BET, *in situ* XRD, SAED, SEM, FE-SEM, HRTEM, HAADF-STEM, *in situ* Raman, *in situ* UV-Vis/DRS, *in situ* DRIFTS, φασματοσκοπία Mössbauer, XPS, OSC, TPD- NH_3 , TPD- CO_2 , H_2 -TPR, TPD- CO και TPD- H_2 με απώτερο στόχο το συσχετισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των στερεών με την καταλυτική τους ενεργότητα. Αποδείχθηκε η σημαντική επίδραση του ατομικού λόγου Ce/La, Ce/Ti και Ce-La-O/CNT καθώς και της φόρτισης Fe στις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών αυτών, και κατά συνέπεια στην καταλυτική τους ενεργότητα ως προς την αντίδραση WGS.

Με χρήση της τεχνικής SSITKA-DRIFTS, SSITKA-MS καθώς και άλλων δυναμικών ισοτοπικών πειραμάτων μελετήθηκε ο μηχανισμός των εν λόγω στηριζόμενων καταλυτών Pt. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η επίδραση της εισαγωγής κατιόντων La^{3+} , Ti^{4+} και Zr^{4+} στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου, καθώς και η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος σε σημαντικές κινητικές και μηχανιστικές παραμέτρους της αντίδρασης WGS σε χαμηλές θερμοκρασίες (250-300°C). Με χρήση της τεχνικής SSITKA-MS αποδείχθηκε η σημαντική επίδραση της χημικής φύσης του κατιόντος (Zr^{4+} , La^{3+} και Ti^{4+}), αλλά και της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος, στη συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν άνθρακα (C-pool) και υδρογόνο (H-pool), καθώς και στο εύρος (Δx , Å) της δραστηκής ζώνης γύρω από τα σωματίδια Pt, εντός της οποίας σχηματίζεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση αυτών των ενεργών ειδών. Επιπλέον, διαπιστώθηκε πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ της δραστηκότητας των ενεργών ενδιάμεσων

ειδών C-pool με τον κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS. Ο μηχανισμός που προτείνεται για τα καταλυτικά συστήματα $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 1.0 , $\text{M} = \text{La}^{3+}$, Ti^{4+} και Zr^{4+}) στη θερμοκρασιακή περιοχή $250\text{-}300^\circ\text{C}$ είναι ο οξειδο-αναγωγικός (*redox mechanism*) παράλληλα με τον συνδυαστικό μηχανισμό οξειδο-αναγωγής του υποστρώματος μέσω σχηματισμού φορμικών/καρβοξυλικών ειδών (*associative formate/carboxyl with -OH regeneration mechanism*). Η έκταση της συμμετοχής του κάθε μηχανισμού στον κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS βρέθηκε να εξαρτάται από τη χημική φύση του κατιόντος που εισάγεται στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου.

ABSTRACT

The Water-Gas Shift reaction (WGS, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta H^\circ = -41 \text{ KJ/mol}$) is an important part of the reaction network for the industrial production of hydrogen through the steam reforming of hydrocarbons. The product gas rich in hydrogen can be used in fuel cells ($\text{CO} < 10 \text{ ppm}$) to produce electricity and heat. The conventional catalysts used for the WGS reaction ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) need replacement, because they are pyrophoric and require long time period for activation.

The present Doctoral Thesis work concerns the synthesis and characterization of novel catalytic systems and evaluation of their behavior towards the WGS reaction. In addition, in-depth mechanistic studies were performed where rival mechanisms were examined. The following catalytic systems were investigated: $\text{Pt}/\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Pt}/\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{CNT}$ and $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (where, CNT: Carbon Nano-Tubes, $x = 0.0-1.0$). A suite of techniques, such as: BET, *in situ* XRD, SAED, SEM, FE-SEM, HRTEM, HAADF-STEM, *in situ* Raman, *in situ* UV-Vis/DRS, *in situ* DRIFTS, Mössbauer Spectroscopy, XPS, OSC, TPD- NH_3 , TPD- CO_2 , H_2 -TPR, TPD- CO and TPD- H_2 were used in an attempt to correlate the physicochemical properties of the solids with their catalytic activity. The atom ratio Ce/La and Ce/Ti, the Ce-La-O/CNT ratio, and the Fe loading were found to affect various important physicochemical properties of the catalysts, and finally the catalytic activity towards the WGS reaction.

SSITKA-DRIFTS, SSITKA-MS and other advanced transient kinetic experiments were used to investigate the mechanism of WGS reaction over CeO_2 -based supported Pt catalyst. In particular, the effect of doping of ceria with La^{3+} , Ti^{4+} and Zr^{4+} cations, and also the synthesis method of support were investigated towards important kinetic and mechanistic aspects of the LT-WGS reaction (250-300°C). The SSITKA-MS technique allowed to reveal the significant effect of the chemical nature of dopant (La^{3+} , Ti^{4+} and Zr^{4+}) but also the synthesis method of support on the concentration of the active intermediate species (C-pool) and (H-pool) and the extent (Δx , Å) of the reactive zone formed around each Pt nanoparticle. A very good correlation was found between the active C-pool and the specific WGS reaction rate. The proposed mechanism for the catalytic system $\text{Pt}/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ and 1.0 , $\text{M} = \text{La}^{3+}$, Ti^{4+} and Zr^{4+}) in the 250-300°C range is the “redox” in parallel to the “associative formate/carboxyl with -OH regeneration” mechanism. The extent of participation of each mechanism to the overall kinetic rate of the WGS was found to depend on the dopant used.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Κλείνοντας ένα από τα σημαντικότερα κεφάλαια της ζωής μου, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τα άτομα που με βοήθησαν, ο καθένας με το δικό του τρόπο, να φέρω εις πέρας αυτή την σημαντική ερευνητική εργασία.

Πρώτα από όλους θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Άγγελο Μ. Ευσταθίου με τον οποίο είχα τη τιμή να συνεργαστώ. Τον ευχαριστώ ιδιαίτερα για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου αναθέτοντάς μου την εκπόνηση αυτής της Διδακτορικής Διατριβής, για την επιστημονική του καθοδήγηση και την άριστη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια. Αναμφίβολα, η συμβολή του ήταν καθοριστική για την επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Επιπλέον, τον ευχαριστώ για τη συνεχή παρουσία και καθοδήγηση του στο εργαστήριο, τις χρήσιμες συμβουλές, όπως και για το χρόνο που διέθεσε στη διόρθωση του κειμένου αυτής της Διατριβής.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ιωάννη Πασχαλίδη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Αναστάσιο Τασιόπουλο του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου για τη συμμετοχή τους σε όλες τις μέχρι τώρα επιστημονικές μου αξιολογήσεις, καθώς και τη συμβολή τους στη βελτίωση της εργασίας αυτής μέσω των εποικοδομητικών συζητήσεών μας και των εύστοχων παρατηρήσεων και υποδείξεων τους κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Ευχαριστώ θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δημήτριο Κονταρίδη του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών για την ευγενική αποδοχή και την ιδιαίτερη τιμή που μου έκανε να συμμετάσχει στην εξεταστική μου επιτροπή και να συνεισφέρει με τις πολύτιμες γνώσεις του στη βελτίωση του κειμένου της Διατριβής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Κυριακή Πολυχρονοπούλου του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Khalifa University of Science, Technology and Research για την απλόχερη βοήθεια που μου προσέφερε και τις ενθαρρυντικές παροτρύνσεις της στα πρώτα στάδια της Διδακτορικής Διατριβής μου. Την ευχαριστώ ιδιαίτερα για το συνεχές της ενδιαφέρον για την ερευνητική μου πορεία. Τέλος, την ευχαριστώ για την ευγενική αποδοχή της και την ιδιαίτερη τιμή που μου έκανε να συμμετάσχει στην εξεταστική μου επιτροπή και να συνεισφέρει με τις πολύτιμες γνώσεις της στη βελτίωση του κειμένου της Διατριβής.

Ευχαριστώ τον Δρ. Κωνσταντίνο Γιαννακόπουλο από το Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) “ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ” για τα αποτελέσματα SAED.

Ευχαριστώ τον Δρ. Mika Huuhtanen από το Κέντρο Μικροσκοπίας και Νανοτεχνολογίας στο Oulu της Φινλανδίας για τις εικόνες FE-SEM και TEM.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή J.L.G. Fierro από το Ινστιτούτο Κατάλυσης και Πετροχημικών ICP/CSIC (Μαδρίτη/Ισπανία) για την άψογη συνεργασία και τις μετρήσεις HAADF-STEM και XPS.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Καθηγητή Σογομόν Μπογοσιάν του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών για την πολύ καλή συνεργασία μας σχετικά με τη χρήση της φασματοσκοπίας Raman στην παρούσα Διατριβή.

Τον Δρ. Eamon Devlin από το Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ" ευχαριστώ ιδιαίτερα για τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer.

Ευχαριστώ τους συναδέλφους μου στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης, Δρ. Σταύρη Χρίστου, Δρ. Γιώργο Ολυμπίου, και Δρ. Χρίστο Καλαμαρά για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε και το άριστο κλίμα στο εργαστήριο. Τους εύχομαι κάθε επιτυχία στην προσωπική και επαγγελματική τους πορεία. Επίσης, θέλω να καλοσωρίσω με τη σειρά μου τους νέους μεταπτυχιακούς φοιτητές της ομάδας, τον Μιχάλη Βασιλειάδη και τη Μαρία Μακρή, και να τους ευχηθώ καλή σταδιοδρομία. Ευχαριστώ τη παιδική μου φίλη Άννα και τη φίλη μου Δήμητρα για τη στήριξη και την υπομονή τους.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ τους γονείς μου Χρίστο και Άντρη για όλα τα χρόνια αυτοθυσίας και συνεχούς συμπαράστασης. Τον αδελφό μου Κυριάκο, την αδελφή μου Βασιλική, τον σύζυγό της Γλαύκο και τον μικρό Κωνσταντίνο τους ευχαριστώ όλους που μου προσέφεραν στιγμές χαλάρωσης και ξεγνοιασιάς. Τον αγαπημένο μου Γιώργο που ήταν υπομονετικά δίπλα μου προσφέροντάς μου στήριξη και αγάπη.

Κλειτώ Χ. Πετακίδου

*Αφιερωμένο
στον πατέρα μου Χρίστο,
στη μητέρα μου Άντρη
και στον αγαπημένο μου Γιώργο*

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1. Βιομηχανική Αντίδραση Water-Gas Shift.....	1
1.1.1. Κυψελίδες καυσίμου με μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEM Fuel Cells).....	3
1.2. Θερμοδυναμική της Αντίδρασης WGS.....	4
1.3. Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt για την Αντίδραση Water-Gas Shift Χαμηλής Θερμοκρασίας.....	6
1.3.1. Εισαγωγή.....	6
1.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την ενεργότητα της αντίδρασης LT-WGS.....	7
1.3.2.1. Επίδραση φόρτισης και μεγέθους κρυσταλλιτών Pt.....	7
1.3.2.2. Επίδραση χημικής φύσης υποστρώματος στην καταλυτική ενεργότητα.....	10
1.3.2.3. Επίδραση μεγέθους σωματιδίων υποστρώματος και ειδικής επιφάνειας στην καταλυτική ενεργότητα.....	12
1.3.2.4. Επίδραση νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα ως υποστρώματα στην καταλυτική ενεργότητα.....	13
1.3.2.5. Επίδραση του λόγου $H_2O/CO/CO_2/H_2$ στην καταλυτική ενεργότητα.....	15
1.3.2.6. Απενεργοποίηση και σταθερότητα καταλυτών.....	19
1.4. Αντίδραση HT-Water-Gas Shift σε Οξειδία Σιδήρου.....	21
1.5. Μηχανισμός της Αντίδρασης Water-Gas Shift.....	23
1.5.1. Εισαγωγή.....	23
1.5.2. Μηχανιστικές μελέτες σε στηριζόμενους καταλύτες μετάλλων σε υποστρώματα βασισμένα στο CeO_2	23
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	28

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Στερεοί Ημιαγωγοί.....	35
2.2. Ενεργειακό Χάσμα.....	37
2.2.1. Τύποι Ενεργειακών Χασμάτων.....	38
2.2.2. Επίδραση της Θερμοκρασίας στο Ενεργειακό Χάσμα.....	40
2.2.3. Επίδραση του Μεγέθους των Σωματιδίων στο Ενεργειακό Χάσμα.....	41

2.3. Φαινόμενο Συντονισμού Επιφανειακών Πλασμονίων (Surface Plasmon Resonance Effect).....	42
2.4. Επαφή Μετάλλου-Ημιαγωγού.....	43
2.5. Οξείδιο του Δημητρίου και Μικτά Οξείδια Δημητρίου.....	46
2.5.1. Μικτά Οξείδια $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$	47
2.5.2. Μικτά Οξείδια $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$	48
2.6. Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs).....	49
2.7. Σύνθεση Καταλυτών.....	50
2.7.1. Σύνθεση Υποστρωμάτων.....	50
2.7.1.1. Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος (sol-gel).....	50
2.7.1.1.1. Τροποποιημένες Μέθοδοι Λύματος-Πηκτώματος (citrate, oxalate και pechini sol-gel).....	51
2.7.1.2. Μέθοδος Συγκαταβύθισης (co-precipitation) με Ουρία... ..	53
2.7.2. Σύνθεση Μεταλλικών Στηριζόμενων Καταλυτών με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού (Wet Impregnation).....	55
2.8. Χημική Προσρόφηση.....	58
2.8.1. Χημική Προσρόφηση CO.....	58
2.8.2. Χημική Προσρόφηση H ₂ O.....	60
2.8.3. Χημική Προσρόφηση CO ₂	61
2.8.4. Χημική Προσρόφηση H ₂	63
2.9. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπεριώδους-Ορατού (Uv-vis/DRS)....	64
2.9.1. Τύποι Ηλεκτρονιακών Μεταπτώσεων στην Περιοχή του Υπεριώδους-Ορατού-Εγγύς Υπέρυθρου.....	66
2.9.1.1. Μεταπτώσεις του Κεντρικού Μετάλλου (Metal-Centered Transitions).....	67
2.9.1.2. Μεταπτώσεις Μεταφοράς Φορτίου (Charge-Transfer Transitions).....	67
2.9.2. Υπολογισμός Ενεργειακού Χάσματος.....	68
2.9.2.1. Παράδειγμα Υπολογισμού Ενεργειακού Χάσματος.....	69
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Σύνθεση Καταλυτικών Υποστρωμάτων.....	78
3.1.1. Σύνθεση οξειδικών υποστρωμάτων βασισμένων στο CeO ₂ (Ce _{1-x} M _x O ₂ -	

δ).....	78
3.1.2. Σύνθεση υποστρώματος 1-x %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}/x$ %κ.β. CNT.....	79
3.2. Σύνθεση Μεταλλικών Στηριζόμενων καταλυτών.....	80
3.2.1. Στηριζόμενοι καταλύτες Pt.....	80
3.2.2. Στηριζόμενοι καταλύτες Fe.....	80
3.3. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών.....	81
3.3.1. <i>In-situ</i> και <i>ex-situ</i> Περίθλαση Ακτίνων-X (X-ray Diffraction, XRD).....	81
3.3.2. Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (Selected Area Electron Diffraction, SAED).....	82
3.3.3. Μέθοδος B.E.T.....	83
3.3.4. Φασματοσκοπία Μάζας (Mass Spectrometry, MS).....	83
3.3.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Εκπομπή Πεδίου (Scanning Electron Microscopy, SEM και Field Emission-Scanning Electron Microscopy, FE-SEM).....	84
3.3.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας-Μικροανάλυση Ακτίνων-X (High Resolution Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Analysis, HRTEM-EDX).....	84
3.3.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - Διέλευσης Δακτυλιοειδούς Απεικόνισης Σκοτεινού Πεδίου Υψηλής Γωνίας (High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM).....	85
3.3.8. <i>In-situ</i> Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπεριώδους-Ορατού (UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-vis/DRS).....	85
3.3.9. <i>In situ</i> Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS).....	86
3.3.10. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS).....	87
3.3.11. <i>In situ</i> Φασματοσκοπία Raman.....	87
3.3.12. Φασματοσκοπία Mössbauer.....	88
3.4. Δυναμικές Μέθοδοι Μελέτης της Στερεής Καταλυτικής Επιφάνειας.....	88
3.4.1. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H_2 (H_2 Temperature-Programmed Desorption, TPD- H_2).....	88
3.4.2. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO (CO Temperature-Programmed Desorption, TPD-CO).....	89
3.4.3. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση NH_3 και CO_2 (NH_3 and CO_2	

Temperature-Programmed Desorption, TPD-NH ₃ , -CO ₂).....	90
3.4.4. Θερμοπρογραμματιζόμενη Αναγωγή (Temperature-Programmed Reduction, TPR).....	91
3.4.5. Μέτρηση Αποθηκευτικής Ικανότητας Οξυγόνου με Χρήση Παλμών H ₂ /O ₂ (Pulse Injection Technique).....	92
3.4.6. Δυναμική Ισοθερμοκρασιακή Ισοτοπική Εναλλαγή (Transient Isothermal Isotopic Exchange, TIE).....	92
3.5. Αξιολόγηση Καταλυτικής Συμπεριφοράς στην Αντίδραση WGS.....	93
3.5.1. Καταλυτική ενεργότητα.....	93
3.5.2. Συγκέντρωση εναποτιθέμενου άνθρακα.....	95
3.6. Μηχανιστικές Μελέτες.....	96
3.6.1. Μέθοδος ισοτοπικής εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA).....	96
3.6.2. Δυναμικά ισοτοπικά πειράματα τιτλοδότησης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν άνθρακα της αντίδρασης WGS.....	98
3.6.3. Μελέτη της ισοτοπικής εναλλαγής H της -OH του υποστρώματος με D ₂ O και D ₂ κατά το πείραμα SSITKA-MS (H-pool).....	99
3.6.4. Μελέτη της συμμετοχής του πλεγματικού οξυγόνου του υποστρώματος στην αντίδραση WGS.....	100
3.7. Πειραματική συσκευή για τη διεξαγωγή πειραμάτων χαρακτηρισμού της στερεής καταλυτικής επιφάνειας.....	100
3.7.1. Δυναμικά πειράματα (Transient experiments).....	100
3.7.2. Πειραμάτων in situ UV-vis/DRS.....	103
3.8. Διάταξη καταλυτικών και μηχανιστικών πειραμάτων.....	105
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	106

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WGS ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Pt/Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ}: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ Ce/Ti

4.1. Εισαγωγή.....	108
4.2. Χαρακτηρισμός Καταλυτών	108
4.2.1. Δομή και υφή των στερεών Ce _{1-x} Ti _x O _{2-δ}	108
4.2.2. Διασπορά και Μέγεθος Σωματιδίων Pt.....	113
4.2.2.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (HR-TEM).....	113
4.2.2.2. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση Υδρογόνου (TPD-H ₂)....	113

άνθρακα.....	153
5.4. Κατανόηση της Επίδρασης του Λόγου Ce/La στην Καταλυτική Συμπεριφορά Pt/ Ce _{1-x} La _x O _{2-δ}	156
5.4.1. Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H ₂ -TPR).....	156
5.4.2. Μελέτη επιφανειακής οξύτητας – βασικότητας.....	157
5.4.3. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO (TPD-CO).....	160
5.4.4. Μελέτες in situ DRIFTS.....	164
5.4.5. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπεριώδους-Ορατού (Uv- vis/DRS).....	166
5.4.6. Φασματοσκοπία Raman.....	171
5.4.7. Αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC)....	172
5.4.8. Επίδραση του λόγου Ce/La στον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό της αντίδρασης WGS.....	174
5.5. Συμπεράσματα.....	178
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	180

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WGS ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΕ
ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ
ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ**

6.1. Εισαγωγή.....	184
6.2. Χαρακτηρισμός Καταλυτών.....	184
6.2.1. Δομή, υφή και μορφολογία των στερεών Ce _{0.5} La _{0.5} O _{2-δ}	184
6.2.2. Φασματοσκοπία Raman.....	189
6.2.3. Διασπορά και μέγεθος σωματιδίων Pt.....	191
6.3. Μετρήσεις Καταλυτικής Ενεργότητας	193
6.3.1. Μετατροπή CO (X _{CO} , %)......	193
6.3.2. Εγγενής κινητικός ρυθμός.....	194
6.4. Κατανόηση της Επίδρασης Μεθόδου Σύνθεσης στην Καταλυτική Συμπεριφορά των Καταλυτών Pt/Ce _{0.5} La _{0.5} O _{2-δ}	198
6.4.1. Μελέτη ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS με χρήση της τεχνικής DRIFTS.....	198
6.4.2. Μελέτη επιφανειακής οξύτητας και βασικότητας (TPD-NH ₃ και TPD- CO ₂).....	200
6.4.3. Μελέτη δραστηκότητας Οξυγόνων του υποστρώματος Ce _{0.5} La _{0.5} O _{2-δ}	201
6.4.3.1. Αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου (OSC).....	202

6.4.3.2. Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H ₂ -TPR).....	203
6.4.3.3. Δυναμική ισοθερμοκρασιακή ισοτοπική εναλλαγή (TIIE).....	204
6.5. Συμπεράσματα.....	205
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	206

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ WGS

7.1. Εισαγωγή.....	209
7.2. Επίδραση Εισαγωγής La ³⁺ και Ti ⁴⁺ στο Κρυσταλλικό Πλέγμα CeO ₂	210
7.2.1. Κινητικές μετρήσεις.....	210
7.2.2. Ποσοτικός προσδιορισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS.....	211
7.2.2.1. Υπολογισμός H-pool.....	212
7.2.2.2. Υπολογισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool.....	220
7.2.2.3. Επίδραση Zr ⁴⁺ , La ³⁺ και Ti ⁴⁺ στη συγκέντρωση των H-pool και C-pool.....	228
7.2.3. Ποιοτικός προσδιορισμός των ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS.....	231
7.2.4. Μελέτη συμμετοχής φορμικών, καρβοξυλικών και ανθρακικών ειδών στο μηχανιστικό δρόμο του άνθρακα (C-path) της αντίδρασης WGS.....	239
7.2.5. Συμμετοχή πλεγματού οξυγόνου υποστρώματος στην αντίδραση WGS.....	243
7.3. Επίδραση Μεθόδου Σύνθεσης Υποστρώματος Ce _{0.5} La _{0.5} O _{2-δ} σε Μηχανιστικές και Κινητικές Παραμέτρους της Αντίδρασης WGS.....	248
7.3.1. Κινητικές μετρήσεις.....	248
7.3.2. Ποσοτικός προσδιορισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS.....	248
7.3.2.1. Υπολογισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών H-pool.....	248
7.3.2.2. Υπολογισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool.....	251
7.3.3. Επίδραση μεθόδου σύνθεσης στη συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών.....	253
7.3.4. Χαρακτηρισμός δομής ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS..	255
7.3.5. Μελέτη συμμετοχής φορμικών, καρβοξυλικών και ανθρακικών ειδών στο μηχανιστικό δρόμο άνθρακα (C-path) της αντίδρασης WGS.....	256
7.4. Προτεινόμενος Μηχανισμός WGS (Pt/CeO ₂ -based).....	257

7.5. Συμπεράσματα.....	259
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	261

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WGS ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}-CNT: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ Ce-La-O/CNT

8.1. Εισαγωγή.....	264
8.2. Χαρακτηρισμός Καταλυτών.....	264
8.2.1. Δομή, υφή και μορφολογία των στερεών Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} -CNT.....	264
8.2.2. Διασπορά και μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt.....	271
8.2.2.1. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H ₂ (TPD-H ₂).....	271
8.2.2.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).....	273
8.3. Καταλυτικές Μετρήσεις.....	274
8.4. Κατανόηση της Επίδρασης των CNT στην Καταλυτική Συμπεριφορά των Στερεών Pt/(1-x) % κ.β. Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} - x %κ.β. CNT.....	279
8.4.1. Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H ₂ -TPR).....	279
8.4.2. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO (TPD-CO).....	281
8.4.3. Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS).....	285
8.5. Συμπεράσματα.....	289
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	290

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WGS ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ Fe

9.1. Εισαγωγή.....	293
9.2. Χαρακτηρισμός Καταλυτών.....	293
9.2.1. Περίθλαση ακτίνων-X (XRD).....	293
9.2.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).....	297
9.2.3. Φασματοσκοπία Mössbauer.....	298
9.2.4. Μέθοδος B.E.T.....	300
9.3. Καταλυτικές Μετρήσεις.....	301
9.4. Κατανόηση της Επίδρασης της Φόρτισης Fe στην Καταλυτική Συμπεριφορά.....	303
9.4.1. In situ φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους-ορατού.....	303
9.4.2. Μέτρηση αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου.....	305
9.4.3. Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με H ₂ (TPR-H ₂).....	307
9.4.4. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO ₂ (TPD-CO ₂).....	309
9.4.5. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO (TPD-CO).....	311

9.4.6. Μελέτες <i>in situ</i> DRIFTS.....	313
9.5. Συμπεράσματα.....	315
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	316
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	318
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΥΡΟΥΣ ΔΡΑΣΤΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ WGS (Δx)	
ΠΑ1. Υπολογισμός εύρους δραστικής ζώνης της αντίδρασης WGS.....	319
ΠΑ2. Παράδειγμα υπολογισμού εύρους δραστικής ζώνης της αντίδρασης WGS.....	324
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	325
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	
ΠΒ1. Νανοσωλήνες Άνθρακα.....	326
ΠΒ2. Μέθοδος εκκένωσης τόξου.....	327
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	328

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Τα κύρια βήματα της βιομηχανικής διαδικασίας παραγωγής υδρογόνου.

Σχήμα 1.2: Αρχή λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM.

Σχήμα 1.3: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG^0) της αντίδρασης WGS συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σχήμα 1.4: Μεταβολή σταθεράς ισορροπίας, K_{eq} της αντίδρασης WGS συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σχήμα 1.5: Μέγιστη μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για σύσταση τροφοδοσίας 3%CO/10% H_2O /87%He.

Σχήμα 1.6: Μετατροπή CO σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για καταλύτες με διαφορετική φόρτιση: (α) CeO_2 , (β) 0.5%Pt/ CeO_2 , (γ) 1.0%Pt/ CeO_2 , (δ) 2.5%Pt/ CeO_2 και (ε) 5%Pt/ CeO_2 .

Σχήμα 1.7: Εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανά μήκος διεπιφάνειας Pt- CeO_2 (R_{CO} , $\mu mol\ cm^{-1}\ s^{-1}$) συναρτήσει του μέσου μεγέθους των σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm).

Σχήμα 1.8: Μετατροπή CO σε σχέση με τη θερμοκρασία για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/ $Ce_{0.9}M_{0.1}O_{2-\delta}$.

Σχήμα 1.9: Μηχανισμός της αντίδρασης WGS για τον καταλύτη Pt/ CeO_2 .

Σχήμα 1.10: (α) Μετατροπή του CO σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης στους 300°C. (β) Προφίλ TPO των καταλυτών μετά από αντίδραση.

Σχήμα 1.11: Συγκέντρωση (%) του CO, CO_2 και H_2 κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS σε καταλύτες $Ce_{0.67}Fe_{0.33}O_{2-\delta}$ και $Ce_{0.65}Fe_{0.33}Pt_{0.02}O_{2-\delta}$.

Σχήμα 2.1: Ενεργειακό διάγραμμα για μονωτές, ημιαγωγούς και μέταλλα.

Σχήμα 2.2: Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγών (α) ενδογενών, (β) τύπου n, και (γ) τύπου p.

Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση (α) άμεσου (direct) και (β) έμμεσου (indirect) ενεργειακού χάσματος.

Σχήμα 2.4: Φαινόμενο κβαντικού εντοπισμού (quantum confinement effect).

Σχήμα 2.5: Συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων για σφαιρικά νανοσωματίδια. Το σχηματιζόμενο δίπολο ταλαντώνεται σε φάση με το ηλεκτρικό πεδίο του εισερχόμενου φωτός.

Σχήμα 2.6: Επαφή μετάλλου-ημιαγωγού τύπου n, (α) πριν και (β) μετά την επαφή, όπου $\Phi_M > \Phi_S$.

Σχήμα 2.7: Μοντέλο επαφής μετάλλου-ημιαγωγού.

Σχήμα 2.8: Κρυσταλλική δομή CeO_2 σε (α) οξειδωτικές και (β) αναγωγικές συνθήκες (Vo = κενή θέση οξυγόνου). (γ) Φάσματα Uv-vis CeO_2 μετά από in situ αναγωγή στους 200-700°C, όπου φαίνεται η κορυφή στα 588 nm που οφείλεται στη μετάπτωση $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$.

Σχήμα 2.9: (α) Κρυσταλλική δομή μικτού οξειδίου δημητρίου (Vo = κενή θέση οξυγόνου). (β) Διαπίστωση της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου (570 cm^{-1}) στα στερεά CeO_2 και $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ με χρήση φασματοσκοπίας Raman [64].

Σχήμα 2.10: (α) Διασπορά των μικτών οξειδίων δημητρίου σε νανοσωλήνες άνθρακα. Εναπόθεση μετάλλου (π.χ. Pt) που πιθανόν να βρίσκεται (β) στους νανοσωλήνες άνθρακα και (γ) στο μικτό οξείδιο δημητρίου.

Σχήμα 2.11: Σχηματική απεικόνιση (α) μονοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα, (β) συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα, και (γ) πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα.

Σχήμα 2.12: Σύμπλοκο μετάλλου-κιτρικού.

Σχήμα 2.13: Σύμπλοκο μετάλλου-οξαλικού.

Σχήμα 2.15: Διασπαστική περιοχή μεταξύ σφαιρικού τεμαχιδίου υποστρώματος και υδατικού διαλύματος σε τρεις περιοχές pH.

Σχήμα 2.16: Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου της τριπλοστοιβάδας.

Σχήμα 2.17: Μέρος του περιοδικού πίνακα που δείχνει το διαχωρισμό των στοιχείων μετάπτωσης ανάλογα με τον τρόπο που προσροφούν το CO (μοριακά ή διασπαστικά).

Σχήμα 2.18: Μεταφορά ηλεκτρονικού φορτίου κατά τη χημική προσρόφηση CO σε μεταλλική επιφάνεια.

Σχήμα 2.19: Τρόποι προσρόφησης CO σε μεταλλική επιφάνεια: (α) γραμμικό, (β) δικαρβονυλικό και (γ) γεφυρωτό.

Σχήμα 2.20: Πιθανοί τρόποι προσρόφησης νερού σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων. (α) διασπαστική προσρόφηση, (β) μη διασπαστική προσρόφηση, (γ) προσρόφηση μέσω δημιουργίας δεσμών υδρογόνου, (δ) μεμονωμένη προσρόφηση.

Σχήμα 2.21: Διασπαστική προσρόφηση H_2O (α) σε κενή θέση οξυγόνου του μεταλλοξειδίου και (β) σε μεταλλοξείδιο χωρίς κενή θέση οξυγόνου.

Σχήμα 2.22: Χημική δομή επιφανειακών ειδών που σχηματίζονται μετά από προσρόφηση CO_2 σε επιφάνεια μεταλλοξειδίων.

Σχήμα 2.23: Μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου κατά τη χημική προσρόφηση H_2 σε μεταλλική επιφάνεια.

Σχήμα 2.24: Διασπαστική χημική προσρόφηση H_2 σε μεταλλική επιφάνεια και διάχυση του ατομικού H στο οξειδικό υπόστρωμα.

Σχήμα 2.25: (α) Κατοπτρική και (β) διάχυτη ανάκλαση.

Σχήμα 2.26: Κελί (εμπορικής προέλευσης) που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους-ορατού.

Σχήμα 2.27: Διαφορετικοί τύποι μεταπτώσεων που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή του UV-Vis-NIR.

Σχήμα 2.28: Διάγραμμα $(\alpha h\nu)^{1/2}$ προς την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$) για έμμεσα επιτρεπόμενες μεταπτώσεις.

Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη διεξαγωγής δυναμικών πειραμάτων (transient experiments).

Σχήμα 3.2: Σύστημα αντιδραστήρα-φούρνου: (1) αντιδραστήρας, (2) θερμοστοιχείο, (3) καταλυτική κλίνη, (4) υαλοβάμβακας, (5) έξοδος αντιδραστήρα, (6) φούρνος αντιδραστήρα, (7) είσοδος θερμοστοιχείου, και (8) είσοδος αερίων.

Σχήμα 3.3: Σύστημα ροής αερίων με χρήση κελίου UV-vis/DRS.

Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση διάδοσης της ακτινοβολίας UV-Vis-NIR από το φασματόμετρο στο κελί DRS και εστίασή της στον ανιχνευτή.

Σχήμα 3.5: Συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τα καταλυτικά πειράματα και για τα πειράματα SSITKA-MS της αντίδρασης WGS, όπου: (1) οθόνη αφής, (2) μετρητής πίεσης, (3) ροόμετρο φυσαλίδας, (4) ρυθμιστής θερμοκρασίας hot box, (5) ρυθμιστής θερμοκρασίας αντιδραστήρα, (6) θάλαμος ανάμιξης, (7) βαλβίδες ελέγχου αερίου, (8) βαλβίδα ψύκτη, (9) φούρνος αντιδραστήρα, (10) κορεστές, (11) ηλεκτρονικός μετρητής πίεσης κορεστών και (12) ρυθμιστής θερμοκρασίας θερμικού μανδύα κορεστή.

Σχήμα 4.1: (α) Περιθλασογράμματα XRD των στερεών $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0) μετά από πύρωσή στους $600^\circ C$ για 10 h. (A) CeO_2 , (B) $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$, (Γ) $Ce_{0.5}Ti_{0.5}O_{2-\delta}$, (Δ) $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-\delta}$ και (E) TiO_2 . (β) Περιθλασογράμματα *in situ* XRD για το στερεό $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$ που λήφθηκαν υπό το μίγμα 20 %κ.ό. H_2/Ar στη θερμοκρασιακή περιοχή $200-600^\circ C$. (★): TiO_2 -ανατάση, (▲): TiO_2 -ρουτυλίου; (●): TiO_2 -μπρουκίτη; (■): στερεό διάλυμα Ce-Ti-O.

Σχήμα 4.2: (α) Φωτογραφίες HR-TEM και (β) κατανομή μεγέθους σωματιδίων Pt στον καταλύτη 0.5 wt% Pt/ TiO_2 .

Σχήμα 4.3: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου για τους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/ TiO_2 , (β) 0.5 %κ.β. Pt/ $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$ και (γ) 0.5 %κ.β. Pt/ CeO_2 . $W=0.5$ g, $F_{He}=30$ NmL/min, $\beta=30^\circ C/min$.

Σχήμα 4.4: Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στη μετατροπή CO (X_{CO} , %) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/ $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 1.0). Πειραματικές συνθήκες: Σύσταση τροφοδοσίας: 3 % CO/10 % H_2O/He , GHSV = $40,000 h^{-1}$, $m_{cat}=0.5$ g, συνολική ροή = 200 NmL min^{-1} .

Σχήμα 4.5: Επίδραση της φόρτισης Pt (0.1 και 0.5 %κ.β.) στη μετατροπή του CO (X_{CO} , %) και στον ολικό κινητικό ρυθμό ανά γραμμάριο Pt ($\mu\text{mol CO g}_{\text{Pt}}^{-1} \text{s}^{-1}$) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες y %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} ($y = 0.1$ και 0.5). Πειραματικές συνθήκες: Σύσταση τροφοδοσίας: 3 % CO/10 % H₂O/He, GHSV = 40,000 h⁻¹, $m_{\text{cat}} = 0.5$ g, συνολική ροή = 200 NmL min⁻¹.

Σχήμα 4.6: Επίδραση της ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹) στη μετατροπή του CO (X_{CO} , %) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}.

Σχήμα 4.7: Επίδραση του λόγου P_{CO}/P_{H_2O} στη μετατροπή του CO (X_{CO} , %) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}.

Σχήμα 4.8: (α) Μελέτη καταλυτικής σταθερότητας των στερεών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/TiO₂ ως προς την αντίδραση WGS στους 325°C. (β) Περιθλασογράμματα XRD των στερεών Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και Pt/TiO₂ μετά από 50 h αντίδρασης WGS στους 325°C. R: TiO₂-ρουτίλιο, S: στερεό διάλυμα Ce-Ti-O.

Σχήμα 4.9: Φωτογραφίες SEM των στερεών (α) Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}-fresh (μετά από πύρωση στους 600°C), (β) TiO₂-fresh (μετά από πύρωση στους 600°C), (γ) 0.5 wt% Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}-used (μετά από 50 h αντίδρασης) και (δ) 0.5 wt% Pt/TiO₂-used (μετά από 50 h αντίδρασης).

Σχήμα 4.10: (α) Προφίλ He-TPSR που λήφθηκε στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} μετά από 50 h αντίδρασης WGS στους 325°C, και (β) προφίλ TPO (2 %κ.ό. O₂ / He) που λήφθηκε μετά το πείραμα He-TPSR (α).

Σχήμα 4.11: Φάσματα Raman που λήφθηκαν στους 300°C υπό ροή N₂ στα στερεά (α) Pt/TiO₂ και (β) Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} μετά από 50 h αντίδρασης WGS στους 325°C.

Σχήμα 4.12: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής των στερεών Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} ($x=0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8).

Σχήμα 4.13: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή (α, γ) 2250-1800 cm⁻¹ και (β, δ) 1800-1200 cm⁻¹ μετά από προκατεγρασία των στερεών με τα αέρια μίγματα: (A) 3% CO/10% H₂O/Ar, (B) 3% CO/10% H₂O/40% H₂/Ar, και (Γ) 3% CO/10% H₂O/40% H₂/10% CO₂/Ar για 30 min στους 325°C στους καταλύτες 0.5 wt% Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (α, β) και 0.5 wt% Pt/TiO₂ (γ, δ).

Σχήμα 5.1: Περιθλασογράμματα XRD των στερεών Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8) μετά από πύρωσή στους 600°C για 10 h. (α) CeO₂, (β) Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, (γ) Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} και (δ) Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ}.

Σχήμα 5.2: Περιθλασογράμματα Ηλεκτρονίων Επιλεγμένης Περιοχής (SAED) για τα στερεά (α) $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και (β) $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$.

Σχήμα 5.3: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που λήφθηκαν στα στερεά (α) CeO_2 , (β) $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και (γ) $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ μετά από πύρωσή τους στους 600°C για 10 h.

Σχήμα 5.4: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 του καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ μετά από χημική προσρόφηση (α) 1 % H_2/He στους 150°C , (β) 1 % H_2/He στους 25°C και (γ) 0.3 % H_2/He στους 25°C .

Σχήμα 5.5: (α και β) Εικόνες HAADF/STEM και (γ) κατανομή μεγέθους σωματιδίων Pt που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ μετά από οξείδωση (20% O₂/He) στους 600°C για 2 h και αναγωγή (H_2 , 1 bar) στους 300°C για 2 h.

Σχήμα 5.6: (α και β) Εικόνες HAADF/STEM και (γ) κατανομή μεγέθους σωματιδίων Pt που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/La₂O₃ μετά από οξείδωση (20% O₂/He) στους 600°C για 2 h και αναγωγή (H_2 , 1 bar) στους 300°C για 2 h.

Σχήμα 5.7: Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στη μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης (WGS) σε καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0). Πειραματικές συνθήκες: m_{cat} = 0.5 g, GHSV = 40,000 h⁻¹, σύσταση τροφοδοσίας: 3 %κ.ό. CO/10 %κ.ό. H₂O/87 %κ.ο. He.

Σχήμα 5.8: Καμπύλες δυναμικής απόκρισης CO₂ που λήφθηκαν κατά το πείραμα TPO στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} μετά από 4 h αντίδρασης WGS (3%CO/10%H₂O/He, GHSV = 40,000 h⁻¹) στους 325°C .

Σχήμα 5.9: Μελέτη σταθερότητας των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ για 70 h υπό το μίγμα της αντίδρασης WGS (3%CO/10%H₂O/He, GHSV = 40,000 h⁻¹) στους 325°C .

Σχήμα 5.10: (α) Δυναμικές αποκρίσεις H₂ και CO₂ που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} κατά το πείραμα TPSR μετά από 70 h αντίδραση WGS. (β) Δυναμικές αποκρίσεις CO και CO₂ που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος TPO σε καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ μετά το πείραμα TPSR.

Σχήμα 5.11: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (H_2 -TPR) των στερεών Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5 και 0.8).

Σχήμα 5.12: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αμμωνίας (TPD-NH₃) των στερεών Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5 και 0.8).

Σχήμα 5.13: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO₂ (TPD-CO₂) των στερεών Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5 και 0.8).

Σχήμα 5.14: Δυναμικές αποκρίσεις CO, CO₂ και H₂ που λήφθηκαν στο πείραμα TPD-CO στους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂, (β) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, (γ) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} και (δ) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ}. (ε) Δυναμική απόκριση CO₂ που λήφθηκε στο πείραμα TPO στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} μετά από TPD-CO. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO/He (150°C, 30 min) → ψύξη υπό ροή 2%CO/He (25°C, 15 min) → He (25°C, 5 min) → TPD σε He μέχρι τους 800°C (β = 30°C min⁻¹).

Σχήμα 5.15: (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στους 25°C υπό ροή Ar στους καταλύτες (Α) 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂, (Β) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και (Γ) 0.5 %κ.β. Pt/La₂O₃ μετά από προσρόφηση 3 %κ.ό. CO/He στους 25°C για 30 min. (β) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν μετά από προσρόφηση 3 %κ.ό. CO/He στους 25°C για 30 min ακολουθούμενη από αύξηση της θερμοκρασίας (25-400°C) υπό ροή Ar (TPD-CO) στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

Σχήμα 5.16: Φάσματα UV-vis/DRS που λήφθηκαν (α) στα στερεά Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} μετά από *in situ* οξειδωση (600°C, 1 h) και αναγωγή (300°C, 1 h). (β) στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x=0.0, 0.2 και 0.8) μετά από *in situ* οξειδωση στους 600°C για 1 h. (γ) Παρουσιάζεται η μέθοδος υπολογισμού του ενεργειακού χάσματος των στερεών CeO₂, Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} μετά από οξειδωση και αναγωγή.

Σχήμα 5.17: Φάσματα *in situ* Raman που λήφθηκαν στους 300°C υπό ροή N₂ στα στερεά CeO₂ και Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

Σχήμα 5.18: Ποσότητες (α) OSC και (β) OSCC (μmol O g_{cat}⁻¹) που μετρήθηκαν με χρήση της τεχνικής παλμών H₂/O₂ για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0) στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-550°C.

Σχήμα 5.19: Δυναμικές αποκρίσεις C¹⁶O₂, C¹⁶O¹⁸O και C¹⁸O₂ που λήφθηκαν στους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και (β) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας στο μίγμα της αντίδρασης WGS στους 250°C. (γ) σύγκριση δυναμικών αποκρίσεων C¹⁸O₂ των δυο καταλυτών, αφού προηγήθηκαν οι βηματικές εναλλαγές : 20%¹⁶O₂/He (600°C, 2 h) → Ar (600°C, 20 min) → 10%¹⁸O₂/Ar (600°C, 20 min) → ψύξη υπό ροή Ar (80°C) → H₂ (1 atm, 80°C, 20 min) → Ar (250°C) → 3%CO/10%H₂O/Ar (250°C, t).

Σχήμα 5.20: Δυναμικές αποκρίσεις ¹⁶O₂, ¹⁶O¹⁸O και ¹⁸O₂ που λήφθηκαν κατά την εναλλαγή Ar → 10 %κ.ό. ¹⁸O₂/Ar στους 600°C στους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και (β) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ}.

Σχήμα 5.21: Δυναμικές αποκρίσεις των (α) $a_g(t)$ και (β) $f_{34}(t)$ που υπολογίστηκαν κατά την εναλλαγή $Ar \rightarrow 10\% \text{κ.ό. } ^{18}O_2/Ar$ στους $600^\circ C$ στους καταλύτες $0.5\% \text{κ.β. Pt/Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και $0.5\% \text{κ.β. Pt/Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (βλέπε Σχ. 5.20).

Σχήμα 6.1: (α) Περιθλασογράμματα ακτίνων-X των στερεών (A) CeO_2 (CA), (B) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (U), (C) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (CA), (D) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (OA) και (E) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (P). (β) Τιμές 2θ και παράμετρος πλέγματος του στερεού διαλύματος $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ όπως προσδιορίστηκαν από το επίπεδο (111) συναρτήσει της μεθόδου σύνθεσης του στερεού $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (Ce:La = 1:1). Δίνονται οι τιμές για το CeO_2 για σύγκριση.

Σχήμα 6.2: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που λήφθηκαν στα στερεά (α) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (CA), (b) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (P), (c) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (OA) και (d) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (U) μετά από πύρωσή στους $600^\circ C$ για 10 h.

Σχήμα 6.3: (α) Φάσματα *in situ* Raman που λήφθηκαν στους $450^\circ C$ υπό ροή N_2 στα στερεά (A) CeO_2 (CA), (B) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (CA), (C) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (OA), (D) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (P) και (E) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (U). (β) Η κορυφή F_{2g} (★) και ο λόγος των εντάσεων $I_D/I_{F_{2g}}$ (■) για τα στερεά $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ που συντέθηκαν με διαφορετικές μεθόδους. Η κορυφή F_{2g} για το CeO_2 (CA) (★) παρουσιάζεται στο διάγραμμα για σύγκριση.

Σχήμα 6.4: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 των καταλύτων $0.5\% \text{κ.β. Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (P, U) μετά από προσρόφηση υδρογόνου ($0.3\% H_2/He$) στους $25^\circ C$.

Σχήμα 6.5: Επίδραση μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ στη μετατροπή του CO (X_{CO} , %) στη θερμοκρασιακή περιοχή $250-350^\circ C$ για τους καταλύτες $0.5\% \text{κ.β. Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (ονομαστική σύσταση: Ce:La=1:1). Πειραματικές συνθήκες: Σύσταση τροφοδοσίας: $3\% CO/10\% H_2O/He$, $GHSV = 40,000 h^{-1}$, $m_{cat} = 0.5 g$, συνολική ροή = $200 NmL min^{-1}$.

Σχήμα 6.6: Επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ στον εγγενή κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS (α) ανα γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} ($\mu mol g^{-1} s^{-1}$) και (β) ανα μήκος διεπιφάνειας Pt- $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ (I_o , $cm g^{-1}$), R_{CO} ($\mu mol cm^{-1} s^{-1}$) στη θερμοκρασιακή περιοχή $250-350^\circ C$. (γ) Διάγραμμα λογαριθμικού κινητικού ρυθμού ($\ln r_{CO}$) της αντίδρασης WGS ως προς την αντίστροφη θερμοκρασία αντίδρασης ($1/T$, K^{-1}).

Σχήμα 6.7: Φάσματα *in situ* DRIFTS καταγράφηκαν υπό το μίγμα της αντίδρασης WGS ($3\% \text{κ.ό. CO}/10\% \text{κ.ό. H}_2O/He/Ar$) στους $250^\circ C$ στην περιοχή (α) $3000-2750$ και (β) $2150-1900 cm^{-1}$ στους καταλύτες $0.5\% \text{κ.β. Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ που συντέθηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA) και με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U).

Σχήμα 6.8: Επίδραση μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ στην (α) επιφανειακή βασικότητα ($\mu\text{mol g}^{-1}$ ή $\mu\text{mol m}^{-2}$), και (β) επιφανειακή οξύτητα ($\mu\text{mol g}^{-1}$ ή $\mu\text{mol m}^{-2}$).

Σχήμα 6.9: Μετρήσεις OSC ($\mu\text{mol O g}_{\text{cat}}^{-1}$) στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ που συντέθηκαν με την τροποποιημένη μεθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA) και με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σχήμα 6.10: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής των στερεών $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U και P).

Σχήμα 6.11: Προφίλ ισοθερμοκρασιακής ισοτοπικής εναλλαγής για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) στους 600°C με χρήση του ισοτοπικού μίγματος 10 %κ.ό. $^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$.

Σχήμα 7.1: Πειράματα SSITKA-MS για την ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιαμέσων ειδών H-pool της αντίδρασης WGS στους 300°C σε καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/ CeO_2 και (β) 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Βηματική αλλαγή: 3 % CO/10 % $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}/\text{Kr}$ (30 min) \rightarrow 3 % CO/10 % $\text{D}_2\text{O}/\text{Ar}$.

Σχήμα 7.2: Δυναμικές αποκρίσεις H_2 και HD που λήφθηκαν στους 300°C κατά τη βηματική εναλλαγή: 10 % $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (30 min) \rightarrow Ar (10 min) \rightarrow x % D_2/Ar (t) στους καταλύτες (α) Pt/ CeO_2 (x=0.75), (β) Pt/ TiO_2 (x=0.25), (γ) Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (x=0.42) και (δ) Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (x=0.5).

Σχήμα 7.3: Δυναμικές αποκρίσεις HD που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των βηματικών εναλλαγών: 3 % CO/10 % $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}/\text{Kr}$ (2 h, 300°C) \rightarrow 3 % CO/10 % $\text{D}_2\text{O}/\text{Ar}$ (300°C , t) (εναλλαγή SSITKA) ή x % D_2/Ar (300°C , t) ή 3 % CO/x % D_2/Ar (300°C , t) ή 10 % $\text{D}_2\text{O}/\text{Ar}$ (300°C , t) στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (x = 0.5). $W_{\text{cat}}=0.05$ g (ανάμιξη του καταλύτη με SiC, 9:1) και $F_T = 100$ Nml/min.

Σχήμα 7.4: Κανονικοποιημένες δυναμικές αποκρίσεις H_2 που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των βηματικών εναλλαγών: 3 % CO/10 % $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}/\text{Kr}$ (2 h, 300°C) \rightarrow 0.5 %κ D_2/Ar (300°C , t) ή 3 % CO/0.5 % D_2/Ar (300°C , t) ή 10 % $\text{D}_2\text{O}/\text{Ar}$ (300°C , t) στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. $W_{\text{cat}}=0.05$ g (ανάμιξη του καταλύτη με SiC, 9:1), $F_T = 100$ Nml/min.

Σχήμα 7.5: Πείραμα SSITKA-MS για ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιαμέσων ειδών C-pool της αντίδρασης WGS στους 250°C στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Βηματική αλλαγή: 3 % $^{12}\text{CO}/10$ % $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}/\text{He}$ (30 min) \rightarrow 3 % $^{13}\text{CO}/10$ % $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (t).

Σχήμα 7.6: Πείραμα SSITKA-MS για ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιαμέσων ειδών C-pool της αντίδρασης WGS στους 300°C στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂. Βηματική αλλαγή: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar/He (30 min) → 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar (t).

Σχήμα 7.7: Εξάρτηση του C-pool από τη μάζα του καταλύτη στους 300°C για τους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ και (β) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}.

Σχήμα 7.8: Δυναμικές αποκρίσεις H₂, ¹²CO₂ και ¹³CO₂ που καταγράφηκαν με φασματογράφο μάζας μετά τη βηματική εναλλαγή: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar (250°C, 30 min) → 3 % ¹²CO/Ar (250°C, 10 min) → 3 % ¹³CO/Ar (250°C, 10 min) → 10 % H₂O/Ar (250°C, t) για τον καταλύτη 0.5 %κ.β Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

Σχήμα 7.9: Δυναμικές αποκρίσεις H₂, ¹²CO₂ και ¹³CO₂ που καταγράφηκαν με φασματογράφο μάζας μετά τη βηματική εναλλαγή: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar (300°C, 30 min) → 3 % ¹²CO/Ar (300°C, 10 min) → 3 % ¹³CO/Ar (300°C, 10 min) → 10 % H₂O/Ar (300°C, t).

Σχήμα 7.10: Επίδραση του είδους των κατιόντων (Zr⁴⁺, La³⁺ και Ti⁴⁺) στο πλέγμα του CeO₂ στη συγκέντρωση (α) των ενεργών ενδιαμέσων ειδών C-pool, και (β) των ενεργών ενδιαμέσων ειδών H-pool. (γ) Συσχέτιση των ενεργών ενδιαμέσων ειδών C-pool με τον εγγενή κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη (r_{CO}, μmol g⁻¹ s⁻¹). Επίσης δίνεται το εύρος της δραστηκής ζώνης (Δx, nm) εντός της οποίας σχηματίζονται τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS (H-pool_{LL} και C-pool_A).

Σχήμα 7.11: Σχηματική απεικόνιση του εύρους (Δx, Å) της δραστηκής ζώνης γύρω από τα νανοσωματίδια Pt στα καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ}.

Σχήμα 7.12: Φάσματα *in situ* DRIFTS που καταγράφηκαν στην περιοχή (α) 3050-2750, (β) 2250-1800 και (γ) 1800-1200 cm⁻¹ στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar/He και 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar, T= 250°C.

Σχήμα 7.13: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή (α) 3050-2750, (β) 2250-1800 και (γ) 1800-1200 cm⁻¹ στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar/He και 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar, T=300°C.

Σχήμα 7.14: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή (α) 3050-2750, (β) 2250-1800 και (γ) 1800-1200 cm⁻¹ στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar/He και 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar, T=300°C.

Σχήμα 7.15: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή (α) 2250-1800 και (β) 1800-1200 cm⁻¹ στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/TiO₂ κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar/He και 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar, T=300°C.

Σχήμα 7.16: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} στους 250°C υπό ροή 10 % H₂O/Ar σύμφωνα με την ακόλουθη βηματική εναλλαγή: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar (250°C, 30 min) → 3 % ¹²CO/Ar (250°C, 10 min) → 3 % ¹³CO/Ar (250°C, 10 min) → 10 % H₂O/Ar (250°C, t).

Σχήμα 7.17: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} στους 300°C υπό ροή 10 % H₂O/Ar σύμφωνα με την ακόλουθη βηματική εναλλαγή: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar (300°C, 30 min) → 3 % ¹²CO/Ar (300°C, 10 min) → 3 % ¹³CO/Ar (300°C, 10 min) → 10 % H₂O/Ar (300°C, t).

Σχήμα 7.18: (α) Καμπύλες δυναμικής απόκρισης ¹⁶O₂, ¹⁶O¹⁸O και ¹⁸O₂ που λήφθηκαν κατά την εναλλαγή Ar → 10 % ¹⁸O₂/Ar στους 600°C. (β) Καμπύλες δυναμικής απόκρισης των C¹⁶O₂, C¹⁶O¹⁸O και C¹⁸O₂ που λήφθηκαν κατά την εναλλαγή στο μίγμα της αντίδρασης WGS στους 250°C. (γ) Καμπύλες δυναμικής απόκρισης των C¹⁶O₂, C¹⁶O¹⁸O και C¹⁸O₂ που λήφθηκαν υπό το μίγμα C¹⁶O₂/Ar στους 250°C, αφού προηγήθηκαν οι βηματικές εναλλαγές : 10%¹⁸O₂/Ar (600°C, t) → ψύξη υπό ροή He (80°C) → H₂ (1 atm, 80°C, 20 min) → He (250°C) → 985 ppm C¹⁶O₂/Ar (250°C, t).

Σχήμα 7.19: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} στην περιοχή 3000-2750 cm⁻¹ κατά την εναλλαγή στο μίγμα της αντίδρασης WGS στους 250°C, αφού προηγήθηκαν οι βηματικές εναλλαγές : 20%¹⁶O₂/He (600°C, 2 h) → Ar (600°C, 20 min) → 10%¹⁸O₂/Ar (600°C, t) → ψύξη υπό ροή He (80°C) → H₂ (1 atm, 80°C, 20 min) → He (250°C) → 3%CO/10%H₂O/He (250°C).

Σχήμα 7.20: Πειράματα SSITKA-MS για την ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών H-pool της αντίδρασης WGS στους 250°C σε καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U), και (β) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA). Βηματική αλλαγή: 3 % CO/10 % H₂O/Ar/Kr (30 min) → 3 % CO/10 % D₂O/Ar (t).

Σχήμα 7.21: (α) Δυναμικές αποκρίσεις HD που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των βηματικών εναλλαγών: 3 % CO/10 % H₂O/Ar/Kr (2 h, 250°C) → 3 % CO/10 % D₂O/Ar (250°C, t) (SSITKA) ή 0.2 % D₂/Ar (250°C, t) ή 3 % CO/0.2 % D₂/Ar (250°C, t) ή 10 % D₂O/Ar (250°C, t) στον καταλύτη 0.5 % κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U). (β) Δυναμικές αποκρίσεις SSITKA για τον καταλύτη 0.5 % κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA).

Σχήμα 7.22: Δυναμικές αποκρίσεις H₂, ¹²CO₂ και ¹³CO₂ που καταγράφηκαν με φασματογράφο μάζας στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) μετά τη βηματική εναλλαγή: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar (250°C, 2h) → 3 % ¹²CO/Ar (250°C, 10 min) → 3 % ¹³CO/Ar (250°C, 10 min) → 10 % H₂O/Ar (250°C, t).

Σχήμα 7.23: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2125-1870 cm⁻¹ στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης (3 %

$^{12}\text{CO}/10\% \text{H}_2\text{O}/\text{He}/\text{Ar}$ (μπλέ χρώμα) και $3\% \text{ }^{13}\text{CO}/10\% \text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (κόκκινο χρώμα) στους 250°C .

Σχήμα 7.24: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή (α) $3000\text{-}2750 \text{ cm}^{-1}$ και (β) $2150\text{-}1850 \text{ cm}^{-1}$ για τον καταλύτη $0.5\% \text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) μετά τη βηματική εναλλαγή αερίων: $3\% \text{ }^{12}\text{CO}/10\% \text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (250°C , 2h) $\rightarrow 3\% \text{ }^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ (250°C , 10 min) $\rightarrow 3\% \text{ }^{13}\text{CO}/\text{Ar}$ (250°C , 10 min) $\rightarrow 10\% \text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (250°C , t).

Σχήμα 7.25: Προτεινόμενος οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός (*redox mechanism*) της αντίδρασης WGS στα καταλυτικά συστήματα $\text{Pt}/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 1.0 , $\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{La}^{3+}$).

Σχήμα 7.26: Προτεινόμενος συνδυαστικός μηχανισμός οξειδο-αναγωγής του υποστρώματος μέσω σχηματισμού φορμικών/καρβοξυλικών ειδών (*associative formate/carboxyl with -OH regeneration mechanism*) της αντίδρασης WGS στα καταλυτικά συστήματα $\text{Pt}/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 1.0 , $\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{La}^{3+}$).

Σχήμα 8.1: Περιθλασογράμματα *in situ* XRD των στερεών $1-x\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - x\% \text{CNT}$ ($x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1, 100$). Τα περιθλασογράμματα λήφθηκαν σε οξειδωτικές συνθήκες ($20\% \text{O}_2/\text{He}$) στους 300°C . (α) CNT, (β) $55.9\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 44.1\% \text{CNT}$, (γ) $67.5\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 32.5\% \text{CNT}$, (δ) $79.5\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 20.5\% \text{CNT}$, (ε) $92.5\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 7.5\% \text{CNT}$, (στ) $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CNT: ■, $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$: ●, $\text{LaO}_x(\text{CO}_3)_y$: ★, $\text{CeO}_x(\text{CO}_3)_y$: ▲).

Σχήμα 8.2: Φάσματα *in situ* Raman που λήφθηκαν στους 200°C υπό ροή $20\% \text{O}_2/\text{N}_2$ στα στερεά (α) $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, (β) $92.5\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 7.5\% \text{CNT}$, (γ) $79.5\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 20.5\% \text{CNT}$, (δ) $67.5\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 32.5\% \text{CNT}$ και (ε) $55.9\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 44.1\% \text{CNT}$.

Σχήμα 8.3: Φάσματα *in situ* Raman στην περιοχή $1700\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ που λήφθηκαν στους 200°C και 400°C υπό ροή $20\% \text{O}_2/\text{N}_2$ στα στερεά (α) $92.5\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 7.5\% \text{CNT}$, και (β) $79.5\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 20.5\% \text{CNT}$.

Σχήμα 8.4: Διάγραμμα του λόγου εντάσεων I_D/I_G ως προς το $\% \text{CNT}$ που λήφθηκαν στους 200°C (μπλέ χρώμα) και 400°C (κόκκινο χρώμα) υπό ροή $20\% \text{O}_2/\text{N}_2$ στα στερεά $(1-x)\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - x\% \text{CNT}$ ($x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1$).

Σχήμα 8.5: Φωτογραφίες FE-SEM των στερεών (α) $92.5\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 7.5\% \text{CNT}$ και (β) $67.5\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 32.5\% \text{CNT}$.

Σχήμα 8.6: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου που λήφθηκαν στους καταλύτες $0.5\% \text{Pt}/(1-x)\% \text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - x\% \text{CNT}$ ($x = 0, 7.5, 32.5, 44.1$) μετά από προσρόφηση $1\% \text{H}_2/\text{He}$ στους 25°C .

Σχήμα 8.7: (α) Εικόνα HR-TEM για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CNT και (β) αντίστοιχη κατανομή μεγέθους σωματιδίων Pt μετά από αναγωγή (H_2 , 1 bar) στους $300^\circ C$.

Σχήμα 8.8: Επίδραση του λόγου CeLa/CNT στη μετατροπή του CO σε CO_2 συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης WGS σε καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 44.1 και 100). Πειραματικές συνθήκες: $m_{cat} = 0.5$ g, GHSV = $40,000$ h^{-1} , σύσταση τροφοδοσίας = 3 % CO/10 % H_2O/He .

Σχήμα 8.9: Διαγράμματα μετατροπής CO (X_{CO}) συναρτήσει του λόγου W/F_{CO} για τον υπολογισμό του κινητικού ρυθμού της αντίδρασης στη θερμοκρασιακή περιοχή $250-325^\circ C$ για τους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/79.5 %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 20.5 %κ.β. CNT και (β) 0.5 %κ.β. Pt/55.9 %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 44.1 %κ.β. CNT.

Σχήμα 8.10: Διάγραμμα λογαρίθμου του κινητικού ρυθμού ($\ln r_{CO}$) της αντίδρασης WGS ως προς την αντίστροφη θερμοκρασία αντίδρασης ($1/T, K^{-1}$) για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/79.5 %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 20.5 %κ.β. CNT και 0.5 %κ.β. Pt/55.9 %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 44.1 %κ.β. CNT.

Σχήμα 8.11: Διάγραμμα λογαρίθμου του κινητικού ρυθμού ($\ln r_{CO}$) της αντίδρασης WGS (α) ως προς τον λογάριθμο της μερικής πίεσης CO ($\ln P_{CO}$) και (β) ως προς τον λογάριθμο της μερικής πίεσης H_2O ($\ln P_{H_2O}$) για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/55.9 %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 44.1 %κ.β. CNT.

Σχήμα 8.12: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής υδρογόνου (H_2 -TPR) που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT (x = 0, 20.5, 32.5 και 44.1).

Σχήμα 8.13: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO μετά από προσρόφηση 2 % CO/He στους $25^\circ C$ για τους καταλύτες (α) Pt/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$, (β) Pt/92.5 %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 7.5 %κ.β. CNT, (γ) Pt/55.9 %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 44.1 %κ.β. CNT, και (δ) φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης οξειδωσης για τον καταλύτη 0.5% κ.β. Pt/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ μετά από το πείραμα TPD-CO.

Σχήμα 8.14: Φάσματα XPS Pt 4f που λήφθηκαν στους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/55.9% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 44.1%CNT και (β) 0.5 %κ.β. Pt/CNT μετά από οξείδωση στους $300^\circ C$.

Σχήμα 9.1: Περιθλασογράμματα XRD στην περιοχή $20-80^\circ$ για τους στηριζόμενους καταλύτες (α) 10 %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$, (β) 15 %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$, (γ) 20 %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ και (δ) 30 %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$.

Σχήμα 9.2: Περιθλασογράμματα ακτίνων-X που λήφθηκαν μετά από in situ προκατεργασία των στερεών με 10 % H_2/Ar στην περιοχή $200-800^\circ C$ για τους

στηριζόμενους καταλύτες: (α) 10 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και (β) 20 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}: ■, Fe₂O₃: ★ και Fe^o: ▲.

Σχήμα 9.3: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) που λήφθηκαν μετά από οξείδωση στους 600°C για 2 h των καταλυτών (α) 15 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, (β) 20 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και (γ) 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

Σχήμα 9.4: Φάσματα Mössbauer (α) στους 300 K και (β) 200 K για τον καταλύτη 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (np's = νανοσωματίδια, και SP = υπερπαραμαγνητικά).

Σχήμα 9.5: Φάσματα Mössbauer στους 300 K για τους καταλύτες (α) 10 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, (β) 15 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, (γ) 20 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και (δ) 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

Σχήμα 9.6: Επίδραση της φόρτισης Fe (α) στην ειδική επιφάνεια B.E.T και (β) στον ειδικό όγκο πόρων και στη μέση διάμετρο πόρων των στηριζόμενων καταλυτών x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30).

Σχήμα 9.7: Επίδραση της φόρτισης Fe στη μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης WGS σε καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30). Πειραματικές συνθήκες: m_{cat} = 0.5 g, GHSV = 40,000 h⁻¹, σύσταση τροφοδοσίας = 3 % CO/10 % H₂O/He.

Σχήμα 9.8: Φάσματα UV-Vis/DRS που λήφθηκαν στα στερεά x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30) μετά από οξείδωση (10 % O₂/Ar) στους 600°C για 1 h.

Σχήμα 9.9: Υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος του στερεού 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} μετά από οξείδωση (10 % O₂/Ar) στους 600°C για 1 h.

Σχήμα 9.10: Ποσότητες (α) OSC και (β) OSCC (μmol O g_{cat}⁻¹) που μετρήθηκαν με χρήση της τεχνικής παλμών H₂/O₂ για τους στηριζόμενους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30) στη θερμοκρασιακή περιοχή 300-700°C.

Σχήμα 9.11: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (H₂-TPR) που λήφθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30).

Σχήμα 9.12: Προφίλ TPD-CO₂ που λήφθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30). Συνθήκες προσρόφησης: 5 % CO₂/He, 25°C, 30 min, W = 0.3 g, F = 30 Nml/min.

Σχήμα 9.13: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (α) CO₂ και (β) CO που λήφθηκαν στα καταλυτικά συστήματα x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30) μετά από χημική προσρόφηση CO στους 25°C. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO/He, 30 min, W = 0.2 g, F = 30 Nml/min.

Σχήμα 9.14: Φάσματα *in situ* DRIFTS σε μονάδες K-M που λήφθηκαν στην περιοχή 1700-970 cm^{-1} μετά από προσρόφηση 3%CO/He στους 50°C στους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30).

Σχήμα 9.15: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1700-970 cm^{-1} μετά από προσρόφηση 3%CO/He στους 50°C ακολουθούμενη από αύξηση της θερμοκρασίας (50-600°C) υπό ροή 10%H₂O/Ar στον καταλύτη 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

Σχήμα ΠΑ1: Δραστική ζώνη εύρους Δx που δημιουργείται γύρω από κάθε νανοσωματίδιο Pt, στην οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS τα ενεργά ενδιάμεσα είδη: OH/H, CO₃²⁻, CO, HCOO- και -COOH.

Σχήμα ΠΑ2: Κρυσταλλικό πλέγμα CeO₂ με επιφάνεια ίση με 6α².

Σχήμα ΠΑ3: Χημική δομή ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS (κόκκινο οξυγόνο: πλεγματικό οξυγόνο του υποστρώματος).

Σχήμα ΠΑ4: Σχηματική απεικόνιση του Δx και της διαμέτρου του σωματιδίου Pt.

Σχήμα ΠΒ1: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για το υλικό Ros1-E13.

Σχήμα ΠΒ2: Διαγραμματική απεικόνιση της συσκευής εκκένωσης τόξου για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Καταλυτικά συστήματα βασισμένα στο CeO_2 τα οποία μελετήθηκαν ως προς την αντίδραση WGS.

Πίνακας 1.2: Χρήση CNT ως υπόστρωμα σε καταλυτικές αντιδράσεις.

Πίνακας 1.3: Τάξη αντίδρασης προς CO , H_2O , CO_2 και H_2 .

Πίνακας 2.1: Ενεργειακά χάσματα διαφόρων ημιαγωγών.

Πίνακας 2.2: Χημικό είδος και περιοχή απορρόφησης IR των προσροφημένων ειδών CO .

Πίνακας 2.3: Χημικό είδος και περιοχή απορρόφησης IR του προσροφημένου H_2O .

Πίνακας 2.4: Χημικό είδος και περιοχή απορρόφησης IR μετά από προσρόφηση του CO_2 στην επιφάνεια μεταλλοξειδίων.

Πίνακας 2.5: Άλλοι τύποι μεταπτώσεων του κεντρικού ατόμου του μετάλλου.

Πίνακας 4.1: Πρωτογενές μέγεθος κρυστάλλων (d_c , nm), ενδοπλεγματική απόσταση για το επίπεδο (111) ($d_{(111)}$, Å), παράμετρος πλέγματος (a , Å), όγκος κυψελίδας (a^3 , Å³) και φάσεις των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0) που ανιχνεύθηκαν.

Πίνακας 4.2: Ειδική επιφάνεια BET (SSA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ειδικός όγκος πόρων (V_p , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), και μέση διάμετρος πόρων (d_p , nm) των υποστρωμάτων $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0).

Πίνακας 4.3: Διασπορά (D , %) και μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$ όπως προσδιορίστηκαν από τις τεχνικές HAADF/STEM, HR-TEM και TPD- H_2 . Δίνεται επίσης ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανα μήκος διεπιφάνειας Pt- $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$ (I_0 , cm g^{-1}), R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) στους 200°C .

Πίνακας 4.4: Συνολική συγκέντρωση ($\mu\text{mol g}^{-1}$) των βασικών και όξινων θέσεων των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8) που προσδιορίστηκε από τις μεθόδους TPD- CO_2 και TPD- NH_3 . Δίνονται τα μέγιστα των κορυφών εκρόφησης (T_M , $^\circ\text{C}$).

Πίνακας 5.1: Μέγεθος πρωτογενών κρυστάλλων (d_c , nm), ενδοπλεγματική απόσταση ($d_{(111)}$, Å), παράμετρος πλέγματος (a , Å), όγκος κυψελίδας (Å³) και παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος (ϵ , %) των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8) μετά από πύρωση στους 600°C για 10 h.

Πίνακας 5.2: Τιμές ειδικής επιφάνειας (SSA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ειδικού όγκου πόρων (V_p , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) και μέσης διαμέτρου των πόρων (d_p , nm) των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$).

Πίνακας 5.3: Λόγος H/Pt, διασπορά Pt (D , %) και μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) όπως υπολογίστηκαν από τις τεχνικές TPD- H_2 και HAADF/STEM.

Πίνακας 5.4: Επίδραση του λόγου Ce/La στον ειδικό κινητικό ρυθμό ανά γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανά μήκος διεπιφάνειας Pt-Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (I_0 , $\text{cm g}_{\text{cat}}^{-1}$), R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) στους 250°C ($P_{CO}=0.03 \text{ bar}$, $P_{H_2O}=0.1 \text{ bar}$, $P_{He}=0.87 \text{ bar}$).

Πίνακας 5.5: Ποσότητες CO, CO₂ και H₂ (N_i , $\mu\text{mol g}^{-1}$) και μέγιστα θερμοκρασιών εκρόφησης (T_M , °C) όπως προσδιορίστηκαν από πειράματα TPD-CO στα καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0).

Πίνακας 6.1: Πρωτογενές μέγεθος κρυστάλλων (d_c , nm), παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος (ϵ , %), ειδική επιφάνεια BET (SSA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ειδικός όγκος πόρων (V_p , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), και μέση διάμετρος πόρων (d_p , nm) των υποστρωμάτων Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους. Επιπλέον δίνεται η διασπορά (D , %) και το μέσο μέγεθος Pt (d_{Pt} , nm) των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}, όπως προσδιορίστηκε από τη τεχνική HAADF-STEM και TPD-H₂.

Πίνακας 7.1: Μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} ($M = \text{Zr}^{4+}, \text{La}^{3+}$ και Ti^{4+} , $x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 1.0), όπως προσδιορίστηκαν από τις τεχνικές HAADF/STEM, HR-TEM και TPD-H₂. Δίνεται ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανα μήκος της διεπιφάνειας Pt-Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (I_0 , cm g^{-1}), R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) στους 300°C.

Πίνακας 7.2: Συγκέντρωση ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) και επιφανειακή κάλυψη (θ) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν υδρογόνο (H-pool) των καταλυτών 0.5 wt% Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} ($M = \text{Ti}^{4+}, \text{La}^{3+}$, $x = 0.0, 0.2, 1.0$) της αντίδρασης WGS στους 250 και 300°C.

Πίνακας 7.3: Συγκέντρωση ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) και επιφανειακή κάλυψη (θ) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν άνθρακα (C-pool) των καταλυτών 0.5 wt% Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} ($M = \text{Ti}^{4+}, \text{La}^{3+}$, $x = 0.0, 0.2, 1.0$) της αντίδρασης WGS στους 250 και 300°C.

Πίνακας 7.4: Συνολική ποσότητα ($\text{mmol } ^{16}\text{O g}_{\text{cat}}^{-1}$) του εναλλάξιμου ¹⁶O της επιφάνειας και της κύριας δομής (bulk) του στερεού (THF) καθώς και η ποσότητα ευκίνητων ειδών ¹⁸O που συμμετέχουν στην αντίδραση WGS στους 300°C για τους καταλύτες 0.5 wt% Pt/Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} ($x = 0.0, 0.2$ και 1.0).

Πίνακας 7.5: Μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA, U) όπως προσδιορίστηκε από τη τεχνική TPD-H₂. Δίνεται ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανα μήκος διεπιφάνειας Pt-Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (I_0 , cm g^{-1}), R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) στους 250°C.

Πίνακας 7.6: Συγκέντρωση ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) και επιφανειακή κάλυψη (θ) των ενεργών ειδών H-pool και C-pool της αντίδρασης WGS στους 250°C καθώς και το εύρος (Δx , Å) της δραστικής ζώνης γύρω από τα σωματίδια Pt για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U, CA).

Πίνακας 8.1: Πρωτογενές μέγεθος κρυστάλλων (d_c , nm), ειδική επιφάνεια (SSA, $m^2 g^{-1}$), ειδικός όγκος πόρων (V_p , $cm^3 g^{-1}$) και μέση διάμετρος πόρων (d_p , nm) των στερεών (1-x) % κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x % κ.β. CNT ($x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1, 100$).

Πίνακας 8.2: Ποσότητα ατομικού υδρογόνου που εκροφήθηκε (N_H , $\mu mol H g^{-1}$), διασπορά της μεταλλικής φάσης (D, %), μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Pt (d_{Pt} , nm) και θερμοκρασίες εμφάνισης μεγίστου εκρόφησης H_2 ($T_M^{(i)}$, $^{\circ}C$) για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/1-x %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ /x %κ.β. CNT ($x = 0, 7.5, 32.5, 44.1$).

Πίνακας 8.3: Συνολική ποσότητα καταναλισκόμενου H_2 και θερμοκρασίες εμφάνισης μεγίστου ρυθμού κατανάλωσης H_2 (T_M , $^{\circ}C$) κατά τη διάρκεια του πειράματος H_2 -TPR στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT ($x = 0, 7.5, 20.5, 32.5$ και 44.1).

Πίνακας 8.4: Εκροφούμενες ποσότητες N_i ($\mu mol g_{cat}^{-1}$) H_2 , CO και CO_2 και θερμοκρασίες εμφάνισης του μεγίστου ρυθμού εκρόφησης στα πειράματα TPD-CO για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT ($x = 0, 7.5, 32.5, 44.1$). N_i ($\mu mol g^{-1}$): ποσότητες CO, CO_2 και H_2 που εκροφήθηκαν μέχρι τους 800 $^{\circ}C$.

Πίνακας 8.5: Ενέργειες σύνδεσης (eV) που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική μικροσκοπία ακτίνων-X (XPS) στα στερεά καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT ($x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1, 100$) μετά από οξειδωση και αναγωγή τους.

Πίνακας 8.6: Ατομική επιφανειακή σύσταση (atom-%) των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT ($x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1, 100$) μετά από οξειδωση και αναγωγή όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής XPS.

Πίνακας 9.1: Μέσο μέγεθος πρωτογενών σωματιδίων α - Fe_2O_3 και $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ για τα στερεά x %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ ($x = 0, 10, 15, 20$ και 30).

Πίνακας 9.2: Τιμές των παραμέτρων Mössbauer στους 300 K για τους καταλύτες x %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ ($x = 10, 15, 20$ και 30).

Πίνακας 9.3: Τιμές των παραμέτρων Mössbauer στους 200 K για τους καταλύτες 30 %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ και 20 %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$.

Πίνακας 9.4: Συνολική ποσότητα καταναλισκόμενου H_2 (N_{H_2} , $\mu mol g_{cat}^{-1}$) στα πειράματα H_2 -TPR για τους καταλύτες x %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ ($x = 0, 10, 15, 20$ και 30).

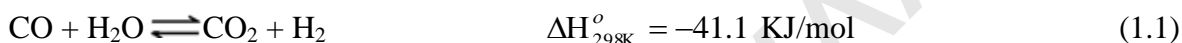
Πίνακας 9.6: Ποσότητες CO και CO_2 (N_i , $\mu mol g_{cat}^{-1}$) που εκροφήθηκαν στο πείραμα TPD-CO από τα καταλυτικά συστήματα x %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ ($x=0, 10, 15, 20$ και 30).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.1. Βιομηχανική Αντίδραση Water-Gas Shift

Η αντίδραση *Water-Gas Shift* αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1888 [1]. Σήμερα αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι του δικτύου των αντιδράσεων της βιομηχανικής παραγωγής H_2 μέσω αναμόρφωσης φυσικού αερίου, υδρογονανθράκων, και διαφόρων αλκοολών με χρήση ατμού (*steam reforming*) [2-7]. Στην αντίδραση WGS το μονοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με νερό (υδρατμό) σχηματίζοντας διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο:

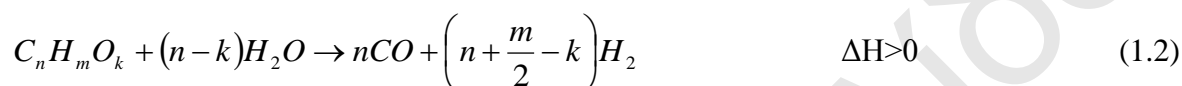


Το 1888 διαπιστώθηκε ότι με χρήση ερυθροπυρωμένων υλικών το μονοξειδίου του άνθρακα και οι υδρατμοί μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο [1]. Το 1914, οι Bosch και Wild [8] βρήκαν ότι τα οξειδία του σιδήρου και χρωμίου μπορούν να μετατρέψουν το CO σε CO₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-500°C. Με χρήση πολλαπλών κλινών επιτεύχθηκε μείωση του CO σε ~1 %κ.ό. Οι καταλύτες αυτοί εξακολουθούν μέχρι σήμερα να αποτελούν τη βάση των βιομηχανικών καταλυτών της αντίδρασης WGS η οποία διεξάγεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, ο καταλύτης με βάση το Fe είναι λιγότερο δραστικός. Για να επιτευχθεί υψηλή μετατροπή CO σε χαμηλές θερμοκρασίες (190-250°C), ένας δεύτερος πιο ενεργός καταλύτης (CuO/ZnO) αναπτύχθηκε το 1931 [9]. Ο καταλύτης όμως αυτός δεν χρησιμοποιήθηκε λόγω της ευαισθησίας του σε φαινόμενα συσσωμάτωσης. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίστηκε με χρήση Al₂O₃, όπου η μηχανική αντοχή των τεμαχιδίων του καταλύτη και επομένως ο χρόνος ζωής του αυξήθηκαν σημαντικά.

Οι πολλαπλές καταλυτικές κλίνες, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, μετά τη δεκαετία του '60 αντικαταστάθηκαν από δύο ξεχωριστές κλίνες, από τις οποίες η μια περιλάμβανε καταλύτη Fe₃O₄/Cr₂O₃ και η άλλη καταλύτη Cu/ZnO/Al₂O₃ [2, 10]. Το υδρογόνο που παράγεται χρησιμοποιείται κυρίως για τη σύνθεση αμμωνίας και την επεξεργασία του πετρελαίου (*hydro-treating of petroleum stock*) [2, 10]. Τα τελευταία χρόνια όμως, με το ενδιαφέρον που υπάρχει για την παραγωγή υδρογόνου ως καύσιμο από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως η βιομάζα, η αντίδραση αναμόρφωσης έχει αναδειχθεί ως η κύρια αντίδραση παραγωγής του, λαμβάνοντας κυρίαρχη θέση στον τομέα της περιβαλλοντικής

κατάλυσης [11-13]. Η συγκεκριμένη αντίδραση χρησιμοποιείται επειδή θεωρείται ως η πιο οικονομική αλλά και αποδοτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου. Τα κύρια βήματα της διαδικασίας αυτής παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1 [10]:

1. Καθαρισμός και προετοιμασία της πρώτης ύλης ανάλογα με την τεχνολογία που θα χρησιμοποιηθεί (feedstock purification). Συγκεκριμένα, απομακρύνονται κάποια στοιχεία τα οποία μπορεί να δράσουν ως δηλητήρια των καταλυτών, όπως για παράδειγμα, θειούχες ενώσεις (π.χ. H_2S), χλωριούχες, κτλ.
2. Η αντίδραση αναμόρφωσης του βιοκαυσίμου με υδρατμό, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία [14, 15]:



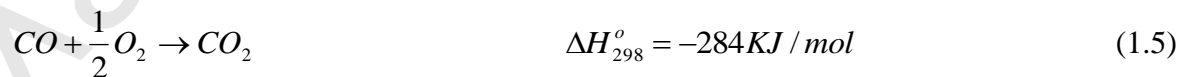
Στο αέριο ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα αναμόρφωσης υπάρχει σημαντική ποσότητα CO (~10 % κ.ό.) [11].

3. Η αντίδραση *Water Gas Shift*, που σκοπό έχει την απομάκρυνση του CO, το οποίο αποτελεί «δηλητήριο» για τα ηλεκτρόδια Pt των στοιχείων καυσίμου τύπου PEM, αλλά και την επιπλέον παραγωγή υδρογόνου (Εξ. 1.3) [16].

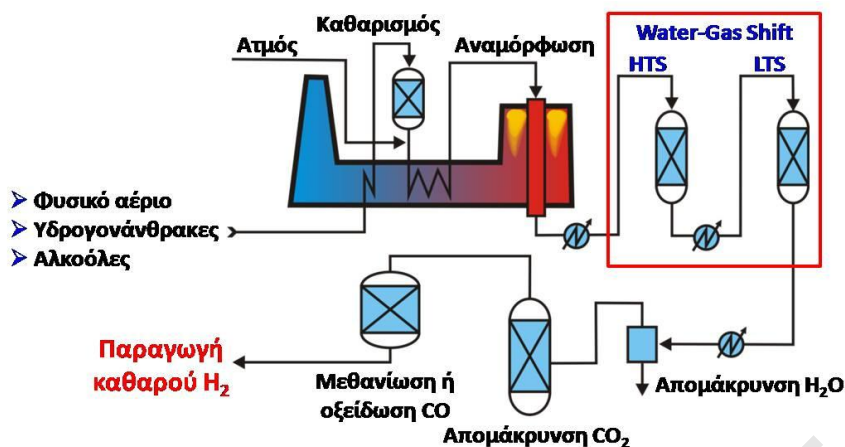


Η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια: το πρώτο σε υψηλή θερμοκρασία, και το δεύτερο σε χαμηλή θερμοκρασία. Το αέριο ρεύμα στην έξοδο του αντιδραστήρα υψηλής θερμοκρασίας περιέχει 3-5 % κ.ό. CO, ενώ στην έξοδο του αντιδραστήρα χαμηλής θερμοκρασίας, το CO κυμαίνεται από 0.5-1 % κ.ό. [11, 13].

4. Απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα μέσω προσρόφησης του σε στερεούς προσροφητές, όπως είναι το CaO [17].
5. Η αντίδραση μεθανίωσης (Εξ. 1.4) ή οξειδωσης (Εξ. 1.5) του CO, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μείωση της συγκέντρωσης του σε επιθυμητά επίπεδα (<10 ppm).



Το αέριο ρεύμα υδρογόνου, απαλλαγμένο από το μονοξείδιο του άνθρακα, οδηγείται στην κυψελίδα καυσίμου για να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα [10-13].

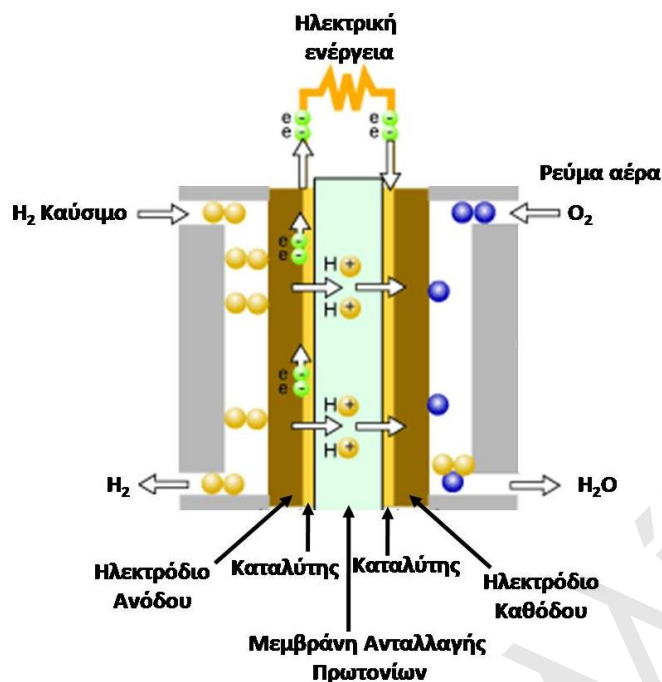


Σχήμα 1.1: Τα κύρια βήματα της βιομηχανικής διαδικασίας παραγωγής υδρογόνου.

1.1.1. Κυψελίδες καυσίμου με μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEM Fuel Cells)

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικά συστήματα όπου η χημική ενέργεια του καυσίμου (π.χ. υδρογόνου) μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο παραγωγής θερμότητας [18-21]. Αντίθετα, στις μηχανές εσωτερικής καύσης η χημική ενέργεια μετατρέπεται σε θερμική και στη συνέχεια σε κινητική ενέργεια.

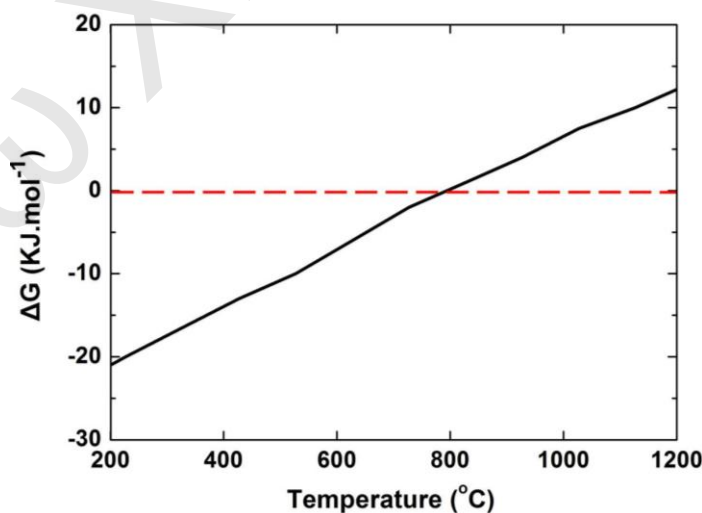
Οι κυψελίδες καυσίμου (Σχήμα 1.2) αποτελούνται από δυο ηλεκτρόδια τα οποία διαχωρίζονται από μια μεμβράνη (πολυμερικού τύπου), που έχει ρόλο ηλεκτρολύτη [20, 21]. Μεταξύ της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων υπάρχει ένα στρώμα καταλύτη. Το υδρογόνο τροφοδοτεί την άνοδο της κυψελίδας (θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, οξείδωση H_2), το οποίο ερχόμενο σε επαφή με τον καταλύτη διαχωρίζεται σε θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου (H^+) και ηλεκτρόνια (e^-). Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος προς την κάθοδο, δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα, αφού η μεμβράνη αποτρέπει τη διέλευση τους μέσω αυτής [20, 21]. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα υδρογόνου διαπερνούν τη μεμβράνη και ενώνονται με το οξυγόνο το οποίο τροφοδοτείται στην κάθοδο (αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο, αναγωγή O_2), όπου παράγεται νερό. Τα δυο στρώματα του στηριζόμενου καταλύτη (λεπτό στρώμα λευκοχρύσου (Pt) σε επιφάνεια άνθρακα) χρησιμεύουν στην αύξηση της ταχύτητας των αντιδράσεων διάσπασης του μορίου του υδρογόνου και της αντίδρασης των κατιόντων υδρογόνου με το οξυγόνο για δημιουργία νερού, στην άνοδο και στην κάθοδο, αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο ποσοστό νερού που σχηματίζεται ψύχεται και χρησιμοποιείται στο σύστημα, ενώ ένα μέρος ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα υπό μορφή υδρατμών. Το καύσιμο H_2 και ο αέρας εισέρχονται στην κυψελίδα καυσίμου με τη βοήθεια διπολικών πλακών (*dipolar plates*) [18-21].



Σχήμα 1.2: Αρχή λειτουργίας κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM.

1.2. Θερμοδυναμική της Αντίδρασης WGS

Η αντίδραση WGS είναι αντιστρεπτή και μετρίως εξώθερμη ($\Delta H^{\circ} < 0$) [2, 3, 10]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG°) αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Το ΔG° γίνεται θετικό για θερμοκρασίες πάνω από 794°C [22]. Έτσι, υψηλές μετατροπές CO είναι εφικτές μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες ($\Delta G^{\circ} < 0$).

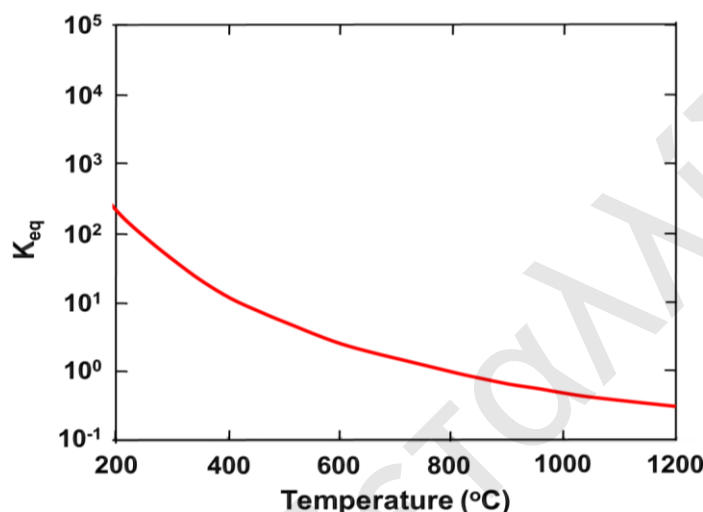


Σχήμα 1.3: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG°) της αντίδρασης WGS συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Η μεταβολή του $\Delta G_{R,T}^{\circ}$ της αντίδρασης συνδέεται με τη σταθερά ισορροπίας, K_{eq} μέσω της σχέσης (1.6) [3]:

$$\Delta G_{R,T}^{\circ} = -RT \ln K_{eq} \Rightarrow K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{R,T}^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left[\left(\frac{4577.8}{T}\right) - 4.33\right] \quad (1.6)$$

Χρησιμοποιώντας την Εξ. (1.6) κατασκευάζεται το διάγραμμα σταθερά ισορροπίας K_{eq} συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 1.4), όπου η σταθερά ισορροπίας ελαττώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας [2, 3]. Έτσι, η κινητική της αντίδρασης ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες [23].



Σχήμα 1.4: Μεταβολή σταθεράς ισορροπίας, K_{eq} της αντίδρασης WGS συναρτήσει της θερμοκρασίας [23].

Με βάση τη σταθερά ισορροπίας, K_{eq} (Εξ. 1.7) και την Εξ. (1.6) μπορεί να υπολογιστεί, για δεδομένη σύσταση τροφοδοσίας, η μέγιστη θερμοδυναμικά επιτρεπόμενη μετατροπή CO (X_{eq}) σε κάθε θερμοκρασία.

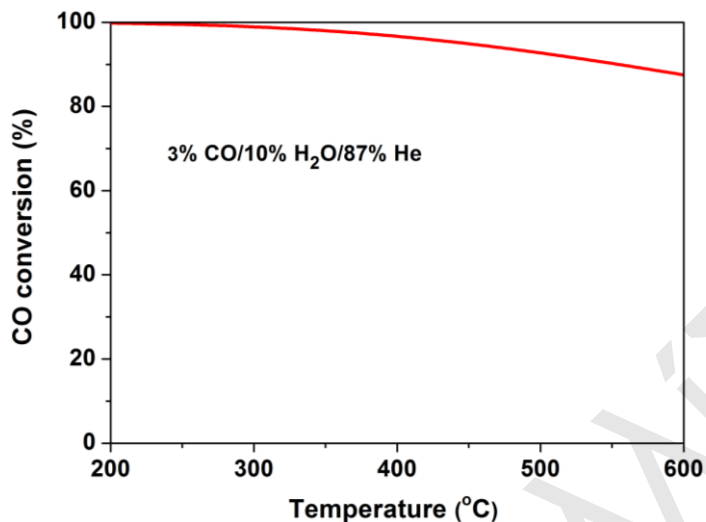
$$K_{eq} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{H_2O} P_{CO}} \quad (1.7)$$

Από τις Εξς. (1.6) – (1.7) λαμβάνεται η Εξ. (1.8) [24]:

$$\frac{(y_{CO}^{in} X_{eq})^2}{(y_{CO}^{in} - y_{CO}^{in} X_{eq})(y_{H_2O}^{in} - y_{H_2O}^{in} X_{eq})} = \exp\left[\left(\frac{4577.8}{T}\right) - 4.33\right] \quad (1.8)$$

όπου, y_{CO}^{in} το μοριακό κλάσμα CO στην τροφοδοσία, $y_{H_2O}^{in}$ το μοριακό κλάσμα H_2O στην τροφοδοσία, και X_{eq} η μέγιστη μετατροπή CO σε κάθε θερμοκρασία. Στο Σχήμα 1.5 δίνεται η μέγιστη μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για σύσταση τροφοδοσίας 3%CO/10% H_2O /He ($y_{CO}^{in} = 0.03$ και $y_{H_2O}^{in} = 0.1$), ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό στην παρούσα Δ.Δ. Η μετατροπή του CO σε συνθήκες ισορροπίας (X_{eq}) στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-600°C λαμβάνει τιμές από 99.8 μέχρι

86.7%. Όπως φαίνεται από την Εξ. (1.8), η σύσταση του αερίου μίγματος επηρεάζει την καμπύλη θερμοδυναμικής ισορροπίας (X_{eq}).



Σχήμα 1.5: Μέγιστη μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για σύσταση τροφοδοσίας 3%CO/10% H_2O /87%He.

Εξαιτίας των πιο πάνω περιορισμών, η αντίδραση WGS στη βιομηχανία πραγματοποιείται σε δύο αδιαβατικά στάδια για επίτευξη μέγιστης μετατροπής CO:

(α) σε υψηλές θερμοκρασίες (350-450°C, **HT-WGS**) για γρήγορη και ποσοτική μετατροπή του CO σε συγκεντρώσεις 3-5 %κ.ό., και

(β) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (180-250°C, **LT-WGS**) για μείωση της συγκέντρωσης CO σε επίπεδα μικρότερα του 1 %κ.ό.

Στο κάθε στάδιο χρησιμοποιείται διαφορετικός βιομηχανικός καταλύτης (Fe_3O_4/Cr_2O_3 και $Cu/ZnO/Al_2O_3$) [25].

1.3. Στηριζόμενοι Καταλύτες Pt για την Αντίδραση Water-Gas Shift Χαμηλής Θερμοκρασίας

1.3.1. Εισαγωγή

Οι συμβατικοί (conventional) βιομηχανικοί καταλύτες της αντίδρασης Water- Gas Shift δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές για κινητές (mobile) και μικρής έως μέτριας κλίμακας κυψελίδες καυσίμου (small-to-medium-scale fuel cells) για παραγωγή ενέργειας, κυρίως εξαιτίας του όγκου, του βάρους, και του κόστους που απαιτείται [26]. Επιπλέον, οι καταλύτες Fe_3O_4/Cr_2O_3 και $Cu/ZnO/Al_2O_3$ είναι πυροφορικοί (pyrophoric) και πρέπει να απομονώνονται κατά τη διάρκεια που το σύστημα είναι εκτός λειτουργίας και υπάρχει ροή αερίου σ' αυτό. Επιπλέον, τα δυο είδη καταλυτών (HTS, LTS) απαιτούν προσεκτική ενεργοποίηση πριν χρησιμοποιηθούν με αποτέλεσμα να χρειάζονται αρκετά

στάδια προετοιμασίας [26]. Οι προσπάθειες λοιπόν της επιστημονικής κοινότητας συγκεντρώνονται στην ανάπτυξη νέων καταλυτών με τα εξής κύρια χαρακτηριστικά: (α) υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, (β) να μην απαιτείται εξειδικευμένη ενεργοποίηση του καταλύτη πριν τη χρήση του, και (γ) να μην παρουσιάζει πυροφορικότητα [26, 27].

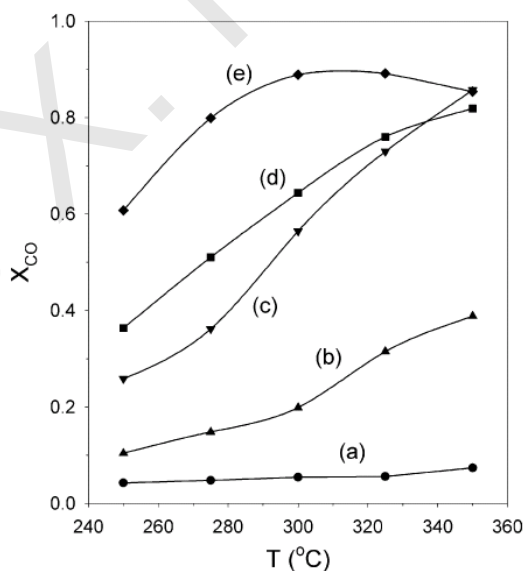
Η αντίδραση WGS έχει μελετηθεί σε στηριζόμενους καταλύτες μετάλλων, όπως Pt [26, 28, 29], Rh [26, 28-30], Ru [26, 28, 31], Pd [26, 28, 32], Au [28, 33-36], Re [28], Os [28], Ir [28, 37], Ag [35], Cu [28, 35, 38], Ni [28, 32, 38], Fe [28, 32], και Co [28, 32] στηριγμένων σε οξειδία ή μεικτά οξειδία μετάλλων. Έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές ότι οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt έχουν υψηλότερη ενεργότητα από άλλους μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες [26, 39, 40]. Συγκεκριμένα, ακολουθείται η εξής σειρά δραστηριότητας: Pt>Rh>Ru>Pd [26, 39]. Επίσης, σύμφωνα με τους Jacobs et al. [40] σε στηριζόμενους καταλύτες M/CeO₂ η καταλυτική ενεργότητα ακολουθεί τη σειρά: Pt>Ni>Fe>Cu, Au>Co. Ανάμεσα σε όλα τα καταλυτικά συστήματα που έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα, οι καταλύτες Pt στηριζόμενοι στο CeO₂ και σε υποστρώματα βασισμένα στο οξείδιο του δημητρίου, χαρακτηρίζονται από υψηλή ενεργότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης, και εμφανίζονται υποσχόμενοι για προώθηση της αντίδρασης LT-WGS [39, 40]. Ωστόσο, μελέτες [41] έδειξαν ότι αν χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία το αέριο μίγμα από την έξοδο του αντιδραστήρα αναμόρφωσης, οι καταλύτες ευγενών μετάλλων στηριζόμενοι σε CeO₂ εμφανίζουν σταδιακή απενεργοποίηση. Η απενεργοποίηση αυτή πιθανό να οφείλεται στη μη αντιστρεπτή αναγωγή του υποστρώματος [41] και/ή σε δομικές αλλαγές και συσσωμάτωση των κρυστάλλων του μετάλλου [42, 43].

1.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την ενεργότητα της αντίδρασης LT-WGS

1.3.2.1. Επίδραση φόρτισης και μεγέθους κρυσταλλιτών Pt

Ο Jacobs et al. [44] μελέτησαν τους καταλύτες CeO₂, 0.5%Pt/CeO₂, 1.0%Pt/CeO₂, 2.5%Pt/CeO₂ και 5%Pt/CeO₂ (d_{Pt}=1-2 nm) με στόχο τη μελέτη της επίδρασης της φόρτισης του μετάλλου στην καταλυτική ενεργότητα. Ο καταλύτης με τη μεγαλύτερη φόρτιση (5 %κ.β. Pt) επιδεικνύει τη μεγαλύτερη μετατροπή CO (Σχήμα 1.6) κατά την αντίδραση WGS στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-350°C για τροφοδοσία CO/H₂O/H₂/N₂. Ο καταλύτης χωρίς μέταλλο παρουσιάζει μηδενική ενεργότητα. Η μετατροπή του CO αυξάνεται με αύξηση της φόρτισης Pt λόγω της μερικής αναγωγής του CeO₂ σε χαμηλή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας των ενεργών υδροξυλομάδων που συνδέονται με την οξειδωτική κατάσταση Ce³⁺, όπως βρέθηκε από πειράματα XANES

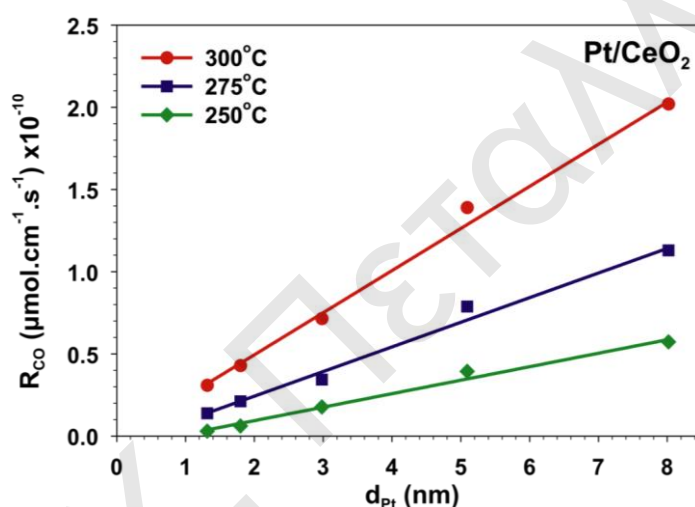
(X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) και H₂-TPR. Υπάρχουν δυο τρόποι παραγωγής των υδροξυλομάδων [44]: (α) το H₂ προσροφάται διασπαστικά στον Pt⁰ και μέσω του φαινομένου spillover διαχέεται στο CeO₂ (πλεγματικά οξυγόνα) με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ενεργές υδροξυλομάδες OH και Ce³⁺, και (β) το H₂ ή CO αντιδρούν με τα οξυγόνα του υποστρώματος (σχηματίζοντας H₂O και CO₂) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κενές θέσεις οξυγόνου και Ce³⁺. Στη συνέχεια, το H₂O διασπάται στις κενές θέσεις σχηματίζοντας OH στην επιφάνεια του υποστρώματος. Από πειράματα *in situ* DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) βρέθηκε ότι το CO αντιδρά με τις ενεργές OH προς παραγωγή φορμικών ειδών. Επίσης διαπιστώθηκε ότι ο καταλύτης με τη μεγαλύτερη φόρτιση επιταχύνει το ρυθμό διάσπασης των φορμικών ειδών. Συνεπώς, το μέταλλο (Pt) συμμετέχει στο μηχανισμό της αντίδρασης, αυξάνοντας το ρυθμό διάσπασης των επιφανειακών φορμικών ειδών, υποδεικνύοντας πιθανή θετική συνεισφορά στην καταλυτική ενεργότητα ανά ενεργό κέντρο. Σύμφωνα με μελέτες [44-47] που εξετάζουν την επίδραση της φόρτισης μετάλλου, έχει βρεθεί ότι ρόλος του μετάλλου (π.χ. Pt) είναι να προωθεί την επιφανειακή αναγωγή του οξειδίου του δημητρίου και να δημιουργεί γεφυρωτές υδροξυλομάδες σε χαμηλές θερμοκρασίες [46, 47], όπως επίσης να επιταχύνει τη διάσπαση των φορμικών ειδών.



Σχήμα 1.6: Μετατροπή CO σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για καταλύτες με διαφορετική φόρτιση: (α) CeO₂, (β) 0.5%Pt/CeO₂, (γ) 1.0%Pt/CeO₂, (δ) 2.5%Pt/CeO₂ και (ε) 5%Pt/CeO₂ [44].

Οι Panagiotopoulou και Kondarides μελέτησαν την αντίδραση WGS σε καταλύτες Pt/TiO₂ [47] και Pt/CeO₂ [39] με φορτίσεις στην περιοχή 0.1-5 %κ.β. Η σύσταση του αερίου τροφοδοσίας ήταν 3%CO/10%H₂O/87%He. Με αύξηση της φόρτισης Pt από 0.1 σε 5.0 %κ.β. διαπίστωσαν αύξηση της μετατροπής του CO. Η ενέργεια ενεργοποίησης και

ο αριθμός αναστροφής (TOF, s^{-1}) βρέθηκαν να μη εξαρτώνται από τη φόρτιση ή από το μέγεθος των κρυσταλλιτών Pt στη περιοχή 1.2-16.2 nm. Όμοια αποτελέσματα λήφθηκαν από τους Kalamaras et al. [48] στη μελέτη τους σε στηριζόμενους καταλύτες Pt/CeO₂ φόρτισης 0.1-2.0 %κ.β. Στη μελέτη αυτή [48], για πρώτη φορά, ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS εκφράστηκε ανά μήκος διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος (R_{CO} , $\mu\text{mol cm}^{-1} s^{-1}$). Βρέθηκε μια γραμμική σχέση μεταξύ αυτού του κινητικού ρυθμού και του μέσου μεγέθους σωματιδίων Pt (Σχήμα 1.7). Το πιο πάνω έδειξε ότι τα άτομα Pt στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος επιδρούν με διαφορετικό τρόπο στο υπόστρωμα (εξάρτηση ηλεκτρονικής πυκνότητας ατόμων Pt από το μέγεθος των σωματιδίων Pt).

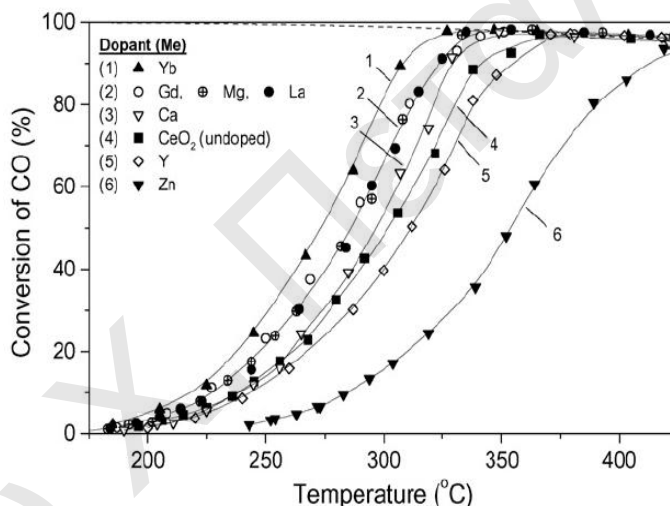


Σχήμα 1.7: Εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανά μήκος διεπιφάνειας Pt-CeO₂ (R_{CO} , $\mu\text{mol cm}^{-1} s^{-1}$) συναρτήσει του μέσου μεγέθους των σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) [48].

Αυξάνοντας τη φόρτιση Pt αυξάνεται σημαντικά το κόστος στηριζόμενων καταλυτών Pt, με αποτέλεσμα να μην καθίστανται ελκυστικοί για βιομηχανικές εφαρμογές. Η εύρεση νέων καταλυτικών συστημάτων χαμηλής φόρτισης Pt που να έχουν υψηλή ενεργότητα αποτελεί πρόκληση για τους επιστήμονες της ετερογενούς κατάλυσης. Έχει αποδειχθεί [39] ότι οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt φόρτισης 0.5 %κ.β. παρουσιάζουν υψηλότερη ενεργότητα όταν σαν υπόστρωμα χρησιμοποιείται ευκόλως αναγόμενο οξείδιο (π.χ. CeO₂, TiO₂, La₂O₃) σε σχέση με τα μη αναγόμενα οξείδια (π.χ. Al₂O₃, MgO, SiO₂). Επιπλέον, έχει αναφερθεί [49-63] ότι η προσθήκη προωθητών στο CeO₂ αυξάνει την κινητικότητα του πλεγματού οξυγόνου και κατά συνέπεια την καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση WGS (βλέπε § 1.3.2.2).

1.3.2.2. Επίδραση χημικής φύσης υποστρώματος στην καταλυτική ενεργότητα

Οι Panagiotopoulou et al. [49] μελέτησαν την επίδραση διαφόρων προωθητών στο CeO_2 . Συγκεκριμένα, εξέτασαν τα καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. $\text{Pt/Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-550°C και τροφοδοσία 3%CO/10% H_2O /87%He. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μετατροπή του CO εξαρτάται από το είδος του προωθητή που χρησιμοποιείται, όπου στους 250°C βρέθηκε να ακολουθεί τη σειρά: $\text{Yb} > \text{Gd} > \text{Zr} > \text{Mg} > \text{La} > \text{CeO}_2$ (undoped) $> \text{Ca} > \text{Y} > \text{Zn}$ (Σχήμα 1.8). Διαπίστωσαν επίσης ότι δεν υπάρχει σχέση της ειδικής επιφάνειας (BET) ή του μεγέθους των σωματιδίων του CeO_2 (XRD) ή της διασποράς του μετάλλου (H_2 -TPD) με την ενεργότητα της αντίδρασης WGS. Έτσι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η καταλυτική ενεργότητα έχει να κάνει με τη χημική φύση των προωθητών και όχι με τα μορφολογικά ή δομικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος.



Σχήμα 1.8: Μετατροπή CO σε σχέση με τη θερμοκρασία για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. $\text{Pt/Ce}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ [49].

Οι Jeong et al. [50] διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης 1 %κ.β. $\text{Pt/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ παρουσιάζει υψηλότερη ενεργότητα σε σύγκριση με τον καταλύτη 1%κ.β. $\text{Pt/Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, εξαιτίας της μεγαλύτερης διασποράς Pt, της μεγαλύτερης ικανότητας αναγωγής του, και της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου (OSC). Οι πιο πάνω ιδιότητες οφείλονται στη χημική σύσταση του υποστρώματος $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Η μελέτη της αντίδρασης WGS έγινε στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-350°C με τροφοδοσία $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$.

Πίνακας 1.1: Καταλυτικά συστήματα βασισμένα στο CeO₂ τα οποία μελετήθηκαν ως προς την αντίδραση WGS.

Καταλυτικό σύστημα	Σειρά καταλυτικής ενεργότητας	Βιβλιογραφία
1%Pt/CeO ₂ ,	Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ} >Pt/CeO ₂ >	[55] ^(α)
1%Pt/Ce ₇₅ Sm ₂₅ O _{2-δ} ,	Pt/Ce _{0.75} Sm _{0.25} O _{2-δ} > Pt/Ce _{0.75} La _{0.25} O _{2-δ} ,	
1%Pt/Ce ₇₅ La ₂₅ O _{2-δ} ,	Pt/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ} > Pt/Ce _{0.60} Zr _{0.40} O _{2-δ} >	
1%Pt/Ce _{1-x} Zr _x O _{2-δ} (x=0.25, 0.40, 0.50, 0.75)	Pt/Ce _{0.50} Zr _{0.50} O _{2-δ} > Pt/Ce _{0.25} Zr _{0.75} O _{2-δ}	
0.5%Pt/TiO ₂ ,	Pt/6.6%CeO ₂ /TiO ₂ >Pt/TiO ₂ >	[56] ^(β)
0.5%Pt/CeO ₂ και 0.5%Pt/6.6%CeO ₂ /TiO ₂	Pt/CeO ₂	
0.5%Pt/TiO ₂ ,	Pt/TiO ₂ >Pt/6.6%CeO ₂ /TiO ₂ >	[57] ^(γ)
0.5%Pt/CeO ₂ και 0.5%Pt/6.6%CeO ₂ /TiO ₂	Pt/CeO ₂	
1%Pt/x%V ₂ O ₅ -CeO ₂ x=1, 6, 12, 18	Pt/6%V ₂ O ₅ -CeO ₂ >Pt/12%V ₂ O ₅ - CeO ₂ >Pt/1%V ₂ O ₅ -CeO ₂ >Pt/18%V ₂ O ₅ - CeO ₂ >Pt/CeO ₂	[58] ^(β)
1%Pt/Ce _{1-x} Zr _x O _{2-δ} x=0.0, 0.4, 1.0	Pt/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O _{2-δ} >Pt/CeO ₂ >Pt/ZrO ₂	[59] ^(γ)
1%Pt/1.4%MgO/CeO ₂ (I) (εμποτισμός) 1%Pt/1.4%MgO/CeO ₂ (P) 1%Pt/CeO ₂ , 1%Pt/MgO (μέθοδος συγκαταβύθισης)	Pt/1.4%MgO/CeO ₂ (I) > Pt/1.4%MgO/CeO ₂ (P)> Pt/CeO ₂ > Pt/MgO	[60] ^(β)
1%Pt/Ce _{1-x} Zr _x O _{2-δ} x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0	Pt/CeO ₂ ~Pt/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O _{2-δ} >Pt/Ce _{0.6} Zr _{0.4} O _{2-δ} > Pt/Ce _{0.4} Zr _{0.6} O _{2-δ} > Pt/Ce _{0.2} Zr _{0.8} O _{2-δ} >Pt/ZrO ₂	[61] ^(β)
1%Pt/Ce _{1-x} Zr _x O _{2-δ}	Pt/Ce _{1-x} Zr _x O _{2-δ} > Pt/CeO ₂ >Pt/ZrO ₂	[53] ^(α) , [62] ^(α)
0.5%Pt/Ce _{1-x} Ti _x O _{2-δ} 0.5%Pt/Ce _{1-x} Zr _x O _{2-δ} 0.5%Pt/Ti _{1-x} Zr _x O _{2-δ}	Pt/Ce _{0.5} Ti _{0.5} O _{2-δ} > Pt/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O _{2-δ} ~ Pt/CeO ₂ > Pt/Ce _{0.2} Ti _{0.8} O _{2-δ} > Pt/Ce _{0.8} Zr _{0.2} O _{2-δ} > Pt/Ti _{0.5} Zr _{0.5} O _{2-δ} > Pt/ZrO ₂	[63] ^(γ)

^(α): μίγμα CO/CO₂/H₂/H₂O/He, ^(β): CO/CO₂/CH₄/H₂O/H₂/He, ^(γ): CO/H₂O/He.

Εξετάστηκε ο καταλύτης 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}Ca_xO_{2-δ} (x=0.0, 0.1, 0.25, 0.5) με αέριο μίγμα CO/H₂O/H₂/N₂/He στους 200-300°C [51]. Η καταλυτική ενεργότητα βρέθηκε να ακολουθεί τη σειρά: Pt/Ce_{0.5}Ca_{0.5}O_{2-δ} > Pt/Ce_{0.75}Ca_{0.25}O_{2-δ} > Pt/Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{2-δ} > Pt/CeO₂ > Pt/CaO. Η αύξηση της ενεργότητας οφείλεται σε αύξηση της κινητικότητας των οξυγόνων του υποστρώματος και της ικανότητας αναγωγής λόγω της εξασθένισης του δεσμού Ce-O. Από μετρήσεις *in situ* DRIFTS έχει διαπιστωθεί ότι ο μεγαλύτερος ρυθμός διάσπασης των φορμικών ειδών σχετίζεται με τη μεγαλύτερη κινητικότητα των οξυγόνων στους καταλύτες με χρήση προωθητή. Η ίδια ομάδα ερευνητών [52] μελέτησε τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}M_{0.5}O_{2-δ} (M=Ba²⁺, Hf⁴⁺, La³⁺, Y³⁺, Zn²⁺). Διαπίστωσαν ότι η καταλυτική ενεργότητα ακολουθεί τη σειρά: Pt/Ce_{0.5}Ba_{0.5}O_{2-δ} > Pt/Ce_{0.5}Y_{0.5}O_{2-δ} > Pt/Ce_{0.5}Hf_{0.5}O_{2-δ} > Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} > Pt/CeO₂ > Pt/Ce_{0.5}Zn_{0.5}O_{2-δ}. Η προσθήκη Ba²⁺, Y³⁺, Hf⁴⁺ και La³⁺ αυξάνει την ικανότητα αναγωγής του Ce_{0.5}M_{0.5}O_{2-δ} και το ρυθμό διάσπασης των φορμικών ειδών (ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης).

Επίσης, έχει διαπιστωθεί [53, 54] ότι η χρήση μικτών οξειδίων δημητρίου Pt/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} διευκολύνει τη διάσπαση των φορμικών ειδών (ενδιάμεσα ενεργά είδη), εξαιτίας των ευκίνητων οξυγόνων του υποστρώματος. Στον Πίνακα 1.1 δίνονται στηριζόμενοι καταλύτες Pt σε υποστρώματα βασισμένα στο οξείδιο του δημητρίου που μελετήθηκαν ως προς την αντίδραση WGS.

1.3.2.3. Επίδραση μεγέθους σωματιδίων υποστρώματος και ειδικής επιφάνειας στην καταλυτική ενεργότητα

Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του υποστρώματος και της ειδικής επιφάνειας στην καταλυτική ενεργότητα της αντίδρασης WGS εξετάστηκε σε καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/TiO₂, όπου χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά εμπορικά υποστρώματα TiO₂ [47, 64]. Η αντίδραση WGS μελετήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 150-550°C με αέριο μίγμα 3%CO/10%H₂O/87%He. Βρέθηκε ότι ο ρυθμός της αντίδρασης WGS βελτιώνεται σημαντικά όταν ο Pt διασπείρεται στο TiO₂ με το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων ή με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός ανά επιφανειακό άτομο Pt αυξάνεται πάνω από δυο φορές με μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων TiO₂ από 35 σε 16 nm, ή αύξηση της ειδικής επιφάνειας από 8 σε 71 m²/g, με παράλληλη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης από 16.9 σε 11.9 kcal/mol. Τα πιο πάνω αποτελέσματα οφείλονται στην αύξηση της ικανότητας αναγωγής του TiO₂ με αύξηση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη, ή με μείωση του μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων του υποστρώματος (TiO₂) [64].

Η ίδια ομάδα ερευνητών σε μια άλλη μελέτη τους [39] εξέτασαν τον καταλύτη Pt/CeO₂ ο οποίος πυρώθηκε σε θερμοκρασίες μεταξύ 450 και 600°C έτσι ώστε το μέγεθος των πρωτογενών κρυστάλλων του CeO₂ να κυμαίνεται από 10 έως 32 nm, και η ειδική επιφάνεια του από 3.3 έως 57 m²/g. Παρατήρησαν ότι ο αριθμός αναστροφής (TOF) του καταλύτη Pt/CeO₂ δεν εξαρτάται από το μέγεθος των πρωτογενών κρυστάλλων (10-32 nm) ή την ειδική επιφάνεια (3.3-57 m²/g) του CeO₂. Τα αποτελέσματα αυτά είναι αντίθετα με αυτά που έχουν βρεθεί για τον καταλύτη Pt/TiO₂ [47]. Η διαφορά μεταξύ των δυο αυτών καταλυτικών συστημάτων πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι το οξείδιο του δημητρίου χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα αναγωγής. Η αλλαγή στην ικανότητα αναγωγής με μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων δεν είχε σημαντική επίδραση στην καταλυτική ενεργότητα για τις συνθήκες που μελετήθηκαν. Διαπιστώθηκε ότι ο αριθμός αναστροφής (TOF) του καταλύτη Pt/CeO₂ δεν εξαρτάται από την ειδική του επιφάνεια.

1.3.2.4. Επίδραση νανοσωλήνων και νανοϊνών άνθρακα ως υποστρώματα στην καταλυτική ενεργότητα

Η χρήση νανοσωλήνων (CNT = carbon nanotubes) και νανοϊνών άνθρακα (CNF = carbon nanofibers) ως υποστρώματα σε στηριζόμενους καταλύτες έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια [65, 66]. Ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα των CNT και CNF είναι ότι με καύση των μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών τους (π.χ. M/CNT, M=Pt, Ni κτλ.), μπορεί να ανακτηθεί το μέταλλο (π.χ. Pt) [67]. Τα CNT και CNF μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξασφάλιση μεγάλης διασποράς (dispersing agent) μεικτών οξειδίων μετάλλου (π.χ. M₁M₂O_x/CNT, M₁=Ce⁴⁺, M₂=Zr⁴⁺) με αποτέλεσμα να μειώνεται ο βαθμός συσσωμάτωσής τους, να αυξάνεται η εκτιθέμενη επιφάνεια του μετάλλου, και κατά συνέπεια ο αριθμός των ενεργών κέντρων του. Έχει αναφερθεί ότι τα CNF προσροφούν και ενεργοποιούν τα αντιδρώντα μόρια διαφόρων αντιδράσεων [68, 69].

Οι πρώτες μελέτες όπου χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες και νανοϊνες άνθρακα ως υπόστρωμα δημοσιεύτηκαν το 1994. Οι Rodriguez et al. [70] μελέτησαν τους καταλύτες FeCu/CNF ως προς την αντίδραση υδρογόνωσης του αιθενίου (ethene hydrogenation). Ο καταλύτης FeCu/CNF είχε υψηλότερη ενεργότητα εξαιτίας των μοναδικών αλληλεπιδράσεων FeCu με CNF. Επίσης, οι Planeix et al. [71] δημοσίευσαν μελέτες τους σε καταλύτες Ru/CNT ως προς την αντίδραση υδρογόνωσης της κινναμαλδεΐδης (hydrogenation cinnamaldehyde). Ο καταλύτης αυτός παρουσίασε την υψηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα. Στον Πίνακα 1.2 δίνονται μερικές εφαρμογές των CNT και CNF ως υποστρώματα για αντιδράσεις εκτός της WGS [72-93]. Ωστόσο, οι εφαρμογές αυτών ως προς την αντίδραση WGS είναι ακόμα περιορισμένες.

Οι Huber et al. [67] μελέτησαν τους καταλύτες $\text{Cu}_{0.23}\text{Ce}_{0.54}\text{Zr}_{0.23}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Cu}_{0.23}\text{Ce}_{0.54}\text{Zr}_{0.23}\text{O}_{2-\delta}/7.2$ %κ.β. CNF, $\text{Cu}_{0.23}\text{Ce}_{0.54}\text{Zr}_{0.23}\text{O}_{2-\delta}/13.4$ %κ.β. CNF και $\text{Cu}_{0.23}\text{Ce}_{0.54}\text{Zr}_{0.23}\text{O}_{2-\delta}/23.6$ %κ.β. CNF με δυο διαφορετικές τροφοδοσίες: $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ και $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$ στη θερμοκρασιακή περιοχή 165-350°C. Διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης με 13.4 %κ.β. CNF παρουσίασε την υψηλότερη μετατροπή σε σύγκριση με τους καταλύτες που περιείχαν CNF και παρόμοια μετατροπή με αυτή του μικτού οξειδίου χωρίς CNF. Ο καταλύτης με 23.6 %κ.β. CNF παρουσίασε τη μικρότερη μετατροπή CO. Οι καταλύτες με 13.4 %κ.β. CNF και χωρίς CNF παρουσιάζουν όμοια σταθερότητα, ενώ ο καταλύτης με 23.6 %κ.β. CNF παρουσιάζει τη χειρότερη. Οι ερευνητές πιστεύουν ότι τα CNF είναι ένα αδρανές μέσω διασποράς των μικτών οξειδίων τα οποία βελτιώνουν τη συγκαταβύθιση των πρόδρομων ενώσεων του μετάλλου. Το μέγεθος και οι επιφανειακές ιδιότητες των CNF επιδρούν επομένως στην καταβύθιση των καταλυτικών φάσεων [94].

Μια πρόσφατη μελέτη των Zugic et al. [95] εξετάζει τους καταλύτες 1 %κ.β. Pt/CNT, 1 %κ.β. Pt/CNT (θ), 1 %κ.β. Pt/0.7%Na-CNT και 1 %κ.β. Pt/0.3%Na-CNT (θ) με μίγμα τροφοδοσίας $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-400°C. Στους πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα προηγήθηκε κατεργασία με νιτρικό οξύ πριν την εναπόθεση Pt με σκοπό να εισαχθούν επιφανειακές ομάδες οξυγόνου. Στους καταλύτες με παρένθεση (θ) έγινε θερμική κατεργασία για την απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα και των επιφανειακών οξυγόνων πριν την εναπόθεση Pt. Η καταλυτική ενεργότητα βρέθηκε να ακολουθεί τη σειρά: Pt/0.3%Na-CNT (θ) > Pt/0.7%Na-CNT > Pt/CNT. Αντίθετα, ο καταλύτης Pt/CNT (θ) παρουσίασε πρακτικά μηδενική ενεργότητα.

Οι Buitrago et al. [96] εξέτασαν τη χρήση του ενεργοποιημένου άνθρακα ως υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, μελέτησαν τους στηριζόμενους καταλύτες 1 %κ.β. Pt/CeO₂ (Ac), 1 %κ.β. Pt/C (Ac), 1 %κ.β. Pt/x %κ.β. CeO₂/C (x=20, 30, 40, Ac), 1 %κ.β. Pt/40 %κ.β. CeO₂/C (Aq), 1 %κ.β. Pt/40 %κ.β. CeO₂/C (Et) με τροφοδοσία $\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ στους 200-350°C. Ως πρόδρομη ένωση Pt χρησιμοποιήθηκε $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$, και ως διαλύτης ακετόνη (Ac), νερό (Aq), ή αιθανόλη (Et). Ο καταλύτης 1 %κ.β. Pt/C (Ac) παρουσιάζει μηδενική ενεργότητα. Τα υποστρώματα x %κ.β. CeO₂/C (Ac) (χωρίς Pt) δίνουν μετατροπές CO κάτω από 5%. Για τους καταλύτες Pt/x %κ.β. CeO₂/C (x = 20, 30, 40) η ενεργότητα βρέθηκε να αυξάνει με αύξηση του %κ.β. CeO₂. Ο καταλύτης Pt/CeO₂ βρέθηκε να είναι πιο ενεργός από τον καταλύτη Pt/40 %κ.β. CeO₂/C (Ac) σε T<300°C. Συγκρίνοντας τους καταλύτες με διαφορετικό διαλύτη ακολουθείται η εξής σειρά δραστηριότητας: Pt/40 %κ.β. CeO₂/C (Aq)>Pt/40 %κ.β. CeO₂/C (Ac)>Pt/40 %κ.β. CeO₂/C (Et). Μελετήθηκε επίσης η σταθερότητα του πιο ενεργού καταλύτη, Pt/40 %κ.β. CeO₂/C

(Aq), όπου βρέθηκε να μην απενεργοποιείται μετά από 120 h στο μίγμα της αντίδρασης WGS στους 300°C.

Πίνακας 1.2: Χρήση CNT ως υπόστρωμα σε καταλυτικές αντιδράσεις.

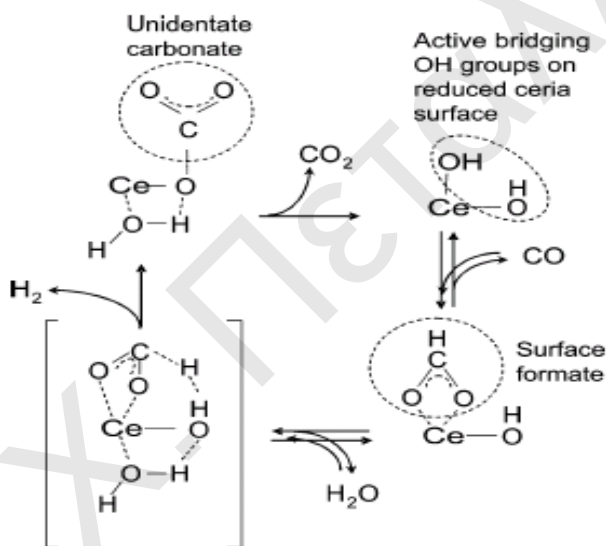
Καταλυτικό Σύστημα	Εφαρμογή	Βιβλιογραφία
Ni/CNF	Υδρογόνωση των αλκενίων	[72]
Pd/CNF	Υγρής φάσης αντιδράσεις υδρογόνωσης	[73-75]
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ /CNT	Σύνθεση μεθανόλης	[76]
Ni/CNT, Ni/CNF	Διάσπαση του αιθυλενίου	[77]
M/CNT (M=Ni, Cu, Co, Fe)	Διάσπαση του αιθυλενίου	[78]
Pt/CeO ₂ /CNT	Ηλεκτρο-οξείδωση της μεθανόλης	[79]
CoMo/CNT	Υδροαποθειώση (hydrodesulfurization)	[70]
Pt/CeO ₂ /CNT	Οξείδωση αλκοολών και CO	[81-86]
CoCu/CNT	Σύνθεση αλκοολών (C ₂₋₄ -alcohols) και διμεθυλαιθέρα	[87]
Pt/ZrO ₂ /CNT	Ηλεκτρο-οξείδωση της μεθανόλης	[88]
CeO ₂ /CuO/CNT	Οξείδωση του CO	[89]
Pt/CeO ₂ /CNT	Αφυδρογόνωση του αιθυλενοβενζολίου	[90]
Pt/CeO ₂ /CNT	Οξείδωση του CO	[91]
CeO ₂ -TiO ₂ /CNT	Φωτοκαταλυτική διάσπαση των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων	[92]
Pd/CNT	Υδρογόνωση του νιτροκυκλοεξανίου	[93]

1.3.2.5. Επίδραση του λόγου H₂O/CO/CO₂/H₂ στην καταλυτική ενεργότητα

Οι Luengnaruemitchai et al. [97] εξέτασαν την επίδραση της συγκέντρωσης H₂O στην τροφοδοσία στην καταλυτική ενεργότητα του στερεού Pt/CeO₂ ως προς την αντίδραση WGS, αυξάνοντας τη συγκέντρωσή του από 2.6 σε 20 % κ.ό. με σταθερή συγκέντρωση CO (4 % κ.ό.). Παρατήρησαν ότι η καταλυτική ενεργότητα αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του νερού. Συγκεκριμένα, η μετατροπή CO αυξάνεται από 18% (2.6% H₂O/4%CO/He) σε 85% (20%H₂O/4%CO/He) στους 360°C. Η επίδραση του H₂O εξηγείται από την επανο-οξείδωση του CeO₂ από το νερό. Το νερό παίζει σημαντικό ρόλο σαν οξειδωτικό στην αντίδραση WGS, σχηματίζοντας υδροξυλομάδες [98]. Επιπλέον, μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης CO στην καταλυτική ενεργότητα της αντίδρασης για τον καταλύτη Pt/CeO₂, αυξάνοντας τη συγκέντρωσή του CO από 0.5 σε 4.0 % κ.ό. με σταθερή συγκέντρωση H₂O (2.6 % κ.ό.) [97]. Διαπίστωσαν ότι η μετατροπή

CO μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσής του στην τροφοδοσία. Η μετατροπή του CO αυξάνεται από 18% (2.6% H₂O/4%CO/He) σε 95% (2.6%H₂O/0.5%CO/He) στους 360°C. Αυτό πιθανό να οφείλεται σε φαινόμενα δηλητηρίασης του Pt επαγόμενα από το CO.

Οι ερευνητές Shido και Iwasawa [45, 99] καθώς και Jacobs et al. [44] μελέτησαν το μηχανισμό της αντίδρασης WGS για τον καταλύτη Pt/CeO₂, όπου καταλυτικά ενεργά είδη βρέθηκε να είναι οι γεφυρωτές (bridging) υδροξυλομάδες [45, 98-101] του μερικώς ανηγμένου υποστρώματος (CeO₂), το οποίο αντιδρά με το CO σχηματίζοντας στην επιφάνεια φορμικά είδη. Ο ρυθμός της αντίδρασης σχετίζεται με τη σταθερότητα των φορμικών ειδών [44]. Σημαντικό ρόλο στην αντίδραση έχει το H₂O, το οποίο προωθεί τον ρυθμό διάσπασης των επιφανειακών φορμικών σε H₂ και μονοδοντικά ανθρακικά (unidentate carbonate) [44, 45, 99] τα οποία διασπώνται τελικά σε CO₂ (Σχήμα 1.9) [102].



Σχήμα 1.9: Μηχανισμός της αντίδρασης WGS για τον καταλύτη Pt/CeO₂ [44].

Σε μια άλλη δημοσίευση [103] που αφορά το καταλυτικό σύστημα Pt/TiO₂ μελετήθηκε η επίδραση της μερικής πίεσης των αντιδρώντων (CO, H₂O) και των προϊόντων (CO₂, H₂) στο ρυθμό της αντίδρασης WGS στη θερμοκρασιακή περιοχή 210-270°C (τροφοδοσία: 0.05-9.0 % CO/3.0-20.0 % H₂O/0-18.0% CO₂/0-50% H₂/He). Βρέθηκε ότι με αύξηση της μερικής πίεσης CO από 0.05 σε 0.06 atm αυξάνεται ο ρυθμός της αντίδρασης κατά τρεις φορές στην υπό μελέτη θερμοκρασιακή περιοχή. Με αύξηση της μερικής πίεσης H₂O από 0.06 σε 0.19 atm στους 230-250°C, βρέθηκε ότι ο ρυθμός αυξάνεται κατά τέσσερις φορές. Επιπλέον, διαπίστωσαν ότι ο ρυθμός της αντίδρασης δεν επηρεάζεται από τη μερική πίεση του CO₂. Αντίθετα, η προσθήκη H₂ στην τροφοδοσία, ακόμα και σε χαμηλή συγκέντρωση, οδηγεί σε σημαντική μείωση του ρυθμού της αντίδρασης WGS. Ωστόσο, σε υψηλές μερικές πιέσεις H₂ (0.1-0.5 atm) η αρνητική

επίδρασή του στον κινητικό ρυθμό είναι λιγότερο έντονη. Από τα πιο πάνω αποτελέσματα υπολογίστηκε η τάξη αντίδρασης και βρέθηκε θετικής τάξης ως προς το CO και H₂O, μηδενικής τάξης ως προς το CO₂, και αρνητικής τάξης ως προς το H₂ (Πίνακας 1.3).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [104], η μείωση του κινητικού ρυθμού της αντίδρασης WGS παρουσία του H₂ στο αέριο ρεύμα τροφοδοσίας οφείλεται: (α) στην ανταγωνιστική προσρόφηση CO και H₂ στην επιφάνεια του μετάλλου, (β) στην ανταγωνιστική οξειδοαναγωγή του CeO₂ από το H₂O και H₂, και (γ) στην αύξηση του κινητικού ρυθμού RWGS. Οι Phatak et al. [105] δημοσίευσαν αρνητική τάξη ως προς το H₂ (Πίνακας 1.3) εξαιτίας της ανταγωνιστικής προσρόφησης με το CO. Οι Azzam et al. [106] αναφέρουν ότι η μείωση του κινητικού ρυθμού παρουσία H₂ οφείλεται στην παρεμπόδιση του σχηματισμού –OH στο υπόστρωμα, αφού η αντίδραση των υδροξυλομάδων με προσροφημένο CO στο Pt αποτελεί ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της αντίδρασης WGS. Η παρουσία CO₂ στο αέριο μίγμα της τροφοδοσίας φαίνεται να μην επηρεάζει το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα. Βρέθηκε μηδενική τάξη αντίδρασης ως προς CO₂ λόγω της πολύ γρήγορης εκρόφησης CO₂ από το υπόστρωμα ή της ασθενούς αλληλεπίδρασης με το μέταλλο [105, 106].

Στον Πίνακα 1.3 δίνεται η εξίσωση του κινητικού ρυθμού (r), η τάξη αντίδρασης ως προς το CO, H₂O, CO₂ και H₂, καθώς και η ενέργεια ενεργοποίησης, όπως έχει υπολογιστεί σε διάφορα καταλυτικά συστήματα [103-110]. Στον Πίνακα 1.3 το k είναι η ειδική εγγενής ταχύτητα του ρυθμού, P_i η μερική πίεση του i (i = CO, H₂O, CO₂ και H₂), a, b, c και d η τάξη αντίδρασης ως προς το CO, H₂O, CO₂ και H₂, αντίστοιχα, A ο προεκθετικός παράγοντας, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία

αντίδρασης, και β ο βαθμός προσέγγισης στην ισορροπία:
$$\beta = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{equil} P_{CO} P_{H_2O}}$$
.

Πίνακας 1.3: Τάξη αντίδρασης προς CO, H₂O, CO₂ και H₂.

Καταλύτης	Εξίσωση Ρυθμού	Τάξη αντίδρασης				E _a (kcal mol ⁻¹)	Βιβλιογραφία
		CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂		
Pt/TiO ₂	$r = k.P_{CO}^a.P_{H_2O}^b.P_{H_2}^c.P_{CO_2}^d$	0.5	1.0	0.0	-0.7	10.8	[103]
Pd/CeO ₂	$r = k.P_{CO}^a.P_{H_2O}^b.P_{H_2}^c.P_{CO_2}^d$	0	0.5	-0.5	-1	-	[104]
Rh/CeO ₂	$r = k.P_{CO}^a.P_{H_2O}^b$	0	1	-	-	-	[107]
Pt/Al ₂ O ₃	$r = k.P_{CO}^a.P_{H_2O}^b$	-0.21	0.75	-	-	19.6±1.3	[108]
Pt/SiO ₂	$r = k.P_{CO}^a.P_{H_2O}^b$	-0.08	0.69	-	-	19.1±0.8	[108]
Pt-CeO ₂ -ZrO ₂	$r = A \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \cdot [CO]^a \cdot [H_2O]^b \cdot [CO_2]^c \cdot [H_2]^d \cdot (1-\beta)$	0.07	0.67	-0.16	-0.57	17.0	[109]
Pt-Re/CeO ₂ -ZrO ₂	$r = A \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \cdot [CO]^a \cdot [H_2O]^b \cdot [CO_2]^c \cdot [H_2]^d \cdot (1-\beta)$	-0.05	0.85	-0.05	-0.32	17.0	[109]
Pt/Al ₂ O ₃	$r = k_f \cdot [CO]^a \cdot [H_2O]^b \cdot [CO_2]^c \cdot [H_2]^d \cdot (1-\beta)$	0.1	1.1	-0.07	-0.44	20.1	[105]
Pt/CeO ₂	$r = k_f \cdot [CO]^a \cdot [H_2O]^b \cdot [CO_2]^c \cdot [H_2]^d \cdot (1-\beta)$	-0.03	0.44	-0.09	-0.38	17.9	[105]
Pt/C	$r = k.P_{CO}^a.P_{H_2O}^b$	0.13	0.35	-	-	25.5±1.4	[108]
Pt/CeO ₂	$r = k.P_{CO}^a.P_{H_2O}^b.P_{H_2}^c.P_{CO_2}^d \cdot (1-\beta)$	0.14	0.66	-0.54	-0.08	21.7	[110]
Pt/TiO ₂	$r = k.P_{CO}^a.P_{H_2O}^b.P_{H_2}^c.P_{CO_2}^d \cdot (1-\beta)$	0.3	0.85	-0.67	0	14.1	[110]
Pt-Re/TiO ₂	$r = k.P_{CO}^a.P_{H_2O}^b.P_{H_2}^c.P_{CO_2}^d \cdot (1-\beta)$	0.0	0.8	-0.5	0.0	7.2	[106] ^(α)
		0.4	0.7	-0.4	0.0		[106] ^(β)

^(α): για υψηλή συγκέντρωση CO και χαμηλή CO₂

^(β): για υψηλή συγκέντρωση CO₂ και χαμηλή CO.

1.3.2.6. Απενεργοποίηση και σταθερότητα καταλυτών

Το φαινόμενο της μείωσης της δραστηριότητας ενός καταλυτικού συστήματος ονομάζεται απενεργοποίηση [111]. Είναι πολύ σημαντικό να κατανοηθούν οι τρόποι απενεργοποίησης γιατί έτσι θα υπάρξει η δυνατότητα να αναπτυχθούν πιο ανθεκτικοί καταλύτες και κατάλληλες μέθοδοι αναγέννησής τους.

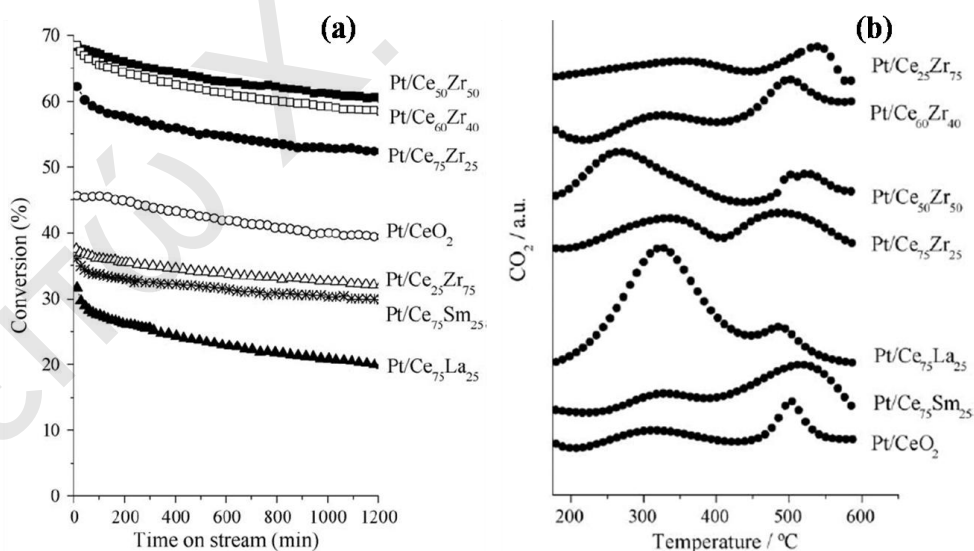
Οι κύριες αιτίες απενεργοποίησης καταλυτών κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης είναι ο σχηματισμός άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη (coking), η παρουσία στοιχείων στην τροφοδοσία τα οποία δρουν ως δηλητήρια του καταλύτη (ενώσεις θείου και χλωρίου), η συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών του μετάλλου (sintering), η κατάρρευση της δομής του υποστρώματος (support degradation), και η απώλεια μετάλλου λόγω σχηματισμού πτητικών ενώσεων με άλλα στοιχεία (π.χ., PtO_2 , NiCl_2) [111].

Η απενεργοποίηση στηριζόμενων καταλυτών έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές [60, 112-114]. Η μελέτη των Phatak et al. [115] έχει δείξει ότι η προσθήκη βασικών οξειδίων στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ εμποδίζει το σχηματισμό υδρογονανθράκων και αυξάνει το ρυθμό της αντίδρασης WGS. Οι Duarte de Farias et al. [60] έδειξαν ότι η παρουσία MgO στον καταλύτη Pt/CeO_2 ευνοεί τη διάσπαση του φορμικού είδους, παράγοντας CO_2 και H_2 . Ο χαμηλός ρυθμός της αντίδρασης που παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/MgO δείχνει ότι δεν είναι αρκετό από μόνο του το MgO να διασπάσει τα φορμικά είδη αλλά απαιτείται ο συνδυασμός Pt , MgO και CeO_2 [60].

Στις πρώτες ώρες λειτουργίας ενός καταλύτη παρατηρείται μια σημαντική μείωση της δραστηριότητας του, ακολούθως ο ρυθμός παραμένει σε μια σταθερή κατάσταση για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, μέχρι την τελική απενεργοποίησή του [111]. Οι Duarte de Farias et al. [60] εξέτασαν τη σταθερότητα των καταλυτών $1\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$ και $1\%\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$ στους 300°C ως προς την αντίδραση WGS (τροφοδοσία: $6\% \text{CO}/16\% \text{H}_2/1.6\% \text{CO}_2/60\% \text{H}_2\text{O}/0.4\% \text{CH}_4$). Μετά από 70 ώρες αντίδρασης παρατήρησαν μείωση της μετατροπής του CO από 45 σε 30% για τον καταλύτη Pt/CeO_2 . Αντίθετα, στον καταλύτη που υπάρχει MgO δε διαπιστώθηκε μείωση της δραστηριότητάς του. Η αιτία απενεργοποίησης των καταλυτών υπό αυτές τις συνθήκες αντίδρασης οφείλεται στο σχηματισμό σταθερών ανθρακικών ειδών [114]. Πειράματα FTIR δείχνουν την παρουσία ανθρακικών ειδών ($1624, 1532, 1359 \text{ cm}^{-1}$) στην επιφάνεια του καταλύτη Pt/CeO_2 . Οι κορυφές αυτές είναι παρούσες και στα φάσματα του δείγματος $\text{Pt}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$, όμως έχουν χαμηλότερη ένταση, υποδεικνύοντας τη χαμηλότερη συγκέντρωση ανθρακικών στην επιφάνειά του.

Η ίδια ομάδα ερευνητών σε μια άλλη τους μελέτη [55] εξέτασαν τη σταθερότητα του καταλύτη $1\%\text{Pt}/\text{CeO}_2$ και των στηριζόμενων καταλυτών σε μικτά οξείδια $1\%\text{Pt}/\text{MeO}_2-$

CeO_2 ($\text{Me}=\text{Zr}^{4+}$, Sm^{3+} , La^{3+}) στους 300°C (τροφοδοσία: 5.49 %CO/9.71 % H_2 /4.10 % CO_2 /30.75 % H_2O). Μετά από 20 ώρες αντίδρασης παρατηρήθηκε μείωση της καταλυτικής ενεργότητας. Ο ρυθμός απενεργοποίησης επηρεάζεται από τη χημική σύσταση του μεικτού οξειδίου (Σχήμα 1.10α). Το δείγμα $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ εμφανίζει την καλύτερη απόδοση αφού δίνει τη μεγαλύτερη μετατροπή CO και τη μικρότερη μείωση στην ενεργότητα. Αντίθετα, ο καταλύτης $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ είναι πολύ επιρρεπής στην απενεργοποίηση και παρουσιάζει μείωση στην ενεργότητα του κατά 35%. Ο καταλύτης $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ φτάνει σε σταθερή κατάσταση (steady state) μετά από τέσσερις ώρες αντίδρασης. Η αναγέννηση των καταλυτών έγινε με 20% O_2/N_2 με στόχο την απομάκρυνση επιφανειακών ανθρακικών ειδών (Σχήμα 1.10β). Λήφθηκαν δυο ευρείες κορυφές στην περιοχή $260\text{-}330^\circ\text{C}$ και $490\text{-}515^\circ\text{C}$, που υποδεικνύουν την ύπαρξη ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια των καταλυτών. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν τη δημιουργία δυο διαφορετικών ειδών ανθρακικών με ξεχωριστή θερμική σταθερότητα. Αντίθετα, η συνολική ποσότητα CO_2 που εκροφάται κατά την αναγέννηση των καταλυτών εξαρτάται από τη σύσταση του μικτού οξειδίου. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η δημιουργία ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη είναι μια από τις βασικές αιτίες απενεργοποίησης των καταλυτών αυτών. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν ληφθεί και από άλλες ομάδες ερευνητών [116-118].



Σχήμα 1.10: (α) Μετατροπή του CO σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης στους 300°C . (β) Προφίλ TPO των καταλυτών μετά από αντίδραση [55].

1.4. Αντίδραση HT-Water-Gas Shift σε Οξειδία Σιδήρου

Η αντίδραση WGS σε οξειδία σιδήρου προχωρά μέσω της οξείδωσης του CO από τα πλεγματικά οξυγόνα του οξειδίου (π.χ. Fe₃O₄) οδηγώντας στο σχηματισμό FeO_x. Στη συνέχεια το νερό επανοξειδώνει το FeO_x και ταυτόχρονα παράγεται υδρογόνο. Οι πιο κάτω αντιδράσεις (1.9-1.10) περιγράφουν τα βήματα για την παραγωγή υδρογόνου και CO₂ σε καταλυτικά συστήματα σιδήρου [119, 120].



Η καταλυτική απόδοση ενός τέτοιου καταλυτικού συστήματος σχετίζεται με την ικανότητα του υλικού να δεσμεύει και να απελευθερώνει άτομα οξυγόνου [119]. Η απενεργοποίηση των καταλυτών οφείλεται στη μείωση της ικανότητας εναλλαγής των οξυγόνων του οξειδίου του σιδήρου με το χρόνο αντίδρασης, και η οποία προέρχεται από τη συσσωμάτωση (sintering) του υλικού. Η συσσωμάτωση είναι μια μη αντιστρεπτή διαδικασία [121].

Οι Otsuka et al. [122] μελέτησαν την επίδραση διαφόρων μετάλλων στις οξειδο-αναγωγικές ιδιότητες του οξειδίου του σιδήρου. Βρέθηκε ότι το Al, Mo και Ce προστατεύουν το οξείδιο του σιδήρου και εμποδίζουν τη μείωση της δραστηριότητάς του. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η εισαγωγή Rh ή Ir αυξάνει το ρυθμό οξείδωσης της επιφάνειας του καταλύτη από το νερό.

Οι Galvita et al. [119] μελέτησαν τα καταλυτικά συστήματα Fe₂O₃-CeO₂, Fe₂O₃-La₂O₃ και Fe₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ} ως προς την αντίδραση WGS στη θερμοκρασιακή περιοχή 475-750°C. Σε όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκε στην αρχή αναγωγή του καταλύτη με το μίγμα 20% CO/40% H₂/He και στη συνέχεια οξείδωση με το μίγμα 75% H₂O/He. Η πιο πάνω διαδικασία επαναλαμβανόταν αρκετές φορές. Διαπίστωσαν ότι οι καταλύτες Fe₂O₃-CeO₂ και Fe₂O₃-La₂O₃, μετά από 10 οξειδο-αναγωγικούς κύκλους απενεργοποιούνται εξαιτίας του σχηματισμού μιας νέας φάσης CeFeO₃ ή LaFeO₃ με μικρότερο OSC. Αντίθετα, ο καταλύτης Fe₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ} παρουσίασε τη μικρότερη απενεργοποίηση και την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα.

Η ίδια ομάδα ερευνητών εξέτασε την επίδραση της φόρτισης Fe₂O₃ στα καταλυτικά συστήματα x %κ.β. Fe₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ} (x = 30, 60, 80, 90 και 100) [119]. Η καταλυτική ενεργότητα βρέθηκε να αυξάνεται με αύξηση του Fe₂O₃ από 30 σε 80 %κ.β. Αντίθετα, πάνω από 80 %κ.β. Fe₂O₃ η καταλυτική ενεργότητα βρέθηκε να μειώνεται. Βέλτιστη καταλυτική ενεργότητα παρουσίασε το δείγμα 80 %κ.β. Fe₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ}.

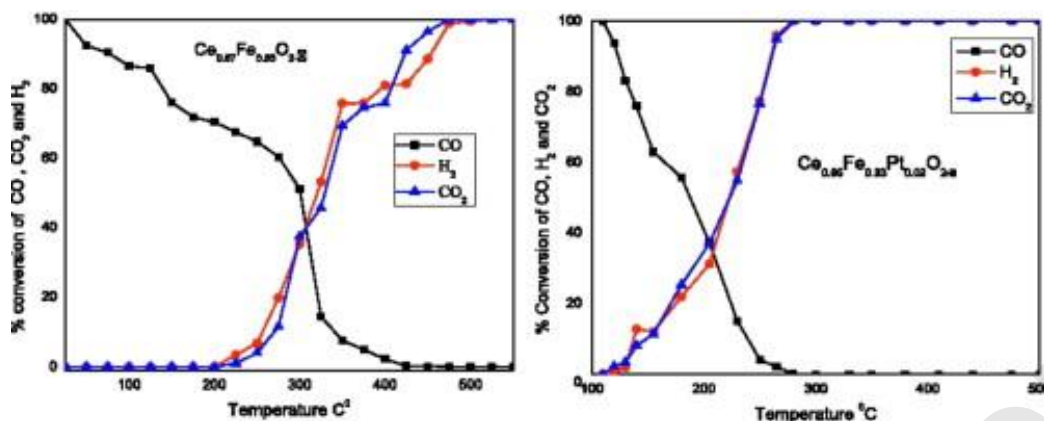
Με χρήση της τεχνικής DRIFTS διαπιστώθηκε η ύπαρξη ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη 80 %κ.β. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ κατά την προκατεργασία του με το μίγμα 20% $\text{CO}/40\% \text{H}_2/\text{He}$ [120]. Με χρήση ισοτόπου C^{18}O έχει δείχθει ότι η αντίδραση Boudouard (Εξ. 1.11) λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες πάνω από τους 350°C . Ο άνθρακας που εναποτίθεται στον καταλύτη κατά την κατεργασία του με το μίγμα CO/H_2 μέσω της αντίδρασης Boudouard οδηγεί στο σχηματισμό CO και υδρογόνου κατά την επανοξειδωση (Εξ. 1.12):



Οι Mahadevaiah et al. [123] μελέτησαν τους καταλύτες $\text{Ce}_{0.65}\text{Fe}_{0.33}\text{Pt}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ και 2% $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $100\text{-}550^\circ\text{C}$ με μίγμα τροφοδοσίας 2% $\text{CO}/30\% \text{H}_2\text{O}/68\% \text{N}_2$. Δεν προηγήθηκε προκατεργασία των στερεών $\text{Ce}_{0.65}\text{Fe}_{0.33}\text{Pt}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ και $\text{Ce}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$, ενώ στον στηριζόμενο καταλύτη Pt έγινε αναγωγή με H_2 στους 200°C . Τα αποτελέσματα δείχνουν (Σχήμα 1.11) ότι το στερεό διάλυμα $\text{Ce}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης της αντίδρασης WGS σε μέτριες θερμοκρασίες χωρίς να είναι αναγκαία η παρουσία ευγενούς μετάλλου (π.χ. Pt). Παρατήρησαν επίσης πλήρη μετατροπή του CO από τους 400 μέχρι τους 550°C . Να σημειωθεί ότι ο καταλύτης $\text{Ce}_{0.65}\text{Fe}_{0.33}\text{Pt}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ μετατρέπει πλήρως το CO από τους 285 μέχρι τους 550°C (Σχήμα 1.11). Οι καταλύτες αυτοί παρουσίασαν 100% εκλεκτικότητα σε H_2 . Ο στηριζόμενος καταλύτης $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ είχε πλήρη μετατροπή στους 330°C , ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η μετατροπή αρχίζει να μειώνεται. Στους 500°C η μετατροπή του CO ήταν 60%, ενώ για $T > 375^\circ\text{C}$ ανιχνεύθηκε μεθάνιο. Αυτό υποδεικνύει ότι ο στηριζόμενος καταλύτης Pt σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί διάσπαση του CO οδηγώντας στον σχηματισμό CH_4 . Η αυξημένη καταλυτική ενεργότητα των στερεών $\text{Ce}_{0.65}\text{Fe}_{0.33}\text{Pt}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ και $\text{Ce}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ οφείλεται στη συνδυασμένη αλληλεπίδραση των ιόντων $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ και/ή $\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}^0$. Οι ερευνητές προτείνουν τα ακόλουθα μηχανιστικά βήματα για τους καταλύτες $\text{Ce}_{0.65}\text{Fe}_{0.33}\text{Pt}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$ και $\text{Ce}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ [123]:



όπου, $\text{O}_{\text{lattice}}$ τα πλεγματικά οξυγόνα, και V_o^{2-} οι κενές θέσεις οξυγόνου του υποστρώματος. Το CO οξειδώνεται από τα οξυγόνα του υποστρώματος σε CO_2 δημιουργώντας κενές θέσεις οξυγόνου. Στη συνέχεια, το H_2O προσροφάται στις κενές θέσεις παράγοντας H_2 .



Σχήμα 1.11: Συγκέντρωση (%) του CO, CO₂ και H₂ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS σε καταλύτες Ce_{0.67}Fe_{0.33}O_{2-δ} και Ce_{0.65}Fe_{0.33}Pt_{0.02}O_{2-δ} [123].

1.5. Μηχανισμός της Αντίδρασης Water-Gas Shift

1.5.1. Εισαγωγή

Η μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης WGS είναι πολύ σημαντική αφού επιτρέπει το σχεδιασμό ενός αποδοτικότερου καταλυτικού συστήματος. Η αντίδραση WGS μελετάται για πολλά χρόνια, ωστόσο, ο μηχανισμός της αντίδρασης εξακολουθεί να είναι υπό συζήτηση. Οι δυο μηχανιστικοί δρόμοι που έχουν προταθεί για στηριζόμενους καταλύτες Pt σε CeO₂ είναι: (α) ο οξειδοαναγωγικός (redox) [124-132] και (β) ο συνδυαστικός (associative) μηχανισμός με σχηματισμό φορμικών, ανθρακικών ή καρβοξυλικών ειδών [124, 125, 128-130, 133-138].

Σύμφωνα με τον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό, το CO προσροφάται στο μέταλλο (π.χ. Pt) και οξειδώνεται από οξυγόνο του υποστρώματος στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, δημιουργώντας μια κενή θέση οξυγόνου. Στη συνέχεια, το νερό διασπάται στις κενές θέσεις οξυγόνου, οξειδώνοντας την επιφάνεια του υποστρώματος και σχηματίζοντας ταυτόχρονα υδρογόνο. Αντίθετα, σύμφωνα με τον συνδυαστικό μηχανισμό, οι υδροξυλομάδες που σχηματίζονται από τη διασπαστική προσρόφηση του H₂O στο υπόστρωμα αντιδρούν με το προσροφημένο CO στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, προς σχηματισμό φορμικών, ανθρακικών ή καρβοξυλικών ειδών. Στη συνέχεια τα είδη αυτά διασπώνται προς παραγωγή CO_{2(g)} και H_{2(g)}.

1.5.2. Μηχανιστικές μελέτες σε στηριζόμενους καταλύτες μετάλλων σε υποστρώματα βασισμένα στο CeO₂

Οι στηριζόμενοι καταλύτες μετάλλων σε CeO₂ ή μικτά οξειδία του έχουν μελετηθεί εκτενώς εξαιτίας της ικανότητας του υποστρώματος να αποθηκεύει και να απελευθερώνει άτομα οξυγόνου κάτω από οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες, αντίστοιχα. Έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί που σχετίζονται με την πιο πάνω ιδιότητα (Ce⁴⁺ → Ce³⁺).

Οι Shido και Iwasawa [45, 99] με χρήση φασματοσκοπίας IR μελέτησαν τα ενδιάμεσα προσροφημένα είδη στον καταλύτη Rh/CeO₂ και στο υπόστρωμα (απουσία Rh). Οι ερευνητές πρότειναν τον συνδυαστικό μηχανισμό μέσω φορμικών ειδών. Τα φορμικά είδη σχηματίζονται από την αντίδραση του CO με τις ενεργές υδροξυλομάδες του μερικώς ανηγμένου υποστρώματος. Εξέτασαν την αντίδραση των ενδιάμεσων προσροφημένων ειδών με το νερό, όπου διαπίστωσαν ότι στο CeO₂ τα φορμικά είδη δεν αντιδρούν με το νερό, σε αντίθεση με τον καταλύτη Rh/CeO₂. Ο ρυθμός διάσπασης των φορμικών ειδών για το κάθε στερεό βρέθηκε να σχετίζεται με το ρυθμό της αντίδρασης WGS. Έτσι, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της αντίδρασης αποτελεί η διάσπαση του δεσμού C-H των φορμικών ειδών. Η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση διάσπασης των φορμικών παρουσία ατμού βρέθηκε να είναι 193 kJ mol⁻¹ για το CeO₂ και 33.3 kJ mol⁻¹ για το Rh/CeO₂.

Η ύπαρξη των ενεργών υδροξυλομάδων στην επιφάνεια του CeO₂ διαπιστώθηκε από τους Binet et al. [139], Fallah et al. [140] και Jacobs et al. [44, 102, 141] με τη χρήση φασματοσκοπίας IR. Έχει προταθεί [44, 102, 141] ο συνδυαστικός μηχανισμός μέσω φορμικών ειδών, όπου η διάσπαση του δεσμού C-H των φορμικών αποτελεί ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της αντίδρασης WGS.

Οι Yeung et al. [142] παρασκεύασαν καινοτόμα καταλυτικά συστήματα Pt/CeO₂ και Pt/Au/CeO₂ με τη μέθοδο μικρο-γαλακτώματος (microemulsion method), όπου οι καταλύτες αυτοί παρουσίασαν μηδενική εκλεκτικότητα στο CH₄, το οποίο συνυπήρχε στο μίγμα της αντίδρασης WGS. Σε μια άλλη δημοσίευση [143] με χρήση φασματοσκοπίας DRIFTS παρατήρησαν ότι δεν σχηματίζονται φορμικά είδη και γεφυρωμένες υδροξυλομάδες. Έτσι, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα φορμικά είδη δεν αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα είδη στα υπόψη καταλυτικά συστήματα.

Οι Meunier et al. [144, 145] ήταν οι πρώτοι που υπολόγισαν την επιφανειακή συγκέντρωση (μmol g⁻¹) των φορμικών ειδών σε συνθήκες αντίδρασης WGS σε καταλύτες Au/Ce(La)O₂ στη θερμοκρασιακή περιοχή 155-200°C. Στόχος της μελέτης αυτής ήταν ο υπολογισμός της κινητικής σταθεράς (k, s⁻¹) της αντίδρασης διάσπασης των φορμικών ειδών προς CO₂ και η σύγκριση της με την κινητική σταθερά της αντίδρασης WGS. Παρατήρησαν ότι η κινητική σταθερά διάσπασης των φορμικών ειδών προς CO₂ είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με την κινητική σταθερά της αντίδρασης WGS. Έτσι, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα φορμικά είδη δεν αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης. Να σημειωθεί όμως ότι η κινητική ανάλυση που χρησιμοποιήθηκε ήταν πολύ απλή, όπου δεν λήφθηκε καθόλου υπόψη η συμμετοχή του μετάλλου στη διάσπαση των φορμικών ειδών.

Οι Hwang et al. [146] εξέτασαν την επίδραση της προσθήκης ιόντων Na σε καταλύτες Pt/CeO₂. Οι ερευνητές παρατήρησαν αύξηση του κινητικού ρυθμού της αντίδρασης και μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης από 77.3 σε 71.4 kJ mol⁻¹, με εισαγωγή Na στα στερεά. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι η προσθήκη Na προκαλεί αλλαγή των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του Pt και μειώνει κατά πολύ την ικανότητα αναγωγής του υποστρώματος. Με βάση το τελευταίο, και σε συνδυασμό με πειράματα *in situ* DRIFTS, πρότειναν τον συνδυαστικό μηχανισμό με σχηματισμό φορμικών ειδών. Θεώρησαν ότι ο ρόλος του Na είναι να σχηματίζει υδροξυλομάδες στο υπόστρωμα και παράλληλα να αυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του Pt, προωθώντας έτσι την προσρόφηση του CO.

Οι Hilaire et al. [32] μελέτησαν το μηχανισμό της αντίδρασης WGS σε καταλύτες Pd/CeO₂ με χρήση της τεχνικής παλμών και φασματοσκοπίας DRIFTS. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός. Επιπλέον, το CeO₂ βρέθηκε να αποθηκεύει μεγάλες συγκεντρώσεις ανθρακικών ειδών, που πιθανόν να περιορίζουν το ρυθμό της αντίδρασης. Ο μηχανισμός μέσω συμμετοχής ανθρακικών μπορεί να θεωρηθεί ως μια παραλλαγή του οξειδο-αναγωγικού μηχανισμού, με τη μόνη διαφορά στο χρόνο ζωής (lifetime) των ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια και της διαφορετικής έκτασης των ρυθμών οξειδωσης/αναγωγής του υποστρώματος [32, 147]. Συγκεκριμένα, εάν η διάσπαση των ανθρακικών και η οξείδωση του υποστρώματος αποτελούν πολύ γρήγορες διεργασίες, τότε κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης η συγκέντρωση των ανθρακικών ειδών θα είναι πολύ μικρή με αποτέλεσμα να μη μπορεί να μετρηθεί, και αντίστροφα.

Οι Kalamaras et al. [48] πρότειναν αλλαγή του μηχανισμού της αντίδρασης WGS σε καταλύτες Pt/CeO₂ από τον οξειδοαναγωγικό μηχανισμό σε ένα συνδυασμό του οξειδο-αναγωγικού και συνδυαστικού μηχανισμού οξειδο-αναγωγής του υποστρώματος, μέσω σχηματισμού φορμικών ειδών, με αύξηση της θερμοκρασίας από 200 σε 300°C. Χρησιμοποιήθηκαν πειράματα SSITKA σε συνδυασμό με φασματοσκοπία μάζας και DRIFTS. Η συμμετοχή ευκίνητων πλεγματικών οξυγόνων του CeO₂ στο μηχανιστικό δρόμο της αντίδρασης WGS για την παραγωγή CO₂ αποδείχθηκε με δυναμικά ισοτοπικά πειράματα με χρήση ¹⁸O₂. Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν και στα καταλυτικά συστήματα Pt/CeO₂-TiO₂ [57] και Pt/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} [148]. Αντίθετα, στον καταλύτη Pt/TiO₂ προτάθηκε μόνο ο οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-300°C [57]. Τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS αποδείχθηκε να σχηματίζονται σε μια ζώνη γύρω από τους κρυσταλλίτες Pt [57].

Οι Meunier et al. [149] αναφέρουν ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης WGS σε καταλύτες Pt/CeO₂ είναι δυνατό να αλλάζει σε ένα στενό θερμοκρασιακό παράθυρο (~

60°C), οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι ο μηχανιστικός δρόμος που ακολουθείται εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες της αντίδρασης. Οι ερευνητές [149] διαπίστωσαν διαφορετική συμπεριφορά των φορμικών ειδών με τη θερμοκρασία αντίδρασης. Συγκεκριμένα, πρότειναν ότι τα φορμικά είδη είναι μη ενεργά είδη στους 160°C, ενώ στους 220°C καθίστανται ενεργά ενδιάμεσα είδη.

Ο Rodriguez [150] συνδυάζοντας διάφορες *in situ* τεχνικές χαρακτηρισμού καταλυτικών επιφανειών, όπως XANES, EXAFS και XPS καθώς και θεωρητικούς υπολογισμούς, προσπάθησε να προσδιορίσει τα ενεργά είδη και τον μηχανισμό της αντίδρασης WGS στο καταλυτικό σύστημα Au/CeO₂. Τα αποτελέσματα XANES έδειξαν ότι δεν σχηματίζονται είδη AuO_x σε συνθήκες αντίδρασης. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί υπέδειξαν ότι το ενεργειακό φράγμα για τη διάσπαση του H₂O είναι πολύ μεγάλο. Αυξημένη δραστηριότητα παρατηρήθηκε σε νανοσωματίδια Au (> 4 nm) εναποτιθέμενα σε CeO₂. Προτείνεται ένας μηχανισμός όπου το CO προσροφάται στα νανοσωματίδια Au, η διάσπαση του H₂O πραγματοποιείται στο υπόστρωμα, ενώ τα υπόλοιπα ενδιάμεσα είδη περιλαμβάνουν το σχηματισμό φορμικών και ανθρακικών ειδών που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια Au-CeO₂.

Από θεωρητικούς υπολογισμούς στη διεπιφάνεια των καταλυτών Au/CeO₂ προτείνεται ο συνδυαστικός μηχανισμός μέσω καρβοξυλικού είδους (carboxylate) με τον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό [151]. Επιπλέον, σε Pt(111) και Pt(211) βρέθηκε ότι το καρβοξυλικό είδος (-COOH) είναι το κύριο ενεργό ενδιάμεσο είδος, ενώ το φορμικό (HCOO-) είναι ανενεργό [152, 153].

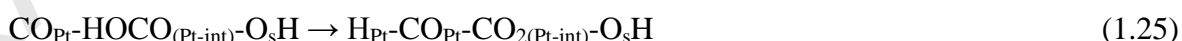
Σε μια πρόσφατη δημοσίευση [154] με χρήση θεωρητικών υπολογισμών DFT, μελετήθηκε ο μηχανισμός της αντίδρασης WGS σε χαμηλές θερμοκρασίες στην καταλυτική επιφάνεια Pt₁₀ στηριζόμενης σε υπόστρωμα CeO₂ (111). Ο μηχανισμός που προτάθηκε ήταν ο οξειδο-αναγωγικός και ο συνδυαστικός μηχανισμός οξειδο-αναγωγής του υποστρώματος μέσω σχηματισμού καρβοξυλικών ειδών. Τα στοιχειώδη μηχανιστικά βήματα που προτείνονται για τον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό είναι τα ακόλουθα [154]:



όπου, O_{int} το διεπιφανειακό οξυγόνο σε γειτονικές θέσεις με το Pt, $*_{Pt}-O_{int}$ είναι το ενεργό είδος Pt κοντά σε διεπιφανειακό άτομο οξυγόνου, και V_{int} η κενή θέση οξυγόνου στη διεπιφάνεια. Το CO προσροφάται σε ένα άδειο διεπιφανειακό κέντρο Pt (αντίδραση 1.15) και οξειδώνεται από το οξυγόνο του CeO_2 , δημιουργώντας μια προσροφημένη δομή CO_2 (αντίδραση 1.16). Στη συνέχεια, το CO_2 εκροφάται από την επιφάνεια σχηματίζοντας μια κενή θέση στη διεπιφάνεια (αντίδραση 1.17). Το νερό προσροφάται και διασπάται στη διεπιφάνεια των κέντρων Pt που είναι σε γειτονική θέση με τη κενή θέση οξυγόνου (αντίδραση 1.18). Το προσροφημένο νερό διασπάται με μεταφορά ενός ατόμου υδρογόνου στο Pt, σχηματίζοντας μια υδροξυλομάδα στη διεπιφάνεια (αντίδραση 1.19). Το δεύτερο άτομο υδρογόνου μεταφέρεται από την $-OH$ στον Pt, σύμφωνα με την αντίδραση 1.20. Το τελευταίο βήμα είναι η εκρόφιση H_2 από το Pt για να συμπληρωθεί ο καταλυτικός κύκλος (αντίδραση 1.21).

Από τους θεωρητικούς υπολογισμούς παρατηρήθηκε ότι το CO προσροφάται ισχυρά σε διεπιφανειακά κέντρα Pt, αποδεικνύοντας ότι αυτό το είδος CO είναι μη δραστικό, κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η παρουσία ενός δεύτερου μορίου CO σε διεπιφανειακά κέντρα Pt έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ισχύος του δεσμού του προσροφημένου CO σε γειτονικές θέσεις Pt. Το πιο πάνω δείχνει ότι η παρουσία ενός δεύτερου μορίου CO προωθεί την οξείδωση του CO που βρίσκεται σε γειτονική θέση. Η ύπαρξη ενός μορίου CO στο Pt και υδρογόνου σε διεπιφανειακό οξυγόνο ($-OH$) οδηγεί σε υψηλό ενεργειακό φράγμα για τη μεταφορά του ατόμου H της υδροξυλομάδας ($-OH$) στη διεπιφάνεια. Η παρουσία επιπλέον επιφανειακών ατόμων H έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται το ενεργειακό φράγμα για τη διεπιφανειακή μεταφορά του υδρογόνου.

Τα βήματα που λαμβάνουν χώρα στον συνδυαστικό μηχανισμό οξειδο-αναγωγής του υποστρώματος μέσω σχηματισμού καρβοξυλικών ειδών, σύμφωνα με τον Aranifard et al. [154] είναι τα ακόλουθα:



Το προσροφημένο CO στο Pt διαχέεται στη διεπιφάνεια όπου αντιδρά με υδροξυλομάδες σχηματίζοντας καρβοξυλικά ενδιάμεσα είδη (αντίδραση 1.22). Στη συνέχεια, το $-OCOH_{(Pt-int)}$ διασπάται σε γειτονικό $-O_sH$ προς σχηματισμό $-O_sHH$ (προσροφημένο νερό στις κενές θέσεις οξυγόνου) και προσροφημένων ειδών CO_2 στη διεπιφάνεια (αντίδραση 1.22). Το H του $-O_sHH$ μεταφέρεται σε ελεύθερο οξυγόνο του CO_2 για σχηματισμό του σταθερού είδους $-HOCO_{(Pt-int)}$ (αντίδραση 1.24). Τέλος, το ενδιάμεσο είδος $-HOCO_{(Pt-int)}$ διασπάται

και άτομο H μεταφέρεται στο μέταλλο. Έχει βρεθεί ότι το ενεργειακό φράγμα μεταφοράς H στο Pt είναι χαμηλότερο από ότι στον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] L. Mond, C. Langer, British Patent No. 12608, 1888.
- [2] C. Ratnasamy, J. P. Wagner, Catal. Rev. 51 (2009) 325.
- [3] D.S. Newsome, Catal. Rev.: Sci. Eng 21 (1980) 275.
- [4] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, Nature 418 (2002) 964.
- [5] S. Chernik, R. French, C. Feik, E. Chornet, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 4209.
- [6] A.C. Basagiannis, X.E. Verykios, Appl. Catal. A 308 (2006) 182.
- [7] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Science 301 (2003) 935.
- [8] C. Bosch, W. Wild, Canadian Patent No. 153379, 1914.
- [9] A. T. Larson, U.S. Patent No. 1797426, 1931.
- [10] K. Polychronopoulou, C.M. Kalamaras, A.M. Efstathiou, Recent Patents on Materials Science 4 (2011) 122.
- [11] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, Journal of Power Sources 165 (2007) 739.
- [12] D.L. Trimm, Z.I. Önsan, Catal. Rev. 43 (2001) 31.
- [13] A.F. Ghenciu, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 6 (2002) 389.
- [14] S. Springmann, G. Friedrich, M. Himmen, M. Sommer, G. Eigenberger, Appl. Catal. A: Gen. 235 (2002) 101.
- [15] P.E. Simell, J.O. Hepola, A.O.I. Krause, Fuel 76 (1997) 1117.
- [16] A. Qi, B. Peppley, K. Karan, Fuel Processing Technology 88 (2007) 3.
- [17] B. Balasubramanian, A. Lopez Ortiz, S. Kaytakoglu, D.P. Harrison, Chem. Eng. Sci. 54 (1999) 3543.
- [18] A. Biyikoglu, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 1181.
- [19] T. Thampan, S. Malhotra, J. Zhang, R. Datta, Catal. Today 67 (2001) 15.
- [20] L.J.M.J. Bolmen, M.N. Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum Press, New York, 1993.
- [21] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, J. Power Sources 165 (2007) 739.
- [22] M. Mbodji, J.M. Commenge, L. Falk, D. Di Marco, F. Rossignol, L. Prost, S. Valentin, R. Joly, P. Del-Gallo, Chem. Eng. J. 207-208 (2012) 871.
- [23] J.M. Moe, Chemical Research and Progress 58(3) (1962) 33.

- [24] G.G. Olympiou, C.M. Kalamaras, C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.M. Efstathiou, *Catal. Today*, 127 (2007) 304.
- [25] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH Verlag, Germany, 1997.
- [26] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *J. Catal.* 225 (2004) 327.
- [27] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D. I. Kondarides, S. Boghosian, *J. Catal.* 240 (2006) 114.
- [28] D.C. Grenoble, M. M. Estadt, D. F. Ollis, *J. Catal.* 67 (1981) 90.
- [29] J. Barbier Jr., D. Duprez, *Appl. Catal. B* 3 (1993) 61.
- [30] R. Dictor, *J. Catal.* 106 (1987) 458.
- [31] A. Basinska, L. Kepinski, F. Domka, *Appl. Catal. A: Gen.* 183 (1999) 143.
- [32] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal. A: Gen.* 215 (2001) 271.
- [33] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A: Gen.* 134 (1996) 275.
- [34] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* 72 (2002) 51.
- [35] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakiev, *Catal. Today* 75 (2002) 169.
- [36] Q. Fu, S. Kudriavtseva, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stefanopoulos, *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 41
- [37] A. Erdohelyi, K. Fodor, G. Suru, *Appl. Catal. A: Gen* 139 (1996) 131.
- [38] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stefanopoulos, *Appl. Catal. B: Environ.* 27 (2000) 179.
- [39] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondaridis, *Catal. Today* 112 (2006) 49.
- [40] G. Jacobs, E. Chenu, P.M. Patterson, L. Williams, D. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 258 (2004) 203.
- [41] J.M. Zalc, V. Sokolovskii, D.G. Loffler, *J. Catal.* 206 (2002) 169.
- [42] X. Wang, R.J. Gorte, J.P. Wagner, *J. Catal.* 212 (2002) 225.
- [43] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B: Environ.* 15 (1998) 107.
- [44] (a) G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* 229 (2005) 499, (b) G. Jacobs, B.H. Davis, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 3522.
- [45] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 141 (1993) 71.
- [46] G. Jacobs, E. Chenu, P. Patterson, L. Williams, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 258 (2004) 203.
- [47] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides, *J. Catal.* 225 (2004) 327.

- [48] C.M. Kalamaras, S. Americanou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 279 (2011) 287.
- [49] P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.I. Kondarides, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16.
- [50] D.-W. Jeong, H.S. Potdar, H.-S. Roh, *Catal. Lett.* 142 (2012) 439.
- [51] L.Z. Linganiso, G. Jacobs, K.G. Azzam, U.M. Graham, B.H. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, *Appl. Catal. A: Gen.* 394 (2011) 105.
- [52] L.Z. Linganiso, V.R.R. Pendyala, G. Jacobs, B.H. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, *Catal. Lett.* 141 (2011) 1723.
- [53] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 303 (2006) 35.
- [54] G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 333 (2007) 192.
- [55] A.M. Duarte de Farias, D. Nguyen-Thanh, M.A. Fraga, *Appl. Catal. B: Environ.* 93 (2010) 250.
- [56] I.D. Gonzalez, R.M. Navarro, W. Wen, N. Marinkovic, J.A. Rodriguez, F. Rosa, J. L. G. Fierro, *Catal. Today* 149 (2010) 372.
- [57] C.M. Kalamaras, I.D. Gonzalez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11595.
- [58] A.M. Duarte de Farias, P. Bargiela, M. da Graca C. Rocha, M.A. Fraga, *J. Catal.* 260 (2008) 93.
- [59] H. Li, Y. Bi, J. Yan, L. Zhang, X. Yin, *Catal. Commun.* 42 (2013) 45.
- [60] A.M. Duarte de Farias, A.P.M.G. Barandas, R.F. Perez, M.A. Fraga, *J. Power Sources* 165 (2007) 854.
- [61] D.-W. Jeong, H.S. Potdar, J.-O. Shim, W.-J. Jang, H.-S. Roh, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4502.
- [62] P.S. Querino, J.R.C. Bispo, M.C. Rangel, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 920.
- [63] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.* 251 (2007) 163.
- [64] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D. I. Kondarides, S. Boghosian, *J. Catal.* 240 (2006) 114.
- [65] V.N. Popov, *Mater. Sci. Eng. R* 43 (2004) 61.
- [66] K.P. De Jong, J.W. Geus, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000) 481.
- [67] F. Huber, Z. Yu, J.C. Walmsley, D. Chen, H.J. Venvik, A. Holmen, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 7.
- [68] X. Dong, H.-B. Zhang, G.-D. Lin, Y.-Z. Yuan, K.R. Tsai, *Catal. Lett.* 85 (2003) 237.
- [69] H.-B. Zhang, X. Dong, G.-D. Lin, X.-L. Liang, H.-Y. Li, *Chem. Commun.* 40 (2005) 5094.

- [70] N.M. Rodriguez, M.-S. Kim, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13108.
- [71] J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P.M. Ajayan, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7935.
- [72] C. Park, R.T.K. Baker, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 2453.
- [73] M.S. Hoogenraad, R.A.G.M.M. van Leeuwarden, G.J.B. van Breda Vriesman, A. Broersma, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Studies Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 263.
- [74] M.S. Hoogenraad, M.F. Onwezen, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Studies Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 1331.
- [75] B.L. Mojet, M.S. Hoogenraad, A.J. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 4371.
- [76] X. Dong, H.-B. Zhang, G.-D. Lin, Y.-Z. Yuan, K.R. Tsai, *Catal. Lett.* 85 (2003) 237.
- [77] P.G. Savva, G.G. Olympiou, C.N. Costa, V.A. Ryzhkov, A.M. Efstathiou, *Catal. Today*, 102-103, (2005) 78.
- [78] P.G. Savva, K. Polychronopoulou, V.A. Ryzhkov, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 93 (2010) 314.
- [79] J. Wang, J. Xi, Y. Bai, Y. Shen, J. Sun, L. Chen, W. Zhu, X. Qiu, *J. Power Sources* 164 (2007) 555.
- [80] H. Shang, C. Liu, Y. Xu, J. Qiu, F. Wei, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 117.
- [81] H. Yuan, D. Guo, X. Li, L. Yuan, W. Zhu, L. Chen, X. Qiu, *Fuel Cells* 9 (2009) 121.
- [82] C.W. Xu, P.K. Shen, *J. Power Sources* 142 (2005) 27.
- [83] C.W. Xu, R. Zeng, P.K. Shen, Z.D. Wei, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 1031.
- [84] Y.X. Bai, J.J. Wu, X.P. Qiu, J.Y. Xi, J.S. Wang, J.F. Li, W.T. Zhu, L.Q. Chen, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 144.
- [85] J.S. Wang, S.S. Yu, J.Y. Xi, L.Q. Chen, W.T. Zhu, X.P. Qiu, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) B114.
- [86] J.S. Wang, J.Y. Xi, Y.X. Bai, Y. Shen, J. Sun, L.Q. Chen, W.T. Zhu, X.P. Qiu, *J. Power Sources* 164 (2007) 555.
- [87] H.-B. Zhang, X. Dong, G.-D. Lin, X.-L. Liang, H.-Y. Li, *Chem. Comm.* (2005) 5094.
- [88] D.J. Guo, X.-P. Qiu, W.-T. Zhu, L.-Q. Chen, *Appl. Catal. B: Environ.* 89 (2009) 597.
- [89] D. Zhang, H. Mai, L. Huang, L. Shi, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6795.
- [90] R. Rao, Q. Zhang, H. Liu, H. Yang, Q. Ling, M. Yang, A. Zhang, W. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 363-364 (2012) 283.
- [91] E.O. Jardim, M. Goncalves, S. Rico-Frances, A. Sepulveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, *Appl. Catal. B: Environ.* 113-114 (2012) 72.
- [92] D. Wilson, W. Wang, R.J.G. Lopes, *Appl. Catal. B: Environ.* 123-124 (2012) 273.

- [93] H.-G. Liao, Y.-J. Xian, H.-K. Zhang, P.-L. Liu, K.-Y. You, C. Wei, H. Luo, *Catal. Comm.* 19 (2012) 80.
- [94] A. Cacciuto, S. Auer, D. Frenkel, *Nature* 428 (2004) 404.
- [95] B. Zugic, D.C. Bell, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014) 243.
- [96] R. Buitrago, J. Ruiz-Martinez, J. Silvestre-Albero, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso, *Catal. Today* 180 (2012) 19.
- [97] A. Luengnaruemitchai, S. Osuwan, E. Gulari, *Catal. Comm.* 4 (2003) 215.
- [98] A. Holmgren, B. Andersson, D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.* 22 (1999) 215.
- [99] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 136 (1992) 493.
- [100] A. Laachir, V. Perrichon, A. Bardi, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El. Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quemere, G. N. Sauvion, O. Touret, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (1991) 1601.
- [101] J. Lamotte, J. C. Lavalley, E. Druet, E. Freund, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 79 (1983) 2219.
- [102] G. Jacobs, P. Patterson, L. Williams, U. Graham, D. E. Sparks, B. H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 269 (2004) 63.
- [103] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, *J.Catal.* 264 (2009) 117.
- [104] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Corte, J. Wagner, *Appl. Catal. A: Gen.* 215 (2001) 271.
- [105] A.A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J.L. Ratts, W. Ruettinger, R.J. Farrauto, G.E. Blau, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, *Catal. Today* 123 (2007) 224.
- [106] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lafferts, *Appl. Catal. B: Environ.* 80 (2008) 129.
- [107] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, *Appl. Catal. B: Environ.* 15 (1998) 107.
- [108] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, *J. Catal.* 67 (1981) 90.
- [109] R. Radhakrishnan, Z.D.R.R. Willigan, Z. Dardas, T.H. Vanderspurt, *Appl. Catal. B: Environ.* 66 (2006) 23.
- [110] O. Thinon, K. Rachedi, F. Diehl, P. Avenier, Y. Schuurman, *Top. Catal.* 52 (2009) 1940.
- [111] A.M. Ευσταθίου, Σημειώσεις “Κατάλυση”, XHM-445, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2005.
- [112] R. J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today* 104 (2005) 18.
- [113] A. Goguet, F. Meunier, J. P. Breen, R. Burch, M. I. Petch, A. Faur Ghenciu, *J. Catal.* 226 (2004) 382.

- [114] X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 69.
- [115] A.A. Phatak, N.A. Koryabkina, N.A. Deskins, K.T. Thomson, W.F. Ruettinger, R.J. Farrauto, F.H. Ribeiro, *Proceedings of the 19th North American Catalysis Society Meeting, Philadelphia, 2005*, p. 302.
- [116] W. Ruettinger, X. Liu, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 135.
- [117] X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 69.
- [118] W. Deng, M. Flytzani-Stefanopoulos, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2285.
- [119] V. Galvita, T. Hempel, H. Lorenz, L.K. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 303.
- [120] V. Galvita, L.K. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 283 (2008) 43.
- [121] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 17.
- [122] K. Otsuka, T. Kaburagi, C. Yamada, S. Takenata, *J. Power Sources* 122 (2003) 111.
- [123] N. Mahadevaiah, P. Singh, B.D. Mukri, S.K. Parida, M.S. Hegde *Appl. Catal. B: Environ.* 108-109 (2011) 117.
- [124] C. Rhodes, G.J. Hutchings, A.M. Ward, *Catal. Today* 23 (1995) 43.
- [125] C.T. Campell, K.A. Daube, *J. Catal.* 104 (1987) 109.
- [126] J. Nakamura, J.M. Campbell, C.T. Campbell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 2725.
- [127] C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Norskov, C.T. Campbell, *J. Catal.* 134 (1992) 445.
- [128] C.V. Ovesen, B.S. Clausen, B.S. Hammershoi, G. Steffensen, T. Askgaard, I. Chorkendorff, J.T. Norskov, P.B. Rasmussen, P. Stoltze, P. Taylor, *J. Catal.* 158 (1996) 170.
- [129] E. Tserpe, K.C. Waugh, A microkinetic analysis of the reverse water gas shift reaction. In *Dynamics of Surfaces and Reaction Kinetics in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier: Amsterdam (1997) pp 401.
- [130] K.C. Waugh, *Catal. Today* 53 (1999) 161.
- [131] M.I. Temkin, The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions. In *Advances in Catalysis*, Eley, D. D., Pines, H., Weisz, P. B., Eds., Academic Press: New York (1979) Vol. 28.
- [132] N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A.A. Gokhale, S. Kandoi, L.C. Grabow, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, I. Chorkendorff, *J. Catal.* 229 (2005) 265.
- [133] T. Shido, Y. Iwasava, *J. Catal.* 140 (1993) 575.
- [134] T.S. Askgaard, J.K. Nørskov, C.V. Ovesen, P. Stoltze, *J. Catal.* 156 (1995) 229.
- [135] T. Van Herwijnen, W.A. De Jong, *J. Catal.* 63 (1980) 83.

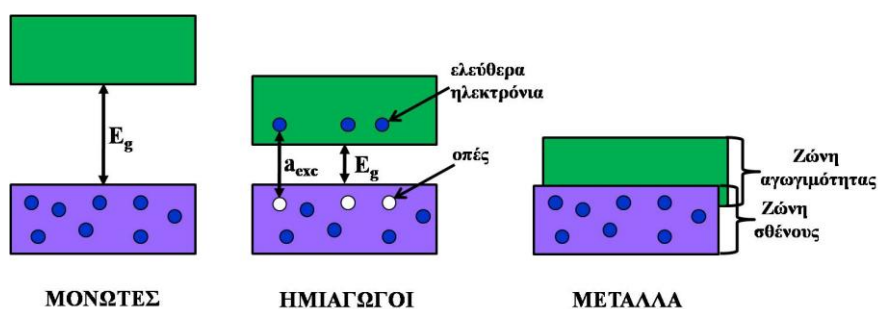
- [136] C.R.F. Lund, Water-gas shift kinetics over iron oxide catalysts at membrane reactor conditions, SUNY-Buffalo (2001).
- [137] G.J. Millar, C.H. Rochester, C. Howe, K.C. Waugh, *Mol. Phys.* 76 (1991) 833.
- [138] A.V. Zeigarnik, C.A. Callaghan, R. Datta, I. Fishtik, E. Shustorovich, *Kinetics and Catalysis* 46 (2005) 543.
- [139] C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catal. Today*, 50 (1999) 207.
- [140] J.E. Fallah, S. Boujana, H. Dexpert, A. Kiennemann, J. Marjerus, O. Touret, F. Villain, F. Le Normand, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5522.
- [141] G. Jacobs, A.C. Crawford, B.H. Davis, *Catal. Lett.* 100 (2005) 147.
- [142] C.M.Y. Yeung, K.M.K. Yu, Q.J. Fu, D. Thompsett, M.I. Petch, S.C. Tsang, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 18010.
- [143] C.M.Y. Yeung, F.C. Meunier, R. Burch, D. Thompsett, S.C. Tsang, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8540.
- [144] F.C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, *J. Catal.* 252 (2007) 18.
- [145] F.C. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M.F. Stephanopoulos, *J. Catal.* 247 (2007) 277.
- [146] K. Hwang, S. Ihm, J. Park, *Fuel Proc. Tech.* 91 (2010) 729.
- [147] R. Burch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5483.
- [148] C.M. Kalamaras, D.D. Dionysiou, A.M. Efstathiou, *ACS Catal.* 2 (2012) 2729.
- [149] F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, S. Shekhtman C. Hardacre, R. Burch, *Catal. Today* 126 (2007) 143.
- [150] J.A. Rodriguez, *Catal. Today* 160 (2011) 3.
- [151] Y. Chen, H.F. Wang, R. Burch, C. Hardacre, P. Hu, *Faraday Discuss.* 152 (2011) 121.
- [152] L.C. Grabow, A.A. Gokhale, S.T. Evans, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 4608.
- [153] M. Stamatakis, Y. Chen, D.G. Vlachos, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 24750.
- [154] S. Anarifard, S.C. Ammal, A. Heyden, *J. Catal.* 309 (2014) 314.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Στερεοί Ημιαγωγοί

Σύμφωνα με τη θεωρία ηλεκτρονιακών ζωνών [1], εάν ο αριθμός των ατόμων που σχηματίζουν ένα στερεό κρύσταλλο είναι N , τότε προκύπτουν N ατομικές ηλεκτρονιακές στάθμες. Σε κάθε στάθμη ενέργειας υπάρχουν μόνο δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο spin, σύμφωνα με την απογορευτική αρχή του Pauli. Ο διαχωρισμός της ενέργειας μεταξύ ενεργειακών σταθμών είναι πολύ μικρός με αποτέλεσμα οι τελευταίες να θεωρούνται σαν ένα σύνολο ενεργειακών σταθμών το οποίο ονομάζεται ενεργειακή ζώνη, δηλαδή μια ζώνη επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων [1]. Η υψηλότερη κατειλημμένη ενεργειακή ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους (valence band) και η χαμηλότερη κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας (conduction band). Τα στερεά διακρίνονται σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές (Σχήμα 2.1) [2]. Στα μέταλλα οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αλληλεπικαλύπτονται, όπου ηλεκτρόνια σε θερμοκρασία δωματίου μπορούν να μετακινηθούν σε κενές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας με την εφαρμογή ενός μικρού δυναμικού. Στους μονωτές και ημιαγωγούς η ζώνη σθένους και αγωγιμότητας διαχωρίζεται από ένα ενεργειακό φράγμα, το οποίο ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (energy band gap, E_g), δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειας τις οποίες δεν μπορεί να κατέχει το ηλεκτρόνιο (Σχήμα 2.1). Στερεά με ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο των 4 eV χαρακτηρίζονται ως μονωτές, ενώ με μικρότερο των 4 eV ως ημιαγωγοί [2]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1, η διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργεί μια θετικά φορτισμένη κενή θέση που ονομάζεται θετική οπή (positive hole).

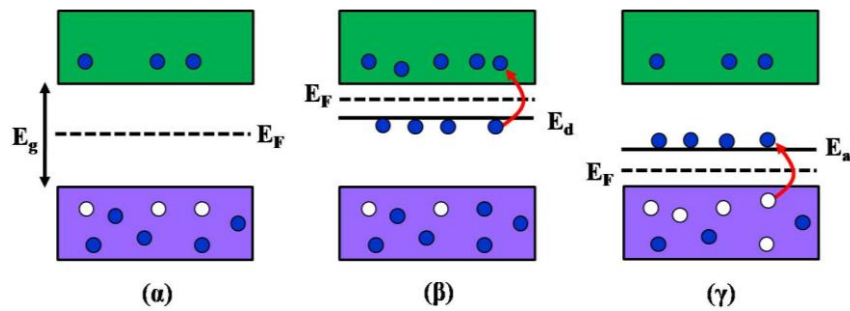


Σχήμα 2.1: Ενεργειακό διάγραμμα για μονωτές, ημιαγωγούς και μέταλλα.

Οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε δυο κατηγορίες (Σχήμα 2.2): (α) ενδογενείς (intrinsic semiconductors), και (β) εξωγενείς (extrinsic semiconductors) [1, 2]. Στους ενδογενείς ημιαγωγούς (π.χ. SiO_2) η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας καθίσταται ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους (Σχήμα 2.2α). Αντίθετα, στους εξωγενείς ημιαγωγούς η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και οπών είναι διαφορετική. Οι εξωγενείς ημιαγωγοί δημιουργούνται από την έλλειψη στοιχειομετρικής αναλογίας στον στερεό κρύσταλλο (π.χ. μερικά ανηγμένο μεταλλοξείδιο) ή με την εισαγωγή ενός στοιχείου στο πλέγμα του ημιαγωγού (doping effect) [1]. Οι εξωγενείς ημιαγωγοί μπορεί να είναι *τύπου n* (negative) ή *τύπου p* (positive).

Στους ημιαγωγούς *τύπου n* (π.χ. CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3) δημιουργείται μια στάθμη δότη (*donor level*) σε μικρή απόσταση από το κατώτερο άκρο της κενής ζώνης αγωγιμότητας (Σχήμα 2.2β) [1]. Η στάθμη αυτή σχηματίζεται εξαιτίας της ύπαρξης προσμίξεων κατιόντων του ίδιου (μη στοιχειομετρικά οξείδια) ή άλλου στοιχείου (ημιαγωγοί προσμίξεις) με *σθένος μικρότερο* από εκείνο του κατιόντος του οξειδίου (π.χ. ύπαρξη $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ στο $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$) [2]. Τα κατιόντα μικρότερου σθένους διαθέτουν ηλεκτρόνια σε υψηλότερη στάθμη από το κύριο κατιόν του οξειδίου [2]. Έτσι, τα ηλεκτρόνια αυτά όταν βρεθούν στο πλέγμα του οξειδίου καταλαμβάνουν διακριτές ενεργειακές στάθμες (*στάθμη δότη*). Τα ηλεκτρόνια της στάθμης δότη μπορούν να ανυψωθούν ευκολότερα στη ζώνη αγωγιμότητας λόγω μικρότερης ενέργειας (E_d). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας να υπερβαίνουν σε αριθμό τις οπές στη ζώνη σθένους. Έτσι, ο ημιαγωγός είναι *τύπου n* καθώς υπάρχουν περισσότερα ηλεκτρόνια άρα και φορείς αρνητικού φορτίου.

Στους ημιαγωγούς *τύπου p* (π.χ. PbO , NiO , CoO) δημιουργείται μια στάθμη δέκτη (*acceptor level*) σε μικρή απόσταση από το ανώτερο άκρο της ζώνης σθένους (Σχήμα 2.2γ) [1]. Η ύπαρξη κατιόντων του ίδιου (μη στοιχειομετρικά οξείδια) ή άλλου στοιχείου (ημιαγωγοί πρόσμιξεις) με *μεγαλύτερο σθένος* από εκείνο του κατιόντος του οξειδίου, δημιουργεί τη *στάθμη δέκτη* (π.χ. ύπαρξη Co^{3+} στο CoO_{2-x}) [2]. Τα κατιόντα μεγαλύτερου σθένους διαθέτουν κενές ηλεκτρονιακές στάθμες στη στοιβάδα σθένους οι οποίες καταλαμβάνουν θέσεις πολύ κοντά στη ζώνη σθένους του οξειδίου. Έτσι, τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από τη ζώνη σθένους στις κενές στάθμες (στάθμη δέκτη), σχηματίζοντας θετικές οπές στη ζώνη σθένους. Ο αριθμός των θετικών οπών της ζώνης σθένους είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα οι ημιαγωγοί να είναι φορείς θετικού φορτίου (ημιαγωγός *τύπου p*).



Σχήμα 2.2: Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγών (α) ενδογενών, (β) τύπου n, και (γ) τύπου p.

Η πιθανότητα $F(E)$ να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε μια κβαντική κατάσταση ενέργειας, E , όταν το σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία, δίνεται από την συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac (Εξ. 2.1) [3].

$$F(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (2.1)$$

όπου, k_B η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία και E_F η ενέργεια Fermi ή επίπεδο Fermi (Fermi level). Η πιθανότητα $F(E)$ λαμβάνει τιμές από 0 έως 1. Για ενέργειες πάνω από το επίπεδο Fermi η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο είναι μηδέν, ενώ για ενέργειες κάτω από το επίπεδο Fermi είναι 1. Το επίπεδο Fermi ορίζεται ως το ανώτερο κατειλημμένο ενεργειακό επίπεδο στο οποίο η πιθανότητα κατάληψης από ένα ηλεκτρόνιο είναι $\frac{1}{2}$ [1, 3]. Σε ένα υλικό μονωτή το επίπεδο Fermi συναντάται στη ζώνη σθένους, ενώ στα μέταλλα στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους ημιαγωγούς το επίπεδο Fermi βρίσκεται μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας (Σχήμα 2.2). Σε ένα ενδογενή ημιαγωγό το επίπεδο Fermi βρίσκεται στο μέσο της απόστασης ανάμεσα στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας (Σχήμα 2.2α) αντιπροσωπεύοντας την ισοδύναμη πιθανότητα να υπάρχει κάποιος φορέας φορτίου (οπές και ηλεκτρόνια) σε μια από τις δύο ενεργειακές στάθμες. Σε ένα ημιαγωγό τύπου p, το επίπεδο Fermi βρίσκεται λίγο πάνω από τη ζώνη σθένους (Σχήμα 2.2γ), ενώ σε ένα ημιαγωγό τύπου n κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας (Σχήμα 2.2β). Το επίπεδο Fermi μετακινείται ανάλογα με το είδος του επικρατούντος φορέα φορτίου. Συγκεκριμένα, όταν το επίπεδο Fermi πλησιάζει τη ζώνη αγωγιμότητας, αυξάνει τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων σε αυτή τη ζώνη, ενώ αυξάνει τη συγκέντρωση των οπών, όταν το επίπεδο Fermi πλησιάζει τη ζώνη σθένους. Η πιθανότητα να βρεθεί μια οπή σε μια ενεργειακή κατάσταση E είναι $1-F(E)$ [3].

2.2. Ενεργειακό Χάσμα

Το ενεργειακό χάσμα ορίζεται ως η ελάχιστη ενέργεια του φωτονίου που απαιτείται για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από το άνω μέρος της ζώνης σθένους (ανώτερη κατειλημμένη

ενεργειακή ζώνη) προς το χαμηλότερο σημείο της ζώνης αγωγιμότητας (κατώτερη μη κατειλημμένη ζώνη), αφήνοντας μια θετική οπή (electron hole) στη ζώνη σθένους [3]. Το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής λέγεται *εξιτόνιο* (exciton) και η απόσταση μεταξύ τους ονομάζεται *εξιτονική ακτίνα Bohr* (exciton Bohr radius, a_{exc} , Σχήμα 2.1) [4, 5]. Η *εξιτονική ακτίνα του Bohr* (a_{exc}) δίνεται από την ακόλουθη σχέση [4, 5]:

$$a_{exc} = a_o \varepsilon_{\infty} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2.2)$$

όπου, a_o η ακτίνα Bohr (0.529 Å), ε_{∞} η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού, m_e και m_h η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου και οπής, αντίστοιχα. Οι τιμές των *εξιτονικών ακτίνων Bohr* για συνήθεις ημιαγωγούς είναι κάτω από 10 nm. Για παράδειγμα, για το CeO₂ είναι 7-8 nm [6]. Στον Πίνακα 2.1 δίνονται τα *ενεργειακά χάσματα* μερικών ημιαγωγών. Αναγκαία συνθήκη για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου είναι η ενέργειά του να είναι ίση ή μεγαλύτερη του *ενεργειακού χάσματος* (E_{bg}).

$$h\nu \geq E_{bg} \quad (2.3)$$

όπου, h η σταθερά Planck και ν η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Έτσι, οι ημιαγωγοί μπορούν να απορροφήσουν φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο μιας οριακής τιμής (λ_{th} , threshold wavelength), το οποίο συνδέεται με το *ενεργειακό χάσμα* σύμφωνα με την Εξ. 2.4:

$$E_{bg} (eV) = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{th}} = \frac{1240}{\lambda_{th} (nm)} \quad (2.4)$$

όπου, c η ταχύτητα του φωτός. Τα φωτόνια με μήκη κύματος μεγαλύτερα από το λ_{th} δεν απορροφούνται από τον ημιαγωγό, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για μήκη κύματος μικρότερα από το λ_{th} .

2.2.1. Τύποι Ενεργειακών Χασμάτων

Για τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτείται η μεταβολή της ενέργειας ή ενέργειας και ορμής [1]. Η *κινητική ενέργεια* ($E_{κιν}$) του ηλεκτρονίου δίνεται από την Εξίσωση 2.5 [3].

$$E_{κιν} = \frac{p^2}{2m^*} \quad (2.5)$$

όπου, p η ορμή και m^* η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου. Σύμφωνα με την εξίσωση de Broglie (Εξ. 2.6), το μήκος κύματος (λ) είναι αντιστρόφως ανάλογο της ορμής.

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.6)$$

Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα περιγράφονται από ένα διάνυσμα k , του οποίου η διεύθυνση είναι παράλληλη προς την κατεύθυνση της διάδοσης του κύματος, και το μέγεθος της οποίας σχετίζεται με το μήκος κύματος σύμφωνα με τη Εξ. 2.7.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.7)$$

Από τις Εξς. 2.6 και 2.7 λαμβάνεται η Εξ. 2.8.

$$p = \frac{\hbar k}{2\pi} = \hbar k \quad (2.8)$$

όπου, \hbar η σταθερά Dirac (σταθερά Planck (h) διαιρεμένη με 2π). Εξαιτίας της σχέσης 2.8, το k καλείται διάνυσμα ορμής [1]. Συνδυάζοντας τις Εξς. 2.5 και 2.8 λαμβάνεται η Εξ. 2.9, που δίνει τη σχέση της ενέργειας με το διάνυσμα της ορμής.

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m^*} \quad (2.9)$$

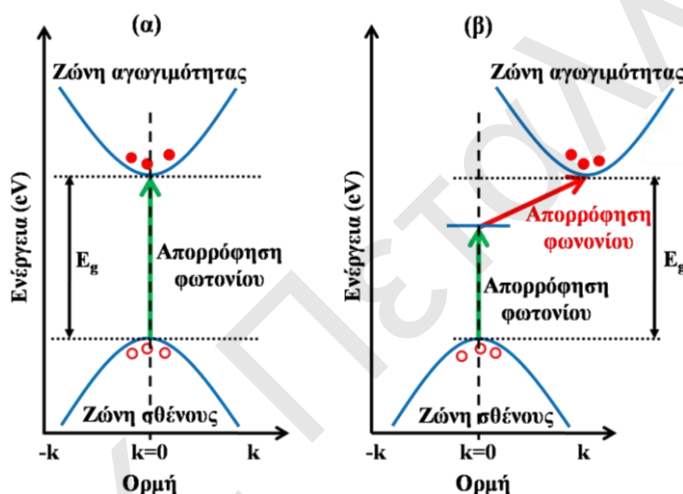
Πίνακας 2.1: Ενεργειακά χάσματα διαφόρων ημιαγωγών.

Ημιαγωγός	Ενεργειακό χάσμα (eV)	Τύπος E_{bg}	Βιβλιογραφία
ZnO	3.40	Άμεσο	[1]
CeO ₂	2.8-3.2	Άμεσο	[7-9]
TiO ₂ (Ρουτύλιο)	3.06	Άμεσο	[10]
TiO ₂ (Ανατάση)	3.20-3.35	Έμμεσο	[11]
ZrO ₂	5.0	Άμεσο	[12]
La ₂ O ₃	4.3	Έμμεσο	[13]
α -Fe ₂ O ₃	2.18, 2.65	Άμεσο	[14, 15]
	1.87, 2.05	Έμμεσο	[14, 15]

Η γραφική απεικόνιση της ενέργειας και του διανύσματος ορμής k είναι μια παραβολή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3 [1, 3]. Υπάρχουν δυο τύποι ενεργειακών χασμάτων ανάλογα με το είδος της μεταβολής (ενέργεια ή ενέργεια/ορμή): άμεσο (direct) και έμμεσο (indirect) ενεργειακό χάσμα (Σχήμα 2.3) [3]. Το άμεσο ενεργειακό χάσμα οφείλεται σε μεταβολή μόνο της ενέργειας για τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου (Σχήμα 2.3α). Δηλαδή, το ανώτερο σημείο της ζώνης σθένους και το κατώτερο της ζώνης αγωγιμότητας έχουν την ίδια τιμή διανύσματος ορμής, $k=0$ [3].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3β, το ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να διεγερθεί από το ανώτερο σημείο της ζώνης σθένους στο κατώτερο σημείο της ζώνης αγωγιμότητας χωρίς

να μεταβληθεί και η ορμή του. Το διανύσμα της ορμής k του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους και του κατώτερου σημείου της ζώνης αγωγιμότητας δεν έχουν την ίδια τιμή k ($k \neq 0$) [3]. Το ενεργειακό χάσμα καλείται *έμμεσο*, όταν η διέγερση ενός ηλεκτρονίου πραγματοποιείται με ταυτόχρονη μεταβολή της ορμής και ενέργειας. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται ως εξής: Αρχικά το ηλεκτρόνιο αφού διεγερθεί παγιδεύεται σε μια χαμηλότερη ενεργειακά ζώνη πριν την τελική μετακίνησή του στη ζώνη αγωγιμότητας, όπου μεταβάλλεται η ενέργεια με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενός φωτονίου. Στη συνέχεια μεταβάλλεται η ορμή παράγοντας ένα φωνόνιο. Το φωνόνιο ορίζεται ως οι κβαντισμένες ταλαντώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος ενός στερεού, που έχουν ως αποτέλεσμα τη θέρμανσή του [16].



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση (α) άμεσου (direct) και (β) έμμεσου (indirect) ενεργειακού χάσματος.

2.2.2. Επίδραση της Θερμοκρασίας στο Ενεργειακό Χάσμα

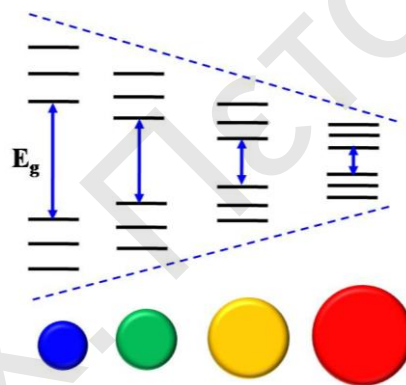
Το ενεργειακό χάσμα στους στερεούς ημιαγωγούς εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία το ενεργειακό χάσμα μειώνεται [3]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με αύξηση της θερμοκρασίας το κρυσταλλικό πλέγμα διαστέλλεται. Αύξηση του κρυσταλλικού πλέγματος έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του δυναμικού στο οποίο εκτίθενται τα ηλεκτρόνια (μείωση έλξης από τον πυρήνα) του στερεού, όπου αυτό με τη σειρά του έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού χάσματος. Η πειραματική σχέση Varshni (Εξ. 2.10) [17] εκφράζει την εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από τη θερμοκρασία.

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{T + \beta} \quad (2.10)$$

όπου, $E_g(0)$ η τιμή του ενεργειακού χάσματος σε 0 K, a και β σταθερές.

2.2.3. Επίδραση του Μεγέθους των Σωματιδίων στο Ενεργειακό Χάσμα

Το ενεργειακό χάσμα των στερεών ημιαγωγών επηρεάζεται από το μέγεθος των σωματιδίων τους. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι σωματίδια με μέγεθος από 1 έως 100 nm ονομάζονται νανοσωματίδια, ενώ ημιαγωγοί με μεγαλύτερο μέγεθος ονομάζονται εκτεταμένοι ημιαγωγοί. Ελαττώνοντας τις διαστάσεις του ημιαγωγού επηρεάζονται σημαντικά οι ενεργειακές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο [18]. Συγκεκριμένα, περιορίζοντας τις διαστάσεις ενός ημιαγωγού σε μερικά νανόμετρα, οι συνεχείς ζώνες σθένους και αγωγιμότητας μετατρέπονται σε διακριτές ενεργειακές στάθμες (Σχήμα 2.4). Η εμφάνιση διακριτών ενεργειακών σταθμών στη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας ονομάζεται *φαινόμενο κβαντικού εντοπισμού* (*quantum confinement effect*) [19, 20]. Το φαινόμενο αυτό είναι πολύ ενδιαφέρον αφού διαφοροποιούνται οι ιδιότητες του ημιαγωγού, όχι με βάση τη σύσταση αλλά αποκλειστικά και μόνο από την αλλαγή του μεγέθους των σωματιδίων του.



Σχήμα 2.4: Φαινόμενο κβαντικού εντοπισμού (quantum confinement effect).

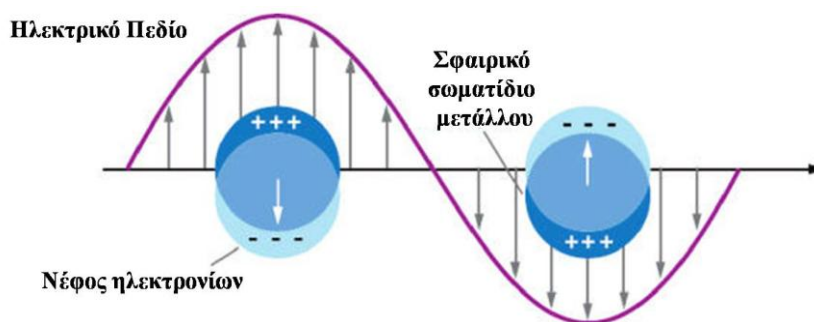
Η εμφάνιση του φαινομένου του κβαντικού εντοπισμού σε ένα ημιαγωγό ερμηνεύεται με βάση το μέγεθος της εξιτονικής ακτίνας Bohr. Στον εκτεταμένο ημιαγωγό το μέγεθος της εξιτονικής ακτίνας Bohr διαφέρει σημαντικά από το μέγεθος του κρυστάλλου, με αποτέλεσμα να μην υφίσταται το φαινόμενο του κβαντικού εντοπισμού. Αντίθετα, όσο το μέγεθος του κρυστάλλου πλησιάζει την εξιτονική ακτίνα Bohr οι ενεργειακές στάθμες που μπορεί να καταλαμβάνει το ηλεκτρόνιο δεν είναι πλέον συνεχείς και υφίστανται διαχωρισμό, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ενεργειακό χάσμα (E_g) του ημιαγωγού σύμφωνα με την Εξ. 2.11 [21]:

$$E_g = E_{bg} + \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_o R} \quad (2.11)$$

όπου E_{bg} , το ενεργειακό χάσμα εκτεταμένου ημιαγωγού (bulk band gap), h η σταθερά Planck, R η ακτίνα του σωματιδίου, m_e και m_h η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου και οπής αντίστοιχα, ϵ η διηλεκτρική σταθερά, ϵ_0 η διαπερατότητα κενού (8.854×10^{-12} F/m) και e το φορτίο του ηλεκτρονίου. Η Εξ. 2.11 δείχνει την εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από δυο όρους που σχετίζονται με το μέγεθος των σωματιδίων. Ο πρώτος όρος καλείται όρος εντοπισμού (confinement term) ο οποίος αυξάνεται με το R^{-2} , και ο δεύτερος όρος καλείται έλξη Coulomb (Coulomb attraction) η οποία αυξάνει με το R^{-1} . Η Εξ. 2.11 αποδεικνύει ότι με μείωση του μεγέθους (R) ενός νανοκρυστάλλου αυξάνεται το ενεργειακό του χάσμα, δηλαδή ο ημιαγωγός αποκτά δυνατότητα απορρόφησης φωτός σε μικρότερα μήκη κύματος [21].

2.3. Φαινόμενο Συντονισμού Επιφανειακών Πλασμονίων (Surface Plasmon Resonance Effect)

Το φαινόμενο του συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων παρατηρείται κατά την πρόσπτωση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε ένα μέταλλο. Στο φαινόμενο αυτό οφείλονται οι ζώνες απορρόφησης που εμφανίζουν τα μέταλλα στη περιοχή του ορατού [22, 23]. Κατά την πρόσπτωση ακτινοβολίας με κατάλληλο μήκος κύματος, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια σθένους του μετάλλου ταλαντώνονται συλλογικά προς μια κατεύθυνση δημιουργώντας τα λεγόμενα *πλασμόνια*. Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται η ταλάντωση των επιφανειακών πλασμονίων. Στην περίπτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων, όπου το μέγεθός (d) τους είναι αρκετά μικρότερο από το μήκος κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας ($d \ll \lambda$), το ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί πόλωση (polarization) των ελεύθερων ηλεκτρονίων του μετάλλου [23]. Τα θετικά φορτία στα νανοσωματίδια θεωρούνται ακίνητα λόγω της μεγάλης τους μάζας, ενώ τα αρνητικά φορτία (ελεύθερα ηλεκτρόνια) κινούνται υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι, δημιουργείται μια καθαρή διαφορά φορτίου στα όρια του νανοσωματιδίου. Η ελκτική δύναμη που δημιουργείται μεταξύ των ελεύθερων ηλεκτρονίων και των ακίνητων πυρήνων δημιουργεί μια δύναμη επαναφοράς, η οποία τείνει να αποκαταστήσει το σύστημα, με συνέπεια να δημιουργείται ένα δίπολο ταλάντωσης των ηλεκτρονίων, γνωστή ως ταλάντωση επιφανειακών πλασμονίων. Η συλλογική ταλάντωση των ηλεκτρονίων μερικές φορές σημειώνεται ως *συντονισμός πλασμονίου διπόλου-σωματιδίου*. Ο συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων είναι η σύμφωνη (coherent, με την ίδια φάση) ταλάντωση όλων των ελεύθερων ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας (conduction electron density) [24].



Σχήμα 2.5: Συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων για σφαιρικά νανοσωματίδια. Το σχηματιζόμενο δίπολο ταλαντώνεται σε φάση με το ηλεκτρικό πεδίο του εισερχόμενου φωτός.

Τα επιφανειακά πλασμόνια στα νανοσωματίδια ταλαντώνονται με συχνότητα ω_{sp} [25]:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon}} \quad (2.12)$$

όπου, $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \varepsilon}}$ η συχνότητα πλασμονίων στον εκτεταμένο ημιαγωγό, e το φορτίο

του ηλεκτρονίου, n η πυκνότητα ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας, m^* η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου, και ε διηλεκτρική σταθερά. Όταν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι σε συντονισμό με τη συχνότητα πλασμονίου, τότε δημιουργείται ισχυρή ταλάντωση [23]. Από την Εξ. 2.12 διαπιστώνεται ότι η συχνότητα ταλάντωσης των πλασμονίων εξαρτάται από την πυκνότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων του κάθε μετάλλου στη ζώνη αγωγιμότητας. Έτσι, κάθε μέταλλο παρουσιάζει διαφορετική συχνότητα ταλάντωσης πλασμονίων, η οποία βρίσκεται στην περιοχή του ορατού [23]. Για να πραγματοποιηθεί ταλάντωση επιφανειακών πλασμονίων πρέπει το μέταλλο να απορροφήσει ενέργεια ίση με:

$$E_{plasmon} = \hbar\omega_{sp} \quad (2.13)$$

Φαινόμενα συντονισμού των επιφανειακών πλασμονίων μπορούν να παρατηρηθούν και σε ημιαγωγούς. Λόγω όμως της αρκετά μικρότερης πυκνότητας των ελεύθερων ηλεκτρονίων (κάτω από 10^{20} cm^{-3} έναντι 10^{23} cm^{-3} για τα μέταλλα [26]) που υπάρχουν σε αυτά δεν εμφανίζονται στο ορατό αλλά στο μακρινό υπέρυθρο (far infrared) [27, 28].

2.4. Επαφή Μετάλλου-Ημιαγωγού

Η αύξηση ή μείωση της καταλυτικής δραστηριότητας και χημειοροφητικής ικανότητας των στηριζόμενων καταλυτών έχει αναφερθεί ότι οφείλεται σε “ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος” (Strong Metal Support Interactions, SMSI) [29]. Οι Schwab [30] και Solymosi [31] μελέτησαν τη μεταβολή των καταλυτικών ιδιοτήτων ενός μεταλλικού στηριζόμενου καταλύτη μέσω ενός μηχανισμού που περιλαμβάνει

ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος. Η μεθοδολογία βασίζεται στη μεταβολή της ηλεκτρονιακής δομής διαφόρων υποστρωμάτων-ημιαγωγών με την προσθήκη διαφόρων ενισχυτών, με σκοπό τον έλεγχο της κατεύθυνσης και το ποσό του φορτίου που μεταφέρεται μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος, όπως προβλέπεται από τη θεωρία επαφής μετάλλου-ημιαγωγού [30, 31].

Σύμφωνα με τη θεωρία επαφής μετάλλου-ημιαγωγού, η προϋπόθεση για την ύπαρξη θερμοδυναμικής ισορροπίας στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού είναι η επικράτηση ενός ομοιόμορφου ηλεκτροχημικού δυναμικού σε όλο το σύστημα. Αν το μέταλλο και ο ημιαγωγός, πριν την επαφή, έχουν διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά (Σχήμα 2.6α), τότε κατά τη δημιουργία επαφής παρατηρείται μεταφορά ηλεκτρονίων από το μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό προς το μικρότερο μέχρι να εξισωθούν τα ηλεκτροχημικά δυναμικά των δυο φάσεων (Σχήμα 2.6β) [29]. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι το επίπεδο Fermi είναι ισοδύναμο με το ηλεκτροχημικό δυναμικό (μ_e) [29]. Όταν τα δύο υλικά δεν έχουν πλεόνασμα ηλεκτρικού φορτίου, τότε θα ισχύει:

$$\mu_e^M = -\Phi_M \quad (2.14)$$

$$\mu_e^{sc} = -\Phi_{sc} \quad (2.15)$$

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). Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi (E_F) και του ηλεκτροστατικού δυναμικού ($e\Psi$) ενός μετάλλου ή ημιαγωγού ονομάζεται *έργο εξόδου*. Το έργο εξόδου του ημιαγωγού (Φ_{sc}) δίνεται από την Εξ. 2.16 [32]:

$$\Phi_{sc} = -\mu_e - e\Psi \quad (2.16)$$

Η ηλεκτρονική συγγένεια (electron affinity, χ_s) του ημιαγωγού είναι η ενεργειακή διαφορά της ζώνης αγωγιμότητας και του ηλεκτροστατικού δυναμικού (Εξ. 2.17) [33].

$$\chi_s = -E_{c,s} - e\Psi \quad (2.17)$$

Στην *ισορροπία*, το κοινό ηλεκτροχημικό δυναμικό θα είναι:

$$\mu_e^{eq} = -\Phi_M - e\Psi_M = -\Phi_{sc} - e\Psi_{sc} \quad (2.18)$$

και

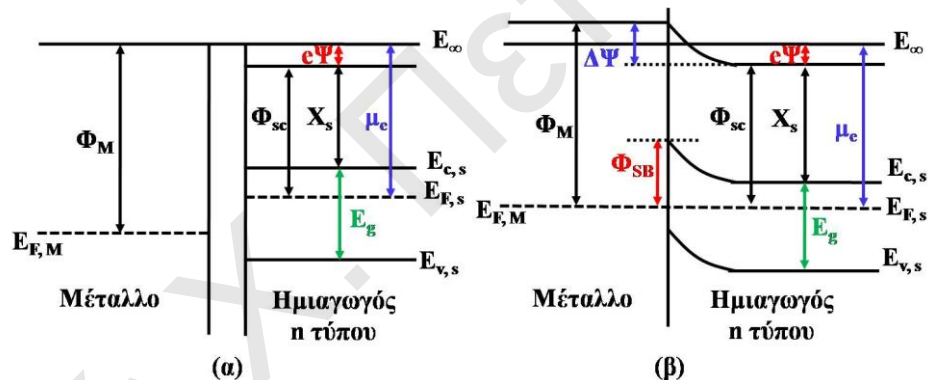
$$\Delta\Phi_M^{sc} = -e\Delta\Psi_M^{sc} \quad (2.19)$$

όπου, Ψ το ηλεκτροστατικό δυναμικό του μετάλλου (M) ή του ημιαγωγού (SC), $\Delta\Phi_M^{sc}$ και $\Delta\Psi_M^{sc}$ η μεταβολή των έργων εξόδων και του ηλεκτροστατικού δυναμικού στην διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού, αντίστοιχα. Σύμφωνα με την Εξ. 2.19 στην ισορροπία, η

μεταβολή του ηλεκτροστατικού δυναμικού ισούται με τη διαφορά των έργων εξόδου των δύο φάσεων.

Όταν το μέταλλο έρχεται σε επαφή με ημιαγωγό τύπου n , και στην περίπτωση όπου το έργο εξόδου του μετάλλου είναι μεγαλύτερο από αυτό του ημιαγωγού ($\Phi_M > \Phi_S$), τότε γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό προς το μέταλλο. Η επαφή δημιουργεί μια στιβάδα φορτίου. Η επιφάνεια του μετάλλου αποκτά μια περίσσεια αρνητικού φορτίου, ενώ ο ημιαγωγός διαθέτει μια περίσσεια θετικού φορτίου. Τα ηλεκτρόνια τα οποία μεταφέρονται προς το μέταλλο προέρχονται από άτομα της διεπιφάνειας και η περιοχή του ημιαγωγού η οποία έχει χάσει ηλεκτρόνια χαρακτηρίζεται από κάμψη των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας προς τα πάνω [34-36]. Η στιβάδα λέγεται περιοχή εκκένωσης ή φράγμα Schottky (Schottky barrier). Το ύψος του φράγματος (Φ_{SB}) δίνεται από τη σχέση:

$$\Phi_{SB} = \frac{(\Phi_M - \Phi_{SC})}{e} \quad (2.20)$$



Σχήμα 2.6: Επαφή μετάλλου-ημιαγωγού τύπου n , (α) πριν και (β) μετά την επαφή, όπου $\Phi_M > \Phi_S$.

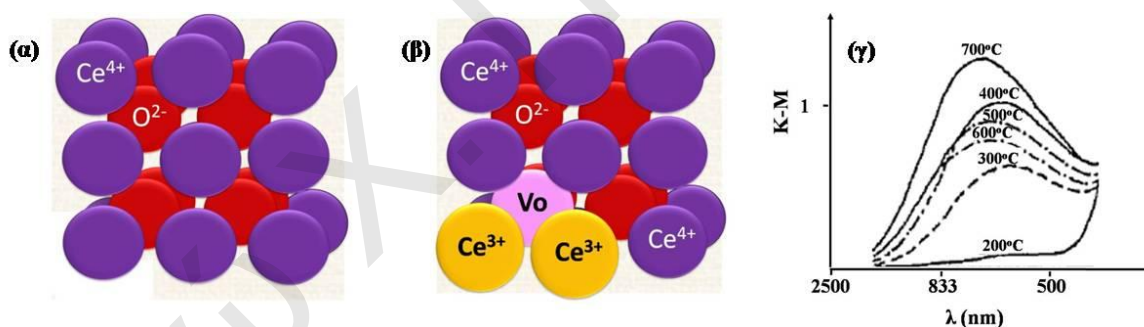
Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η περιοχή εκκένωσης για ένα μεταλλικά στηριζόμενο καταλύτη σε υπόστρωμα-ημιαγωγό. Στην περίπτωση των μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών, η διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος θεωρείται πεπερασμένη, αφού το μέγεθος του μετάλλου κυμαίνεται από 1 έως 10 nm (d_M) [29]. Οι μεταλλικοί κρυσταλλίτες περιγράφονται συχνά σαν ημισφαιρικά ή σφαιρικά σωματίδια τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια του υποστρώματος.



Σχήμα 2.7: Μοντέλο επαφής μετάλλου-ημιαγωγού.

2.5. Οξείδιο του Δημητρίου και Μικτά Οξείδια Δημητρίου

Τα μεταλλοξείδια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. είναι το οξείδιο του δημητρίου και μικτά οξείδιά του. Η κρυσταλλική δομή του οξειδίου του δημητρίου είναι κυβική ενδροκεντρωμένη (face centered cubic, fcc) και ανήκει στις δομές τύπου φθορίτη CaF_2 [37, 38] (Σχήμα 2.8). Σε αυτή τη δομή κάθε κατιόν Ce^{4+} περιβάλλεται από οκτώ ισοδύναμα γειτονικά ανιόντα οξυγόνου (O^{2-}) στις γωνίες ενός κύβου. Αντίθετα, κάθε ανιόν O^{2-} περιβάλλεται από ένα τετράεδρο κατιόντων Ce^{4+} που είναι τοποθετημένο στο κέντρο μιας κυβικής διαμόρφωσης [38].



Σχήμα 2.8: Κρυσταλλική δομή CeO_2 σε (α) οξειδωτικές και (β) αναγωγικές συνθήκες (Vo = κενή θέση οξυγόνου). (γ) Φάσματα UV-vis CeO_2 μετά από *in situ* αναγωγή στους 200-700°C, όπου φαίνεται η κορυφή στα 588 nm που οφείλεται στη μετάπτωση $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ [41].

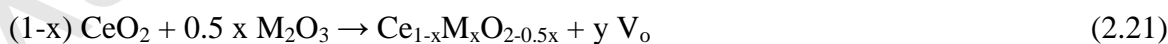
Το οξείδιο του δημητρίου έχει την ικανότητα να αποθηκεύει και να ελευθερώνει άτομα οξυγόνου (oxygen storage capacity, OSC) [39] κάτω από οξειδωτικές (Σχήμα 2.8α) και αναγωγικές (Σχήμα 2.8β) συνθήκες, αντίστοιχα. Έτσι, μπορεί εύκολα να αλλάζει οξειδωτικές καταστάσεις ($\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$), όπου στο πλέγμα του δημιουργούνται σταθερές ενεργειακά κενές θέσεις οξυγόνου (ανιοντικές ατέλειες κρυσταλλικής δομής). Όταν άτομο οξυγόνου φεύγει από τη δομή (αναγωγικές συνθήκες) στη θέση του μένουν δυο ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά τοποθετούνται στα f τροχιακά δυο γειτονικών κατιόντων Ce^{4+} , με αποτέλεσμα να αλλάζει το φορτίο τους από +4 σε +3 [40]. Έτσι, κάθε μια κενή

θέση οξυγόνου που δημιουργείται σχηματίζονται δυο κατιόντα Ce^{3+} (Σχήμα 2.8β). Η παρουσία του Ce^{3+} στα στερεά μπορεί να προσδιοριστεί με χρήση της τεχνικής UV-vis/DRS (Σχήμα 2.8γ) εξαιτίας της μετάπτωσης $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ στα 588 nm [41].

Το οξείδιο του δημητρίου ευνοεί τη διασπορά του μετάλλου και προωθεί την αντίδραση WGS [39, 42]. Η χρησιμοποίηση των καταλυτών σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε απενεργοποίησή τους και μείωση της αποθηκευτικής ικανότητας τους σε οξυγόνο (OSC) λόγω συσσωμάτωσης [38]. Με την εισαγωγή προσμίξεων στο CeO_2 αυξάνεται η θερμική σταθερότητά του [38, 43, 44]. Έχει αποδειχθεί από αρκετούς ερευνητές ότι η ενεργότητα καταλυτών ως προς την αντίδραση WGS αυξάνεται σημαντικά με την εισαγωγή τρισθενών [45-47] και τετρασθενών [48, 49] κατιόντων (dopants) στη δομή του οξειδίου του δημητρίου [50-53]. Αυτό αποδίδεται στην επίδραση των διαφόρων ενισχυτών (dopants) στις επιφανειακές ιδιότητες του υποστρώματος (CeO_2) [53], όπως την ικανότητα αναγωγής και αποθήκευσης οξυγόνου (OSC), καθώς και στην αντίσταση συσσωμάτωσης [52]. Η εισαγωγή κατιόντων στο οξείδιο του δημητρίου μεταβάλλει το ενεργειακό του χάσμα ($E_g = 3.1 \text{ eV}$) εξαιτίας της επίδρασής τους στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις του CeO_2 [54-56]. Έχει αναφερθεί ότι ο ρόλος του προωθητή είναι να χαμηλώνει το ενεργειακό φράγμα (energy barrier) για μεταφορά οξυγόνου από το CeO_2 στο μέταλλο [51, 57], διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την οξείδωση του προσροφημένου CO. Η μέθοδος παρασκευής των καταλυτών για σχηματισμό στερεού διαλύματος καθώς και τα φυσικο-χημικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος επιδρούν στην καταλυτική συμπεριφορά [39].

2.5.1. Μικτά Οξείδια $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$

Η εισαγωγή τρισθενών κατιόντων μεγαλύτερου μεγέθους από το Ce^{4+} (π.χ. $\text{La}^{3+} = 1.17 \text{ \AA}$) στο πλέγμα του CeO_2 ($\text{Ce}^{4+} = 0.97 \text{ \AA}$) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των ατελειών (κενές θέσεις οξυγόνου, Σχήμα 2.9α) και το σχηματισμό στερεών με μεγάλη ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (Εξ. 2.21) [38, 58].

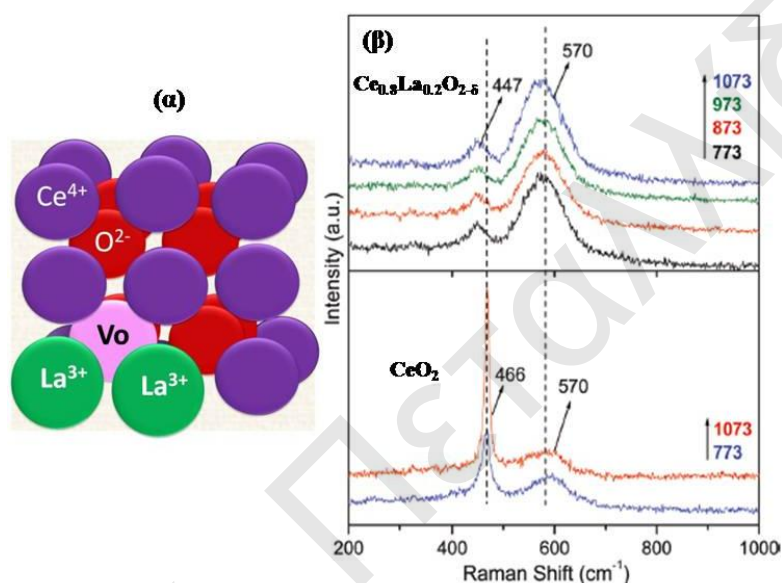


όπου, V_o κενή θέση οξυγόνου στο πλέγμα CeO_2 .

Έχει αναφερθεί ότι η ουδετερότητα του πλέγματος διασφαλίζεται με το σχηματισμό μια κενής θέσης οξυγόνου για κάθε δύο κατιόντα La^{3+} που αντικαθιστούν δυο κατιόντα Ce^{4+} στο πλέγμα (Σχήμα 2.9α) [59]. Αυτές οι ατέλειες αναμένεται να δημιουργούν μεγάλο αριθμό επιφανειακών ενεργών ειδών οξυγόνου με αποτέλεσμα να αυξάνουν την ικανότητα αναγωγής και αποθήκευσης οξυγόνου [60].

Έχει δειχθεί ότι το κατιόν La^{3+} μπορεί να ενσωματωθεί στο πλέγμα του CeO_2 ($\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$) για τιμές x μέχρι 52 at.% [61]. Μελέτες XRD, Raman και EXAFS για τα στερεά διαλύματα $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ δείχνουν τα πιο κάτω [62-64]:

- Αύξηση των παραμέτρων του πλέγματος λόγω της μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας του La^{3+} (1.17 Å) σε σχέση με αυτή του Ce^{4+} (0.97 Å)
- Αύξηση των κενών θέσεων οξυγόνου (Σχήμα 2.9β)
- Μείωση του μήκους δεσμού Ce-O από 2.32 Å σε 2.26 Å και αμετάβλητο μήκος δεσμού La-O (2.46 Å) για x ίσο και συγκέντρωση La^{3+} στη περιοχή 0 – 20 at.%.



Σχήμα 2.9: (α) Κρυσταλλική δομή μικτού οξειδίου δημητρίου (Vo = κενή θέση οξυγόνου). (β) Διαπίστωση της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου (570 cm^{-1}) στα στερεά CeO_2 και $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ με χρήση φασματοσκοπίας Raman [64].

2.5.2. Μικτά Οξείδια $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$

Η εισαγωγή τετρασθενούς κατιόντος μικρότερου μεγέθους από το Ce^{4+} ($\text{Ti}^{4+} = 0.74 \text{ Å}$) στο πλέγμα του CeO_2 ($\text{Ce}^{4+} = 0.97 \text{ Å}$) προκαλεί δομικές διαταραχές και διευκολύνει το σχηματισμό ευκίνητων ατόμων οξυγόνων [65-68]. Τα στερεά χαρακτηρίζονται από πολύ καλές οξειδοαναγωγικές ιδιότητες [65, 69-74] οι οποίες οφείλονται:

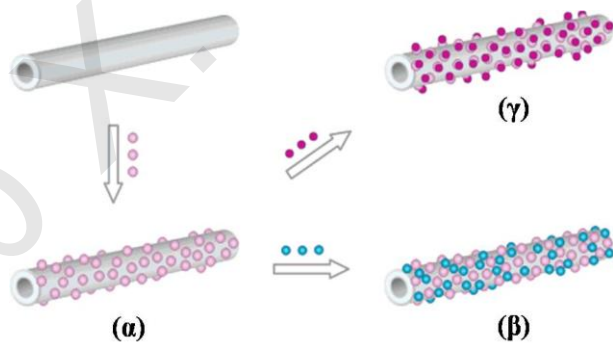
- Σε μείωση των παραμέτρων του πλέγματος λόγω της μικρότερης ιοντικής ακτίνας του Ti^{4+} σε σχέση με το Ce^{4+}
- Στην προοδευτική αύξηση των ατελειών της δομής
- Στην ελάττωση του αριθμού των οξυγόνων που γειτνιάζουν άμεσα με τα ιόντα Ti^{4+} (από 8 σε 6 στο μικτό οξείδιο $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$), και
- Στη μείωση του μήκους του δεσμού Ce-O.

Στο CeO_2 ο όγκος του πλέγματος αυξάνεται με την αλλαγή της οξειδωτικής κατάστασης δημητρίου, από Ce^{4+} (0.97 Å) σε Ce^{3+} (1.03 Å). Η ενέργεια τάσης (stress energy) που προκύπτει από την αύξηση του όγκου του πλέγματος τείνει να περιορίσει την περαιτέρω μεταβολή του σθένους του Ce ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$), κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στη περίπτωση των μικτών οξειδίων. Η εισαγωγή του μικρότερου ιόντος Ti^{4+} στο πλέγμα του CeO_2 οδηγεί στη μείωση του όγκου του πλέγματος, διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την αλλαγή σθένους του δημητρίου, από Ce^{4+} σε Ce^{3+} [75-79].

Το κατιόν Ti^{4+} μπορεί να σχηματίσει στερεό διάλυμα $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$ για τιμές x από 0.0 μέχρι 0.4 [72, 73], όπου για μεγαλύτερες τιμές του x εμφανίζονται κορυφές TiO_2 στα περιθλασογράμματα XRD. Το οξείδιο του τιτανίου μπορεί να βρίσκεται υπό τη μορφή ανατάση (anatase) ή ρουτυλίου (rutile). Έχει δειχθεί ότι το CeO_2 εμποδίζει τη μετατροπή του ανατάση σε ρουτύλιο [74].

2.6. Νανοςωλήνες Άνθρακα (CNTs)

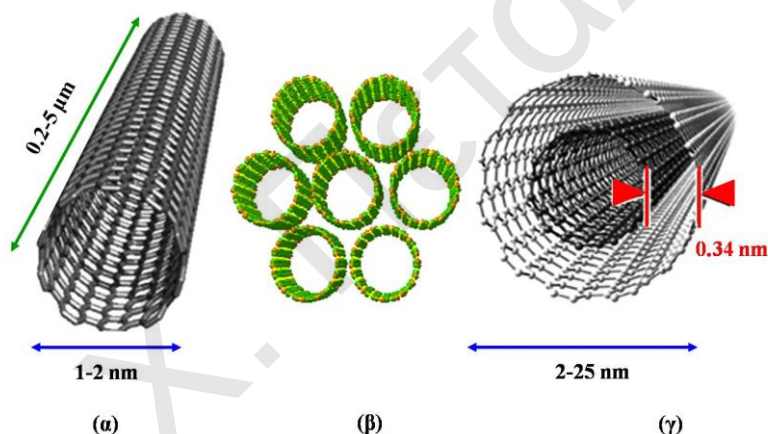
Στην παρούσα Δ.Δ. τα πιο πάνω μικτά οξείδια δημητρίου εναποτέθηκαν σε νανοςωλήνες άνθρακα (Σχήμα 2.10) με στόχο να μειωθεί ο βαθμός συσσωμάτωσης του μικτού οξειδίου και να αυξηθεί η εκτιθέμενη επιφάνεια του μετάλλου, και κατά συνέπεια ο αριθμός των ενεργών κέντρων της επιφάνειας [80].



Σχήμα 2.10: (α) Διασπορά των μικτών οξειδίων δημητρίου σε νανοςωλήνες άνθρακα. Εναπόθεση μετάλλου (π.χ. Pt) που πιθανόν να βρίσκεται (β) στους νανοςωλήνες άνθρακα και (γ) στο μικτό οξείδιο δημητρίου.

Οι νανοςωλήνες άνθρακα αποτελούν μια από τις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Άλλες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα είναι το διαμάντι, ο γραφίτης, ο άμορφος άνθρακας, οι νανοίνες και τα φουλερένια. Οι νανοςωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Ιάπωνα φυσικό S. Iijima [81]. Είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφίτη, κλειστοί σε τουλάχιστον ένα άκρο με πενταμελείς, εξαμελείς και επταμελείς δακτύλιους [81, 82]. Οι νανοςωλήνες διακρίνονται σε πολυστρωματικούς (Multi Walled Carbon NanoTubes, MWCNTs) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα

γραφίτη, και σε μονοστρωματικούς (Single Walled Carbon NanoTubes, SWCNTs), όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας χωρίς επιπλέον στρώματα γραφίτη (Σχήμα 2.11). Τα άτομα του άνθρακα διαθέτουν τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, όπου στους νανοσωλήνες άνθρακα μόνο τα τρία διατίθενται για σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών (sp^2 υβριδισμός) μεταξύ των γειτονικών ατόμων, ενώ το τέταρτο ηλεκτρόνιο απεντοπίζεται μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Οι μονοστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα έχουν διάμετρο 1-2 nm και μήκος που μπορεί να φτάνει τα μερικά μm (Σχήμα 2.11α) [83, 84]. Κατά την παραγωγή τους οι SWCNTs συγκροτούνται σε δέσμες που περιέχουν μερικές δεκάδες νανοσωλήνες οι οποίοι ονομάζονται συστοιχίες νανοσωλήνων (Σχήμα 2.11β) [85]. Οι MWCNTs έχουν διάμετρο από 2 μέχρι 25 nm, ενώ το μήκος τους εκτείνεται μέχρι και μερικά μm (Σχήμα 2.11γ) [86]. Η ενδοστρωματική απόσταση των κυλινδρικών επιφανειών είναι 0.340 nm. Λόγω των εξαιρετικών ηλεκτρονιακών, μηχανικών και θερμικών τους ιδιοτήτων έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας ερευνητικής κοινότητας [87-91].



Σχήμα 2.11: Σχηματική απεικόνιση (α) μονοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα, (β) συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα, και (γ) πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα.

2.7. Σύνθεση Καταλυτών

2.7.1. Σύνθεση Υποστρωμάτων

Η διαδικασία της σύνθεσης ενός καταλύτη αποτελεί αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητών. Με τη σύνθεση μπορεί να ρυθμιστούν αρκετές από τις ιδιότητες του καταλύτη, όπως είναι για παράδειγμα η σύσταση, ο σχηματισμός μιας ή περισσότερων φάσεων, οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και άλλα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες της στερεής καταλυτικής φάσης.

2.7.1.1. Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος (sol-gel)

Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος συνίσταται αρχικά στην παρασκευή ενός λύματος (sol) το οποίο με τη πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε πήκτωμα (gel). Βασική αρχή

της μεθόδου είναι η διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ουσιών οξειδίων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό. Συνήθεις πρόδρομες ενώσεις είναι αλκοξείδια μετάλλων, $(RO)_xM$ [92]. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος περιλαμβάνει τα πιο κάτω στάδια:

(α) Υδρόλυση του αλκοξειδίου του μετάλλου:



(β) Συμπύκνωση:



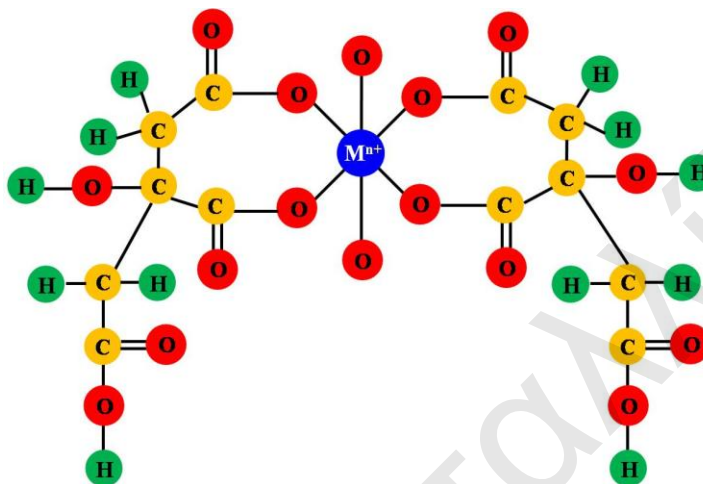
Ο χρόνος μεταξύ του σταδίου δημιουργίας του πηκτώματος και του σταδίου της ξήρανσης είναι γνωστός σαν περίοδος γήρανσης (aging) πηκτώματος. Κατά τη διάρκεια της γήρανσης ένα πήκτωμα δεν είναι στατικό, αφού οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης συνεχίζουν να λαμβάνουν χώρα [93].

Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος είναι χρονοβόρα, απαιτεί τη χρήση ακριβών πρόδρομων ενώσεων αλκοξειδίων μετάλλων και είναι δύσκολο να ελεγχθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης κατά τη σύνθεση [94, 95]. Έτσι, στην παρούσα Δ.Δ. χρησιμοποιήθηκαν τροποποιημένες μέθοδοι λύματος-πηκτώματος (citrate, oxalate και pechini sol-gel), όπου χρησιμοποιήθηκαν συμπλοκοποιητές ή χηλικές ενώσεις (complexing ή chelating agent) και νιτρικά άλατα μετάλλων [96]. Οι μέθοδοι αυτοί είναι χαμηλού κόστους, εύκολες και γρήγορες, ενώ τα στερεά που παράγονται χαρακτηρίζονται από υψηλή καθαρότητα, ομοιογένεια και μεγάλη ειδική επιφάνεια [94, 95, 97-99].

2.7.1.1.1. Τροποποιημένες Μέθοδοι Λύματος-Πηκτώματος (citrate, oxalate και pechini sol-gel)

Στη citrate sol-gel χρησιμοποιείται ως συμπλοκοποιητής το κιτρικό οξύ ($C_6H_8O_7$) [100, 101]. Το κιτρικό οξύ είναι ένας ισχυρός συμπλοκοποιητής που μπορεί να σχηματίζει σύμπλοκα με τα κατιόντα μετάλλου σε όξινες συνθήκες και να εμποδίζει την καταβύθιση των ιόντων του μετάλλου από το διάλυμα [102]. Ο σχηματισμός του συμπλόκου του κιτρικού οξέως με το κατιόν του μετάλλου εξαρτάται από το pH του διαλύματος [96]. Το κατιόν του μετάλλου είναι πλήρως συμπλοκοποιημένο με το κιτρικό οξύ για pH πάνω από 1.0. Ο σχηματισμός πηκτωμάτων με κιτρικό οξύ σε υψηλές τιμές pH δεν είναι δυνατή, αφού συμβαίνει καταβύθιση. Έτσι, η σύνθεση πραγματοποιείται σε $pH=2.0$ [96]. Σε αυτές τις τιμές pH τα κατιόντα μετάλλου είναι ελεύθερα στο διάλυμα (M^{n+}) και μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με το κιτρικό οξύ. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι ο λόγος του μετάλλου προς τον συμπλοκοποιητή είναι πολύ σημαντικός στη σύνθεση μεταλλοξειδίων [103-106].

Στο Σχήμα 2.12 δίνεται το σύμπλοκο μετάλλου-κιτρικού ανιόντος [107]. Το αποτέλεσμα της συμπύκνωσης των συμπλοκών μετάλλου-κιτρικού έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πηκτώματος [108]. Αρκετοί ερευνητές [107, 109] έχουν μελετήσει το σύμπλοκο μετάλλου-κιτρικού (citrate-metal complex) καθώς και τον τρόπο διάσπασης του προς σχηματισμό του τελικού στερεού μικτού οξειδίου ($M_1M_2O_{2-\delta}$).



Σχήμα 2.12: Σύμπλοκο μετάλλου-κιτρικού.

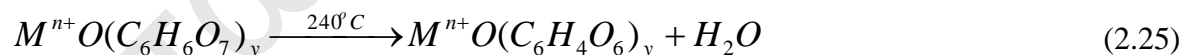
Η διάσπαση του συμπλόκου μετάλλου-κιτρικού περιλαμβάνει τα εξής στάδια [107, 109]:

(α) Αφυδάτωση (dehydration)



(β) Διάσπαση κιτρικού προς σχηματισμό ενδιάμεσων ανθρακικών ειδών ($220-460^\circ C$).

Αρχικά γίνεται αφυδάτωση της κιτρικής ομάδας στους $240^\circ C$ [109, 110].



Στη συνέχεια στους 350 μέχρι $550^\circ C$ σχηματίζεται η ανθρακική ένωση του μετάλλου, $M_xO(CO_3)_y$ με ταυτόχρονη παραγωγή CO_2 , CO και H_2O .

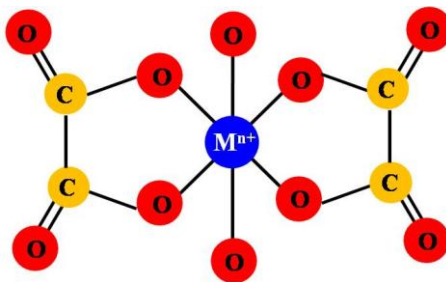
(γ) Διάσπαση της ένωσης $M_xO(CO_3)_y$ στη θερμοκρασιακή περιοχή $550-650^\circ C$ προς σχηματισμό του τελικού μικτού οξειδίου.

Στην τροποποιημένη μέθοδο *pechini sol-gel* [111] χρησιμοποιούνται ανόργανα άλατα των μετάλλων, διαλκοόλη (αιθυλενογλυκόλη), και ως συμπλοκοποιητής το κιτρικό οξύ. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης πραγματοποιούνται δυο αντιδράσεις:

(α) Εστεροποίηση μεταξύ κιτρικού οξέως και αιθυλενογλυκόλης ($HOCH_2CH_2OH$).

(β) Σχηματισμός συμπλόκου μεταξύ κιτρικού οξέως και ιόντος του μετάλλου.

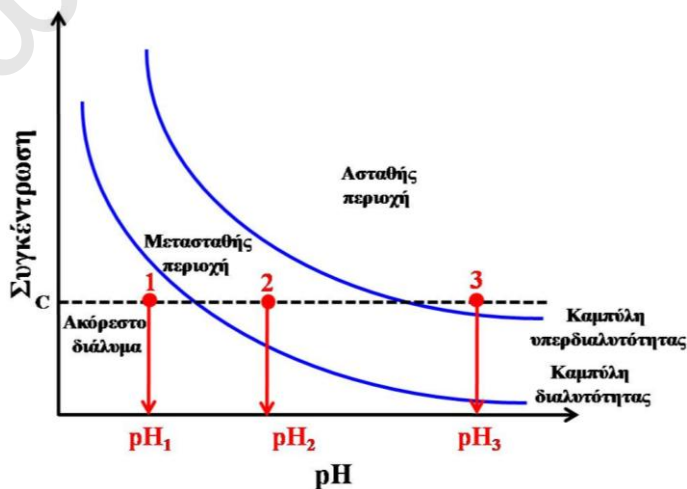
Στη μέθοδο *oxalate sol-gel* χρησιμοποιήθηκε οξαλικό ($C_2H_2O_4$) αντί κιτρικό οξύ [112]. Το σύμπλοκο που σχηματίζεται περιγράφεται στο Σχήμα 2.13 [113].



Σχήμα 2.13: Σύμπλοκο μετάλλου-οξαλικού.

2.7.1.2. Μέθοδος Συγκαταβύθισης (co-precipitation) με Ουρία

Στην παρούσα Δ.Δ. συνθέθηκαν υποστρώματα και με τη μέθοδο *συγκαταβύθισης με ουρία*. Η μέθοδος αυτή οδηγεί στο σχηματισμό μικρο-κρυσταλλικού ιζήματος [38, 114-118]. Για να καταβυθιστεί μια στερεή φάση από ένα διάλυμα είναι απαραίτητο αυτό να βρεθεί σε μια κατάσταση θερμοδυναμικά ασταθή, δηλαδή να καταστεί υπέρκορο. Μεταβάλλοντας το pH του διαλύματος μπορεί ένα διάλυμα να γίνει υπέρκορο [38, 119]. Για παράδειγμα, αν το διάλυμα έχει pH_1 και συγκέντρωση C στο στερεό, τότε το διάλυμα είναι ακόρεστο και δεν καθιζάνει στερεά φάση (Σχήμα 2.14). Αν όμως αυξηθεί το pH σε pH_2 , τότε η συγκέντρωση θα είναι μεγαλύτερη από αυτή που προβλέπεται από την καμπύλη διαλυτότητας, επομένως το διάλυμα καθίσταται υπέρκορο και αρχίζει η καθίζηση. Με περαιτέρω αύξηση του pH σε τιμή pH_3 το σύστημα γίνεται ασταθές, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα αυθόρμητη καταβύθιση [119].



Σχήμα 2.14: Εξάρτηση της διαλυτότητας στερεής φάσης από το pH διαλύματος.

Ο μηχανισμός σχηματισμού ενός κρυσταλλικού ιζήματος περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- *Πυρηνογένεση (nucleation)*

Η πυρηνογένεση είναι η διεργασία κατά την οποία σχηματίζονται πολύ μικρά στερεά τεμαχίδια, οι πυρήνες [119]. Η σύγκρουση δυο ή περισσότερων ιόντων οδηγεί στο σχηματισμό ενός εξαιρετικά μικρού ασταθούς συνόλου. Όταν αυτό βρεθεί σε περιοχή χαμηλού τοπικού υπερκορεσμού, αναδιαλύεται. Αντίθετα, όταν βρεθεί σε περιοχή με υψηλό τοπικό υπερκορεσμό πραγματοποιούνται επιπρόσθετες συγκρούσεις ιόντων που οδηγούν στο σχηματισμό ασταθούς αλυσίδας ιόντων. Ωφέλιμες συγκρούσεις τέτοιων αλυσίδων παράγουν ασταθή δισδιάστατα ιοντικά συγκροτήματα, όπου συγκρούσεις μεταξύ τους οδηγούν στο σχηματισμό τρισδιάστατων ασταθών τεμαχιδίων, τα οποία ονομάζονται έμβρυα (embryos) ή υποκρίσιμοι πυρήνες (subcritical nuclei). Αυτοί είτε αναδιαλύονται είτε εβρισκόμενοι σε περιοχές υψηλού υπερκορεσμού αυξάνονται κατά μέγεθος συγκρουόμενοι με δισδιάστατα συγκροτήματα και παρέχοντας σχετικά σταθερά στερεά τεμαχίδια, τους *πυρήνες κρυστάλλωσης*. Η παραπάνω διαδικασία ονομάζεται ομογενής πυρηνογένεση (homogeneous nucleation). Όταν η καταβύθιση γίνεται στην περιοχή ανάμεσα στην καμπύλη διαλυτότητας και στην καμπύλη υπερδιαλυτότητας (Σχήμα 2.14), απαιτείται η προσθήκη μικρών κρυσταλλιτών (προσμίξεων) στο διάλυμα για διευκόλυνση της πυρηνογένεσης. Τα ιόντα προσροφώνται στην επιφάνεια των στερεών προσμίξεων για το σχηματισμό των πυρήνων. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ετερογενής πυρηνογένεση (heterogeneous nucleation).

- *Κρυσταλλική ανάπτυξη (crystal growth)*

Μόλις σχηματιστεί κάποιος στερεός πυρήνας κρυστάλλου αυτός αρχίζει να αναπτύσσεται δημιουργώντας τους κρυσταλλίτες [119]. Η κρυσταλλική ανάπτυξη ερμηνεύεται με τη χρήση δυο προτύπων:

(α) *Πρότυπα διάχυσης*

Σύμφωνα με τα πρότυπα διάχυσης η εναπόθεση των δομικών μονάδων στην επιφάνεια του πυρήνα γίνεται σε δυο στάδια: Το πρώτο περιλαμβάνει τη μεταφορά των δομικών μονάδων από το διάλυμα στην επιφάνεια του πυρήνα, και το δεύτερο την τακτοποίηση των δομικών μονάδων στο πλέγμα του πυρήνα. Το δεύτερο στάδιο είναι σύνθετο και περιλαμβάνει προσρόφηση στην επιφάνεια.

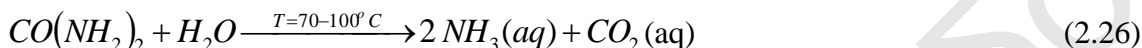
(β) *Πρότυπα προσρόφησης στρώματος*

Σύμφωνα με τα πρότυπα προσρόφησης που αφορούν το δεύτερο στάδιο, η προσρόφηση γίνεται κατά στρώματα πάνω στην κρυσταλλική επιφάνεια.

Έχει διαπιστωθεί ότι μεταβάλλοντας τον υπερκορεσμό ενός διαλύματος επηρεάζεται ο ρυθμός πυρηνογένεσης και ο ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης [119]. Συγκεκριμένα, σε

υψηλές τιμές υπερκορεσμού ο ρυθμός πυρηνογένεσης είναι εξαιρετικά υψηλός με αποτέλεσμα οι δομικές μονάδες να μην προλαμβάνουν να αναπτυχθούν και το σχηματιζόμενο ίζημα να είναι άμορφο. Όσο μειώνεται ο υπερκορεσμός τόσο αυξάνεται το μέγεθος και η κρυσταλλικότητα του ιζήματος.

Στην παρούσα Δ.Δ. ως ουσία που προκαλεί καταβύθιση (precipitating agent) χρησιμοποιήθηκε η ουρία. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία στους 70-100°C η ουρία υδρολύεται βραδέως και κατά τρόπο ομοιόμορφο παράγοντας ιόντα αμμωνίου, υδροξύλια και διοξείδιο του άνθρακα (Εξs. 2.26-2.28) [119, 120]:



Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση του pH και την καταβύθιση βασικών ανθρακικών αλάτων των μετάλλων (metal basic carbonates) [115, 117]. Ο ρυθμός υδρόλυσης της ουρίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία του διαλύματος [117]. Επιπλέον, η τελική τιμή του pH εξαρτάται από τη συγκέντρωση της ουρίας στο διάλυμα [38, 120].

2.7.2. Σύνθεση Μεταλλικών Στηριζόμενων Καταλυτών με τη Μέθοδο του Υγρού Εμποτισμού (Wet Impregnation)

Η εναπόθεση της δραστικής φάσης στα υποστρώματα που παρασκευάστηκαν στην παρούσα Δ.Δ. έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Εμποτισμός είναι η διεργασία κατά την οποία το υπόστρωμα εμβαπτίζεται στο διάλυμα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου που περιέχει το ενεργό καταλυτικό στοιχείο (π.χ. $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$), με αποτέλεσμα το μέταλλο να μεταφέρεται στο εσωτερικό του υποστρώματος με διάχυση [119, 121, 122]. Τα ενεργά ιόντα εναποτίθεται σε θέσεις στην επιφάνεια του υποστρώματος κατά τη διεργασία του εμποτισμού. Η δημιουργία κρυστάλλων της μεταλλικής φάσης γίνεται κατά το στάδιο της ξήρανσης, αφού μειώνεται προοδευτικά ο όγκος του διαλύματος που βρίσκεται στους πόρους του φορέα. Έτσι το διάλυμα καθίσταται συνεχώς πυκνότερο, με αποτέλεσμα την έναρξη της κρυστάλλωσής του στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Παράμετροι που επηρεάζουν τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού είναι [121]:

- *Θερμοκρασία Εμποτισμού*

Με αύξηση της θερμοκρασίας εμποτισμού αυξάνεται η διαλυτότητα της πρόδρομης ένωσης και διευκολύνεται το μεγάλο πρόβλημα της εναπόθεσης δυσδιάλυτων αλάτων. Επιπλέον, μειώνεται το ιξώδες του διαλύματος και επιτυγχάνεται μεταφορά του

διαλύματος στους πόρους του υποστρώματος (αύξηση του ρυθμού διάχυσης στην υγρή φάση).

- *Είδος και ποσότητα της πρόδρομης ένωσης*

Επιλέγεται πρόδρομη ένωση η οποία να διασπάται θερμικά σε όσο το δυνατό χαμηλότερη θερμοκρασία για να προστατευτεί η υφή και η δομή του καταλύτη, αλλά και για την αποφυγή ανεπιθύμητων αντιδράσεων μεταξύ του υποστρώματος και της ενεργού φάσης. Σε μεταλλικά στηριζόμενους καταλύτες η αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου οδηγεί συνήθως σε αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών, και άρα μείωση της διασποράς του μετάλλου.

- *Είδος χρησιμοποιούμενου διαλύτη*

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία είναι το νερό. Σε ειδικές όμως περιπτώσεις, όταν η πρόδρομη ένωση δεν διαλύεται στο νερό, ή όταν υπάρχει αλληλεπίδραση του υποστρώματος με το νερό, χρησιμοποιούνται εναλλακτικά οργανικοί διαλύτες.

- *Χρόνος εμποτισμού*

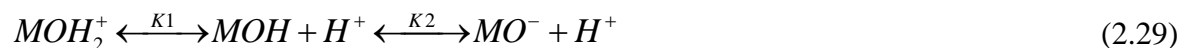
Ο χρόνος εμποτισμού καθορίζει την κατανομή της πρόδρομης ένωσης μέσα στους πόρους του υποστρώματος. Αύξηση του χρόνου εμποτισμού οδηγεί σε περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή της πρόδρομης ένωσης στην υγρή φάση.

- *Πρόσθετες ενώσεις*

Είναι δυνατή η χρήση οργανικών προσθέτων τα οποία συμπλοκοποιούνται με το πρόδρομο άλας με αποτέλεσμα να αυξάνουν τη διαλυτότητά του. Τα πρόσθετα μπορούν να επηρεάσουν σε κάποιο βαθμό τις ιδιότητες της ενεργού φάσης.

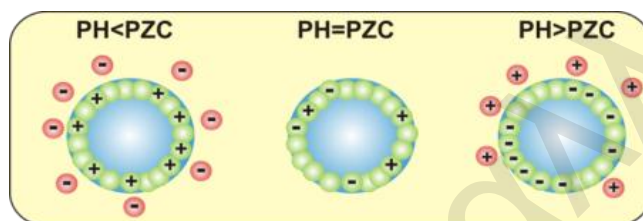
- *pH διαλύματος εμποτισμού*

Το pH του διαλύματος εμποτισμού καθορίζει τη χημεία που επικρατεί στην επιφάνεια του υποστρώματος κατά την επαφή με το διάλυμα εμποτισμού, και κατά συνέπεια την προσρόφιση των ιόντων της δραστικής φάσης στην επιφάνεια. Όταν ένα μεταλλοξείδιο εμβαπτιστεί σε ένα υδατικό διάλυμα καλύπτεται με υδροξυλομάδες. Η Εξίσωση 2.29 περιγράφει την ισορροπία που καθορίζει το φορτίο σε μια οξειδική επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με υδατικό διάλυμα [119, 123].



Το γεγονός ότι η επιφάνεια είναι φορτισμένη έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (*electrical double layer*) γύρω από την επιφάνεια του μικροτεμαχιδίου του οξειδικού φορέα, η οποία έρχεται σε επαφή με το υδατικό διάλυμα. Στην τιμή του pH όπου τα θετικά φορτία είναι ίσα με τα αρνητικά, η επιφάνεια είναι

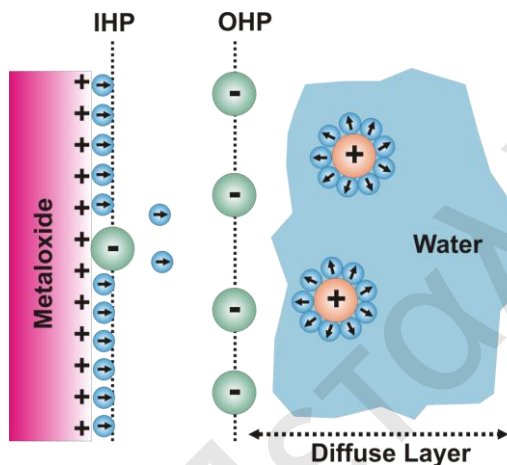
ηλεκτρικά ουδέτερη και το pH ονομάζεται *σημείο μηδενικού φορτίου* (*point of zero charge, pzc*) (Σχήμα 2.15). Σε τιμές pH πάνω από το pzc η επιφάνεια του μεταλλοξειδίου είναι αρνητικά φορτισμένη, ενώ σε τιμές pH κάτω από το pzc είναι θετικά φορτισμένη (Σχήμα 2.15). Η τιμή pzc είναι χαρακτηριστική για κάθε οξείδιο και σχετίζεται με την οξύτητα ή τη βασικότητα της επιφάνειάς του. Επομένως, μια όξινη επιφάνεια χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή τιμή pzc, ενώ μια βασική επιφάνεια με σχετικά υψηλή τιμή pzc. Τα ιόντα που συγκεντρώνονται επιλεκτικά για να εξουδετερώσουν το φορτίο της επιφάνειας ονομάζονται *αντισταθμιστικά ιόντα* (*counter ions*). Το συνολικό φορτίο του συστήματος υποστρώματος–υδατικού διαλύματος και στις τρεις περιπτώσεις είναι ηλεκτρικά ουδέτερο.



Σχήμα 2.15: Διαφασική περιοχή μεταξύ σφαιρικού τεμαχιδίου υποστρώματος και υδατικού διαλύματος σε τρεις περιοχές pH.

Οι αλληλεπιδράσεις της επιφάνεια του μεταλλοξειδίου με το υδατικό διάλυμα του μετάλλου κατά τη διεργασία του εμποτισμού μπορούν να περιγραφούν από το μοντέλο της *τριπλοστοιβάδας* (*triple layer model*) [119, 121-124]. Στο μοντέλο αυτό η διεπιφάνεια αποτελείται από τρεις ξεχωριστές περιοχές (Σχήμα 2.16). Η πρώτη περιοχή εκτείνεται από την επιφάνεια έως ένα επίπεδο που διέρχεται από τα κέντρα των ειδικά προσροφημένων ιόντων, το οποίο ονομάζεται *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz* (*Inner Helmholtz plane, IHP*). Ειδικώς προσροφημένα ιόντα ονομάζονται εκείνα των οποίων η προσρόφηση εξαρτάται κυρίως από τη *χημική τους φύση* και όχι τόσο από το φορτίο τους [119]. Έτσι, ακόμη και κατιόντα (ανιόντα) μπορούν να προσροφηθούν σε θετικώς (αρνητικώς) φορτισμένη επιφάνεια. Επιπλέον, η επιφάνεια του στερεού καλύπτεται από ένα στρώμα προσανατολισμένων μορίων H_2O (διπόλων). Προκειμένου να προσροφηθεί ειδικώς ένα ιόν πρέπει να εκδιώξει ένα μόριο νερού από την επιφάνεια. Η δεύτερη περιοχή εκτείνεται από το εσωτερικό ως το εξωτερικό επίπεδο *Helmholtz* (*Outer Helmholtz plane, OHP*), όπου εντοπίζονται τα αντισταθμιστικά ιόντα. Η τρίτη περιοχή εκτείνεται από το OHP ως το διάλυμα, καλύπτοντας τη διάχυτη διπλοστοιβάδα, η οποία επίσης περιλαμβάνει κυρίως αντισταθμιστικά ιόντα. Σύμφωνα με το μοντέλο της τριπλοστοιβάδας, υπάρχει σημαντική διαφορά ανάμεσα στα ιόντα που βρίσκονται στο IHP (ειδικώς προσροφημένα) και αυτά που βρίσκονται στο OHP (αντισταθμιστικά ιόντα) [119]. Για να πραγματοποιηθεί

μετάβαση ενός ιόντος από το επίπεδο OHP στο IHP πρέπει να δαπανηθεί ενέργεια, ώστε πρώτα αυτό να αφυδατωθεί και στη συνέχεια να αντικαταστήσει ένα μόριο επιφανειακού ύδατος. Η ενέργεια που δαπανάται αντισταθμίζεται από την εκλυόμενη ενέργεια εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στο ειδικώς προσροφημένο ιόν και στη φορτισμένη επιφάνεια. Από την άλλη πλευρά, οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα αντισταθμιστικά ιόντα που βρίσκονται στο επίπεδο OHP και στη φορτισμένη επιφάνεια είναι αποκλειστικά ηλεκτροστατικής φύσεως.



Σχήμα 2.16: Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου της τριπλοστοιβάδας [124].

2.8. Χημική Προσρόφηση

Τα επιφανειακά άτομα ενός στερεού καταλύτη λόγω της έλλειψης γειτονικών ατόμων στην επιφάνεια παρουσιάζουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια ή κενά δεσμικά τροχιακά, με αποτέλεσμα να μπορούν να σχηματίζουν χημικό δεσμό [125-127]. Στη συνέχεια περιγράφεται η χημική προσρόφηση των αερίων που συμμετέχουν στην αντίδραση WGS σε μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες και μεταλλοξειδία.

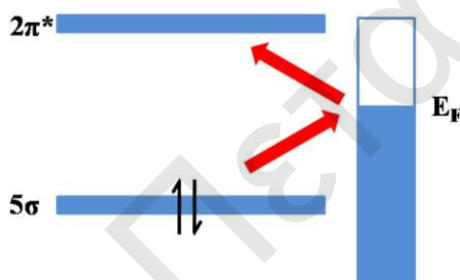
2.8.1. Χημική Προσρόφηση CO

Η προσρόφηση του CO σε επιφάνειες στηριζόμενων καταλυτών λαμβάνει χώρα με διαφορετικούς τρόπους και σε διαφορετική έκταση ανάλογα με το είδος του μετάλλου μετάπτωσης [2, 128, 129]. Το CO μπορεί να προσροφάται είτε μοριακά, είτε διασπαστικά ανάλογα με το μέταλλο στο οποίο προσροφάται [2, 128]. Ο τρόπος προσρόφησής του σχετίζεται με τη θέση των μετάλλων στον Περιοδικό Πίνακα. Στο Σχήμα 2.19 φαίνεται η διαχωριστική γραμμή που περνάει από τα στοιχεία Ni, Ru και Re και διαχωρίζει τα μέταλλα ανάλογα με τον τρόπο που προσροφούν το CO. Τα στοιχεία που βρίσκονται κάτω και δεξιά προσροφούν το CO μοριακά, ενώ τα στοιχεία που βρίσκονται πάνω και αριστερά προσροφούν το CO διασπαστικά [2].

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au

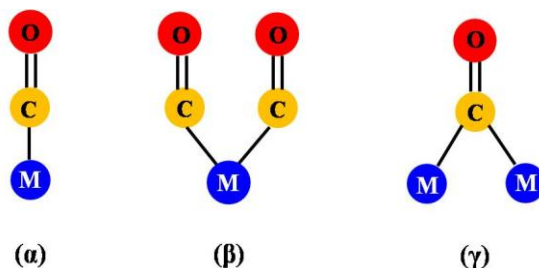
Σχήμα 2.17: Μέρος του περιοδικού πίνακα που δείχνει το διαχωρισμό των στοιχείων μετάπτωσης ανάλογα με τον τρόπο που προσροφούν το CO (μοριακά ή διασπαστικά).

Η προσρόφηση του μορίου του CO γίνεται μέσω δυο μηχανισμών (Σχήμα 2.18). Τα μοριακά τροχιακά του CO που λαμβάνουν μέρος στο σχηματισμό δεσμού είναι τα 5σ και $2\pi^*$. Στην πρώτη περίπτωση μεταφέρεται ηλεκτρονιακό φορτίο από το επίπεδο Fermi του μετάλλου στο $2\pi^*$ αντιδεσμικό τροχιακό του CO. Στη δεύτερη περίπτωση ηλεκτρόνια από το 5σ δεσμικό τροχιακό του CO μεταφέρονται προς τα τροχιακά του d τροχιακά του μετάλλου (electron back-donation) [130, 131].



Σχήμα 2.18: Μεταφορά ηλεκτρονικού φορτίου κατά τη χημική προσρόφηση CO σε μεταλλική επιφάνεια.

Το CO μπορεί να προσροφηθεί μοριακά (μη διασπαστικά) σε μια μεταλλική επιφάνεια σχηματίζοντας τρεις διαφορετικές χημικές δομές: (α) γραμμικό (linear, Σχήμα 2.19α), (β) δικαρβονυλικό (gem-dicarbonyl, Σχήμα 2.19β), και (γ) γεφυρωτό (bridged, Σχήμα 2.19γ) [2, 132-137].



Σχήμα 2.19: Τρόποι προσρόφησης CO σε μεταλλική επιφάνεια: (α) γραμμικό, (β) δικαρβονυλικό και (γ) γεφυρωτό.

Στον Πίνακα 2.2 δίνεται η περιοχή απορρόφησης IR (κυμματαρίθμος, cm^{-1}) που εμφανίζει το κάθε είδος CO κατά την προσρόφηση του σε στηριζόμενους καταλύτες Pt [138-145]. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η ζώνη απορρόφησης του κάθε είδους CO

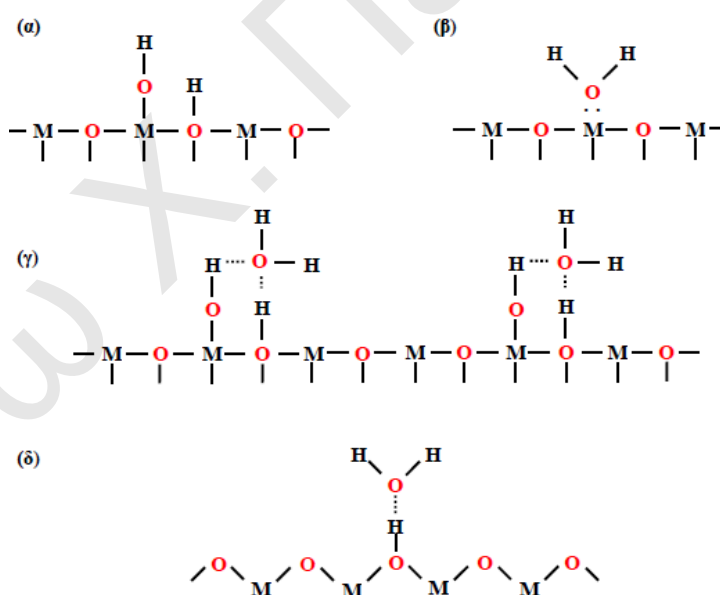
εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των κρυσταλλιτών του μετάλλου (π.χ. Pt) όσο και από το είδος του οξειδικού υποστρώματος [138-141].

Πίνακας 2.2: Χημικό είδος και περιοχή απορρόφησης IR των προσροφημένων ειδών CO.

Χημικό είδος CO	Κυματάριθος (cm^{-1})	Βιβλιογραφία
Γραμμικό	1940-2080	[138-142]
Γεφυρωτό	1850-1740	[143-145]
Δικαρβονυλικό	2100-2081	[146]

2.8.2. Χημική Προσρόφηση H_2O

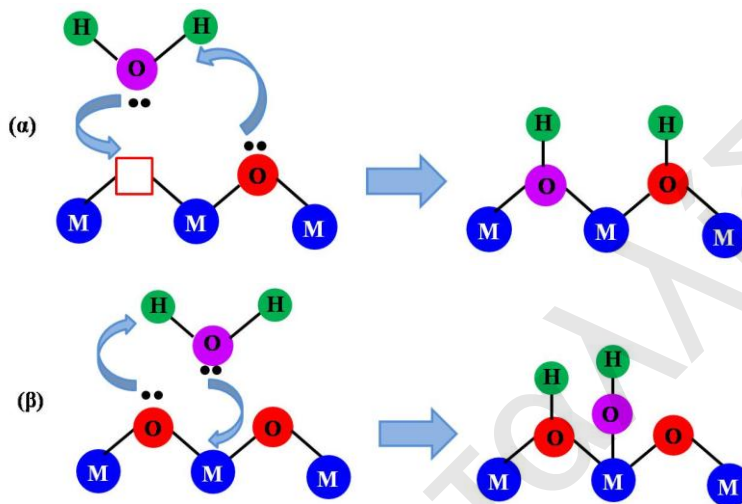
Η χημική προσρόφηση του H_2O σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων μπορεί να είναι: (α) διασπαστική ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}=120\text{-}150$ kJ/mol, Σχήμα 2.20α), (β) μη διασπαστική ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}=70\text{-}120$ kJ/mol, Σχήμα 2.20β), (γ) προσρόφηση μέσω δημιουργίας δεσμών υδρογόνου ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}=50\text{-}70$ kJ/mol, Σχήμα 2.20γ), (δ) φυσιορόφηση ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}=44$ kJ/mol) και (ε) μεμονωμένη προσρόφηση (isolated adsorption, $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}<44$ kJ/mol, Σχήμα 2.20δ) [147, 148]. Έχει αναφερθεί ότι η προσρόφηση του νερού είναι διασπαστική σε θερμοκρασίες πάνω από 100 K [149, 150].



Σχήμα 2.20: Πιθανοί τρόποι προσρόφησης νερού σε επιφάνειες μεταλλοξειδίων. (α) διασπαστική προσρόφηση, (β) μη διασπαστική προσρόφηση, (γ) προσρόφηση μέσω δημιουργίας δεσμών υδρογόνου, (δ) μεμονωμένη προσρόφηση [147].

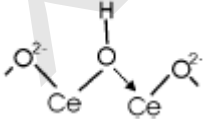
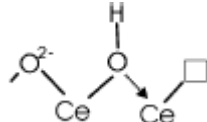
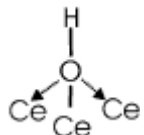
Αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει την προσρόφηση του H_2O στο CeO_2 [151-153]. Στο Σχήμα 2.21 παρουσιάζεται η διασπαστική προσρόφηση H_2O σε κενή θέση οξυγόνου του μεταλλοξειδίου και σε μεταλλοξείδιο χωρίς κενή θέση οξυγόνου. Το CeO_2 και τα μικτά οξειδιά του παρουσιάζουν ατέλειες στη δομή τους, κυρίως λόγω κενών θέσεων

οξυγόνου (βλέπε § 2.5). Οι κενές θέσεις οξυγόνου αποτελούν ενεργά κέντρα για τη διασπαστική προσρόφηση του H₂O (Σχήμα 2.21). Τέτοια ενεργά κέντρα έχουν μεγάλο βαθμό ακορεστότητας με αποτέλεσμα να εμφανίζονται πιο όξινα και να προτιμούνται από το μόριο του H₂O. Στον Πίνακα 2.3 δίνεται η δομή και η θέση εμφάνισης των κορυφών απορρόφησης IR των υδροξυλομάδων (Τύπου I-III) και του μοριακά προσροφημένο H₂O.



Σχήμα 2.21: Διασπαστική προσρόφηση H₂O (α) σε κενή θέση οξυγόνου του μεταλλοξειδίου και (β) σε μεταλλοξείδιο χωρίς κενή θέση οξυγόνου.

Πίνακας 2.3: Χημικό είδος και περιοχή απορρόφησης IR του προσροφημένου H₂O.

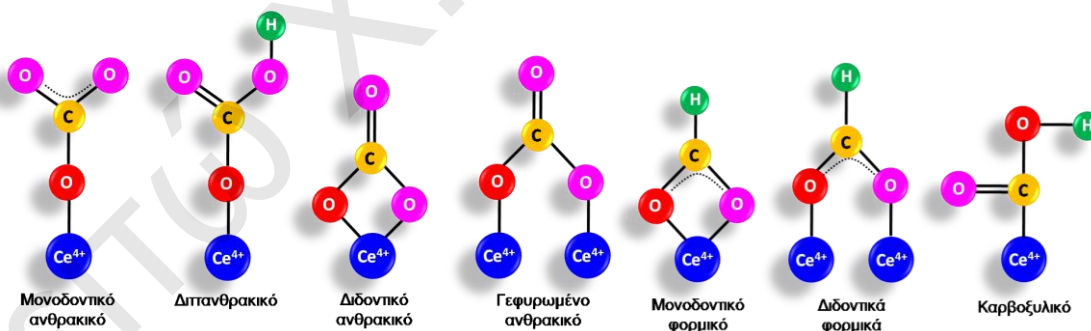
Είδος	Δομή	Κυματάριθος (cm ⁻¹)	Βιβλιογραφία
Τύπου I	Ce-OH	3700-3708	[154-156]
Τύπου II-A		3658-3680	[154, 156, 157]
Τύπου II-B		3619-3651	[154, 156, 157]
Τύπου III		3517-3600	[154, 156-158]
Μοριακά προσροφημένο H ₂ O		3400 (stretching vibration) 1625 (bending mode)	[159] [159]

2.8.3. Χημική Προσρόφηση CO₂

Η προσρόφηση του CO₂ (ασθενές οξύ κατά Lewis) σε μια καταλυτική επιφάνεια μεταλλοξειδίου έχει βρεθεί ότι αυξάνει με αύξηση της επιφανειακής βασικότητας του

στερεού [160-162]. Το CO₂ μπορεί να προσροφηθεί (i) στο μεταλλοκατιόν, (ii) στα ανιόντα οξυγόνου, και (iii) στις κενές θέσεις οξυγόνου. Κατά την αλληλεπίδραση του CO₂ με το O²⁻ της επιφάνειας του μεταλλοξειδίου πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το 2p_z του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) του O²⁻ του στερεού στο χαμηλότερο κενό αντιδεσμικό π*_{2p} μοριακό τροχιακό (LUMO) του CO₂ (μη διασπαστική προσρόφηση CO₂) [163-165]. Κατά την αλληλεπίδραση του CO₂ με τα κατιόντα μετάλλου, το CO₂ διαθέτει ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων από το άτομο του οξυγόνου σε άδειο τροχιακό του μεταλλοκατιόντος με αποτέλεσμα τη διάσπαση του και το σχηματισμό προσροφημένου CO και ατομικού οξυγόνου (διασπαστική προσρόφηση CO₂) [166]. Το CO που σχηματίζεται είναι γεφυρωμένο (Σχήμα 2.19γ), ενώ το ατομικό οξυγόνο μπορεί να σχηματίσει δεσμό είτε με μέταλλο της επιφάνειας είτε να διαχυθεί προς τις κενές θέσεις οξυγόνου του μεταλλοξειδίου [166].

Μελέτες υπέρυθρης φασματοσκοπίας έχουν δείξει ότι το CO₂ αλληλεπιδρά με το μεταλλοξείδιο οδηγώντας στο σχηματισμό προσροφημένων ανθρακικών (carbonate), φορμικών (formate), και καρβοξυλικών (carboxylate) ειδών (Σχήμα 2.22) [167-169]. Τα ανθρακικά είδη που σχηματίζονται έχουν διαφορετική δομή. Τα είδη αυτά είναι (Σχήμα 2.24): (α) μονοδοντικό (unidentate), (β) διττανθρακικό (bicarbonate), (γ) διδοντικό (bidentate) και (δ) γεφυρωμένο (bridged). Τα φορμικά είδη που σχηματίζονται στην επιφάνεια είναι μονοδοντικά και διδοντικά (Σχήμα 2.22). Οι κορυφές απορρόφησης IR των ειδών αυτών δίνονται στον Πίνακα 2.4.



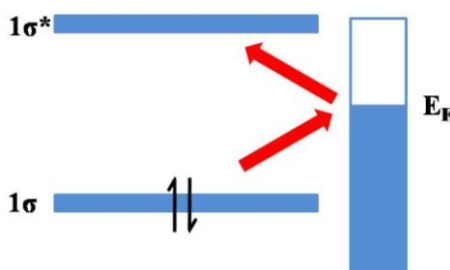
Σχήμα 2.22: Χημική δομή επιφανειακών ειδών που σχηματίζονται μετά από προσρόφηση CO₂ σε επιφάνεια μεταλλοξειδίων.

Πίνακας 2.4: Χημικό είδος και περιοχή απορρόφησης IR μετά από προσρόφηση του CO₂ στην επιφάνεια μεταλλοξειδίων.

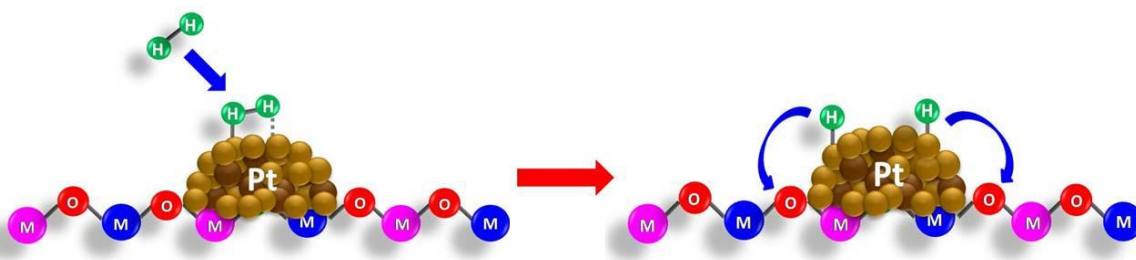
Χημικό είδος CO	Κυμματαρίθμος (cm ⁻¹)	Βιβλιογραφία
Μονοδοντικό ανθρακικό	1464, 1358, 1085	[156, 170]
Διττανθρακικό	1440, 1403	[170-174]
Διδοντικό ανθρακικό	1565, 1298, 1014-1009	[156]
Γεφυρωμένο ανθρακικό	1740, 1393, 1232, 1145	[156]
Μονοδοντικό φορμικό	1545, 1360	[156, 175]
Διδοντικό φορμικό	1582, 1372	[143, 156, 171]
Καρβοξυλικό	1514, 1316	[156]

2.8.4. Χημική Προσρόφηση H₂

Το μόριο του H₂ μπορεί να χημειοροφηθεί διασπαστικά, ενώ ανάλογα με το είδος του μετάλλου η προσρόφηση μπορεί να είναι ενεργοποιημένη ή μη [127, 176]. Κατά την αλληλεπίδραση του H₂ με μεταλλικό στηριζόμενο καταλύτη μεταφέρεται ηλεκτρονιακό φορτίο από το μέταλλο προς το αντιδραστικό τροχιακό ($1\sigma^*$) του H₂ με ταυτόχρονη μεταφορά από το 1σ δεσμικό τροχιακό του H₂ στα d τροχιακά του μετάλλου (Σχήμα 2.23). Αυτό οδηγεί σε εξασθένηση του δεσμού H-H και σχηματισμό δεσμού μεταξύ της μεταλλικής επιφάνειας και των ατόμων υδρογόνου [176, 177]. Αυξημένη χημική προσρόφηση H₂ έχει αναφερθεί ότι οφείλεται στην εμφάνιση του φαινομένου spillover [178, 179], δηλαδή τη διάχυση προσροφημένων ατομικών ειδών H από τη μεταλλική επιφάνεια στο υπόστρωμα (Σχήμα 2.24). Η έκταση της προσρόφησης εξαρτάται από το είδος της επαφής μετάλλου-υποστρώματος [178].



Σχήμα 2.23: Μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου κατά τη χημική προσρόφηση H₂ σε μεταλλική επιφάνεια.

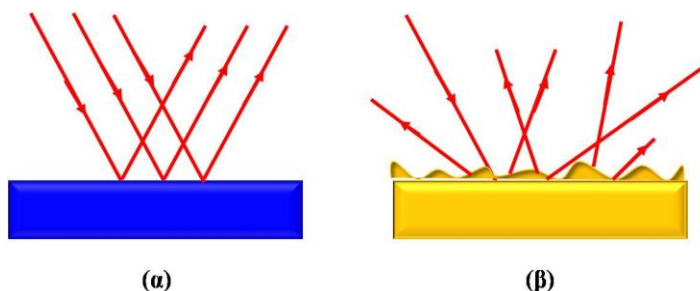


Σχήμα 2.24: Διασπαστική χημική προσρόφηση H_2 σε μεταλλική επιφάνεια και διάχυση του ατομικού H στο οξειδικό υπόστρωμα.

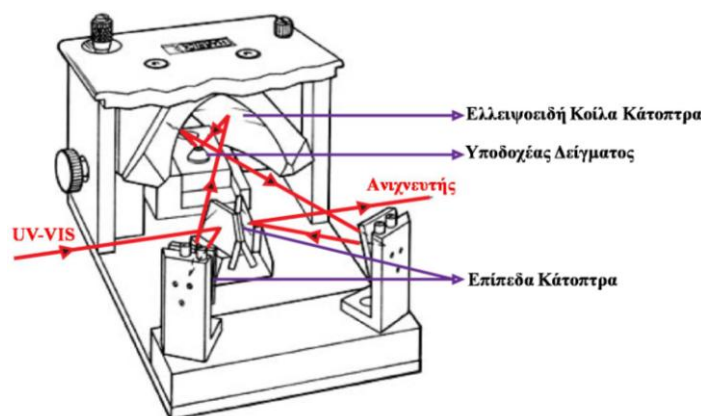
2.9. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπεριώδους-Ορατού (Uv-vis/DRS)

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS) Υπεριώδους-Ορατού βασίζεται στην ανάκλαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους και ορατού από ένα κονιοποιημένο δείγμα [26]. Το φάσμα που λαμβάνεται είναι αποτέλεσμα των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων που λαμβάνουν χώρα στο στερεό [26]. Με τη μέθοδο αυτή καταγράφονται μεταπτώσεις d-d και μεταφοράς φορτίου. Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους-ορατού παρέχει πληροφορίες σχετικά με το περιβάλλον ένταξης (coordination environment), την οξειδωτική κατάσταση, τη συμμετρία των χημικών ειδών, την ποσότητα που περιέχονται στο δείγμα, όπως επίσης και του ενεργειακού χάσματος για στερεούς ημιαγωγούς [26]. Επίσης, λαμβάνονται πληροφορίες που αφορούν τις αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος. Επιπλέον, μπορεί να δώσει πληροφορίες για στερεά με πολύ μικρό πρωτογενές μέγεθος σωματιδίων (< 4 nm) και χαμηλής περιεκτικότητας (< 1 %κ.β.), όπου η μέθοδος Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD) είναι ανεπιτυχής [180, 181].

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ένα στερεό δείγμα υφίσταται μερικώς απορρόφηση και ανάκλαση, που περιλαμβάνει κατοπτρική (Σχήμα 2.25α) και διάχυτη ανάκλαση (Σχήμα 2.25β). Η κατοπτρική ανάκλαση είναι δυνατό να καταστεί αμελητέα με κατάλληλη ρύθμιση των γεωμετρικών παραμέτρων της διάταξης ακτινοβολήσης και ανίχνευσης της ακτινοβολίας (κελί DRS, Σχήμα 2.26), καθώς και με τη χρήση κατάλληλα κονιοποιημένων δειγμάτων, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι μικρές ανακλαστικές επιφάνειες στο δείγμα.



Σχήμα 2.25: (α) Κατοπτρική και (β) διάχυτη ανάκλαση.



Σχήμα 2.26: Κελί (εμπορικής προέλευσης) που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους-ορατού.

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι το μοντέλο των Schuster-Kubelka-Munk (SKM) μπορεί να περιγράψει επιφάνειες στερεών καταλυτών [182]. Σύμφωνα με τη προσέγγιση SKM, η ανακλαστικότητα από υλικό απείρου πάχους (R_∞) σχετίζεται με τους συντελεστές απορρόφησης (K , absorption coefficients) και σκέδασης (S , scattering coefficients) μέσω της πιο κάτω σχέσης [182]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (2.30)$$

όπου: $F(R_\infty)$ ο παράγοντας Kubelka-Munk.

Η θεωρία των SKM υφίσταται κάποιους περιορισμούς και μπορεί να εφαρμοστεί όταν πληρούνται οι ακόλουθες πειραματικές συνθήκες [26]:

- Η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι μονοχρωματική και υφίσταται πλήρη διάχυση από το στερεό δείγμα. Η τελευταία συνθήκη μπορεί να εφαρμοστεί με χρήση δειγμάτων υψηλής διάχυσης και μικρής απορρόφησης.
- Δείγμα απείρου πάχους (πάνω από 1-2 mm), για να αποφευχθεί η απώλεια της ακτινοβολίας λόγω διάδοσης (transmission).
- Μικρή ένταση απορρόφησης ($F(R_\infty) \leq 1$), και
- Απουσία φωτοφωταύγειας (photoluminescence).

Επιπλέον, η διάχυτη ανάκλαση εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού (δ) [26]. Όταν μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων ο συντελεστής σκέδασης S αυξάνει, αφού $S \propto 1/d$ (για $d \geq 1 \mu\text{m}$), με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ανακλαστικότητα.

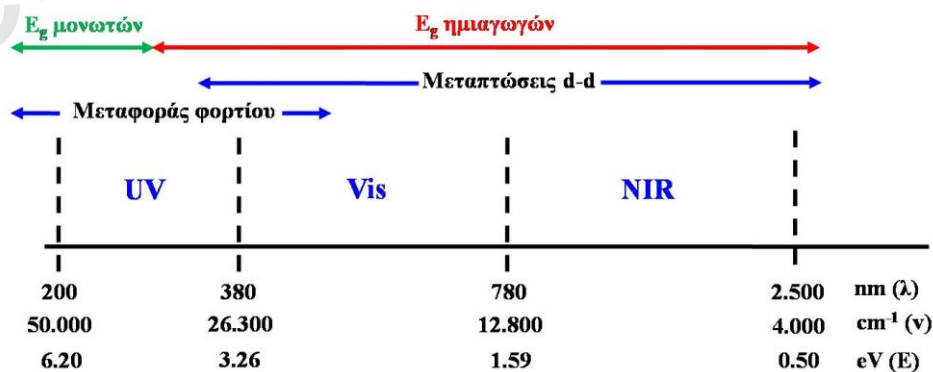
Μέσω της εξίσωσης Kubelka-Munk παρέχεται η δυνατότητα υπολογισμού της συγκέντρωσης των κέντρων απορρόφησης, όπως φαίνεται από την Εξ. 2.31 [26].

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} = \frac{2.303ac}{S} \quad (2.31)$$

όπου, a η απορροφητικότητα (absorptivity) και c η συγκέντρωση του χημικού είδους. Η Εξ. 2.31 δείχνει τη γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στο $F(R_\infty)$ και τη συγκέντρωση των ειδών που απορροφούν. Με χρήση κατάλληλου συστήματος είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν *in situ* μετρήσεις σε καταλύτες ακολουθώντας ειδικά πρωτόκολλα σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα [183, 184]. Την τελευταία δεκαετία έχουν γίνει προσπάθειες για ανάπτυξη *operando* μεθοδολογίας που αφορά τη χρήση φασματοσκοπίας UV-vis/DRS σε συνδυασμό με on-line μετρήσεις ενεργότητας [185, 186].

2.9.1. Τύποι Ηλεκτρονιακών Μεταπτώσεων στην Περιοχή του Υπεριώδους-Ορατού-Εγγύς Υπέρυθρου

Διαφορετικοί τύποι ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων λαμβάνουν χώρα με ανάκλαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού-εγγύς υπέρυθρου (UV-VIS-NIR). Στην περιοχή αυτή εμπίπτει το ενεργειακό χάσμα των ημιαγωγών και μονωτών, οι μεταπτώσεις d-d και μεταφοράς φορτίου (Σχήμα 2.27) [187]. Οι κανόνες επιλογής που ισχύουν για μεταπτώσεις μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων είναι ο κανόνας του spin (spin selection rule) και του Laporte (Laporte or orbital selection rule) [26]. Σύμφωνα με τον κανόνα επιλογής spin η πολλαπλότητα του spin (spin multiplicity) μεταξύ των επιπέδων πρέπει να είναι ίδια ($\Delta S=0$), ενώ ο κανόνας του Laporte προβλέπει ότι μια μετάπτωση είναι επιτρεπόμενη όταν ισχύει: $\Delta l=\pm 1$ (π.χ. η μετάπτωση $p \rightarrow d$ είναι επιτρεπόμενη). Χαλάρωση των πιο πάνω κανόνων μπορεί να προκύψει μέσω σύζευξης τροχίας-τροχιακού (spin-orbit coupling), δονητικής σύζευξης (vibronic coupling) και αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής (exchange interaction) [26]. Η χαλάρωση του κανόνα Laporte από τη δονητική σύζευξη περιγράφει την ανάμιξη διαφορετικών ηλεκτρονιακών ενεργειακών καταστάσεων με τις δονητικές, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν υψηλή ένταση στα φάσματα.



Σχήμα 2.27: Διαφορετικοί τύποι μεταπτώσεων που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή του UV-Vis-NIR.

2.9.1.1. Μεταπτώσεις του Κεντρικού Μετάλλου (Metal-Centered Transitions)

Μεταπτώσεις d-d λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων των μη συμπληρωμένων d^n τροχιακών ($1 \leq n \leq 9$) των στοιχείων μετάπτωσης. Οι μεταπτώσεις αυτές σχετίζονται με την οξειδωτική κατάσταση του μεταλλικού ιόντος, τον αριθμό και το είδος του υποκαταστάτη [26]. Οι d-d μεταπτώσεις είναι χαμηλής έντασης εξαιτίας του ότι είναι απαγορευμένες από τον κανόνα επιλογής Laporte. Οι μεταπτώσεις d-d μπορεί να είναι απαγορευμένες ή επιτρεπόμενες από τον κανόνα spin, με αποτέλεσμα κάποιες φορές να εμφανίζουν υψηλή ένταση. Στερεοί καταλύτες μπορούν να παρουσιάζουν ζώνες απορρόφησης που οφείλονται σε μεταπτώσεις του κεντρικού μετάλλου άλλου τύπου (εκτός από d-d), όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.5.

Πίνακας 2.5: Άλλοι τύποι μεταπτώσεων του κεντρικού ατόμου του μετάλλου [26].

Τύπος μετάπτωσης	Κανόνες Επιλογής	Καταλυτικά υλικά
f-f	Απαγορευμένη κατά Laporte	Ιόντα σπάνιων γαίων M^{3+} (π.χ. Ce^{3+})
(n-1)d \rightarrow ns	Απαγορευμένη κατά Laporte, συχνά είναι υψηλής ενέργεια με κορυφές κάτω από 200 nm	Cu^+ , Ag^+
(n-1)f \rightarrow nd	Επιτρεπόμενη κατά Laporte	Ce^{3+} , U^{4+}
ns \rightarrow np	Επιτρεπόμενη κατά Laporte	Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}

2.9.1.2. Μεταπτώσεις Μεταφοράς Φορτίου (Charge-Transfer Transitions)

Τα στερεά που έχουν κενά ή πλήρη d τροχιακά (d^0 ή d^{10} , απαγορευμένες d-d μεταπτώσεις) παρουσιάζουν κορυφές στα φάσματα UV-Vis-NIR που οφείλονται σε μεταπτώσεις μεταξύ ηλεκτρονιακών επιπέδων, όπου το ηλεκτρόνιο κινείται από μια ομάδα ατόμων σε μια άλλη [188]. Οι μεταπτώσεις αυτές ονομάζονται *μεταφοράς φορτίου* και είναι επιτρεπόμενες κατά τον κανόνα Laporte. Αν υπακούουν και στον κανόνα του spin, τότε θα εμφανίζουν υψηλή ένταση στα φάσματα. Οι μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου δίνουν πληροφορίες για τη φύση του υποκαταστάτη, του μετάλλου, καθώς και την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου [26]. Για παράδειγμα, για το MnO_4^- το χαμηλότερο ενεργειακό τροχιακό είναι του υποκαταστάτη (οξυγόνου) και το υψηλότερο των d τροχιακών του μετάλλου, οπότε πραγματοποιείται μετάπτωση από το τροχιακό του οξυγόνου στα d τροχιακά του μετάλλου (ligand to metal charge transition, LMCT). Αντίθετα, σε καρβονύλια μετάλλων γίνεται μετάπτωση από το μέταλλο στον υποκαταστάτη (metal to ligand charge transition, MLCT), όπου το χαμηλότερο ενεργειακό

τροχιακό είναι του μετάλλου [26]. Επίσης, μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου γίνονται σε συστήματα όπου υπάρχουν κατιόντα διαφορετικής οξειδωτικής κατάστασης, όπως για παράδειγμα το σύστημα $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ στο Fe_2O_3 [187].

2.9.2. Υπολογισμός Ενεργειακού Χάσματος

Το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται από φάσματα απορρόφησης Uv-vis με χρήση της ενέργειας στη γωνία οπτικής απορρόφησης (optical absorption edge energy) [189]. Η ενέργεια εξαρτάται από τον συντελεστή απορρόφησης, α (absorption coefficient) για ημιαγωγούς στην περιοχή κοντά στη γωνία απορρόφησης, και δίνεται από τη σχέση [26]:

$$a(h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (2.32)$$

όπου, B σταθερά που περιέχει την εξάρτηση από την πιθανότητα (P_{if}) για μετάπτωση από την αρχική στην τελική κατάσταση, την πυκνότητα των ηλεκτρονίων στην αρχική κατάσταση (N_i), και την πυκνότητα των ηλεκτρονίων στην τελική κατάσταση (N_f) για κάθε τύπο μετάπτωσης, $h\nu$ η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου, και E_g το ενεργειακό χάσμα. Ο δείκτης n εξαρτάται από το είδος της μετάπτωσης που προκαλείται από την απορρόφηση φωτονίων [190]. Σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής, το n ισούτε με $1/2$, $3/2$, 2 και 3 , τιμές που σχετίζονται με μεταπτώσεις άμεσα-επιτρεπόμενες, άμεσα-απαγορευμένες, έμμεσα-επιτρεπόμενες και έμμεσα-απαγορευμένες, αντίστοιχα [26, 190]. Το n για άμορφα υλικά πέρνει την τιμή 2 ανεξάρτητα από τον τύπο της μετάπτωσης που βρέθηκε σε αντίστοιχα κρυσταλλικά υλικά [26]. Γενικά, οι μεταπτώσεις που είναι απαγορευμένες σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής έχουν μικρότερη πιθανότητα να συμβούν ($P_{if} \propto (h\nu - E_g)$) και οι μεταπτώσεις που απαιτούν φωνόνια (έμμεσο ενεργειακό χάσμα) έχουν ένα επιπλέον παράγοντα $(h\nu - E_g)^{3/2}$ που προκύπτει από την εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης από την ενέργεια του φωνονίου. Μετά από κατάλληλη επιλογή του n σχεδιάζεται το διάγραμμα $(\alpha h\nu)^{1/n}$ προς $h\nu$. Το διάγραμμα αυτό είναι γραμμικό στην περιοχή κοντά στη γωνία οπτικής απορρόφησης, όπου προεκτείνοντας το ευθύγραμμο τμήμα στον άξονα των τετμημένων σε $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ υπολογίζεται το ενεργειακό χάσμα. Στα πειράματα διάχυτης ανάκλασης τα δεδομένα ανάκλασης δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα για να μετρήσουν τον συντελεστή απορρόφησης (α) εξαιτίας των συνεισφορών της σκέδασης στα φάσματα ανάκλασης [190]. Ο συντελεστής σκέδασης $F(R_\infty)$, ωστόσο, εξαρτάται ασθενώς από την ενέργεια, και επομένως το $F(R_\infty)$ μπορεί να θεωρηθεί ανάλογο του συντελεστή απορρόφησης εντός μιας στενής περιοχής ενέργειας που περιέχει χαρακτηριστικά της γωνίας απορρόφησης. Έτσι, το διάγραμμα $(F(R_\infty) * h\nu)^{1/n}$ προς $h\nu$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστεί το ενεργειακό χάσμα στερεών ημιαγωγών.

2.9.2.1. Παράδειγμα Υπολογισμού Ενεργειακού Χάσματος

Στην περίπτωση άμεσου ενεργειακού χάσματος (π.χ. CeO_2 , ZrO_2), όπου το n είναι $\frac{1}{2}$ για άμεσα επιτρεπόμενες μεταπτώσεις, σχεδιάζεται η γραφική παράσταση του $(\alpha h\nu)^2$ προς την ενέργεια φωτονίου ($h\nu$). Από την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης στον x -άξονα προκύπτει το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.

Για ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος (π.χ. TiO_2 , WO_3 , MoO_3), όπου το n ισούται με 2 για έμμεσα επιτρεπόμενες μεταπτώσεις, πρέπει να ληφθούν υπόψη δυο συντελεστές απορρόφησης [3]. Ο πρώτος συντελεστής απορρόφησης (α_a) σχετίζεται με την απορρόφηση φωνονίου (phonon) [26]:

$$\alpha_a(h\nu) = A(h\nu - E_g + E_p)^2 \left[\exp\left(\frac{-E_p}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.33)$$

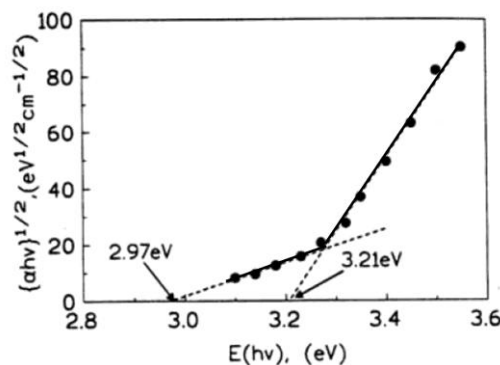
και ο δεύτερος (α_e) με την εκπομπή φωνονίου [26]:

$$\alpha_e(h\nu) = A(h\nu - E_g - E_p)^2 \left[1 - \exp\left(\frac{-E_p}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (2.34)$$

όπου, E_g το ενεργειακό χάσμα, E_p η ενέργεια του φωνονίου, k η σταθερά Boltzmann, και T η θερμοκρασία. Ο όρος στην αγκύλη εκφράζει την εξάρτηση του αριθμού των φωνονίων από την ενέργεια του φωνονίου (E_p). Έτσι, ο παράγοντας απορρόφησης για έμμεσο ενεργειακό χάσμα (α) ισούται:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (2.35)$$

Για τον υπολογισμό του έμμεσου ενεργειακού χάσματος κατασκευάζεται το διάγραμμα $(\alpha h\nu)^{1/2}$ προς την ενέργεια ($h\nu$) το οποίο έχει δυο γραμμικές περιοχές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.28. Η μια αντιστοιχεί στην απορρόφηση των εκπεμπόμενων φωτονίων και η άλλη στην απορρόφηση των παγιδευμένων φωνονίων. Η μέση τιμή των δυο αυτών τομών δίνει το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού [26].



Σχήμα 2.28: Διάγραμμα $(\alpha h\nu)^{1/2}$ προς την ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$) για έμμεσα επιτρεπόμενες μεταπτώσεις [191].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A.R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", Willey, New York, 1984.
- [2] Α.Σ. Λυκουργιώτης, Χ.Α. Κορδούλης, "Κατάλυση", Τόμος Α', Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2003.
- [3] J.I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductor", Dover, 1971.
- [4] Ya.I. Frenkel, Phys. Z. Soviet Union 9, (1936) 158.
- [5] D.L. Dexter, R.S. Knox, "Excitons", Wiley-Interscience, New York, 1965.
- [6] Z. Wang, Z. Quan, J. Lin, Inorg. Chem. 46 (13) (2007) 5237.
- [7] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 161 (2000) 105.
- [8] C.A. Hogath, Z.T. Al-Dhhan, Physical Status Solidi B 137 (1986) K157.
- [9] K.B. Sundaram, P. Wahid, Physical Status Solidi B 161 (1990) K64.
- [10] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, Phys. Rev. B 18 (1978) 5605.
- [11] S. Sen, S. Mahanty, S. Roy, O. Heintz, S. Bourgeois, D. Chaumont, Thin Solid Films 474 (2005) 245.
- [12] (a) A. Gutierrez-Alejandre, J. Ramirez, G. Busca, Catalysis Letters 56 (1998) 29-33, (b) G.R. Rao, H.R. Sahu, Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci. 113 (2001) 651, (c) T.A. Maia, J.M. Assaf, E.M. Assaf, Mater. Chem. Phys. 132 (2012) 1029.
- [13] M.H. Chowdhury, M.A. Mannan, S.A. Mahmood, International Journal of Emerging Technologies in Sciences and Engineering 2 (2010) 1.
- [14] Z. Zhang, Md.F. Hossain, T. Takahashi, Appl. Catal. B: Environ. 95 (2010) 423.
- [15] F.L. Souza, K.P. Lopes, P.A.P. Nascente, E.R. Leite, Solar Energy Materials & Solar Cells 93 (2009) 362.
- [16] F. Schwabel, Advanced Quantum Mechanics, 4th Ed., Springer (2008), p. 253.
- [17] Y.P. Varshni, Physica, 34 (1967) 149.
- [18] L. Jacak, P. Hawrylak, A. Wójs, "Quantum dots", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1998.
- [19] X.Y. Ma, Sh. H. Huang, Y. Chen, F. Lu, Appl. Surf. Sci., 225 (2004) 281.
- [20] S.Y. Ren, Solid State Communications, 102 (1997) 479.
- [21] J. Schoonman, Solid State Ionics, 157 (2003) 319.
- [22] A. Liang, Q. Liu, G. Wen, Z. Jiang, Trends in Analytical Chemistry, 37 (2012) 32.
- [23] E. Hutter, J. H. Fendler, Adv. Mater. 16 (2004) 1685.
- [24] M. Brack, Rev. Mod. Phys. 65 (1993) 677.
- [25] S. Link, M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 8410.
- [26] S.D. Jackson, J.S.J. Hargreaves, "Metal Oxides Catalysis", Wiley-VCH, UK, 2009.

- [27] C. Wang, M. Shim, P. Guyot-Sionnest, *Science* 291 (2001) 2390.
- [28] P. Guyot-Sionnest, C. Wang, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 7355.
- [29] T. Ioannides, X.E. Verykios, *J. Catal.* 161 (1996) 560.
- [30] D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weisz, “*Advances in Catalysis*”, Academic Press, New York, 1978.
- [31] F. Solymosi, *Catal. Rev.* 1 (1967) 233.
- [32] H. Reiss, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3783.
- [33] M.J. Sparnaay, *Surf. Sci. Rep.* 4 (1985) 101.
- [34] B.L. Sharma, “*Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and their Applications*”, Plenum, New York, 1984.
- [35] Z.G. Szabó, D. Kalló, “*Contact Catalysis*”, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [36] M. Kleitz, J. Dupuy, “*Electrode Processes in Solid State Ionics: Theory and Application to Energy Conversion and Storage*”, Reidel, Dordrecht, Holland, 1976.
- [37] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063.
- [38] A. Trovarelli, “*Catalysis by Ceria and Related Materials*”, Imperial College Press, London, 2002.
- [39] A.M. Duarte de Farias, D. Nguyen-Thanh, M. A. Fraga, *Appl. Catal. B: Environ.* 93 (2010) 250.
- [40] N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B.I. Lundqvist, I.A. Abrikosov, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 166601.
- [41] C. Binet, A. Badri, J.-C. Lavalley, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6392.
- [42] R.D. Monde, J. Kaspar, *Catal. Today* 100 (2005) 27.
- [43] M. Ozawa, M. Kimura, H. Sobukawa, K. Yokota, *Toyota Tech. Rev.* 27 (1992) 43.
- [44] M. Pijolat, M. Prin, M. Soustelle, O. Touret, P. Nortier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 3941.
- [45] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2435.
- [46] F.J. Perez-Alonso, I. Melian-Cabrera, M. Lopez Granados, F. Kapteijn, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 239 (2006) 340.
- [47] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 230 (2005) 237.
- [48] B.M. Reddy, A. Khan, *Catal. Surv. Asia* 9 (2005) 155.
- [49] G. Vlaic, P. Fornasiero, S. Geremia, J. Kaspar, M. Graziani, *J. Catal.* 168 (1997) 386.
- [50] P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.I. Kondarides, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 16.

- [51] X. Wang, R.J. Gorte, *Appl. Catal. A* 247 (2003) 157.
- [52] L. Kundakovic, M. Flytzani – Stephanopoulos, *Appl. Catal. A: Gen.* 171 (1998) 13.
- [53] X. Qi, M. Flytzani – Stephanopoulos, *Int. Eng. Chem. Res* 43 (2004) 3055.
- [54] F. Chevre, F. Munoz, C.F. Baker, F. Tessier, O. Larcher, S. Boujday, C. Colbeau-Justin, R. Marchand, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3184.
- [55] L. Yue, X.-M. Zhang, *J. Alloys, Compd.* 475 (2008) 702.
- [56] L. Truffault, M.-Tri Ta, T. Devers, K. Konstantinov, V. Harel, C. Simmonard, C. Andrezza, I.P. Nevirkovets, A. Pineau, O. Veron, J.-Philippe Blondeau, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 527.
- [57] X. Wang, R. J. Gorte, J. P. Wagner, *J. Catal.* 212 (2002) 225.
- [58] T. Miki, T. Ogawa, M. Haneda, N. Kakuta. A. Ueno, S. Tateishi, S. Matsuura, M. Sato, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6464.
- [59] B.M. Reddy, L. Katta, G. Thrimurthulu, *Chem. Mater.* 22 (2010) 467.
- [60] L. Katta, P. Sudarsanam, G. Thrimurthulu, B.M. Reddy, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2010) 101.
- [61] B.C. Morris, W.R. Flavell, W.C. Mackrodt, M.A. Morris, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 1007.
- [62] F. Deganello, A. Martorana, *J. Solid State Chem.* 163 (2002) 527.
- [63] F. Deganello, A. Longo, A. Martorana, *J. Solid State Chem.* 175 (2003) 289.
- [64] B.M. Reddy, L. Katta, G. Thrimurthulu, *Chem. Mater.* 22 (2010) 467.
- [65] M.R. Mohammadi, D.J. Fray, *Sens. Actuat. B: Chem.* 150 (2010) 631.
- [66] J.A. Rodrigues, *Catal. Today* 85 (2003) 177.
- [67] D.A.J. Bellido, E.M. Assaf, *Appl. Catal. A: Gen.* 352 (2009) 179.
- [68] I. Pashalidis, C.R. Theocharis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 128 (2000) 643.
- [69] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Alloys Compds.* 193 (1993) 73.
- [70] P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Ranga Rao, J. Kaspar, S. Meriani, A. Trovarelli, M. Graziani, *J. Catal.* 151 (1995) 168.
- [71] F. Zamar, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1995) 965.
- [72] T. Baidya, A. Gayen, M.S. Hegde, N. Ravishankar, L. Dupont, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5262.
- [73] M. Luo, J. Chen, L. Chen, J. Lu, Z. Feng, C. Li, *Chem. Mater.* 13(1) (2001) 197.
- [74] M.R. Mohammadi, D.J. Fray, *Sens. Actuat. B: Chem.* 150 (2010) 631.

- [75] S. Lemaux, A. Bensaddik, A.M.J. van der Eerden, J.H. Bitter, D.C. Koningsberger, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4810.
- [76] Y. Nagai, T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Nonaka, T. Okamoto, A. Suda, M. Sugiura, Catal. Today 74 (2002) 225.
- [77] J. Kašpar, P. Fornaciero, G. Balducci, R. Di Monte, N. Hickey, V. Sergo, Inorganica Chim. Acta 349 (2003) 217.
- [78] J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, J.-Y. Kim, G. Liu, A. Iglesias-Juez, M. Fernandez-Garcia, J. Phys. Chem. 107 (2003) 3535.
- [79] F. Dong, A. Suda, T. Tanade, Y. Nagai, H. Sobukawa, Catal. Today 93-95 (2004) 827.
- [80] F. Huber, Z. Yu, J.C. Walmsley, D. Chen, H.J. Venvik, A. Holmen, Appl. Catal. B: Environ. 71 (2007) 7.
- [81] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [82] M. Terrones, W.K. Hsu, J.P. Hare, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, H. Terrones, Phil. Trans. Roy. Soc. A 354 (1995) 2055.
- [83] M. Machida, T. Watanabe, Appl. Catal. B: Environ. 52 (2004) 281.
- [84] M. Machida, Catal. Surveys Japan 5 (2) (2002) 91.
- [85] C. Dekker, Physics Today 52 (1999) 22.
- [86] D. Ferri, D. Forni, Appl. Catal. B: Environ., 16 (1998) 339.
- [87] J. Wang, J. Xi, Y. Bai, Y. Shen, J. Sun, L. Chen, W. Zhu, X. Qiu, J. Power Sour. 164 (2007) 555.
- [88] R. Rao, Q. Zhang, H. Liu, H. Yang, Q. Ling, M. Yang, A. Zhang, W. Chen, J. Mol. Catal. A: Chem. 363-365 (2012) 283.
- [89] D. Wilson, W. Wang, R.J.G. Lopes, Appl. Catal. B: Environ. 123-124 (2012) 273.
- [90] E.O. Jardim, M. Gonçalves, S. Rico-Frances, A. Sepulveda-Escribano, J. Silvestre-Albero, Appl. Catal. B: Environ. 113-114 (2012) 72.
- [91] D. Zhang, H. Mai, L. Huang, L. Shi, Appl. Surf. Science 256 (2010) 6795.
- [92] C.J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, New York, 1989.
- [93] L.L. Hench, J.K. West, Chem. Rev. 90 (1990) 33.
- [94] K. Huang, J.B. Goodenough, J. Solid State Chem. 136 (1998) 274.
- [95] M. Shi, Y. Xu, A. Liu, N. Liu, C. Wang, P. Majewski, F. Aldinger, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 43.
- [96] P. Vaqueiro, M.A. Lopez-Quintela, Chem. Mater. 9 (1997) 2836.
- [97] J.R. Zhang, L. Gao, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1425.
- [98] B.J. Hwang, R. Santhanam, D.G. Liu, J. Power Sources 97-98 (2001) 443.

- [99] H.J. Zhang, X.L. Jia, Y.J. Yan, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 839.
- [100] C. Marcelli, P. Courty, B. Delmon, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 56.
- [101] M.-F. Luo, Z.-L. Yan, L.-Y. Jin, M. He, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13068.
- [102] Y.Ch. Han, Sh.P. Li, X.Y. Wang, X.M. Chen, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 25.
- [103] W.J. Lee, T.T. Fang, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 4349.
- [104] D. Bahadur, S. Rajakumar, A. Kumar, *J. Chem. Sci.* 118 (2006) 15.
- [105] H.F. Yu, P.C. Liu, *J. Alloys Comp.* 416 (2006) 222.
- [106] L. Yang, T. Lu, H. Xu, W. Zhang, B. Ma, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 064903.
- [107] M. Rajendran, S. Rao, *J. Sol. State Chem.* 113 (1994) 239.
- [108] S.-G. Kim, W.-N. Wang, T. Iwaki, A. Yabuki, K. Okuyama, *J. Phys. Chem C* 111 (2007) 10175.
- [109] N.S. Gajbhiye, U. Bhattacharya, V.S. Darshane, *Thermochimica Acta* 264 (1995) 219.
- [110] D. Hennings, M. Mayr, *J. Solid State Chem.* 26 (1978) 329.
- [111] M.P. Pechini, U.S. Patent No. 3330697 (1967).
- [112] D. Dionysiou, X. Qi, Y.S. Lin, G. Meng, D. Peng, *J. Membrane Science* 154 (1999) 143.
- [113] G.M.H. Van de Velde, S. Harkema, P.J. Gellings, *Inorg. Chim. Acta* 11 (1974) 243.
- [114] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephnpoulos, *Appl. Catal. B: Environ.* 27 (2000) 179.
- [115] E. Matijevic, *Chem. Mater.* 5 (1993) 412.
- [116] G.J.A.A. Soler-Illia, R.J. Candal, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa, *Chem. Mater.* 9 (1997) 184.
- [117] B. Aiken, W.P. Hsu, E. Matijevic, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 845.
- [118] T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takaki, K. Takehira, *Appl. Catal. A: Gen.* 263 (2004) 249.
- [119] X.A. Κορδούλης, Α.Σ. Λυκουργιώτης, “Καταλυτικές Επιφάνειες”, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2003.
- [120] R.S. Liu, C.T. Chang, P.T. Wu, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 154.
- [121] Α.Σ. Λυκουργιώτης, “Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής” Τόμος 1, Εκδόσεις Α. Σταμούλη, 1987.
- [122] J. W. Geus, “Preparation of Catalyst III”, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [123] J. Fraissard, L. Petrakis, “Acidity and Basicity of Solids: Theory, Assessment and Utility”, Kluwer Academic Publishers, USA, 1993.
- [124] J.A. Davis, J.O Leckie, *J. Colloid Inter. Sci.* 67 (1978) 90.

- [125] J.M. Thomas, W.J. Thomas, "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, New York, 1996.
- [126] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [127] Α.Μ. Ευσταθίου, "Σημειώσεις Μαθήματος ΚΑΤΑΛΥΣΗ-ΧΗΜ445", Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2005.
- [128] F. Zaera, *Progress Surf. Sci.*, 69 (2001) 1.
- [129] A.C. Pavao, T.C.F. Guimaraes, S.K. Lie, C.A. Taft, W.A. Lester Jr, *J. Mol. Struct. Theochem.*, 458 (1998) 99.
- [130] J.T. Yates, *Surf. Sci.* 299 (1994) 731.
- [131] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- [132] G.A. Somorjai, "Surface Chemistry and Catalysis", Wiley, New York, 1994.
- [133] S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, M.M. Jacksic, S.G. Neophytides, *J. Catal.* 232 (2005) 127.
- [134] Z. Gandao, B. Coq, L.C. de Menorval, D. Tichit, *Appl. Catal. A: Gen.* 147 (1996) 395.
- [135] J. Rasko, *J. Catal.* 217 (2003) 478.
- [136] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *J. Catal.* 196 (2000) 115.
- [137] R. Barth, R. Pitchai, L.R. Anderson, X.E. Verykios, *J. Catal.* 116 (1989) 61.
- [138] C.M. Kalamaras, S. Americanou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 279 (2011) 287.
- [139] P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, M. Daturi, G. Blanchard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 187.
- [140] M. Primet, *J. Catal.* 88 (1984) 273.
- [141] D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, F.C. Meunier, R. Burch, *Catal. Today* 113 (2006) 94.
- [142] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, *J. Catal.* 240 (2006) 114.
- [143] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2011) 738 and references therein.
- [144] Y.-F. Han, M.J. Kahlich, M. Kinne, R.J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 389.
- [145] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207.
- [146] R.R. Ford, *Adv. Catal.* 21 (1970) 51.
- [147] B. Fubini, V. Bolis, M. Bailes, F.S. Stone, *Solid State Ionics*, 32-33, (1989) 258.
- [148] P.A. Thiel, T.E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* 7 (1987) 211.

- [149] M.A. Henderson, Surf. Sci. Rep. 46 (2002) 1.
- [150] J.M. Herasa, L. Viscido, Cat. Rev. Sci.-Eng. 30 (1988) 281.
- [151] G.S. Herman, Y.J. Kim, S.A. Chambers, C.H.F. Peden, Langmuir, 15 (1999) 3993.
- [152] L. Kundakovic, D.R. Mullins, S.H. Overbury, Surf. Sci. 457 (2000) 51.
- [153] U. Berner, K. Schierbaum, G. Jones, P. Wincott, S. Haq, G. Thornton, Surf. Sci. 467 (2000) 201.
- [154] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, Catal. Today 50 (1999) 207.
- [155] A.Q. Wang, P. Panchaietch, R.M. Wallace, T.D. Golden, J. Vac. Sci. Technol. B 21 (2003) 1169.
- [156] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Krohnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paal, R. Schlogl, J. Catal. 237 (2006) 1.
- [157] A. Badri, C. Binet, J.C. Lavalley, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92 (1996) 4669.
- [158] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Chaterine, J.C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quemere, G.N. Sauvion, O. Touret, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 87 (1991) 1601.
- [159] B.A. Sexton, Surface Science 94 (1980) 435.
- [160] A. Auroux, A. Gervasini, J. Phys. Chem. 94 (1990) 6371.
- [161] W.F. Schneider, J. Phys. Chem B, 108 (2004) 273.
- [162] D. Bonenfant, L. Kharoune, S. Sauve, R. Hausler, P. Niquette, M. Mimeault, M. Kharoune, Inter. J. Green. Gas. Contr. 3 (2009) 20.
- [163] G. Pacchioni, Surf. Sci. 281 (1993) 201.
- [164] D. Ochs, M. Brause, B. Braun, W. Maus-Friedrich, Surf. Sci. 397 (1998) 101.
- [165] D. Ochs, B. Braun, W. Maus-Friedrich, V. Kempter, Surf. Sci. 417 (1998) 406.
- [166] S.J. Choe, H.J. Kang, D.H. Park, D.S. Huh, J. Park, Appl. Surf. Sci. 181 (2001) 265.
- [167] A. Trovarelli, Cat. Rev. Sci.-Eng. 38 (1996) 439.
- [168] G. Busca, V. Lorenzelli, Mat. Chem. 7 (1982) 89.
- [169] D.E.A. Gordon, R.M. Lambert, Surf. Sci. 287-288 (1993) 114.
- [170] T. Shido, Y. Iwasawa, J. Catal. 141 (1993) 71–81.
- [171] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H. Davis, Appl. Catal. A: Gen. 252 (2003) 107.
- [172] G. Busca, J. Lamotte, J.-C. Lavalley, V. Lorenzelli, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 5197. and references therein.
- [173] G. Jacobs, A. Crawford, L. Williams, P.M. Patterson, B.H. Davis, Appl. Catal. A: Gen. 267 (2004) 27.
- [174] G. Jacobs, S. Khalid, P.M. Patterson, L. Williams, D. Sparks, B.H. Davi, Appl.

Catal. A:Gen. 268 (2004) 255.

[175] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 85 (1989) 1451.

[176] K. Christmann, Surf. Sci. Rep., 9 (1988) 1.

[177] K. Nobuhara, H. Kasai, W.A. Diño and H. Nakanishi, Surf. Sci., 566-568 (2004) 703.

[178] C.N. Costa and A.M. Efstathiou, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 3010.

[179] G.C. Bond, G.M. Pajonk, S.J. Teichner, J.E. Germain, "Spillover of Adsorbed Species", Elsevier, Amsterdam, 1983.

[180] A. Bensalem, J.C. Muller, F. Bozon-Verduraz, J. Chem. Soc., Farad. Trans. 88 (1992) 153.

[181] A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, M. Delamar, G. Bugli, Appl. Catal. A: Gen. 121 (1995) 81.

[182] G. Kortum, "Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods and Applications", Springer - Verlag, New York, 1969.

[183] A. Bensalem, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 2824.

[184] M.D. Argyle, K. Chen, E. Iglesia, A.T. Bell, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 2414.

[185] M.H. Groothaert, K. Lievens, H. Leeman, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, J. Catal. 220 (2003) 500.

[186] B.M. Weckhuysen, Chem. Commun. (2002) 97.

[187] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH Verlag, Germany, 1997.

[188] B.P. Straughan, S.E. Walker, "Spectroscopy", Chapman & Hall, London, 1976.

[189] D.G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 630.

[190] R.A. Smith, Semiconductors, 2nd ed, Cambridge University Press: Cambridge, 1978.

[191] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, J. Phys. Chem., 99 (1995) 16654.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Σύνθεση Καταλυτικών Υποστρωμάτων

3.1.1. Σύνθεση οξειδικών υποστρωμάτων βασισμένων στο CeO_2 ($\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$)

Η σύνθεση των στερεών υποστρωμάτων $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$ και $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0) στην παρούσα Δ.Δ. πραγματοποιήθηκε με την τροποποιημένη τεχνική λύματος-πηκτώματος (sol-gel) με χρήση κιτρικού οξέως (citrate sol-gel, CA), όπου το κιτρικό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως συμπλοκοποιητής [1]. Η αναλογία mols μετάλλου: συμπλοκοποιητή ρυθμίστηκε στο 1.5 (M:CA=1:1.5). Ως πρόδρομες ενώσεις για το δημήτριο και το λανθάνιο χρησιμοποιήθηκαν τα νιτρικά άλατα των μετάλλων, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%), και $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.99%) τα οποία διαλύθηκαν σε 50 ml απιονισμένου νερού. Ως πρόδρομη ένωση για το τιτάνιο χρησιμοποιήθηκε διάλυμα $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (Aldrich) το οποίο προστέθηκε σε 50 ml προπανόλης. Οι πιο πάνω πρόδρομες ενώσεις αναμίχθηκαν για να σχηματίσουν διάλυμα 0.175 M μεταλλικών ιόντων. Στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH του προκύπτοντος διαλύματος στη τιμή 2 με χρήση HNO_3 (5 M) και προστέθηκε κιτρικό οξύ (Scharlau 99.5%) 1.5 φορές της συνολικής ποσότητας mols των μεταλλικών ιόντων. Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 70°C υπό συνεχή ανάδευση για 4 h όπου λήφθηκε στερεό υπό μορφή πηκτώματος. Μετά από ξήρανση στους 110°C για 17 h το πήκτωμα μετατράπηκε σε σπογγώδες υλικό. Ακολούθησε αυτο-ανάφλεξη του στους 350°C και το στερεό έμεινε στους 400°C για 30 min. Τέλος, το στερεό θερμάνθηκε για 10 h στους 600°C για να απομακρυνθούν όλα τα οργανικά υπόλοιπα από τη σύνθεση. Επιπλέον, τα στερεά $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.2, 0.5$ και 0.8) πυρώθηκαν για 42 h στους 600°C με σκοπό να μελετηθεί η θερμική σταθερότητά τους.

Το οξειδικό υποστρώμα $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ παρασκευάστηκε με τις εξής μεθόδους:

(α) τροποποιημένη τεχνική λύματος-πηκτώματος (sol-gel) με χρήση:

- κιτρικού οξέως (citrate sol-gel, CA)
- οξαλικού οξέως (oxalate sol-gel, OA)
- κιτρικού οξέως και αιθυλενογλυκόλης (pechini sol-gel, P), και

(β) συγκαταβύθιση με ουρία (co-precipitation with urea, U).

Η μέθοδος citrate sol-gel εφαρμόστηκε όπως περιγράφεται πιο πάνω. Σχετικά με τη μέθοδο oxalate sol-gel [1] ακολουθήθηκε η ίδια συνθετική πορεία με τη citrate sol-gel, αλλά σε αυτή την περίπτωση προστέθηκε οξαλικό (Scharlau 99.5%) αντί κιτρικό οξύ. Μελετήθηκαν οι αναλογίες mols μετάλλου : συμπλοκοποιητή (κιτρικού και οξαλικού οξέως) 1:1.5. Για να επιτευχθούν οι αναλογίες M:CA=1:1.5 και M:OA=1:1.5 χρησιμοποιήθηκαν 5.5162 g κιτρικού οξέως και 2.3635 g οξαλικού οξέως, αντίστοιχα.

Κατά τη μέθοδο pechini sol-gel [2] το υπόστρωμα παρασκευάστηκε με ανάμιξη των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων δημητρίου και λανθανίου ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) με κιτρικό οξύ (Scharlau 99.5%) και αιθυλενογλυκόλη (Aldrich, 99.8%). Το κιτρικό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως συμπλοκοποιητής του μεταλλοκατιόντος, ενώ η αιθυλενογλυκόλη προστέθηκε για την αντίδραση εστεροποίησης με το κιτρικό οξύ. Η αναλογία mols μεταλλοκατιόντων : κιτρικού οξέως : αιθυλενογλυκόλης ρυθμίστηκε σε 1:1:1. Στο διάλυμα των νιτρικών αλάτων (100 ml συνολικά) το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 2.0 με χρήση HNO_3 (5 M). Στη συνέχεια προστέθηκε το κιτρικό οξύ (3.6774 g) και έπειτα η αιθυλενογλυκόλη (0.97 ml). Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 70°C υπό συνεχή ανάδευση για 4 h.

Κατά τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (co-precipitation with urea) [3] τα άλατα $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλύθηκαν σε 50 ml απιονισμένου νερού, αντίστοιχα. Έπειτα, ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 2.0 με χρήση HNO_3 (5 M) και αφού προστέθηκε η ουρία (75% σε περίσσεια, PRS Panreac 98.5%) το διάλυμα θερμάνθηκε στους 80°C για 4 h. Σε αυτή τη θερμοκρασία η ουρία υδρολύεται με αποτέλεσμα την αύξηση του pH στην τιμή 6.5 και τον ταυτόχρονο σχηματισμό βασικών ανθρακικών αλάτων των μετάλλων ($\text{M}_x(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Σε όλες τις πιο πάνω μεθόδους ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία ξήρανσης και πύρωσης των υλικών.

3.1.2. Σύνθεση υποστρώματος 1-x %κ.β. $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta/x}$ %κ.β. CNT

Τα υποστρώματα 1-x %κ.β. $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta/x}$ %κ.β. CNT ($x = 7.5, 20.5, 32.5, 44.1$) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (co-precipitation with urea) [4]. Ποσότητα 0.02625 mols μετάλλων δημητρίου και λανθανίου (ονομαστική σύσταση: Ce:La = 0.8:0.2) διαλύθηκαν σε 75 ml μίγματος 40 %κ.ό. αιθυλενογλυκόλης σε νερό υπό συνεχή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου. Ως πρόδρομες ενώσεις δημητρίου και λανθανίου χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich). Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Rosseter Holdings Ltd, Cyprus), 1.1, 3.5, 6.5 και 10.6 g CNT/συνολικά mols μετάλλων) διασπάρθηκαν σε διάλυμα 37.5 ml μίγματος 40 %κ.ό. αιθυλενογλυκόλης σε νερό και τοποθετήθηκαν για 30 min σε λουτρό υπερήχων. Στη

συνέχεια το διάλυμα νιτρικών αλάτων των μετάλλων αναμίχθηκε με το αιώρημα των νανοσωλήνων άνθρακα. Στο μίγμα προστέθηκαν 0.226 mols ουρίας (PRS Panreac 98.5%) και το pH του προκύπτοντος μίγματος βρέθηκε να είναι ίσο με 2.0. Το μίγμα θερμάνθηκε υπό ανάδευση στους 95°C για 8 h όπου λήφθηκε στερεό ίζημα. Το ίζημα ξηράνθηκε για 12 h στους 100°C και θερμάνθηκε με ρυθμό 2°C min⁻¹ μέχρι τους 300°C, όπου έμεινε σε αυτή τη θερμοκρασία για 30 min. Με τον ίδιο τρόπο παρασκευάστηκε το υπόστρωμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (απουσία CNT) για σκοπούς σύγκρισης. Τα 1.1, 3.5, 6.5 και 10.6 g CNT/συνολικά mols μετάλλων αντιστοιχούν σε 7.5, 20.5, 32.5 και 44.1 %κ.β. CNT. Χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) με την ονομασία Ros1-E13 (Rossetter Holdings Ltd, Cyprus) οι οποίοι αποτελούνται κατά 50-60 %κ.β. από πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα (MWNTs) και το υπόλοιπο ποσοστό ήταν άμορφος άνθρακας.

3.2. Σύνθεση Μεταλλικών Στηριζόμενων καταλυτών

3.2.1. Στηριζόμενοι καταλύτες Pt

Η σύνθεση στηριζόμενων καταλυτών Pt φόρτισης 0.1 και 0.5 %κ.β. έγινε με τη μέθοδο υγρού εμποτισμού με *ελεγχόμενο pH*. Ως πρόδρομη ένωση λευκοχρύσου χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα H₂PtCl₆ (8 %κ.β. H₂PtCl₆, Aldrich). Το υπόστρωμα αναμίχθηκε με 100 ml απιονισμένου νερού (pH ~ 4-5) και προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα διαλύματος H₂PtCl₆. Το υδατικό αιώρημα του φορέα με την πρόδρομη ένωση του μετάλλου θερμάνθηκε στους 70°C για 4 h μέχρι πλήρους εξάτμισης του διαλύτη. Στη συνέχεια το στερεό ξηράνθηκε στους 120°C για 12 h και πυρώθηκε για 2 h στους 600°C. Πριν από τη διεξαγωγή δυναμικών ή καταλυτικών πειραμάτων οι στηριζόμενοι καταλύτες πυρώθηκαν *in-situ* σε αντιδραστήρα υπό ροή 20%O₂/He στους 600°C για 2 h και στη συνέχεια ενεργοποιήθηκαν με χρήση καθαρού H₂ (1 atm) στους 300°C για 2 h. Οι στηριζόμενοι καταλύτες με υπόστρωμα 1-x %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}/x %κ.β. CNT πυρώθηκαν *in situ* στους 500°C υπό ροή He για 30 min και στη συνέχεια στους 300°C υπό ροή 20%O₂/He για 2 h. Ακολούθησε αναγωγή στους 300°C για 2 h με χρήση καθαρού H₂ (1 atm).

3.2.2. Στηριζόμενοι καταλύτες Fe

Το μικό οξείδιο Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (M:CA=1:1.5) χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για τη σύνθεση στηριζόμενων καταλυτών Fe. Η εναπόθεση της δραστικής φάσης Fe έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού με *ελεγχόμενο pH* με χρήση διαλύματος Fe(NO₃)₃ (Aldrich). Χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλες ποσότητες διαλύματος Fe(NO₃)₃ με στόχο τη σύνθεση στηριζόμενων καταλυτών με φορτίσεις 10, 15, 20 και 30 %κ.β σε Fe. Το στερεό

υπόστρωμα αναμίχθηκε με 50 ml απιονισμένου νερού και στη συνέχεια προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα διαλύματος $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Το διάλυμα θερμάνθηκε στους 60°C υπό συνεχή ανάδευση και το pH ρυθμίστηκε στη τιμή 9.5 με χρήση διαλύματος αμμωνίας (25 % v/v). Κάθε 30 min γινόταν ρύθμιση του pH για τις επόμενες 8 h όπου και εξατμίστηκε πλήρως ο διαλύτης. Το δείγμα αφέθηκε για ξήρανση σε ειδικό φούρνο (Paragon HT-22D, Thermcraft) στους 120°C για 12 h, και στη συνέχεια πυρώθηκε για 2 h στους 200°C και 2 h στους 600°C . Πριν από τη διεξαγωγή δυναμικών ή καταλυτικών πειραμάτων οι στηριζόμενοι καταλύτες Fe πυρώθηκαν *in situ* σε αντιδραστήρα υπό ροή 20% O_2/He στους 600°C για 2 h.

3.3. Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Καταλυτών

3.3.1. *In-situ* και *ex-situ* Περίθλαση Ακτίνων-X (X-ray Diffraction, XRD)

Η τεχνική περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων και τον προσδιορισμό του μέσου μεγέθους των πρωτογενών κρυστάλλων των οξειδικών υποστρωμάτων των στηριζόμενων καταλυτών Fe. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Shimadzu 6000 Series με πηγή ακτινοβολίας $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) [5]. Η μελέτη της δομής των στερεών έγινε στην περιοχή $20\text{-}80^\circ 2\theta$ με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$.

Περιθλασογράμματα ακτίνων-X λήφθηκαν μετά από *in situ* προκατεργασία των στερεών με χρήση του περιθλασίμετρου Shimadzu 6000 Series εξοπλισμένου με κελί (Shimadzu, heating attachment, HA-1001) που είχε τη δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες [5]. Πριν από τη μέτρηση το δείγμα θερμαινόταν από τους 25°C σε μια επιθυμητή θερμοκρασία με ρυθμό $30^\circ\text{C}/\text{min}$ και παρέμενε στη θερμοκρασία αυτή για 30 min. Τα φάσματα καταγράφηκαν στην περιοχή $20\text{-}60^\circ 2\theta$ (περιορισμός του κελιού) με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$. Για την εξακρίβωση των κρυσταλλικών φάσεων που ανιχνεύτηκαν χρησιμοποιήθηκαν κάρτες δεδομένων φασμάτων περίθλασης από τη βιβλιοθήκη JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), αλλά και δημοσιευμένες εργασίες που περιλαμβάνουν μελέτες XRD αναφορικά με τα υπό μελέτη μεταλλοξείδια.

Το μέγεθος των πρωτογενών κρυστάλλων ($\langle L \rangle$) υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherrer (Εξ. 3.1) [6]:

$$\langle L \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \sin \theta} \quad (3.1)$$

όπου, K η σταθερά Scherrer, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης των ακτίνων-X, β το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της

(FWHM), και θ η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων-X και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί ανάκλαση, η οποία λαμβάνει καθορισμένες τιμές χαρακτηριστικές για κάθε υλικό. Η τιμή του K εξαρτάται από (i) τον ορισμό του εύρους, (ii) το κρυσταλλικό σχήμα, και (iii) τη κατανομή του μεγέθους των κρυσταλλιτών [7]. Το εύρος, β , μπορεί να οριστεί: (α) από το πλήρες εύρος στο μισό του μεγίστου (FWHM), $\beta_{1/2}$ ($K=0.89$) [6], και (β) από το ολοκληρωτικό εύρος, β_1 , το οποίο αντιστοιχεί στο εύρος ενός παραλληλογράμμου που έχει το ίδιο ύψος και την ίδια επιφάνεια με την κορυφή ($K=0.94$) [8]. Οι πιο πάνω τιμές της σταθεράς K ισχύουν για σφαιρική γεωμετρία κρυστάλλων κυβικής κρυσταλλικής συμμετρίας [7].

Η παράμετρος πλέγματος (a) υπολογίστηκε από την Εξ. 3.2 για εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα [9].

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.2)$$

όπου, d_{hkl} η απόσταση μεταξύ δυο ατομικών επιπέδων, και h , k και l οι δείκτες Miller. Τα κρυσταλλικά επίπεδα (111) και (200) του CeO_2 χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της παραμέτρου πλέγματος ($a = d_{111} \sqrt{3}$ και $a = d_{200} \sqrt{4}$, αντίστοιχα). Ο όγκος της κυψελίδας (V) υπολογίστηκε από την Εξ. 3.3 [9].

$$V = a^3 \quad (3.3)$$

Η παραμόρφωση, ε (strain) του κρυσταλλικού πλέγματος ορίζεται ως η αλλαγή της απόστασης μεταξύ δυο ατομικών επιπέδων d ενός παραμορφωμένου δείγματος σε σύγκριση με ένα μη παραμορφωμένο. Η παραμόρφωση υπολογίστηκε από την Εξ. 3.4 [10]:

$$\varepsilon = \frac{\beta_n}{4 \tan \theta} \quad (3.4)$$

όπου, β_n το εύρος της κορυφής που οφείλεται στην παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι υπολογισμοί του micro-strain πραγματοποιήθηκαν από τον Δρ. Mauro Sardela στο Πανεπιστήμιο του Illinois (USA) στο ερευνητικό εργαστήριο Frederick Seltz Materials.

3.3.2. Περίθλαση ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (Selected Area Electron Diffraction, SAED)

Η τεχνική περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) εφαρμόστηκε για ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των στερεών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM Philips CM 20 (LaB6 filament). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο βρίσκεται στο εργαστήριο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας στο

Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) "ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ" (Δρ. Κωνσταντίνος Γιαννακόπουλος).

3.3.3. Μέθοδος B.E.T.

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας B.E.T. (m^2/g), του ειδικού όγκου των πόρων (cm^3/g), και της μέσης διαμέτρου των πόρων (nm) των υπό μελέτη στερεών πραγματοποιήθηκε με χρήση της μεθόδου BET. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmett και Teller [11] και στηρίζεται στη φυσική προσρόφηση N_2 στην επιφάνεια των στερεών στη θερμοκρασία υγροποίησής του (77 K). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Micromeritics Gemini III Surface Area and Pore Size Analyzer [12]. Πριν από κάθε μέτρηση τα δείγματα απαερώθηκαν *in situ* στους 300°C για 1 h για απομάκρυνση προσροφημένου νερού και CO_2 από την ατμόσφαιρα. Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας B.E.T. (m^2/g) πραγματοποιήθηκε σε 7 μερικές πιέσεις (P/P^0) αζώτου στην περιοχή 0.05-0.35, περιοχή πιέσεων P/P^0 όπου ισχύει η γραμμικότητα της εξίσωσης B.E.T. [11]. Ο όγκος των πόρων και η μέση διάμετρος των πόρων προέκυψαν από τις ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης (40 σημεία στην περιοχή P/P^0 από 0.0-1.0) με βάση τη μέθοδο BJH [13].

3.3.4. Φασματοσκοπία Μάζας (Mass Spectrometry, MS)

Η Φασματοσκοπία Μάζας χρησιμοποιήθηκε για τη συνεχή παρακολούθηση και *on line* καταγραφή των αποκρίσεων των προϊόντων και αντιδρώντων (ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός) στις καταλυτικές, μηχανιστικές, και κινητικές μελέτες της παρούσας Δ.Δ. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην παραγωγή ιόντων, κυρίως θετικών, στην αέρια φάση από τα μόρια του δείγματος, και στη συνέχεια στον διαχωρισμό και ανίχνευσή τους με βάση το λόγο μάζα προς φορτίο (m/z) [14]. Χρησιμοποιήθηκε ο φασματογράφος μάζας Omnistar Balzers, Quadstar 422, εξοπλισμένος με τετραπολικό φίλτρο μαζών (Quadrupole Mass Filter) και ανιχνευτή ιόντων πολλαπλασιαστή δευτερογενών ηλεκτρονίων (Secondary Electron Multiplier, SEM) [15]. Ο φασματογράφος μάζας έχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης παρακολούθησης και καταγραφής μέχρι και 16 μαζικών αριθμών ανα δευτερόλεπτο. Μετά την ανάλυση και ανίχνευση των μοριακών ειδών, τα δεδομένα καταγράφηκαν και επεξεργάστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος Quadstar 32-bit. Για την ποσοτικοποίηση των λαμβανόμενων σημάτων (εντάσεων) χρησιμοποιήθηκαν αέρια μίγματα γνωστής συγκέντρωσης (ppm, ή mol%) ως προς το επιθυμητό προς ανάλυση αέριο.

3.3.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Εκπομπή Πεδίου (Scanning Electron Microscopy, SEM και Field Emission-Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης με Εκπομπή Πεδίου χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και του μεγέθους των δευτερογενών σωματιδίων (agglomerates) των υλικών, πριν αλλά και μετά την αντίδραση WGS. Οι μελέτες SEM που παρουσιάζονται στην παρούσα Δ.Δ. πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με το εργαστήριο ηλεκτρονικής μικρο- και νανο-τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Κύπρου (Επίκουρος Καθηγήτρια Κυριακή Πολυχρονοπούλου), όπου έγινε χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου VEGA TESCAN 5136LS. Οι εικόνες FE-SEM λήφθηκαν στο Κέντρο Μικροσκοπίας και Νανοτεχνολογίας στο Oulu της Φινλανδίας, όπου χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ZEISS ULTRA PLUS FESEM (Δρ. Mika Huuhtanen). Αρχικά στα στερεά δείγματα έγινε επίστρωση τους με χρυσό (Au) και ακολούθως τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο υποδοχέα από αλουμίνιο. Στη συνέχεια εκτέθηκαν στη δέσμη ηλεκτρονίων τα οποία επιταχύνονταν με τη βοήθεια υψηλής ηλεκτρικής τάσης (20.0 kV).

3.3.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας-Μικροανάλυση Ακτίνων-X (High Resolution Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Analysis,, HRTEM-EDX)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της μορφολογίας και του μεγέθους των δευτερογενών κρυσταλλιτών της μεταλλικής φάσης (Pt, Fe) των στηριζόμενων καταλυτών. Η μικροανάλυση ακτίνων-X (EDX) πραγματοποιήθηκε για τη στοιχειακή χημική ανάλυση των υπό μελέτη καταλυτικών συστημάτων. Για τις αναλύσεις HRTEM-EDX χρησιμοποιήθηκαν δυο μικροσκόπια. Το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (JEOL 2100F) με πηγή ηλεκτρονίων (FEG) και διακριτική ικανότητα μέτρησης 0.19 nm βρίσκεται στο Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης και Πετροχημικών, ICP/CSIC (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica/Consejo Superior de Investigaciones Científicas) στη Μαδρίτη, Ισπανίας (Καθηγητής J.L.G. Fierro). Το δεύτερο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (LEO 912 OMEGA) με πηγή ηλεκτρονίων LaB6 και διακριτική ικανότητα 0.34 nm βρίσκεται στο Κέντρο Μικροσκοπίας και Νανοτεχνολογίας στο Oulu της Φινλανδίας (Δρ. Mika Huuhtanen). Πριν την ανάλυση του δείγματος περίπου 10 mg αυτού υπό μορφή σκόνης αναμίχθηκαν αρχικά με αιθανόλη και τοποθετήθηκαν σε λουτρό υπερήχων για 5 min. Στη συνέχεια σταγόνες του αιωρήματος τοποθετήθηκαν σε χάλκινο υποδοχέα με πλέγμα (grid) κατασκευασμένο από άνθρακα. Μετά την πλήρη

εξάτμιση του διαλύτη, σε θερμοκρασία δωματίου, το δείγμα εκτέθηκε στη δέσμη ηλεκτρονίων.

3.3.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - Διέλευσης Δακτυλοειδούς Απεικόνισης Σκοτεινού Πεδίου Υψηλής Γωνίας (High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM)

Η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt των στηριζόμενων καταλυτών προσδιορίστηκε με χρήση των εικόνων Δακτυλοειδούς Απεικόνισης Σκοτεινού Πεδίου Υψηλής Γωνίας (High Angle Annular Dark Field, HAADF) που λήφθηκαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEM-2100J (Jeol Ltd) εφοδιασμένο με σύστημα ανίχνευσης και ανάλυσης των ακτίνων-X (INCAx-Sight, Oxford Inc.). Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονταν με εφαρμογή υψηλής ηλεκτρικής τάσης (200 kV). Εικόνες HAADF καταγράφηκαν σε λειτουργία STEM με μέγεθος δέσμης ηλεκτρονίων 1 nm και εσωτερική γωνία συλλογής 68.5 mrad. Η αντίθεση (contrast) στις εικόνες HAADF οφείλεται σε διαφορές στον ατομικό αριθμό (Z) των μεταλλικών στοιχείων. Δεδομένου ότι ο ατομικός αριθμός του Pt είναι 78, του La 57 και του Ce 58, οι φωτεινότερες περιοχές στις εικόνες HAADF αντιστοιχούν σε σωματίδια Pt. Οι εικόνες HAADF λήφθηκαν σε συνεργασία με το Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης και Πετροχημικών, ICP/CSIC (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica/Consejo Superior de Investigaciones Científicas) στη Μαδρίτη, Ισπανία (Καθηγητής J.L.G. Fierro).

3.3.8. *In-situ* Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπεριώδους-Ορατού (UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, UV-vis/DRS)

Η *in situ* Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπεριώδους-Ορατού (UV-vis/DRS) χρησιμοποιήθηκε για εύρεση των οξειδωτικών καταστάσεων και του ενεργειακού χάσματος των στερεών καταλυτών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 950 εξοπλισμένο με κελί DRS (Harrick, Praying Mantis) που έχει τη δυνατότητα λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Τα φάσματα λήφθηκαν στην περιοχή 250-800 nm με ταχύτητα σάρωσης 100 nm.min⁻¹ υπό ροή Ar (30 NmL.min⁻¹) στους 25°C μετά από *in situ* προκατεργασία των στερεών. Το φάσμα του δείγματος αναφοράς (fluorilon, ~100% ανακλαστικότητα) λήφθηκε στους 25°C υπό ροή Ar και αφαιρέθηκε από τα φάσματα που λήφθηκαν από τα δείγματα.

Για να προσδιοριστεί η κορυφή απορρόφησης που οφείλεται στο PtO₂, χρησιμοποιήθηκε το υπόστρωμα του κάθε στηριζόμενου καταλύτη ως δείγμα αναφοράς.

Στο υπόστρωμα και στον στηριζόμενο καταλύτη εφαρμόστηκαν οι ίδιες συνθήκες προκατεργασίας (*in situ*) και τα φάσματα λήφθηκαν υπό ροή Ar στους 25°C.

Η ανακλαστικότητα από το δείγμα (R_{sample}) μετατράπηκε σε ψευδο-απορρόφηση με χρήση του παράγοντα Kubelka-Munk, $F(R_{\infty})$, σύμφωνα με τις Εξς. 3.5 και 3.6 [16, 17]:

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{ref}}} \quad (3.5)$$

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3.6)$$

όπου, R_{∞} η ανακλαστικότητα και R_{ref} η ανακλαστικότητα από το δείγμα αναφοράς. Για τη σωστή σύγκριση των μικρών μεταβολών όσον αφορά τη μορφή των διαφόρων φασμάτων, οι τιμές $F(R_{\infty})$ κανονικοποιήθηκαν, δηλαδή, οι τιμές πολλαπλασιάστηκαν με μια σταθερή τιμή έτσι ώστε να ληφθεί $F(R_{\infty})=1$ ως το μέγιστο του φάσματος [18].

3.3.9. *In situ* Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS)

Η *in situ* Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (DRIFTS) χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την εξαγωγή πληροφοριών για τη χημική δομή των προσροφημένων ειδών τα οποία προκύπτουν μετά από έκθεσή τους σε αέριο περιβάλλον της αντίδρασης WGS (π.χ. CO/He, H₂O/He, CO/H₂O/He, CO/H₂O/H₂/He και CO/H₂O/H₂/CO₂/He). Για την καταγραφή των φασμάτων DRIFTS χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer Frontier FT-IR με διακριτική ικανότητα 4 cm⁻¹ και ταχύτητα σάρωσης 2 cm/s. Το φασματομέτρο είναι εξοπλισμένο με κελί/αντιδραστήρα DRIFTS (Harrick Scientific, Praying Mantis) και παράθυρα CaF₂. Τα φάσματα καταγράφηκαν στην περιοχή 4000-800 cm⁻¹, όπου το τελικό φάσμα που προκύπτει αποτελεί το μέσο όρο λήψης 128 φασμάτων. Αρχικά οι στηριζόμενοι καταλύτες (~ 100 mg) υπό μορφή σκόνης τοποθετήθηκαν στο κελί DRIFTS και πυρώθηκαν *in situ* υπό ροή 20% O₂/He στους 600°C (300°C για τα στερεά με υπόστρωμα 1-x %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}/x %κ.β. CNT) για 2 h και ακολούθως ενεργοποιήθηκαν με χρήση καθαρού H₂ (1 atm) στους 300°C για 2 h. Στη συνέχεια λήφθηκαν φάσματα υπό ροή Ar στις υπό μελέτη θερμοκρασίες τα οποία αφαιρέθηκαν από τα φάσματα που λήφθηκαν μετά από προκατεργασία των στερεών (π.χ. CO/He, H₂O/He, CO/H₂O/He, CO/H₂O/H₂/He και CO/H₂O/H₂/CO₂/He). Έτσι, τα φάσματα που παρουσιάζονται στην παρούσα Δ.Δ. αποδίδουν μόνο την *προσροφημένη φάση* του στερεού. Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού της Perkin-Elmer (Spectrum).

3.3.10. Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Η Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ατομικής σύστασης της επιφάνειας και της οξειδωτικής κατάστασης των ατόμων της επιφάνειας των υπό μελέτη στερεών. Τα φάσματα XPS καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας φωτοηλεκτρονικό φασματογράφο τύπου VG Escalab 200 R, εξοπλισμένο με ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων και πηγή ακτίνων-X MgKα ($h\nu=1253.6$ eV) [19, 20]. Πριν από τη μεταφορά του δείγματος στο θάλαμο ανάλυσης, το δείγμα τοποθετήθηκε αρχικά πάνω σε χάλκινο υποδοχέα στο θάλαμο προκατεργασίας του φασματόμετρου, όπου και απαερώθηκε για 1 h σε υπερυψηλό κενό σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια σαρώθηκε μια συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος αρκετές φορές για τη λήψη ικανοποιητικού λόγου σήματος/θόρυβο (signal/noise ratio). Οι καταγραφόμενες τιμές της ενέργειας σύνδεσης (Binding Energy, BE) αναφέρονται ως προς την κορυφή C 1s (284.6 eV) που χρησιμοποιήθηκε σαν εσωτερικό πρότυπο. Τα εμβαδά των κορυφών υπολογίστηκαν με αποσυνέλιξη των πειραματικών φασμάτων και προσαρμογή σε καμπύλες Gaussian/Lorentzian μετά από αφαίρεση του υποβάθρου με χρήση της συνάρτησης Shirley [21]. Η ατομική σύσταση της επιφάνειας (atom%) υπολογίστηκε με βάση το εμβαδό κάθε κορυφής το οποίο κανονικοποιήθηκε με τη χρήση των αντίστοιχων ατομικών παραγόντων ευαισθησίας [22]. Το σφάλμα της ποσοτικής/στοιχειακής ανάλυσης της επιφάνειας των στερεών ήταν $\sim 8\%$. Η καταγραφή των φασμάτων XP που παρουσιάζονται στην παρούσα Δ.Δ. πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Ερευνητικό Ινστιτούτο Κατάλυσης και Πετροχημικών, ICP/CSIC (Instituto de Catálisis y Petroleoquímica/Consejo Superior de Investigaciones Científicas) στη Μαδρίτη της Ισπανίας υπό την επίβλεψη του καθηγητή J.L.G. Fierro.

3.3.11. *In situ* Φασματοσκοπία Raman

Η Φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη πληροφοριών ως προς τη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου και ύπαρξης στερεού διαλύματος των στερεών που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. Περίπου 100 mg δείγματος συμπιέστηκαν σε μορφή δισκίου (pellet) σε πρέσα. Το δισκίο τοποθετείται με τη βοήθεια ενός υποδοχέα μέσα σε οπτικό φούρνο [23]. Η εστίαση της δέσμης του laser (ισχύος 40 mW) γίνεται με κυλινδρικό φακό (ελαφρά απεστιασμένο) και η συλλογή του σκεδαζόμενου φωτός υπό γωνία 90° σε οριζόντιο επίπεδο σκέδασης. Η διέγερση των φασμάτων Raman έγινε με τη χρήση της 488.0 nm γραμμικά πολωμένης δέσμης ενός Spectra Physics Stabilite 2017 Ar⁺ laser. Η ανάλυση του σκεδαζόμενου σήματος και η

ανίχνευσή του έγιναν με διπλό μονοχρωμάτορα Spex 1403 και PMT σε διασύνδεση με λογισμικό Lapspec. Τα φάσματα Raman που παρουσιάζονται στην παρούσα Δ.Δ. λήφθηκαν στα πλαίσια συνεργασίας με το Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Σογομών Μπογοσιάν.

3.3.12. Φασματοσκοπία Mössbauer

Η Φασματοσκοπία Mössbauer χρησιμοποιήθηκε για τον ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό των φάσεων που περιέχουν Fe καθώς και για την εύρεση των οξειδωτικών καταστάσεων σιδήρου (FeO_x) στους στηριζόμενους καταλύτες x %κ.β. $\text{Fe/Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο με σταθερή επιτάχυνση με πηγή $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε με μεταλλικό σίδηρο και οι τιμές ισομερούς μετατόπισης αναφέρονται σε μεταλλικό σίδηρο σε θερμοκρασία δωματίου. Τα αποτελέσματα αυτά λήφθηκαν σε συνεργασία με το Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) “ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ” (Δρ. Eamonn Devlin).

3.4. Δυναμικές Μέθοδοι Μελέτης της Στερεής Καταλυτικής Επιφάνειας

3.4.1. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H_2 (H_2 Temperature-Programmed Desorption, TPD- H_2)

Η τεχνική θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της διασποράς και του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών Pt. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά ήταν 0.5 g και η συνολική ροή του αδρανούς He 30 NmL/min. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξήθηκε με ρυθμό 30°C/min μέχρι τους 600°C. Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρακολουθείται και καταγράφεται ο μαζικός αριθμός $m/z=2$ που αντιστοιχεί στο H_2^+ με τη βοήθεια *on line* φασματογράφου μάζας. Η βαθμονόμηση του σήματος ($m/z=2$) έγινε με χρήση πρότυπου μίγματος 0.3 % κ.ό. H_2/He . Η τεχνική TPD δίνει σημαντικές πληροφορίες για την ετερογένεια της μεταλλικής επιφάνειας και την ύπαρξη χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ μετάλλου και υποστρώματος. Εξαιτίας της ύπαρξης των ισχυρών φαινομένων αλληλεπίδρασης μετάλλου-υποστρώματος στους στηριζόμενους καταλύτες $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$, μελετήθηκαν διαφορετικές συνθήκες προσρόφησης H_2 . Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται ως εξής:

(α)	20% O ₂ /He (600°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (300°C) → H ₂ (1 atm, 300°C, 2 h) → He (500°C) → ψύξη υπό ροή He (150°C) → 1% H ₂ /He (150°C, 30 min) → ψύξη υπό ροή 1% H ₂ /He (25°C, 15 min) → He (25°C, 5 min) → TPD σε ροή He μέχρι τους 600°C
(β)	20% O ₂ /He (600°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (300°C) → H ₂ (1 atm, 300°C, 2 h) → He (500°C) → ψύξη υπό ροή He (25°C) → 1% H ₂ /He (25°C, 30 min) → He (25°C, 5 min) → TPD σε ροή He μέχρι τους 600°C
(γ)	20% O ₂ /He (600°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (300°C) → H ₂ (1 atm, 300°C, 2 h) → He (500°C) → ψύξη υπό ροή He (25°C) → 0.3% H ₂ /He (25°C, 15 min) → He (25°C, 5 min) → TPD σε ροή He μέχρι τους 600°C

Στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλύτων Pt/1-x %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}/x %κ.β. CNT (0.3 g) η αλληλουχία των βημάτων που ακολουθήθηκε περιγράφεται ως εξής:

TPD-H₂	He (500°C, 30 min) → ψύξη υπό ροή He (300°C) → 20% O ₂ /He (300°C, 2 h) → He (300°C, 15 min) → H ₂ (1 atm, 300°C, 2 h) → He (500°C) → ψύξη υπό ροή He (25°C) → 1% H ₂ /He (25°C, 30 min) → He (25°C, 5 min) → TPD σε ροή He μέχρι τους 500°C
--------------------------	---

3.4.2. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση CO (CO Temperature-Programmed Desorption, TPD-CO)

Η τεχνική θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του αντιδρώντος μορίου CO της αντίδρασης WGS με την καταλυτική επιφάνεια. Τα προφίλ TPD-CO παρέχουν πληροφορίες που αφορούν τόσο την ισχύ του δεσμού του μοριακά προσροφημένου CO με τα ενεργά κέντρα της καταλυτικής επιφάνειας (π.χ. Pt-CO) όσο και την ετερογένειά της επιφάνειας [24]. Η ποσότητα του στερεού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.5 g, η συνολική ροή He 30 NmL/min, και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας του δείγματος 30°C/min μέχρι τους 800°C. Με τη βοήθεια φασματογράφου μάζας καταγράφονταν οι μαζικοί αριθμοί (m/z) 2, 18, 28, 32, 44 που αντιστοιχούν στα είδη H₂, H₂O, CO, O₂ και CO₂. Η βαθμονόμηση των σημάτων του φασματογράφου μάζας έγινε με χρήση πρότυπων αερίων μιγμάτων: 2 %κ.ό. CO/He (m/z=28), 985 ppm CO₂/He (m/z=44) και 0.3 %κ.ό. H₂/He (m/z=2). Το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τους στηριζόμενους καταλύτες Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} ήταν το ακόλουθο:

TPD-CO	20% O ₂ /He (600°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (300°C) → H ₂ (1 atm, 300°C, 2 h) → He (500°C) → ψύξη υπό ροή He (150°C) → 2% CO/He (150°C, 30 min) → ψύξη υπό ροή 2% CO/He (25°C, 15 min) → He (25°C, 5 min) → TPD σε ροή He μέχρι τους 800°C
---------------	---

Στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλύτων Pt/1-x% κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}/x% κ.β. CNT (0.3 g) τηρήθηκε η ακόλουθη αλληλουχία βημάτων:

TPD-CO	He (500°C, 30 min) → ψύξη υπό ροή He (300°C) → 20% O ₂ /He (300°C, 2 h) → He (300°C, 15 min) → H ₂ (1 atm, 300°C, 2 h) → He (500°C) → ψύξη υπό ροή He (25°C) → 2% CO/He (25°C, 30 min) → He (25°C, 5 min) → TPD σε ροή He μέχρι τους 500°C
---------------	--

Στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλύτων Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (0.3 g) τηρήθηκε η ακόλουθη αλληλουχία βημάτων:

TPD-CO	20% O ₂ /He (600°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (25°C) → 2% CO/He (25°C, 30 min) → He (25°C, 5 min) → TPD σε ροή He μέχρι τους 800°C
---------------	--

Μετά το πέρας του πειράματος TPD-CO πραγματοποιήθηκε μείωση της θερμοκρασίας στους 25°C υπό ροή He και εναλλαγή της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα σε μίγμα 2 %κ.ό. O₂/He. Στη συνέχεια αυξήθηκε η θερμοκρασία μέχρι τους 800°C υπό τη ροή του μίγματος σε O₂. Η χρήση της τεχνικής αυτής (Temperature Programmed Oxidation, TPO) είχε ως στόχο τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης των εναποτιθέμενων «ανθρακούχων ειδών» κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD-CO.

3.4.3. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφιση NH₃ και CO₂ (NH₃ and CO₂ Temperature-Programmed Desorption, TPD-NH₃, -CO₂)

Για τη μελέτη της επιφανειακής οξύτητας και βασικότητας των οξειδικών υποστρωμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφισης αμμωνίας (TPD-NH₃) και διοξειδίου του άνθρακα (TPD-CO₂), αντίστοιχα. Η ποσότητα του στερεού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.3 g και η συνολική ροή He 30 NmL/min. Κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD-NH₃ καταγράφονταν οι εξής μαζικοί αριθμοί (m/z): 15, 30 και 44 για την NH₃, NO και N₂O. Στο πείραμα TPD-CO₂ καταγράφονταν οι μαζικοί αριθμοί (m/z): 28 και 44 για το CO και CO₂, αντίστοιχα. Για τη βαθμονόμηση του

σήματος (m/z) κάθε αερίου χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα αέρια μίγματα γνωστής συγκέντρωσης (1.11 %κ.ό. NH₃/He και 985 ppm CO₂/He). Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του CO λήφθηκε υπόψη η συνεισφορά του CO₂ στο σήμα του μαζικού αριθμού 28. Η πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε ήταν η ακόλουθη:

TPD-NH₃	20% O ₂ /He (600°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (25°C) → 1.11% NH ₃ /He (25°C, 30 min) → He (25°C, 5 min) → TPD σε ροή He μέχρι τους 800°C
---------------------------	---

TPD-CO₂	20% O ₂ /He (600°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (25°C) → 5% CO ₂ /He (25°C, 30 min) → He (25°C, 5 min) → TPD σε ροή He μέχρι τους 800°C
---------------------------	--

3.4.4. Θερμοπρογραμματιζόμενη Αναγωγή (Temperature-Programmed Reduction, TPR)

Η τεχνική θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των μεταλλοξειδίων ως προς τις αναγωγικές τους ιδιότητες. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.2 g και η συνολική ροή 50 NmL/min. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξανόταν με ρυθμό 30°C/min υπό τη ροή μίγματος 2 %κ.ό. H₂/He. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται ως εξής:

H₂-TPR	20% O ₂ /He (600°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (25°C) → 2% H ₂ /He (25°C, 5 min) → TPR υπό ροή 2% H ₂ /He μέχρι τους 800°C
--------------------------	---

Στους στηριζόμενους καταλύτες Pt/1-x %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ/x} %κ.β. CNT ακολουθήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία:

H₂-TPR	He (500°C, 30 min) → ψύξη υπό ροή He (300°C) → 20% O ₂ /He (300°C, 2 h) → ψύξη υπό ροή He (25°C) → 2% H ₂ /He (25°C, 5 min) → TPR υπό ροή 2% H ₂ /He μέχρι τους 500°C
--------------------------	--

Οι μαζικοί αριθμοί (m/z) 2 και 18 που αντιστοιχούν στο H₂ και H₂O καταγράφονταν με χρήση *on line* φασματογράφου μάζας. Τα προφίλ H₂-TPR παρουσιάζονται ως ρυθμός κατανάλωσης H₂ (R_{H2}, μmol/g.min) συναρτήσει της θερμοκρασίας του στερεού.

3.4.5. Μέτρηση Αποθηκευτικής Ικανότητας Οξυγόνου με Χρήση Παλμών H₂/O₂ (Pulse Injection Technique)

Η τεχνική της χρήσης παλμών H₂/O₂ [25] χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των ποσοτήτων OSC και OSCC (μmol/g) των οξειδικών υποστρωμάτων καθώς και των στηριζόμενων καταλυτών Pt και Fe στα οξειδικά υποστρώματα που συνθέθηκαν στα πλαίσια της παρούσα Δ.Δ. Η ποσότητα OSC (Oxygen Storage Capacity) σχετίζεται με τα πιο ενεργά αποθηκευμένα είδη οξυγόνου στον καταλύτη, ενώ η ποσότητα OSCC (Oxygen Storage Capacity Complete) αφορά τη συνολική ή μέγιστη αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου κάτω από δεδομένες πειραματικές συνθήκες. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 0.1 g. Οι βηματικές μεταβολές στη ροή αερίων κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της τεχνικής χρήσης παλμών παρουσιάζονται συνοπτικά ως ακολούθως:

OSC	20% O ₂ /He (T _{OSC} , 1 h) → He (T _{OSC} , 5 min) → <u>ένας παλμός H₂</u> (50 μmol) → διαδοχικοί παλμοί 20% O ₂ /He μέχρι να μην καταναλώνεται άλλο O ₂
------------	--

OSCC	20% O ₂ /He (T _{OSC} , 1 h) → He (T _{OSC} , 5 min) → <u>διαδοχικοί παλμοί H₂</u> μέχρι να μην καταναλώνεται άλλο H ₂ → διαδοχικοί παλμοί 20% O ₂ /He μέχρι να μην καταναλώνεται άλλο O ₂
-------------	---

3.4.6. Δυναμική Ισοθερμοκρασιακή Ισοτοπική Εναλλαγή (Transient Isothermal Isotopic Exchange, TIE)

Η τεχνική δυναμικής ισοθερμοκρασιακής ισοτοπικής εναλλαγής ¹⁸O₂ (TIE) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της κινητικότητας του οξυγόνου της επιφάνειας και της κύριας δομής των στερεών. Έγινε χρήση του σταθερού ισοτόπου ¹⁸O₂ (97 atom% ¹⁸O, Marchall isotopes Ltd), όπου η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.1 g. Η ισοθερμοκρασιακή ισοτοπική εναλλαγή πραγματοποιήθηκε στους 600°C. Η έξοδος του αντιδραστήρα ήταν συνδεδεμένη με φασματογράφο μάζας για τη συνεχή παρακολούθηση και καταγραφή των μαζικών αριθμών που αντιστοιχούν στα τρία είδη οξυγόνου: ¹⁸O₂ (m/z = 36), ¹⁶O₂ (m/z = 32) και ¹⁶O¹⁸O (m/z = 34). Η βηματική αλληλουχία εναλλαγών της τροφοδοσίας κατά τη διάρκεια του πειράματος ΙΕ αναφέρεται συνοπτικά ως εξής:

TIE	20% O ₂ /He (600°C, 2 h) → Ar (600°C, 20 min) → 10% ¹⁸O₂/Ar (600°C, t)
------------	--

Από τις δυναμικές αποκρίσεις των $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ($m/z=34$) και $^{16}\text{O}_2$ ($m/z=32$) καθώς και την Εξ. 3.7 υπολογίστηκε η ποσότητα του οξυγόνου του υποστρώματος που εναλλάχθηκε ($N_{16\text{O}}$, $\mu\text{mol } ^{16}\text{O g}^{-1}$).

$$N_{16\text{O}} = \frac{F_T}{W} \left[\int_0^{ts.s.} (2y_{16\text{O}_2} + y_{16\text{O}^{18}\text{O}}) dt \right] \quad (\mu\text{mol } ^{16}\text{O g}^{-1}) \quad (3.7)$$

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [26] από τις δυναμικές αποκρίσεις των τριών ειδών οξυγόνου ($^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}_2$ και $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) μπορεί να γίνει σύγκριση του ρυθμού εναλλαγής των οξυγόνων του υποστρώματος (^{16}O) με το αέριο οξυγόνο ($^{18}\text{O}_2$) για διαφορετικούς καταλύτες. Για το σκοπό αυτό υπολογίστηκαν οι πιο κάτω παράμετροι [26]:

$$f_{34}(t) = \frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{\sum i\text{O}^j\text{O}} \quad (3.8)$$

$$a_g(t) = \frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O} + 2^{18}\text{O}_2}{2\sum i\text{O}^j\text{O}} \quad (3.9)$$

$$\sum i\text{O}^j\text{O} = ^{16}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}_2 \quad (3.10)$$

όπου, $f_{34}(t)$ το κλάσμα του $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ που σχηματίζεται στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια του δυναμικού πειράματος ισοτοπικής εναλλαγής ($0 < f_{34}(t) < 1$), $a_g(t)$ το ατομικό κλάσμα ^{18}O στην αέρια φάση. Το άθροισμα στην Εξ. 3.10 αναφέρεται στο άθροισμα των μοριακών κλασμάτων των τριών ισοτόπων οξυγόνου.

3.5. Αξιολόγηση Καταλυτικής Συμπεριφοράς στην Αντίδραση WGS

3.5.1. Καταλυτική ενεργότητα

Τα υπόψη καταλυτικά συστήματα μελετήθηκαν ως προς την δραστηρότητα τους στην αντίδραση WGS. Η σύσταση τροφοδοσίας ήταν 3%CO/10% H_2O /87%He, η συνολική ροή 200 NmL/min ($\text{GHSV} = 40,000 \text{ h}^{-1} (\text{m}^3/\text{m}^3_{\text{κατ}}/\text{h})$) και η μάζα του καταλύτη 0.5 g. Η ενεργότητα των υπό μελέτη καταλυτικών συστημάτων λήφθηκε μετά από 30 min αντίδρασης, όπου παρατηρήθηκε η επίτευξη «μόνιμης» κατάστασης (steady-state). Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του χρόνου αντίδρασης στα καλύτερα καταλυτικά συστήματα. Όλες οι καταλυτικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση ($P = 1 \text{ atm}$).

Η απουσία εξωτερικών και εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας στις προαναφερθείσες πειραματικές συνθήκες της αντίδρασης WGS έγινε σύμφωνα με την εξής πειραματική μεθοδολογία [27]. Μεταβλήθηκε η συνολική ροή (από 200 σε 100 NmL min^{-1}) και ταυτόχρονα η μάζα του καταλύτη (από 0.5 σε 0.25g) διατηρώντας την ταχύτητα

χώρου αντιδραστήρα ($GHSV = 40,000 \text{ h}^{-1}$) σταθερή. Στη συνέχεια μετρήθηκε η μετατροπή του CO στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-325°C για λόγους $W/F = 0.5 \text{ g}/200 \text{ Nml min}^{-1}$ και $W/F = 0.25 \text{ g}/100 \text{ Nml min}^{-1}$ και βρέθηκε όμοια ($\pm 3\%$), αποδεικνύοντας την απουσία των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας. Η απουσία των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας επιβεβαιώθηκε με χρήση διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων του καταλύτη. Το πρώτο μέγεθος σωματιδίων ήταν στην περιοχή $0.1 < d_p < 0.3 \text{ mm}$ (χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις καταλυτικές μετρήσεις), ενώ το δεύτερο μέγεθος σωματιδίων (d_p) ήταν μικρότερο από 0.1 mm. Η μετατροπή του CO μετρήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-325°C και βρέθηκε όμοια ($\pm 5\%$) για τα δυο μεγέθη σωματιδίων (χρησιμοποιήθηκαν $0.5 \text{ g}/200 \text{ Nml min}^{-1}$). Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει την απουσία των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας.

Η καταλυτική δραστηριότητα των στερεών που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. εξετάστηκε μετά από *in situ* προκατεργασία τους σε μικρο-αντιδραστήρα με χρήση αερίου μίγματος 20%O₂/He στους 600°C για 2 h. Στη συνέχεια ακολούθησε αναγωγή με χρήση H₂ (1 atm) στους 300°C για 2 h (μετατροπή PtO₂ σε Pt⁰). Στους στηριζόμενους καταλύτες Pt/1-x %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ/x} %κ.β. CNT πραγματοποιήθηκε πύρωση στους 500°C υπό ροή He για 30 min και στη συνέχεια οξειδωση και αναγωγή στους 300°C υπό ροή 20%O₂/He (2 h) και H₂ (1 atm, 2 h), αντίστοιχα. Στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών Fe πραγματοποιήθηκε πύρωση στους 600°C με χρήση 20%O₂/He για σχηματισμό της ενεργούς φάσης Fe₂O₃. Μελετήθηκε η επίδραση των ακολούθων πειραματικών παραμέτρων:

- θερμοκρασία αντίδρασης (200-400°C για τους στηριζόμενους καταλύτες Pt και 350-600°C για τους στηριζόμενους καταλύτες Fe)
- φόρτιση Pt (0.1 και 0.5 %κ.β.) και Fe (10, 15, 20 και 30 %κ.β.)
- ταχύτητα χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (Gas Hourly Space Velocity, $GHSV = 20,000\text{-}80,000 \text{ h}^{-1}$)
- λόγος συγκέντρωσης των αντιδρώντων, P_{CO}/P_{H_2O} (0.15-0.6), και
- σταθερότητα της ενεργότητας των στερεών καταλυτών με το χρόνο αντίδρασης.

Με τη βοήθεια on line φασματογράφου μάζας (MS) γινόταν συνεχής παρακολούθηση και καταγραφή των αποκρίσεων των H₂ ($m/z=2$), CO ($m/z=28$), CO₂ ($m/z=44$), CH₄ ($m/z=15$), καθώς και άλλων υψηλότερων υδρογονανθράκων (π.χ. αιθανίου, $m/z=30$). Η ποσοστιαία μετατροπή του CO σε CO₂ (X_{CO} , %) υπολογίστηκε με βάση το ισοζύγιο μάζας για αντιδραστήρα ροής και μόνιμη κατάσταση μέσω της Εξ. 3.11:

$$X_{CO}(\%) = \frac{(F_{CO}^{in} - F_{CO}^{out})}{F_{CO}^{in}} \times 100 \quad (3.11)$$

όπου, F_{CO}^{in} και F_{CO}^{out} η μοριακή ροή (mols/s) CO στην είσοδο και έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα ($F_{CO} = F_T y_{CO}$, F_T = συνολική μοριακή ροή μίγματος αντίδρασης, mols/s).

Ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS (r_{CO} , mol/g_{cat} s) υπολογίστηκε για μικρές μετατροπές X_{CO} μέσω της Εξ. 3.12:

$$r_{CO} \left(\frac{mol}{g_{cat} s} \right) = X_{CO} \left(\frac{F_{CO}^{in}}{W} \right) \quad (3.12)$$

όπου, F_{CO}^{in} η μοριακή ροή CO στην τροφοδοσία (mols/s) και W η μάζα του καταλύτη (g). Μετά από μεταβολή της μάζας ή/και της συνολικής ροής του μίγματος τροφοδοσίας κατασκευάστηκε το διάγραμμα X_{CO} ως προς τον λόγο (W/F_{CO}^{in}), όπου από την κλίση της προκύπτουσας γραμμικής σχέσης (Εξ. 3.12) προσδιορίστηκε ο κινητικός ρυθμός.

Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (apparent activation energy, E_{app}) της αντίδρασης WGS υπολογίστηκε από το διάγραμμα Arrhenius (λογάριθμος του κινητικού ρυθμού ($\ln r_{CO}$, mol/g_{cat} s) ως προς την αντίστροφη θερμοκρασία αντίδρασης ($1000/T$, K⁻¹). Ο εγγενής κινητικός ρυθμός ανά μήκος διεπιφάνειας Pt-υποστρώματος (R_{CO} , mol cm⁻¹ s⁻¹) υπολογίστηκε από την Εξ. 3.13:

$$R_{CO} \left(\frac{mol}{cm s} \right) = \frac{r_{CO} \left(\frac{mol}{g_{cat} s} \right)}{I_o \left(\frac{cm}{g_{cat}} \right)} = \frac{r_{CO} V_{Pt} \rho_{Pt}}{\pi d_{Pt} L_{Pt}} \quad (3.13)$$

όπου, I_o το μήκος της διεπιφάνειας Pt-υποστρώματος (cm/g_{cat}), V_{Pt} ο όγκος των ημισφαιρικών σωματιδίων Pt (cm³), ρ_{Pt} η πυκνότητα Pt (21.3 g/cm³), d_{Pt} η μέση διάμετρος των σωματιδίων Pt (cm) και L_{Pt} η φόρτιση του καταλύτη σε Pt (g_{Pt}/g_{cat}).

3.5.2. Συγκέντρωση εναποτιθέμενου άνθρακα

Η ποσότητα (μmol/g) και δραστηριότητα ως προς το He και οξυγόνο των «ανθρακικών» ειδών που εναποτίθενται στην επιφάνεια των στηριζόμενων καταλυτών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS υπολογίστηκε από τα ακόλουθα δυναμικά πειράματα:

(α) Μετά από αντίδραση στους 325°C (3%CO/10%H₂O/87%He) για συγκεκριμένο χρόνο (4, 50 ή 70 h) ακολούθησε εναλλαγή της τροφοδοσίας σε He. Στη συνέχεια αυξήθηκε η θερμοκρασία με ρυθμό 30°C/min μέχρι τους 800°C με στόχο να απομακρυνθεί τυχόν προσροφημένο H₂O, CO₂ καθώς και «ανθρακικά» είδη που διασπώνται θερμικά υπό ροή He (θερμοπρογραμματιζόμενη επιφανειακή αντίδραση, He-TPSR).

(β) Μετά το τέλος του πειράματος He-TPSR (βλέπε (α)) ακολούθησε ψύξη του αντιδραστήρα στους 25°C υπό ροή He και εναλλαγή της τροφοδοσίας σε μίγμα 2 %κ.ό. O₂/He. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία του στερεού αυξήθηκε μέχρι τους 800°C με ρυθμό 30°C/min (θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση, TPO).

Κατά τη διάρκεια των πιο πάνω δυναμικών πειραμάτων (He-TPSR και TPO) καταγράφονταν οι δυναμικές αποκρίσεις των CO (m/z=28), CO₂ (m/z=44) και H₂ (m/z=2). Η βαθμονόμηση των σημάτων έγινε μετά από χρήση πρότυπων αερίων (2 %κ.ό. CO/He, 985 ppm CO₂/He και 0.3 %κ.ό. H₂/He). Για την χημική ταυτοποίηση του εναποτιθέμενου άνθρακα μετά από αντίδραση WGS χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman.

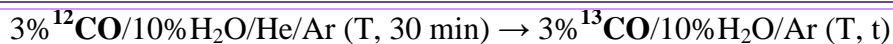
3.6. Μηχανιστικές Μελέτες

3.6.1. Μέθοδος ισοτοπικής εναλλαγής (Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis, SSITKA)

Η ισοτοπική τεχνική SSITKA αποτελεί μια από τις πιο ακριβείς μεθόδους για την *in situ* μελέτη της κινητικής και του μηχανισμού ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων [28]. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη συνεχή παρακολούθηση ενός ή περισσοτέρων μοριών (αντιδρών ή προϊόν) σε σχέση με το χρόνο αντίδρασης κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας ενός αντιδρώντος με το αντίστοιχο ισότοπό του (ως προς κάποιο χημικό στοιχείο) κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης. Με αυτό τον τρόπο γίνεται παρακολούθηση του μηχανιστικού δρόμου που ακολουθεί το αντιδρών *χωρίς καμία διαταραχή του ρυθμού της αντίδρασης* προς σχηματισμό των τελικών προϊόντων της αντίδρασης.

Στην παρούσα Δ.Δ. τα πειράματα SSITKA χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθεί ο μηχανιστικός δρόμος της αντίδρασης WGS από το αντιδρών CO στο προϊόν CO₂ (ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν άνθρακα, *C-pool*) καθώς και από το αντιδρών H₂O στο προϊόν H₂ (ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν υδρογόνο, *H-pool*). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν σταθερά ισότοπα ¹³CO (99.9 atom% ¹³C, Spectra Gases) και D₂O (99.96% atom% D, Aldrich). Η τεχνική SSITKA χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας (SSITKA-MS) και DRIFTS (SSITKA-DRIFTS) για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS (*operando methodology*). Τα μηχανιστικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στους 250 και 300°C. Η μάζα του καταλύτη και η συνολική ροή τροφοδοσίας ρυθμίστηκαν έτσι ώστε η μετατροπή της αντίδρασης WGS να είναι μικρότερη από 15%. Μετά από 30-min αντίδρασης στο μη ισοτοπικό μίγμα (επίτευξη μόνιμης κατάστασης) γινόταν εναλλαγή της τροφοδοσίας στο ισοτοπικό μίγμα της αντίδρασης.

Για τον προσδιορισμό των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν άνθρακα (*C-pool*) πραγματοποιήθηκε η ακόλουθη εναλλαγή της τροφοδοσίας στον μικροαντιδραστήρα:



Κατά τη διάρκεια του πειράματος γινόταν συνεχής καταγραφή των δυναμικών αποκρίσεων των He ($m/z=4$), ^{12}CO ($m/z=28$), ^{13}CO ($m/z=29$), $^{12}\text{CO}_2$ ($m/z=44$) και $^{13}\text{CO}_2$ ($m/z=45$) με χρήση on line φασματογράφου μάζας. Η δυναμική απόκριση του αδρανούς αερίου (He) αποδίδει την υδροδυναμική συμπεριφορά του συστήματος ροής από τη χρωματογραφική βαλβίδα μέσω της οποίας γίνεται η εναλλαγή της τροφοδοσίας μέχρι τον φασματογράφο μάζας [28]. Από τη δυναμική απόκριση του $^{12}\text{CO}_2$ σε σχέση με αυτή του αδρανούς αερίου (He) και την Εξ. 3.14 υπολογίστηκε η συγκέντρωση (N_C , $\mu\text{mol C g}^{-1}$) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν άνθρακα.

$$N_C = \left(\frac{F_T}{W} \right) \left[\int_0^{t_{s.s.}} (y_{\text{CO}_2} - y_{\text{He}}) dt \right] \quad (\mu\text{mol C g}^{-1}) \quad (3.14)$$

όπου, F_T η συνολική μοριακή ροή ($\mu\text{mol/s}$) στην έξοδο του αντιδραστήρα, W η μάζα του στερεού καταλύτη (g), $t_{s.s.}$ ο χρόνος (s) που απαιτείται για την επίτευξη μόνιμης κατάστασης μετά από την ισοτοπική εναλλαγή, και y_i το μοριακό κλάσμα (mol%) του αερίου i . Λόγω της επαναπροσρόφησης του CO_2 σε μη ενεργά καταλύτικα κέντρα, ο υπολογισμός του *C-pool* μέσω της Εξ. 3.14 έχει ως αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση του πραγματικού μεγέθους του [29]. Για το σκοπό αυτό, ακριβής εκτίμηση του *C-pool* έγινε με τη βοήθεια ενός νέου δυναμικού ισοτοπικού πειράματος, όπως περιγράφεται πιο κάτω.

Παρόμοιο πείραμα SSITKA-MS πραγματοποιήθηκε με στόχο να προσδιοριστούν τα ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν υδρογόνο (*H-pool*). Η εναλλαγή της τροφοδοσίας ήταν:



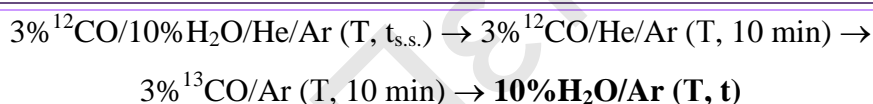
Στο φασματογράφο μάζας γινόταν συνεχής καταγραφή των δυναμικών αποκρίσεων των H_2 ($m/z=2$), HD ($m/z=3$), D_2 ($m/z=4$) και Kr ($m/z=84$). Η δυναμική απόκριση του Kr που καταγράφεται στο συγκεκριμένο πείραμα περιγράφει την υδροδυναμική απόκριση του συστήματος ροής των αερίων και του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκαν [28]. Από τις

δυναμικές αποκρίσεις των Kr (αδρανές αέριο), H₂ και HD και την Εξ. 3.15 υπολογίστηκε η συγκέντρωση (N_H, μmol H g_{cat}⁻¹) των “υδρογονούχων” ενεργών ενδιαμέσων ειδών.

$$N_H = \left(\frac{F_T}{W} \right) \left[2 \int_0^{t_{s.s.}} (y_{H_2} - y_{Kr}) dt + \int_0^{t_{s.s.}} y_{HD} dt \right] \quad (\mu\text{mol H.g}^{-1}) \quad (3.15)$$

3.6.2. Δυναμικά ισοτοπικά πειράματα τιτλοδότησης των ενεργών ενδιαμέσων ειδών που περιέχουν άνθρακα της αντίδρασης WGS

Στην περίπτωση εφαρμογής της τεχνικής SSITKA όπου το προϊόν της αντίδρασης επαναπροσροφάται αντιστρεπτά σε μη ενεργά καταλυτικά κέντρα, όπως για παράδειγμα η περίπτωση του CO₂ σε επιφάνειες βασικών μεταλλοξειδίων, εφαρμογή της Εξ. 3.14 οδηγεί σε υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης του C-pool. Για το λόγο αυτό ήταν αναγκαίος ο σχεδιασμός άλλου πειράματος για την τιτλοδότηση των ενεργών ενδιαμέσων ειδών που περιέχουν άνθρακα της αντίδρασης WGS. Η πειραματική αυτή διαδικασία περιγράφεται ως εξής:



Το πείραμα διεξήχθη στους 250 ή 300°C με μάζα καταλύτη ίση με 0.1 g. Μετά από αντίδραση WGS (3% ¹²CO/10%H₂O/He/Ar, 30 min) πραγματοποιήθηκε βηματική αλλαγή στο μίγμα 3% ¹²CO/He/Ar για 10 min για διακοπή της αντίδρασης (αφαίρεση H₂O από την τροφοδοσία) και διατήρηση των προσροφημένων ειδών (CO-s, HCOO-, -COOH και CO₃²⁻) όπως επιβεβαιώθηκε από τη λήψη φασμάτων DRIFTS. Στη συνέχεια έγινε εναλλαγή της τροφοσίας σε 3% ¹³CO/Ar για 10 min για αντικατάσταση αντιστρεπτά προσροφημένων ¹²CO-s με ¹³CO-s και H¹²COO- / ¹²COOH με H¹³COO- / ¹³COOH, αντίστοιχα. Να σημειωθεί ότι τα μη αντιστρεπτά προσροφημένα H¹²COO- / ¹²COOH θα παραμείνουν ανεπηρέαστα στην επιφάνεια του καταλύτη κάτω από το μίγμα ¹³CO/Ar.

Στη συνέχεια, η καταλυτική επιφάνεια εκτέθηκε στο μίγμα 10%H₂O/He με ταυτόχρονη παρακολούθηση και καταγραφή των δυναμικών αποκρίσεων των αερίων ¹²CO₂ (m/z=44), ¹³CO₂ (m/z=45) και H₂ (m/z=2) με φασματογράφο μάζας. Η ποσότητα του ¹³CO₂ και ¹²CO₂ (μmol/g) που υπολογίζεται από το πιο πάνω πείραμα αντιστοιχεί στην ποσότητα του C-pool που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS και όχι σε αντιστρεπτά προσροφημένο CO₂ σε μη ενεργές καταλυτικές θέσεις το οποίο μετράται αναπόφευκτα κατά το πείραμα SSITKA-MS (βλέπε § 3.6.1 και βιβλ. [29]). Η διαφορά της

ποσότητας C-pool η οποία προσδιορίζεται από το πείραμα SSITKA και τιτλοδότησης με το H₂O σχετίζεται με την έκταση της αντιστρεπτής προσρόφησης CO₂ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS. Κατά τη διάρκεια του πειράματος λήφθηκαν φάσματα DRIFTS (operando methodology) με στόχο να μελετηθεί η διαφορετική δραστικότητα των ενεργών ενδιάμεσων ειδών (CO-s, HCOO-, -COOH και CO₃²⁻) ως προς το νερό.

3.6.3. Μελέτη της ισοτοπικής εναλλαγής H της -OH του υποστρώματος με D₂O και D₂ κατά το πείραμα SSITKA-MS (H-pool)

Το H-pool που υπολογίζεται από το πείραμα SSITKA-MS αναμένεται να προέρχεται από ενεργό H προσροφημένου στην επιφάνεια του Pt και από τα είδη -OH και COOH/HCOO σε Pt και υπόστρωμα. Η πιθανή όμως ισοτοπική εναλλαγή του υδρογόνου (H) της υδροξυλομάδας (-OH) του υποστρώματος με D από το D₂ (g) και/ή D₂O (g) κατά το πείραμα SSITKA θα έχει ως αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση της ποσότητας H-pool.

Για να μελετηθεί επομένως αυτό το ενδεχόμενο, πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειράματα:

(α) 10 %κ.ό. H ₂ O/Ar (30 min, T) → 10 %κ.ό. D ₂ O/Ar (T, t)
(β) 10 %κ.ό. H ₂ O/Ar (30 min, T) → Ar (10 min, T) → x %κ.ό. D ₂ /Ar (T, t)

Στο πείραμα (β) η κ.ό. σύσταση D₂ στο μίγμα D₂/Ar που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή που αντιστοιχούσε στην παραγωγή D₂(g) σε μόνιμες συνθήκες κάτω από το ισοτοπικό μίγμα 3%CO/10%D₂O/Ar/He της αντίδρασης WGS.

Για ένα πιο ακριβή υπολογισμό της έκτασης της διεργασίας ισοτοπικής εναλλαγής του H της -OH με τα αέρια D₂ και D₂O κατά τη χρονική διάρκεια του δυναμικού πειράματος SSITKA, σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες δυναμικές εναλλαγές της τροφοδοσίας στον μικρο-αντιδραστήρα.

(γ) 3%CO/10%H ₂ O/Kr/Ar → x %D ₂ /Ar
(δ) 3%CO/10%H ₂ O/Kr/Ar → 3%CO/x %D ₂ /Ar
(ε) 3%CO/10%H ₂ O/Kr/Ar → 10%D ₂ O/Ar

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (γ)-(ε) γινόταν συνεχής καταγραφή των δυναμικών αποκρίσεων των HD (m/z=3), H₂ (m/z=2) και D₂ (m/z=4) με χρήση on line φασματογράφου μάζας. Η σύσταση σε D₂ (x %κ.ό. D₂/Ar) που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με αυτή που παράχθηκε κατά το πείραμα SSITKA-MS στο μίγμα 3 %CO/10% D₂O/He σε

μόνιμες συνθήκες αντίδρασης. Η συνολική ροή ήταν 100 NmL/min, και η μάζα του καταλύτη και θερμοκρασία αντίδρασης ήταν ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα SSITKA-MS.

3.6.4. Μελέτη της συμμετοχής του πλεγματοκού οξυγόνου του υποστρώματος στην αντίδραση WGS

Για τη μελέτη της συμμετοχής του πλεγματοκού οξυγόνου του υποστρώματος στο μηχανισμό της αντίδρασης WGS σχεδιάστηκε το ακόλουθο πείραμα:

20% O₂/He (600°C, 2 h) → Ar (600°C, 20 min) → 10% ¹⁸O₂/Ar (600°C, t) → ψύξη υπό ροή He (80°C) → H₂ (1 atm, 80°C, 20 min) → He (T) → 3% CO/10% H₂O/He (T)

όπου, T η θερμοκρασία αντίδρασης (250 ή 300°C). Η αναγωγή πραγματοποιήθηκε στους 80°C για να επιτευχθεί αναγωγή μόνο του Pt από την οξειδική του κατάσταση μετά την προκατεργασία που γίνεται στους 600°C με ¹⁸O₂/Ar. Η μάζα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά ήταν 0.1 g. Κατά τη διάρκεια του πειράματος καταγράφονταν οι δυναμικές αποκρίσεις των H₂ (m/z=2), C¹⁶O (m/z=28), C¹⁶O₂ (m/z=44), C¹⁶O¹⁸O (m/z=46) και C¹⁸O₂ (m/z=48) με φασματογράφο μάζας. Από τις δυναμικές αποκρίσεις των C¹⁶O¹⁸O (m/z=46) και C¹⁸O₂ (m/z=48) καθώς και την Εξ. 3.16 υπολογίστηκε η ποσότητα του οξυγόνου του υποστρώματος που συμμετείχε στην παραγωγή του τελικού προϊόντος CO₂ (N_{18O}, μmol ¹⁸O g⁻¹).

$$N_{18O} = \frac{F_T}{W} \left[\int_0^{ts.s.} (2y_{C^{18}O_2} + y_{C^{16}O^{18}O}) dt \right] \quad (\mu\text{mol } ^{18}\text{O} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (3.16)$$

3.7. Πειραματική συσκευή για τη διεξαγωγή πειραμάτων χαρακτηρισμού της στερεής καταλυτικής επιφάνειας

3.7.1. Δυναμικά πειράματα (Transient experiments)

Για τη διεξαγωγή δυναμικών πειραμάτων που παρουσιάζονται στην παρούσα Δ.Δ. χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1. Η πειραματική αυτή διάταξη αποτελείται από τα εξής μέρη:

- (i) Σύστημα ελέγχου και μέτρησης της ροής αερίων που περιλαμβάνει βαλβίδες ελέγχου μαζικής ροής (MKS Instruments, Model 247 C) για *in situ* προετοιμασία του επιθυμητού αερίου μίγματος
- (ii) Θαλάμους ανάμιξης αερίων οι οποίοι είναι τοποθετημένοι με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται ομοιογενής ανάμιξη

(iii) Μικρο-αντιδραστήρα στερεής κλίνης (fixed bed reactor) ο οποίος είναι κατασκευασμένος από χαλαζία και αποτελείται από δύο σωληνώσεις εσωτερικής διαμέτρου 4 mm (Σχήμα 3.2). Οι σωληνώσεις χρησιμοποιούνται ως είσοδος και έξοδος από και προς το μικρο-αντιδραστήρα που είναι επίσης κατασκευασμένος από χαλαζία και έχει κυλινδρικό σχήμα ($L = 30$ mm, $D = 6$ mm) και στον οποίο τοποθετείται η καταλυτική κλίνη. Η τελευταία στηρίζεται με τη βοήθεια υαλοβάμβακα (quartz wool) στο κάτω μέρος της κλίνης. Το συνολικό μήκος του αντιδραστήρα είναι 20 cm. Για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του καταλύτη μέσα στο μικρο-αντιδραστήρα χρησιμοποιείται θερμοστοιχείο (thermocouple) τύπου-K και διαμέτρου 0.5 mm. Το θερμοστοιχείο τοποθετείται σε σωλήνα χαλαζία (thermowell) εσωτερικής διαμέτρου 1 mm ο οποίος είναι σε επαφή με την είσοδο της καταλυτικής κλίνης.

(iv) Κλίβανο βαλβίδων που διατηρεί τις χρωματογραφικές βαλβίδες, τους σωλήνες πριν και μετά τον αντιδραστήρα, και τους θαλάμους ανάμιξης αερίων σε σταθερή θερμοκρασία (120°C). Για τη θέρμανση των σωλήνων που βρίσκονται έξω από τον κλίβανο και καταλήγουν στο φασματογράφο μάζας χρησιμοποιούνται θερμαντικές ταινίες (150°C).

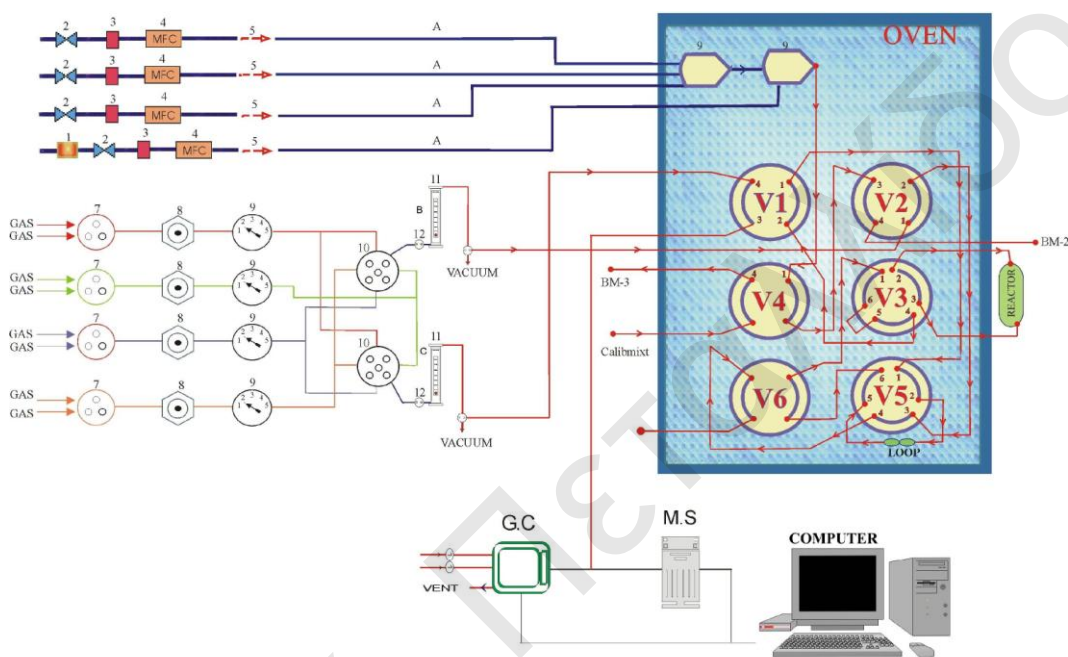
(v) Έξι χρωματογραφικές βαλβίδες (Σχήμα 3.1) από τις οποίες οι τέσσερις είναι τετράπορτες (V1, V2, V4 και V6) και οι δύο εξάπορτες (V3 και V5). Οι βαλβίδες αυτές χρησιμοποιούνται για την επιλογή κατεύθυνσης των αερίων. Οι βαλβίδες V5 και V6 λειτουργούν με ηλεκτρικούς ενεργοποιητές (pneumatic valve actuators). Η χρωματογραφική βαλβίδα V6 χρησιμοποιείται για την επιβολή **βηματικών μεταβολών** στη συγκέντρωση των αερίων στην είσοδο του αντιδραστήρα. Η χρωματογραφική βαλβίδα V5 χρησιμοποιείται για τη δημιουργία παλμών στην είσοδο του αντιδραστήρα.

Στο Σχήμα 3.1 φαίνεται ότι η ροή των αερίων που επιλέγονται από τη V6 κατευθύνεται μέσω της εξάπορτης βαλβίδας V3. Ο βρόγχος παράκαμψης του αντιδραστήρα (bypass loop) στη βαλβίδα αυτή έχει το ίδιο ακριβώς μήκος σε σωλήνωση με αυτό που οδηγεί στον αντιδραστήρα. Η δυναμική λειτουργία του συστήματος που οφείλεται σε φαινόμενα διάχυσης έξω από τον αντιδραστήρα περιγράφεται από τη βηματική μεταβολή στο μίγμα τροφοδοσίας μέσω της V6 παρακάμπτοντας τον αντιδραστήρα προς το φασματογράφο μάζας [28].

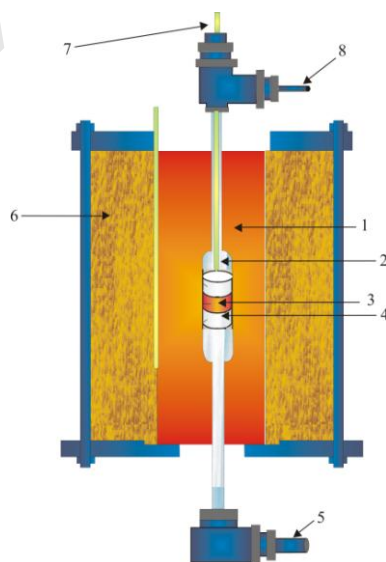
(vi) Φούρνο αντιδραστήρα κυλινδρικού σχήματος και εσωτερικής διαμέτρου 2.4 cm, μέσα στον οποίο τοποθετείται ο αντιδραστήρας (Σχήμα 3.2).

(vii) Σύστημα ανάλυσης αερίου μίγματος το οποίο αποτελείται από: (α) φασματογράφο μάζας, (β) ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο του φασματογράφου μάζας, την καταγραφή, την αποθήκευση και την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, και (γ) σύστημα εισόδου του αερίου μίγματος στο θάλαμο κενού του φασματογράφου, το οποίο

αποτελείται από θερμαινόμενο τριχοειδή σωλήνα μήκους 2 m κατασκευασμένο από διοξείδιο του πυριτίου. Η μηχανική αντλία οδηγεί το προς ανάλυση αέριο μέσω του τριχοειδούς στον προθάλαμο του συστήματος κενού, όπου η πίεση είναι περίπου 10^{-3} mbar. Στη συνέχεια, το αέριο διαχέεται μέσω ενός διαφράγματος στο θάλαμο κενού του φασματογράφου, όπου η πίεση είναι $1-2 \times 10^{-7}$ mbar (χρήση αντλίας υπερύψηλου κενού, turbomolecular pump) με την υποστήριξη μηχανικής αντλίας.



Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη διεξαγωγής δυναμικών πειραμάτων (transient experiments).



Σχήμα 3.2: Σύστημα αντιδραστήρα-φούρνου: (1) αντιδραστήρας, (2) θερμοστοιχείο, (3) καταλυτική κλίνη, (4) υαλοβάμβακας, (5) έξοδος αντιδραστήρα, (6) φούρνος αντιδραστήρα, (7) είσοδος θερμοστοιχείου, και (8) είσοδος αερίων.

3.7.2. Πειραμάτων *in situ* UV-vis/DRS

Η διάταξη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων UV-vis/DRS αποτελείται από τα πιο κάτω κύρια μέρη:

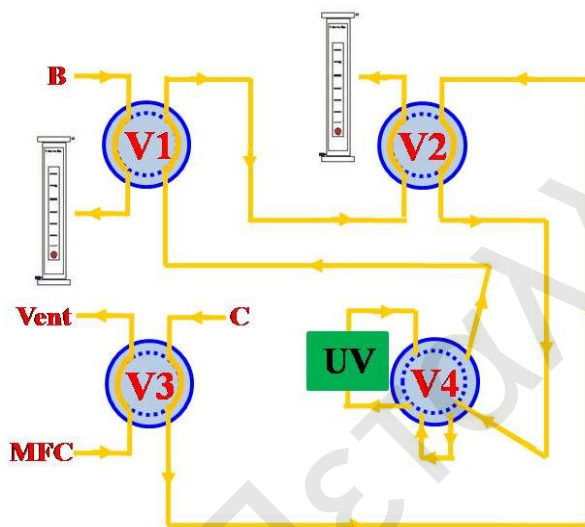
- (i) Σύστημα ροής αερίων με τη χρήση κελίου UV-vis/DRS για τη λήψη φασμάτων μετά από *in situ* προκατεργασία του στερεού (Σχήμα 3.3)
- (ii) Φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 950 (Σχήμα 3.4), και
- (iii) Κελί DRS (Harrick, Praying Mantis, Σχήμα 3.4).

Στο Σχήμα 3.3 περιγράφεται η συσκευή ροής αερίων που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα *in situ* UV-vis/DRS. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από βαλβίδες ελέγχου μαζικής ροής (Mass Flow Controllers, MFC) μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η *in situ* παρασκευή αερίου μίγματος καθορισμένης σύστασης. Μια εξάπορτη χρωματογραφική βαλβίδα V4 χρησιμοποιείται για παράκαμψη της τροφοδοσίας από το κελί DRS όταν είναι αναγκαίο. Τρεις τετράπορτες χρωματογραφικές βαλβίδες (V1, V2, και V3) καθορίζουν ποιο από τα μίγματα θα κατευθυνθεί προς το κελί DRS. Δυο ροόμετρα φυσαλίδας για τη μέτρηση της ροής των αερίων σε διαφορετικά σημεία της συσκευής.

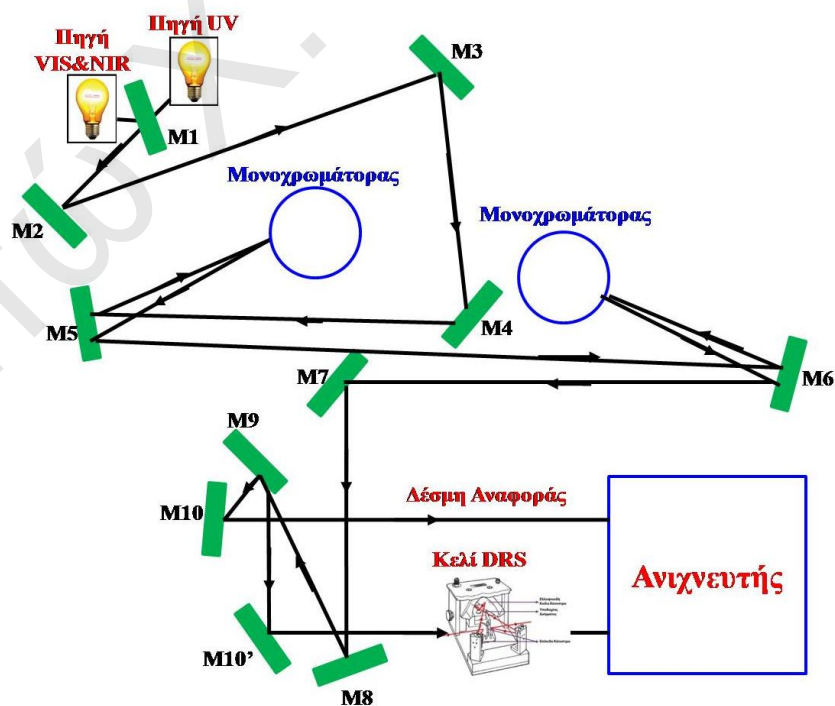
Το φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 950 μπορεί να καταγράφει φάσματα στην περιοχή 175-3000 nm (καθαρισμός με N₂ για λήψη φασμάτων κάτω από 185 nm), με πηγή βολφραμίου-αλογόνου (ορατό και εγγύς υπέρυθρο) και δευτερίου (υπεριώδες) [29]. Ο ανιχνευτής που χρησιμοποιείται είναι φωτοπολλαπλασιαστής R6872 στην περιοχή ορατού-υπεριώδους και σουλφιδίου του μολύβδου (PbS) για το εγγύς υπέρυθρο. Η αλλαγή του ανιχνευτή γίνεται αυτόματα με την περιστροφή του μονοχρωμάτορα. Η διακριτική ικανότητα του οργάνου στην περιοχή UV-VIS είναι ≤ 0.05 nm και στην περιοχή NIR ≤ 0.20 nm [30]. Στο Σχήμα 3.4 απεικονίζεται η διάδοση της ακτινοβολίας στο φασματοφωτόμετρο. Ο καθρεύτης M1 επιλέγει ποια από τις δυο πηγές θα χρησιμοποιηθεί. Με τη βοήθεια των καθρευτών M2-10 κατευθύνεται η ακτινοβολία στο κελί DRS και σχηματίζεται η δέσμη αναφοράς. Οι δυο ακτινοβολίες καταγράφονται ταυτόχρονα στον ανιχνευτή. Η ανακλαστικότητα του δείγματος (R_{sample}) και του δείγματος αναφοράς (R_{ref}) διαιρούνται με το σήμα της δέσμης αναφοράς (I_o), όπου το αποτέλεσμα της ανακλαστικότητας (R_∞) ως συνάρτηση του μήκους κύματος (λ , nm) καταγράφεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Έτσι η Εξ. 3.5 μπορεί να γραφεί:

$$R_\infty = \frac{\frac{R_{sample}}{I_o}}{\frac{R_{ref}}{I_o}} \quad (3.17)$$

Το κελί DRS αποτελείται από μια συστοιχία 4 επίπεδων και 2 ελλειψοειδών κοίλων (90°) κατόπτρων μέσω των οποίων επιτυγχάνεται αρχικά η εστίαση της δέσμης UV-Vis-NIR στο στερεό δείγμα και ακολούθως η συλλογή και εστίαση της διάχυτης ακτινοβολίας στον ανιχνευτή. Το κελί αποτελείται από τον υποδοχέα δείγματος και το θόλο (dome) ο οποίος είναι εξοπλισμένος με παράθυρα KBr. Στο κελί υπάρχει είσοδος-έξοδος αερίου μίγματος και είσοδος-έξοδος του νερού ψύξης, το οποίο προστατεύει τα παράθυρα KBr από υπερθέρμανση.



Σχήμα 3.3: Σύστημα ροής αερίων με χρήση κελίου UV-vis/DRS.

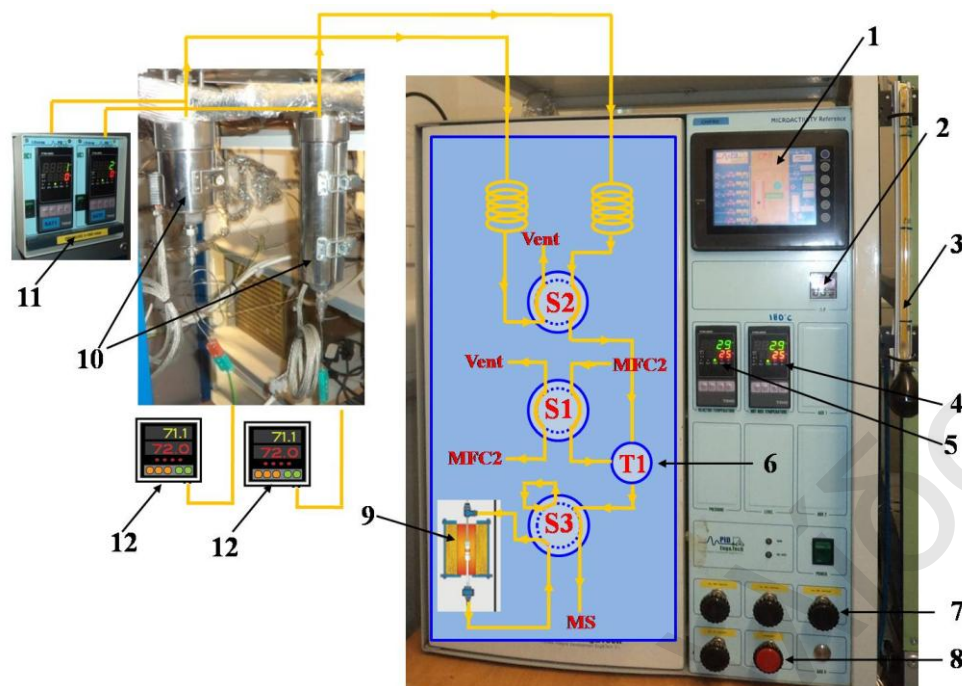


Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση διάδοσης της ακτινοβολίας UV-Vis-NIR από το φασματόμετρο στο κελί DRS και εστίασή της στον ανιχνευτή.

3.8. Διάταξη καταλυτικών και μηχανιστικών πειραμάτων

Η συσκευή Microactivity Pro Eng&Tech (Σχήμα 3.5) χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών και μηχανιστικών πειραμάτων των υπό μελέτη στηριζόμενων καταλυτών ως προς την αντίδραση WGS. Η συσκευή αυτή επιτρέπει την ταυτόχρονη χρήση αέριας και υγρής τροφοδοσίας, αφού το όλο σύστημα θερμαίνεται στους 180°C. Η διάταξη αυτή διαθέτει:

- (i) Δυο συστοιχίες από τέσσερις βαλβίδες ελέγχου μαζικής ροής (Mass Flow Controllers, MFC) για την *in situ* προετοιμασία του αέριου μίγματος της αντίδρασης οι οποίες ρυθμίζονται μέσω οθόνης αφής (touch screen).
- (ii) Σύστημα κορεστών για χρήση υγρής τροφοδοσίας (υπό μορφή ατμών). Ο κάθε κορεστής διαθέτει είσοδο και έξοδο αερίου, θερμοστοιχείο τύπου K για καταγραφή της θερμοκρασίας του περιεχόμενου υγρού, ηλεκτρονικό μετρητή πίεσης για καταγραφή της πίεσης της αέριας φάσης πάνω από την διεπιφάνεια υγρού-αερίου, και θερμαντικό μανδύα ο οποίος ελέγχεται από ρυθμιστή θερμοκρασίας. Το αέριο από τον κορεστή οδηγείται σε πηνίο εξάτμισης τυχόν παρασυρόμενων σταγονιδίων του υγρού, όπου στη συνέχεια οδηγείται σε μια τετράπορτη χρωματογραφική βαλβίδα S2, που καθορίζει ποιο αέριο μίγμα από τους δυο κορεστές θα κατευθυνθεί στον καταλυτικό αντιδραστήρα.
- (iii) Θάλαμο ανάμιξης (mixing chamber, T1) των αερίων ρευμάτων από τους κορεστές με τις υπόλοιπες ροές για σχηματισμό ομοιογενούς αέριου μίγματος αντίδρασης.
- (iv) Δύο ρυθμιστές θερμοκρασίας, όπου ο ένας αφορά τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του καταλυτικού αντιδραστήρα και ο άλλος του μεταλλικού περιβλήματος (hot box) στο οποίο εσωκλείονται όλα τα εξαρτήματα της συσκευής (180°C).
- (v) Ενσωματωμένο σύστημα ψύξης (peltier, πίσω μέρος του Microactivity) και μια επιπλέον συσκευή ψύξης (M&C TechGroup molel ECP1000) για την πλήρη αφαίρεση του νερού ή άλλων υγρών από το ρεύμα εξόδου του καταλυτικού αντιδραστήρα.
- (vi) Μια εξάπορτη χρωματογραφική βαλβίδα S3 για παράκαμψη της τροφοδοσίας από τον αντιδραστήρα, όταν είναι αναγκαίο.
- (vii) Μια τετράπορτη χρωματογραφική βαλβίδα S1, που καθορίζει ποιο από τα μίγματα θα κατευθυνθεί προς τον καταλυτικό αντιδραστήρα.
- (viii) Ροόμετρο φουσαλίδας για τη μέτρηση της ροής των αερίων.



Σχήμα 3.5: Συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τα καταλυτικά πειράματα και για τα πειράματα SSITKA-MS της αντίδρασης WGS, όπου: (1) οθόνη αφής, (2) μετρητής πίεσης, (3) ρόμετρο φουσαλίδας, (4) ρυθμιστής θερμοκρασίας hot box, (5) ρυθμιστής θερμοκρασίας αντιδραστήρα, (6) θάλαμος ανάμιξης, (7) βαλβίδες ελέγχου αερίου, (8) βαλβίδα ψύκτη, (9) φούρνος αντιδραστήρα, (10) κορεστές, (11) ηλεκτρονικός μετρητής πίεσης κορεστών και (12) ρυθμιστής θερμοκρασίας θερμικού μανδύα κορεστή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. Dionysiou, X. Qi, Y. S. Lin, G. Meng, D. Peng, *J. Membrane Science* 154 (1999) 143.
- [2] M. Shi, Y. Xu, A. Liu, N. Lui, C. Wang, P. Majewski, F. Aldinger, *Mater. Chem. and Phys.* 114 (2009) 43.
- [3] M. Jobbagy, C. Sorbello, E. E. Sileo, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 10853.
- [4] F. Huber, Z. Yu, J. C. Walmsley, D. Chen, H. J. Venvik, A. Holmen, *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 7.
- [5] Shimadzu X-Ray Diffraction 6000 Series Instruction Manual, Shimadzu Corporation, Kyoto Japan 2003.
- [6] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* 26 (1918) 98.
- [7] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) 102.
- [8] M. Von Laue, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 26 (1936) 55.
- [9] D. Brandon, W. D. Kaplan, *Microstructural Characterization of Materials*, John Wiley and Sons Ltd., London, UK, 1999.
- [10] S.N. Danilchenko, O.G. Kukharenko, C. Moseke, I. Yu. Protsenko, L.F. Sukhodub, B. Sulkio-Cleff, *Cryst. Res. Technol.* 37 (2002) 1234.

- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [12] Micromeritics Gemini III 2375 Surface Area Analyzer, Operator's Manual V5.01, 2001.
- [13] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [14] D. A. Marshall, "Fundamentals of Mass Spectroscopy", 1977.
- [15] Balzers Quadstar 422 User's Guide Manual V6.0, 1996.
- [16] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* 12 (1931) 593.
- [17] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 630.
- [18] M.S. Kumar, M. Schwidder, W. Grunert, A. Bruckner, *J. Catal.* 227 (2004) 384.
- [19] F. C. Galisteo, R. Mariscal, M. L. Granados, J. L. G. Fierro, P. Brettes, O. Salas, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3844.
- [20] C. Larese, F. C. Galisteo, M. L. Granados, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, M. Furió, R. F. Ruiz, *Appl. Catal. B: Environ.* 40 (2003) 305.
- [21] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* 55/12 (1972) 4709.
- [22] C.D. Warner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, *Surf. Interf. Anal.* 3 (1981) 211.
- [23] G. Tsilomelekis, S. Boghosian, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 2146.
- [24] J. M. Thomas, W. J. Thomas, "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis", VCH, New York 1997.
- [25] H. C. Yao, Y. F. Yu Yao, *J. Catal.* 86 (1984) 254.
- [26] D. V. Ivanov, E. M. Sadovskaya, L. G. Pinaeva, L. A. Isupova, *J. Catal.* 267 (2009) 5.
- [27] C. Perego, S. Peratello, *Catal. Today* 52 (1999) 133.
- [28] (a) A. M. Efstathiou, X. E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 109; (b) A. M. Efstathiou, J. T. Gleaves, G. S. Yablonsky, in "Characterisation of Solid Materials: From Structure to Surface Reactivity" (M. Che, J.C. Vedrine, Eds.), Ch. 22 – Transient Techniques: Temporary Analysis of Products (TAP) and Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA), Wiley VCH, 2012, pp. 1013-1073.
- [29] A. M. Efstathiou, K. C. Petalidou, *Appl. Catal. B: Environ.* 136-137 (2013) 225-238.
- [30] Perkin Elmer Lambda 650/850/950, UV-VIS Spectroscopy, Hardware Guide, 2004.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WGS ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Pt/Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ}: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ Ce/Ti

4.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό μελετώνται οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt (0.1 και 0.5 %κ.β.) σε υποστρώματα Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} ως προς την ενεργότητά τους για την αντίδραση WGS στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-350°C. Τα υποστρώματα παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως. Στην εργασία αυτή δόθηκε έμφαση στην επίδραση της σύστασης του υποστρώματος (λόγος Ce/Ti) στην ενεργότητα των υπόψη καταλυτικών συστημάτων. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση: (α) του μεγέθους των σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm), (β) της ταχύτητας χώρου-χρόνου αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹) και (γ) του λόγου P_{CO}/P_{H₂O} στη μετατροπή του CO (X_{CO}). Επίσης, διεξήχθησαν πειράματα σταθερότητας των καταλυτών στο μίγμα της αντίδρασης WGS. Πραγματοποιήθηκε ενδεδειγμένος φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των στερεών με τη χρήση των τεχνικών: BET, *in situ* XRD, SEM, *in situ* Raman, DRIFTS, HR-TEM, TPD-NH₃, TPD-CO₂, TPD-H₂, H₂-TPR, He-TPSR και TPO με απώτερο στόχο το συσχετισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των στερεών αυτών με την καταλυτική τους ενεργότητα (X_{CO} και κινητικός ρυθμός).

4.2. Χαρακτηρισμός Καταλυτών

4.2.1. Δομή και υφή των στερεών Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ}

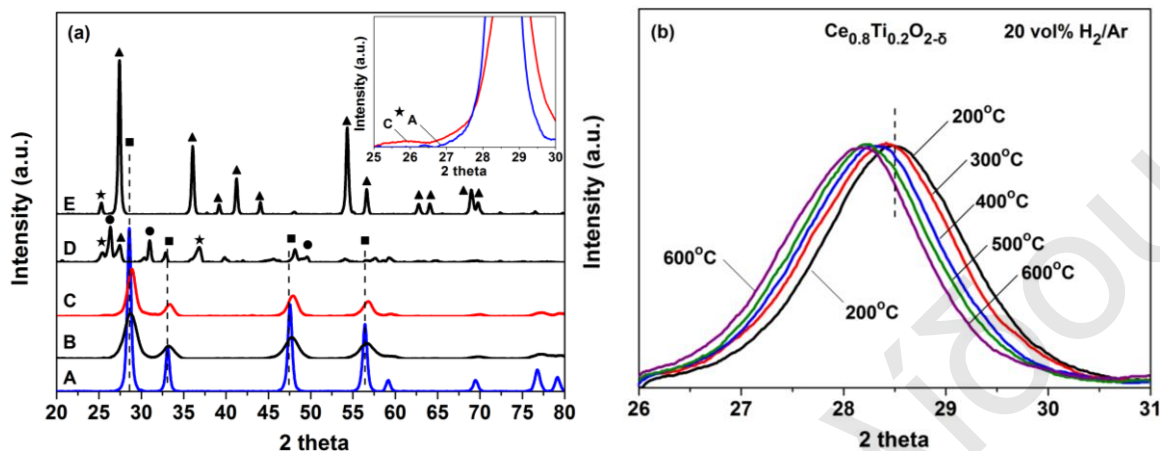
Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται περιθλασογράμματα XRD των στερεών Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0) μετά από πύρωσή τους στους 600°C για 10 h καθώς και περιθλασογράμματα *in situ* XRD για το στερεό Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} τα οποία λήφθηκαν υπό το μίγμα 20 %κ.ό. H₂/Ar στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-600°C. Στον Πίνακα 4.1 δίνονται το πρωτογενές μέγεθος κρυστάλλων (d_c , nm), η ενδοπλεγματική απόσταση για το επίπεδο (111) ή (200) του CeO₂ ($d_{(111)}$ ή $d_{(200)}$, Å), η παράμετρος πλέγματος (a , Å), ο όγκος κυψελίδας (a^3 , Å³) και οι φάσεις των στερεών Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0) που ανιχνεύθηκαν. Το περιθλασογράμμα του CeO₂ (Σχ. 4.1α) παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης για εδροκεντρωμένη κυβική δομή φθορίτη (fcc). Συγκεκριμένα, καταγράφηκαν οι κορυφές περίθλασης στις γωνίες 2θ 28.7, 33.1, 47.5, 56.2, 59.2, 69.7, 76.7 και 79.3° (JCPDS 81-0792 XRD card file).

Στην περίπτωση του στερεού $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$ τα περιθλασογράμματα XRD είναι όμοια με του CeO_2 (Σχ. 4.1α). Η πιθανότητα να έχουν σχηματιστεί πολύ μικροί κρυσταλλίτες της φάσης ανατάση TiO_2 (< 4 nm) ή σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (< 5 %κ.β.), όπου δεν μπορούν να ανιχνευθούν μέσω της τεχνικής XRD, αποκλείεται σύμφωνα με τα αποτελέσματα Raman (Σχ. 4.10) που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Ο Lopez et al. [1] διαπίστωσαν ότι η μεταβολή της φάσης του TiO_2 από τη μορφή του ανατάση σε αυτή του ρουτυλίου λαμβάνει χώρα πάνω από τους $800^\circ C$ όταν στο μικτό οξείδιο υπάρχει CeO_2 . Για το καταλυτικό σύστημα 90 %κ.β. TiO_2 -10 %κ.β. CeO_2 μετά από πύρωση στους $600^\circ C$ βρέθηκε ότι το TiO_2 βρίσκεται υπό τη μορφή του ανατάση [1]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [2] η μεταβολή της φάσης του TiO_2 (απουσία CeO_2) αρχίζει από τους $600^\circ C$, όπου στους $670^\circ C$ υπάρχει μόνο η φάση του ρουτυλίου. Οι Mohammadi και Fray [3] αναφέρουν ότι το CeO_2 επιδρά στη μορφή της φάσης του TiO_2 που σχηματίζεται, όπου αυτή επηρεάζεται από το λόγο Ce/Ti. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι το CeO_2 εμποδίζει τη μεταβολή του ανατάση σε ρουτύλιο. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι για λόγους Ce:Ti ίσους με 3:1, 1:1 και 1:3 και πύρωση των στερεών στους $500^\circ C$, δημιουργούνται οι φάσεις των CeO_2 και TiO_2 υπό τη μορφή ανατάση [3]. Αντίθετα, στους $700^\circ C$ παρατήρησαν φάσεις CeO_2 και TiO_2 υπό τη μορφή του ανατάση και ρουτυλίου.

Στο περιθλασόγραμμα του στερεού $Ce_{0.5}Ti_{0.5}O_{2-\delta}$ υπάρχουν οι ίδιες κορυφές με αυτές του CeO_2 και μια επιπλέον κορυφή που οφείλεται στο TiO_2 υπό τη μορφή ανατάση (Σχ. 4.1α). Η ύπαρξη της φάσης ανατάση γίνεται αντιληπτή από την κορυφή περίθλασης στη γωνιά 2θ 25.4° η οποία αντιστοιχεί στο επίπεδο (101). Το περιθλασόγραμμα του στερεού $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-\delta}$ είναι διαφορετικό από τα προηγούμενα, αφού εμφανίζονται κορυφές περίθλασης που οφείλονται στο TiO_2 υπό τη μορφή του ανατάση, ρουτυλίου και μπρουκίτη. Επίσης, υπάρχουν και κορυφές περίθλασης που οφείλονται στο στερεό διάλυμα $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$. Η ύπαρξη του μπρουκίτη στο περιθλασόγραμμα του στερεού $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-\delta}$ εξακριβώνεται από την εμφάνιση της κορυφής στη γωνία 26.2° που οφείλεται στο επίπεδο (120). Στο TiO_2 (Σχ. 4.1α) οι κορυφές περίθλασης οφείλονται στη φάση του TiO_2 υπό τη μορφή του ανατάση και ρουτυλίου.

Όλες οι κορυφές περίθλασης των στερεών $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.2, 0.5$ και 0.8) εμφανίζονται μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες γωνίες σε σχέση με το CeO_2 . Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει τη συρρίκνωση του κρυσταλλικού πλέγματος του οξειδίου του δημητρίου εξαιτίας του ότι η ιοντική ακτίνα του Ti^{4+} (0.74 \AA) είναι μικρότερη από αυτή του Ce^{4+} (0.97 \AA) [4]. Η μετατόπιση των κορυφών περίθλασης αποδεικνύει ότι το Ti^{4+} έχει ενσωματωθεί στο πλέγμα του CeO_2 , οδηγώντας στο σχηματισμό στερεού διαλύματος Ce-

Ti-O. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.1^a, η ένταση των κορυφών που οφείλονται στο CeO₂ και Ce-Ti-O μειώνεται με μείωση του λόγου Ce/Ti, και αντίστροφα.



Σχήμα 4.1: (α) Περιθλασογράμματα XRD των στερεών Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0) μετά από πύρωση στους 600°C για 10 h. (A) CeO₂, (B) Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}, (Γ) Ce_{0.5}Ti_{0.5}O_{2-δ}, (Δ) Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-δ} και (E) TiO₂. (β) Περιθλασογράμματα *in situ* XRD για το στερεό Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} που λήφθηκαν υπό το μίγμα 20 %κ.ό. H₂/Ar στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-600°C. (★): TiO₂-ανατάση, (▲): TiO₂-ρουτυλίου; (●): TiO₂-μπρουκίτη; (■): στερεό διάλυμα Ce-Ti-O.

Το πρωτογενές μέγεθος των κρυστάλλων (d_c , nm) των στερεών Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0) προσδιορίστηκε από την εξίσωση Scherrer [5] με βάση το πλάτος στο ήμισυ του μεγίστου (FWHM) της κορυφής (111) και (200) για το CeO₂, (110) για το ρουτύλιο, (101) για τον ανατάση και (120) για τον μπρουκίτη TiO₂. Το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων του στερεού CeO₂ (19.5 nm) βρέθηκε να μειώνεται σημαντικά μετά από την ενσωμάτωση 20 και 50 at.% Ti⁴⁺ στα στερεά Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} ($d_c < 8$ nm) (Πίνακας 4.1). Αντίθετα, για το στερεό Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-δ} το μέγεθος των σωματιδίων βρέθηκε να αυξάνεται ($d_c > 20$ nm).

Το μέγεθος των σωματιδίων του ανατάση βρέθηκε να αυξάνεται από 7.1 σε 23.9 nm με μείωση του λόγου Ce/Ti (Πίνακας 4.1). Το μέγεθος των σωματιδίων του ρουτυλίου βρέθηκε ίσο με 17.3 και 25.8 nm για τα υποστρώματα Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-δ} και TiO₂, αντίστοιχα. Στο στερεό Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-δ} η φάση του μπρουκίτη βρέθηκε να έχει μέγεθος σωματιδίων ίσο με 19.0 nm. Η ενδοπλεγματική απόσταση για το επίπεδο (111) του CeO₂ ($d_{(111)}$, Å), η παράμετρος πλέγματος (a, Å) όσο και ο όγκος κυψελίδας (a^3 , Å³) βρέθηκε να μειώνονται για τα στερεά Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (x = 0.2 και 0.5) σε σύγκριση με το CeO₂ (Πίνακας 4.1). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την αύξηση της θερμικής σταθερότητας του CeO₂ μετά από εισαγωγή άλλων κατιόντων στο πλέγμα του [6] και με τις μετρήσεις XRD στα στερεά Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (x = 0.1-0.5) που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο συγκαταβύθισης (solution combustion method) [7]. Για το στερεό Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-δ} η

παράμετρος πλέγματος (a , Å) και ο όγκος κυψελίδας (a^3 , Å³) υπολογίστηκαν από το επίπεδο (200) του CeO₂ ($d_{(200)}$, Å), όπου βρέθηκαν να έχουν τιμές μεγαλύτερες από τα μικτά οξειδία και ελαφρώς μικρότερες από αυτές του CeO₂. Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει ότι για το στερεό με λόγο Ce:Ti=1:4 μόνο μια μικρή συγκέντρωση Ti⁴⁺ έχει ενσωματωθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO₂. Έχει αναφερθεί [8] σημαντική επίδραση του μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων (d_c , nm) του υποστρώματος στην ενεργότητα της αντίδρασης WGS, όπου μεταβολές στην ενεργότητα αποδόθηκαν σε φυσικο-χημικές ιδιότητες του υποστρώματος και σε αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος.

Πίνακας 4.1: Πρωτογενές μέγεθος κρυστάλλων (d_c , nm), ενδοπλεγματική απόσταση για το επίπεδο (111) ($d_{(111)}$, Å), παράμετρος πλέγματος (a , Å), όγκος κυψελίδας (a^3 , Å³) και φάσεις των στερεών Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0) που ανιχνεύθηκαν.

Στερεά	d_c (nm)	$d_{(111)}$, Å ^(a)	a (Å) ^(a)	a^3 (Å ³) ^(a)	Φάσεις
CeO ₂	19.5 ^(a)	3.1210	5.4057	157.96	CeO ₂
Ce _{0.8} Ti _{0.2} O _{2-δ}	4.9 ^(a)	3.1059	5.3796	155.69	στερεό διάλυμα Ce-Ti-O
Ce _{0.5} Ti _{0.5} O _{2-δ}	7.5 ^(a) 7.1 ^(δ)	3.0968	5.3638	154.32	TiO ₂ -ανατάση, στερεό διάλυμα Ce-Ti-O
Ce _{0.2} Ti _{0.8} O _{2-δ}	22.1 ^(β) 17.3 ^(γ) 10.6 ^(δ) 19.0 ^(ε)	2.7015 ^(β)	5.4030 ^(β)	157.73 ^(β)	TiO ₂ -ανατάση, ρουτυλίου και μπρουκίτη, στερεό διάλυμα Ce-Ti-O
TiO ₂	25.8 ^(γ) 23.9 ^(δ)	-	-	-	TiO ₂ -ανατάση και ρουτυλίου

^(a): υπολογίστηκε από την κορυφή $2\theta = 28.7^\circ$, κρυσταλλικό επίπεδο (111) CeO₂.

^(β): υπολογίστηκε από την κορυφή $2\theta = 32.8^\circ$, κρυσταλλικό επίπεδο (200) CeO₂.

^(γ): υπολογίστηκε από την κορυφή $2\theta = 27.4^\circ$, κρυσταλλικό επίπεδο (110) TiO₂-ρουτυλίου.

^(δ): υπολογίστηκε από την κορυφή $2\theta = 25.4^\circ$, κρυσταλλικό επίπεδο (101) TiO₂-ανατάση.

^(ε): υπολογίστηκε από την κορυφή $2\theta = 26.3^\circ$, κρυσταλλικό επίπεδο (120) TiO₂-μπρουκίτη.

Στο Σχήμα 4.1β δίνονται περιθλασογράμματα *in situ* XRD για το στερεό Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} που λήφθηκαν υπό το μίγμα 20 %κ.ό. H₂/Ar στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-600°C. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι προηγήθηκε *in situ* οξείδωση του στερεού με αέριο μίγμα 20 %κ.ό. O₂/Ar στους 600°C για 2 h. Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αναγωγής οι κορυφές μετατοπίζονται σε μικρότερες γωνίες αποδεικνύοντας τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος. Αυτό οφείλεται στην αναγωγή του Ce⁴⁺ σε Ce³⁺ [7], όπου σε υψηλότερες θερμοκρασίες η αναγωγή ευνοείται στην υποεπιφάνεια

(*subsurface*) του στερεού [9]. Γνωρίζοντας ότι η ιοντική ακτίνα του Ce^{3+} (1.03 Å) είναι μεγαλύτερη από αυτή του Ce^{4+} (0.97 Å), η αναγωγή του στερεού θα έχει ως αποτέλεσμα τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος [10]. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτές τις συνθήκες αναγωγής η κυβική δομή φθοριτή διατηρείται. Η παράμετρος πλέγματος (a , Å) βρέθηκε ίση με 5.3796, 5.3908, 5.4134, 5.4266 και 5.4361 Å για θερμοκρασίες 200, 300, 400, 500 και 600°C, αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του οξειδίου του δημητρίου. Αντίστοιχα αποτελέσματα λήφθηκαν και για τα υπόλοιπα στερεά.

Λήφθηκαν επίσης περιθλασογράμματα *in situ* XRD υπό το μίγμα 5.3 %κ.ό. $\text{H}_2/5.6$ % κ.ό. $\text{CO}/5$ % κ.ό. CO_2/Ar (200-600°C), όπου δεν διαπιστώθηκε ο σχηματισμός άλλων φάσεων. Το μόνο που παρατηρήθηκε ήταν η μετατόπιση των κορυφών περίθλασης σε μικρότερες γωνίες 2θ , όπως και στην πιο πάνω περίπτωση (20 %κ.ό. H_2/Ar , Σχήμα 4.1β). Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν την πολύ καλή θερμική σταθερότητα των υποστρωμάτων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA) σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (200-600°C) και κάτω από συνθήκες αερίου μίγματος σχετικό με την αντίδραση WGS ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$).

Στον Πίνακα 4.2 δίνεται η ειδική επιφάνεια BET (SSA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ο ειδικός όγκος πόρων (V_p , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) και η μέση διάμετρος πόρων (d_p , nm) των υποστρωμάτων $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0). Παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά 1.5, 1.7 και 1.2 φορές για 20, 50 και 80 at.% Ti^{4+} στα στερεά $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.2, 0.5$ και 0.8). Τα στερεά αυτά έχουν τον μεγαλύτερο ειδικό όγκο πόρων σε σύγκριση με τα απλά οξείδια. Η μέση διάμετρος πόρων των υλικών $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$ παραμένει ίδια ή μειώνεται ελαφρώς. Επιπλέον, το στερεό TiO_2 έχει τη μικρότερη τιμή BET ($3.5 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) και όγκο πόρων ($0.014 \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), και τη μεγαλύτερη μέση διάμετρο πόρων (9.6 nm). Όμοια αποτελέσματα λήφθηκαν από τον Lopez et al. [1] και Yang et al. [6].

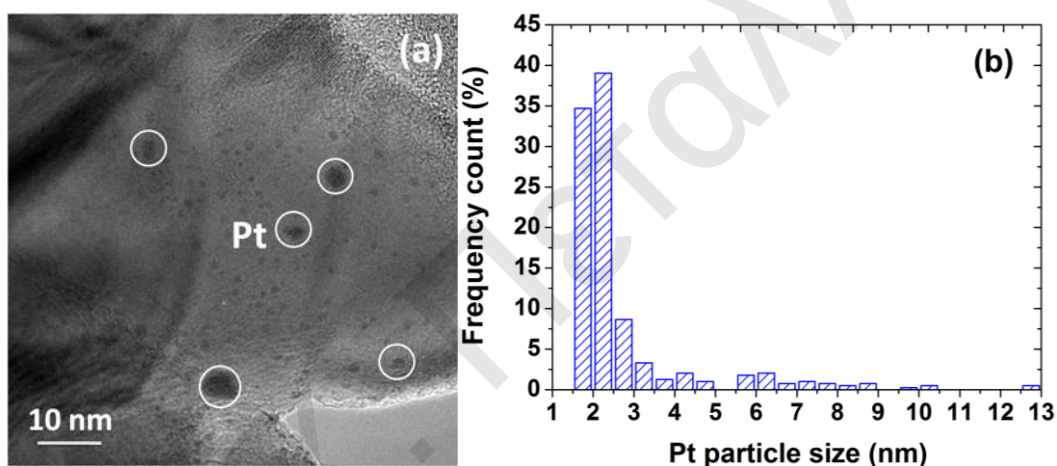
Πίνακας 4.2: Ειδική επιφάνεια BET (SSA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ειδικός όγκος πόρων (V_p , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), και μέση διάμετρος πόρων (d_p , nm) των υποστρωμάτων $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0).

Στερεά	SSA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
CeO_2	14.5	0.029	6.7
$\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	22.2	0.050	6.7
$\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	24.7	0.052	5.3
$\text{Ce}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$	17.5	0.044	6.6
TiO_2	3.5	0.014	9.6

4.2.2. Διασπορά και Μέγεθος Σωματιδίων Pt

4.2.2.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης Υψηλής Διακριτικής Ικανότητας (HR-TEM)

Στο Σχήμα 4.2 δίνονται φωτογραφίες HR-TEM και η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων Pt για τον καταλύτη 0.5 wt% Pt/TiO₂. Τα περισσότερα σωματίδια Pt έχουν μέγεθος που κυμαίνεται στην περιοχή 1.5-2.5 nm, ενώ ένα μικρό ποσοστό έχει μέγεθος 3-13 nm. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt υπολογίστηκε ίσο με 2.0 nm (± 0.2 s.d.) μετά από καταμέτρηση περίπου 100 σωματιδίων. Οι εικόνες HAADF/STEM του στερεού 0.5 wt% Pt/CeO₂ δίνονται στην ενότητα § 5.2.2.2, όπου το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt βρέθηκε ίσο με 1.2 nm (± 0.3 s.d.). Στο στερεό Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} το μέγεθος των σωματιδίων Pt βρέθηκε ίσο με 1.7 nm (± 0.2 s.d.).



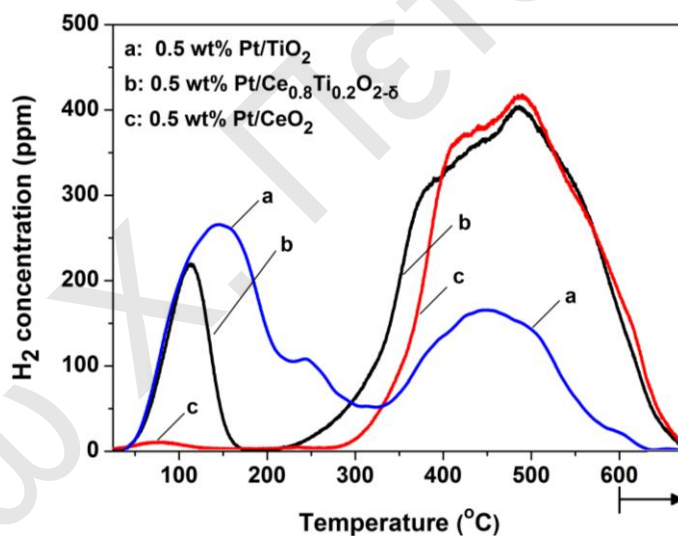
Σχήμα 4.2: (α) Φωτογραφίες HR-TEM και (β) κατανομή μεγέθους σωματιδίων Pt στον καταλύτη 0.5 wt% Pt/TiO₂.

4.2.2.2. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση Υδρογόνου (TPD-H₂)

Η τεχνική θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί η διασπορά Pt και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του. Η χημική προσρόφηση H₂ πραγματοποιήθηκε στους 25°C με αέριο μίγμα 0.3 %κ.ό. H₂/He για 15 min. Η διασπορά και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt που υπολογίστηκαν μέσω της τεχνικής TPD-H₂ για τα στερεά Pt/TiO₂, Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ βρίσκεται σε ικανοποιητική συμφωνία με τις μετρήσεις HR-TEM και HAADF/STEM (Πίνακας 4.3). Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν ότι η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση της διασποράς Pt ελαχιστοποιεί το φαινόμενο *spillover* και *SMSI*. Όλα τα πειράματα TPD-H₂ διεξήχθησαν σε ειδικά σχεδιασμένο σύστημα ροής αερίων [11].

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται τα προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/TiO₂, 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β.

Pt/CeO₂. Από τα αποτελέσματα αυτά διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στην ισχύ του δεσμού Pt-H, όπου ο καταλύτης Pt/CeO₂ εκροφά υδρογόνο κυρίως πάνω από 200°C, ενώ στα άλλα δυο στερεά (Pt/TiO₂ και Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}) προκαλείται σημαντική εκρόφηση υδρογόνου από την επιφάνεια Pt σε θερμοκρασίες κάτω από τους 200°C. Στον καταλύτη Pt/TiO₂ διαπιστώθηκαν κορυφές εκρόφησης στην περιοχή 200-350°C που δεν εμφανίζονται στα άλλα στερεά (Σχήμα 4.3). Οι διαφορές στα προφίλ TPD-H₂ αποδίδονται σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις Pt-υποστρώματος ($d_{Pt}=1.7-2.5$ nm, [12]). Ο σχηματισμός κατανομής νανοσωματιδίων Pt στο υπόστρωμα Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} είχε ως αποτέλεσμα και τη δημιουργία διαφορετικών ειδών επιφανειακών ατόμων Pt, όπως φαίνεται και από τις πολλαπλές κορυφές εκρόφησης υδρογόνου (Σχήμα 4.3). Η εισαγωγή 20 at% Ti⁴⁺ στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας του υδρογόνου που εκροφάται από τον Pt σε χαμηλές θερμοκρασίες (T>200°C) (Σχήμα 4.3β και γ). Αντίθετα, η κορυφή εκρόφησης στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή δεν επηρεάζεται (Σχήμα 4.3β και γ).



Σχήμα 4.3: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου για τους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/TiO₂, (β) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και (γ) 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂. W=0.5 g, F_{He}=30 NmL/min, β=30°C/min.

Στον Πίνακα 4.3 δίνεται η διασπορά (D, %) και το μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} όπως προσδιορίστηκαν από τις τεχνικές HAADF/STEM, HR-TEM και TPD-H₂. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο λόγος Ce/Ti αυξάνεται η διασπορά του Pt, με αποτέλεσμα να λαμβάνονται σωματίδια μικρότερου μεγέθους, γεγονός το οποίο υποδηλώνει μεγαλύτερη συγκέντρωση επιφανειακών ενεργών κέντρων Pt ($\mu\text{mol Pt}_s \text{ g}^{-1}$). Επίσης μελετήθηκε η επίδραση της φόρτισης Pt στην διασπορά και στο μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt. Βρέθηκε ότι με αύξηση της φόρτισης από 0.1 σε 0.5

%κ.β. μειώνεται η διασπορά (96 έναντι 65%) και αυξάνεται το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt (1.1 έναντι 1.7 nm).

Πίνακας 4.3: Διασπορά (D, %) και μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} όπως προσδιορίστηκαν από τις τεχνικές HAADF/STEM, HR-TEM και TPD-H₂. Δίνεται επίσης ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανα μήκος διεπιφάνειας Pt-Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (I_0 , cm g^{-1}), R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) στους 200°C.

Καταλύτες	D	d_{Pt} (nm)	r_{CO}	I_0	R_{CO}
0.5%Pt/ υπόστρωμα	(%)		($\mu\text{mol/g}_{cat} \text{s}$)	(cm/g_{cat})	($\mu\text{mol/cm s}$)
CeO ₂	69 ^(a) , 92 ^(β)	1.6 ^(a) , 1.2 (± 0.3 s.d.) ^(β)	0.24	1.9×10^{11}	1.3×10^{-12}
Ce _{0.8} Ti _{0.2} O _{2-δ}	65 ^(β)	1.7 (± 0.2 s.d.) ^(β)	0.78	1.3×10^{11}	6.0×10^{-12}
Ce _{0.5} Ti _{0.5} O _{2-δ}	65 ^(a)	1.7 ^(a)	0.41	9.7×10^{10}	4.2×10^{-12}
Ce _{0.2} Ti _{0.8} O _{2-δ}	61 ^(a)	1.8 ^(a)	0.45	8.6×10^{10}	5.2×10^{-12}
TiO ₂	44 ^(a) , 55 ^(γ)	2.5 ^(a) , 2.0 (± 0.2 s.d.) ^(γ)	0.20	7.0×10^{10}	2.8×10^{-12}
0.1 % Pt/ Ce _{0.8} Ti _{0.2} O _{2-δ}	96 ^(a)	1.1 ^(a)	0.29	2.3×10^{11}	1.3×10^{-12}

^(a): σύμφωνα με τις μετρήσεις TPD-H₂. Συνθήκες προσρόφησης: 0.3 vol% H₂/He στους 25°C για 15 min; D (%) = $1.1/d_{Pt}$ (nm) x 100

^(β): σύμφωνα με τις μετρήσεις HAADF/STEM

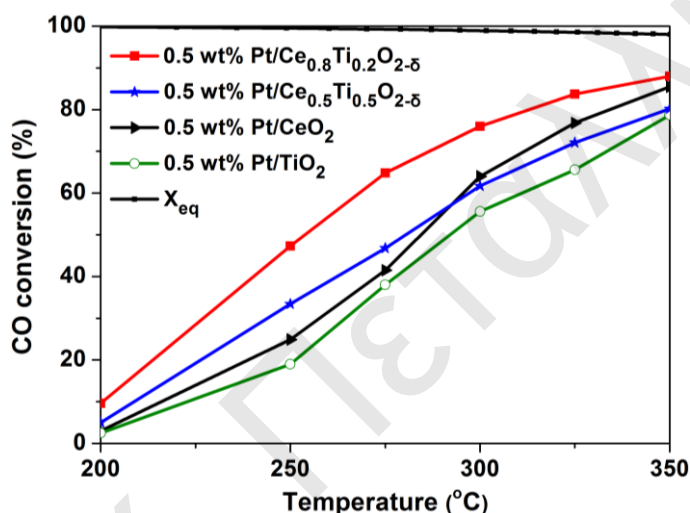
^(γ): σύμφωνα με τις μετρήσεις HR-TEM.

4.3. Μετρήσεις Καταλυτικής Ενεργότητας

4.3.1. Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στη μετατροπή του CO (X_{CO} , %) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5 και 1.0). Το στερεό Pt/Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-δ} (δεν παρουσιάζεται) έδωσε όμοια καταλυτική ενεργότητα με αυτή του στερεού Pt/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O_{2-δ}. Οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt στα μίκτα οξειδία Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (x = 0.2, 0.5 και 0.8) έχουν υψηλότερη ενεργότητα στην περιοχή 200-275°C σε σύγκριση με τα απλά οξειδία CeO₂ και TiO₂. Ο καταλύτης Pt/TiO₂ παρουσιάζει τη χαμηλότερη μετατροπή CO (200-350°C) όπου παρουσιάζει επίσης το μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων οξειδίου τιτανίου (Πίνακας 4.1) και τη μικρότερη ειδική επιφάνεια BET (Πίνακας 4.2). Η Panagiotopoulou et al. [8] αναφέρουν ότι η καταλυτική ενεργότητα του στερεού Pt/TiO₂

βελτιώνεται όταν ο Pt εναποτίθεται σε TiO_2 με μικρό μέγεθος πρωτογενών σωματιδίων (ή μεγάλη ειδική επιφάνεια) εξαιτίας της αύξησης της ικανότητας αναγωγής του υποστρώματος. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με το γεγονός ότι ο οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός ελέγχει σε μεγάλο βαθμό τον ολικό κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS στα καταλυτικά συστήματα Pt/CeO₂ [13], Pt/TiO₂ [14] και Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (βλέπε Κεφάλαιο 7). Σύμφωνα με τον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό, το CO προσροφάται στον Pt και αντιδρά με ευκίνητα οξυγόνα του υποστρώματος (στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος) σχηματίζοντας CO₂ και μια κενή θέση οξυγόνου. Το H₂O επανοξειδώνει το υπόστρωμα προς παραγωγή υδρογόνου.



Σχήμα 4.4: Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στη μετατροπή CO (X_{CO} , %) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5 και 1.0). Πειραματικές συνθήκες: Σύσταση τροφοδοσίας: 3 % CO/10 % H₂O/He, GHSV = 40,000 h⁻¹, m_{cat} = 0.5 g, συνολική ροή = 200 NmL min⁻¹.

Ο καταλύτης 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} παρουσιάζει την υψηλότερη μετατροπή CO σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή (200-350°C). Συγκεκριμένα, στους 250°C η μετατροπή του CO αυξάνεται κατά 2.5 και 1.9 φορές σε σύγκριση με τους καταλύτες Pt/TiO₂ και Pt/CeO₂, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα XRD (Σχήμα 4.1 και Πίνακας 4.1), η σύσταση του υποστρώματος Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} αντιστοιχεί σε στερεό διάλυμα. Η φάση αυτή δίνει ευρείες κορυφές περίθλασης, υποδηλώνοντας ότι το κρυσταλλικό πλέγμα παραμορφώνεται και οδηγεί σε μεταβολή του τοπικού περιβάλλοντος ένταξης γύρω από τα ιόντα Ti⁴⁺. Αυτό οδηγεί σε μικρότερο μήκος δεσμού Ti-O σε σύγκριση με αυτό του Ce-O (στην περίπτωση του CeO₂). Έτσι, τα ιόντα οξυγόνου μπορούν πιο εύκολα να απομακρυνθούν από το μικρότερο μήκος δεσμού είδους Ti-O, όπου αναμένεται η αύξηση της κινητικότητας των οξυγόνων στην επιφάνεια και στην κύρια δομή του στερεού, όπως

έχει αναφερθεί για το στερεό $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$. Η υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα του Ti (1.54) σε σύγκριση με αυτή του Ce (1.12) [15] μπορεί να συμβάλει στην μεγαλύτερη κινητικότητα των οξυγόνων στο στερεό $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$, δεδομένου ότι η αύξηση της έλξης ηλεκτρονίων γύρω από τα κατιόντα Ti^{4+} σε σύγκριση με τα κατιόντα Ce^{4+} διευκολύνει τη διάχυση των ιόντων οξυγόνου προς τα κατιόντα Ti^{4+} (μικρότερο μήκος δεσμών Ti-O).

Στον Πίνακα 4.3 δίνεται ο *εγγενής κινητικός ρυθμός* της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη (r_{CO} , $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανα μήκος διεπιφάνειας Pt- $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$ (R_{CO} , $\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) στους 200°C. Επίσης, δίνεται το μήκος της διεπιφάνειας Pt- $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$ (I_o , cm g^{-1}), το οποίο υπολογίστηκε θεωρώντας σωματίδια Pt με ημισφαιρική γεωμετρία (βλέπε ενότητα § 3.5.1.). Η πιο πάνω ανάλυση είναι πολύ σημαντική, αφού ο μηχανισμός της αντίδρασης WGS περιλαμβάνει ενεργά είδη στη διεπιφάνεια Pt-υποστρώματος και μέσα σε μια ενεργή ζώνη γύρω από τα νανοσωματίδια Pt. Ο κινητικός ρυθμός R_{CO} υπολογίστηκε μετά από διαίρεση του r_{CO} με την αντίστοιχη τιμή του I_o (βλέπε ενότητα § 3.5.1.). Ο εγγενής κινητικός ρυθμός βρέθηκε μεγαλύτερος για τα μικτά οξειδία (0.41-0.78 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$) σε σύγκριση με τα απλά οξειδία (0.20-0.24 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$). Συγκεκριμένα, ο εγγενής κινητικός ρυθμός, r_{CO} του Pt/ $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$ (0.78 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$) αυξάνεται κατά 3.9 και 3.25 φορές σε σύγκριση με αυτό των Pt/ TiO_2 (0.20 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$) και Pt/ CeO_2 (0.24 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$), αντίστοιχα. Η παρουσία 20 at.% Ce^{4+} στο στερεό $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$ (0.45 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του κινητικού ρυθμού κατά 2.2 φορές σε σχέση με αυτή του καταλύτη Pt/ TiO_2 (0.20 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν τη σημαντική επίδραση του λόγου Ce/Ti στον εγγενή κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS.

Ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανα μήκος διεπιφάνειας Pt- $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$ βρέθηκε μεγαλύτερος στον καταλύτη Pt/ $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$ και μικρότερος στον καταλύτη Pt/ CeO_2 . Αυτά τα δυο καταλυτικά συστήματα έχουν παρόμοιες τιμές I_o (cm g^{-1} , Πίνακας 4.3), αποδεικνύοντας ότι ο αριθμός των ενεργών κέντρων Pt ανα μήκος διεπιφάνειας μέταλλου-υποστρώματος (Pt cm^{-1}) ελάχιστα μεταβάλλεται από το μέγεθος των σωματιδίων Pt και τη σύσταση των στηριζόμενων καταλυτών (π.χ. μήκος δεσμών Pt-Pt και $M^{n+}-O_L$, όπου M^{n+} μεταλλοκατιόν του υποστρώματος και O_L πλεγματικό οξυγόνο). Κατα συνέπεια, οι παρατηρούμενες διαφορές στον εγγενή κινητικό ρυθμό δεν μπορούν να εξηγηθούν από διαφορές στο μήκος της περιφέρειας της διεπιφάνειας Pt- $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$. Έτσι, προτείνεται ότι ο καταλύτης Pt/ $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$ διαθέτει ενδιάμεσα είδη με *μεγαλύτερη ειδική ενεργότητα* (k , s^{-1}) στη διεπιφάνεια Pt-υπόστρωμα. Ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανα μήκος διεπιφάνειας (R_{CO}) των στηριζόμενων καταλυτών Pt σε μικτά οξειδία ($4.2-6.0 \times 10^{-12} \mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) βρέθηκε μεγαλύτερος σε σύγκριση με τα απλά

οξειδία ($1.3-2.8 \times 10^{-12} \mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$), αποδεικνύοντας ότι ο λόγος Ce/Ti επιδρά στην δραστικότητα των ενεργών κέντρων στην διεπιφάνεια Pt-υποστρώματος. Οι διαφορές στην δραστικότητα των ενεργών κέντρων στη διεπιφάνεια Pt-TiO₂ και Pt-Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} θα αποδειχθεί στη συνέχεια από αποτελέσματα DRIFTS (βλέπε ενότητα § 4.4.3), όπου ο δεσμός του προσροφημένου CO στον Pt ή στην διεπιφάνεια Pt-υπόστρωμα επηρεάζεται από τη χημική σύσταση του υποστρώματος. Επίσης, από μηχανιστικά πειράματα που θα παρουσιαστούν στο Κεφάλαιο 7 βρέθηκε ότι στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} η συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης που περιέχουν άνθρακα (C-pool) και υδρογόνο (H-pool) αυξάνεται σημαντικά σε σύγκριση με τα στερεά Pt/TiO₂ και Pt/CeO₂.

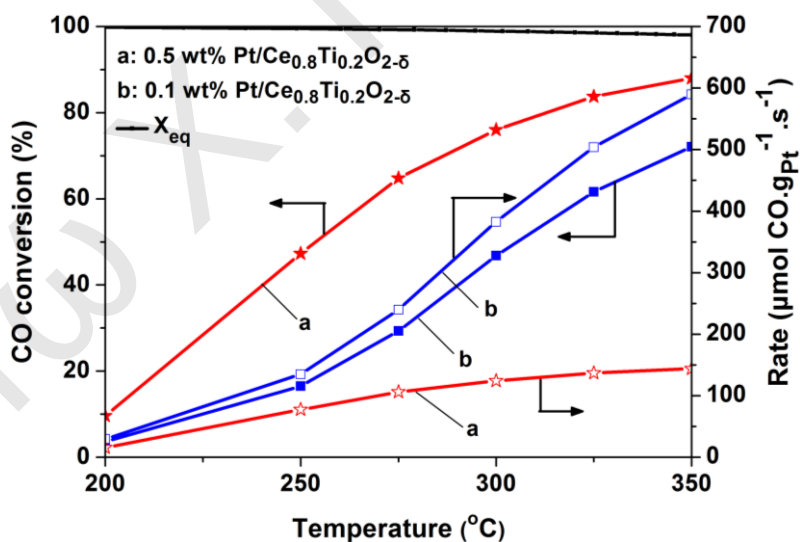
4.3.2. Επίδραση μεγέθους σωματιδίων Pt

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η επίδραση της φόρτισης Pt (0.1 και 0.5 %κ.β.) στη μετατροπή του CO (X_{CO} , %) και στον ολικό κινητικό ρυθμό ανά γραμμάριο Pt ($\mu\text{mol CO g}_{\text{Pt}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης στους καταλύτες y %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} ($y = 0.1$ και 0.5). Σημειώνεται ότι για φόρτιση Pt 0.1 και 0.5 %κ.β το μέσο μέγεθος των σωματιδίων είναι 1.1 και 1.7 nm, αντίστοιχα (Πίνακας 4.3). Παρατηρείται ότι η μετατροπή του CO είναι σημαντικά υψηλότερη για τον καταλύτη με φόρτιση 0.5 %κ.β. Pt στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-350°C. Συγκεκριμένα, στους 275°C η μετατροπή του CO αυξάνεται κατά 2.2 φορές με αύξηση της φόρτισης από 0.1 σε 0.5 %κ.β Pt. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η ποσότητα της επιφανειακής Pt ανα γραμμάριο καταλύτη ($Pt_s \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) για φόρτιση 0.5 %κ.β. είναι 3.8 φορές μεγαλύτερη από τον καταλύτη με φόρτιση 0.1 %κ.β.

Ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανα μήκος διεπιφάνειας Pt-Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (R_{CO}) στους 200°C βρέθηκε ίσος με 1.3×10^{-12} και $6.0 \times 10^{-12} \mu\text{mol CO cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ (Πίνακας 4.3) για φόρτιση Pt 0.1 και 0.5 %κ.β., αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο αριθμός των ενεργών κέντρων Pt ανά μήκος διεπιφάνειας Pt-υποστρώματος ($\text{no. Pt}_s \text{ cm}^{-1}$) είναι παρόμοιος στα δυο καταλυτικά συστήματα, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το στερεό 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} με μέγεθος σωματιδίων Pt ίσο με 1.7 nm διαθέτει είδη με μεγαλύτερη δραστικότητα από τον καταλύτη 0.1 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} με μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (1.1 nm). Η εξάρτηση του εγγενούς κινητικού ρυθμού της αντίδρασης WGS ανα μήκος διεπιφάνειας Pt-υποστρώματος από το μέγεθος των σωματιδίων έχει ήδη αναφερθεί και στο καταλυτικό σύστημα Pt/CeO₂ [13]. Συγκεκριμένα, βρέθηκε γραμμική αύξηση του R_{CO} με το μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt. Αυτή η εξάρτηση εξηγήθηκε με βάση το γεγονός ότι όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων Pt αυξάνεται ο βαθμός

ακορεστότητας των ατόμων Pt και αλλάζει επομένως η ηλεκτρονιακή τους πυκνότητα. Αυτό με τη σειρά του αναμένεται να επιδρά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα των γειτονικών ατόμων οξυγόνου, αφού γίνεται μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου μεταξύ των γειτονικών ατόμων οξυγόνου του CeO_2 και Pt. Έτσι, η δραστηριότητα των ατόμων οξυγόνου εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων Pt [13]. Η ισχύς των δεσμών των ειδών Pt (προσρόφηση CO) και M-O-M (M = Ce^{4+} ή Ti^{4+}) (προσρόφηση H_2O) στην διεπιφάνεια αποτελεί τον παράγοντα κλειδί για τον έλεγχο του ρυθμού της αντίδρασης WGS μέσω του οξειδοαναγωγικού μηχανισμού [15, 16].

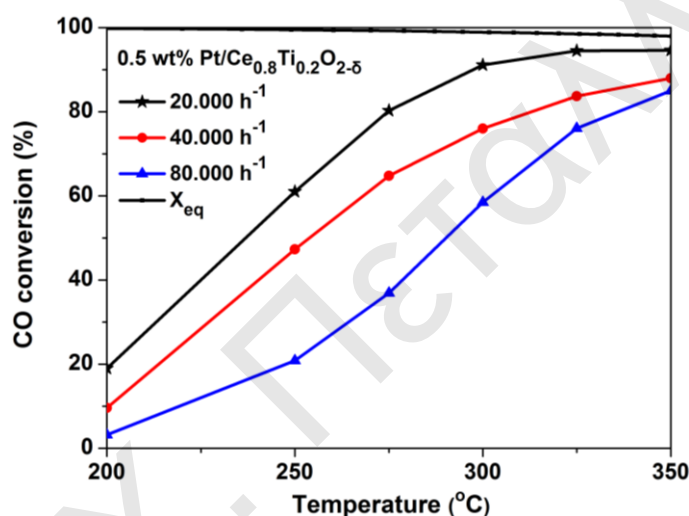
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5, το προφίλ του ολικού κινητικού ρυθμού ανά γραμμάριο Pt ($\mu\text{mol CO g}_{\text{Pt}}^{-1} \text{s}^{-1}$) του καταλύτη με φόρτιση 0.1 %κ.β. τοποθετείται πάνω από αυτό του καταλύτη με φόρτιση 0.5 %κ.β. Pt. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αντίθετο με το προφίλ της μετατροπής του CO. Ο υπολογιζόμενος κινητικός ρυθμός (r_{CO} , $\mu\text{mol CO g}_{\text{Pt}}^{-1} \text{s}^{-1}$) της αντίδρασης WGS θεωρείται ως το γινόμενο του ρυθμού ανά κέντρο Pt στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος ($\mu\text{mol CO } \mu\text{mol sites}^{-1} \text{s}^{-1}$), του αριθμού ενεργών κέντρων ανά μήκος διεπιφάνειας ($\mu\text{mol sites cm}^{-1}$), του μήκους της διεπιφάνειας ανά γραμμάριο Pt ($\text{cm g}_{\text{Pt}}^{-1}$) και της φόρτισης Pt ($\text{g}_{\text{Pt}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$). Έτσι, όλοι οι πιο πάνω κινητικοί και δομικοί παράμετροι θα καθορίσουν τον κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS με βάση τη φόρτιση.



Σχήμα 4.5: Επίδραση της φόρτισης Pt (0.1 και 0.5 %κ.β.) στη μετατροπή του CO (X_{CO} , %) και στον ολικό κινητικό ρυθμό ανά γραμμάριο Pt ($\mu\text{mol CO g}_{\text{Pt}}^{-1} \text{s}^{-1}$) συναρτήσεως της θερμοκρασίας αντίδρασης για τους καταλύτες y %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ($y = 0.1$ και 0.5). Πειραματικές συνθήκες: Σύσταση τροφοδοσίας: 3 % CO/10 % $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$, GHSV = 40,000 h^{-1} , $m_{\text{cat}} = 0.5$ g, συνολική ροή = 200 NmL min^{-1} .

4.3.3. Επίδραση της ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹)

Στο Σχήμα 4.6 δίνεται η επίδραση της ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹) στη μετατροπή του CO (X_{CO} , %) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}. Η ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα μεταβλήθηκε στην περιοχή 20,000-80,000 h⁻¹. Στην θερμοκρασιακή περιοχή 200-325°C η μετατροπή του CO αυξάνεται σημαντικά με αύξηση του GHSV, και η καμπύλη μετατροπής του CO μετακινείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, στους 275°C η μετατροπή του CO αυξάνεται κατά 2.2 φορές με μείωση του GHSV από 80,000 σε 20,000 h⁻¹. Επιπλέον, έχει αναφερθεί [17] ότι στους 300°C και με χρήση GHSV 10,000 h⁻¹ επιτυγχάνεται πλήρης μετατροπή του CO.



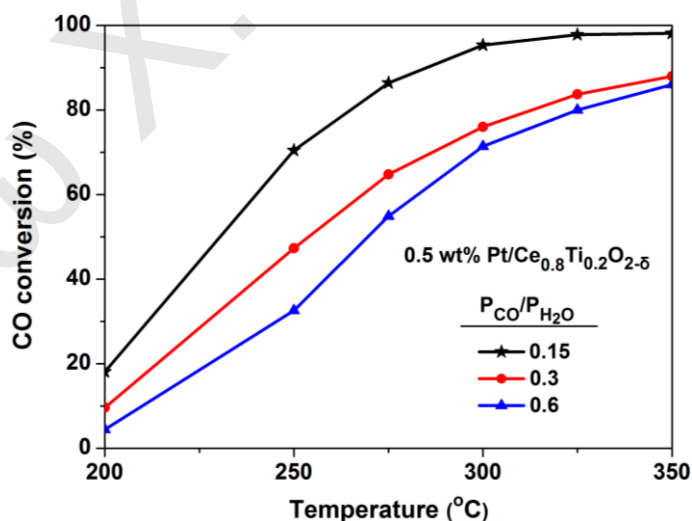
Σχήμα 4.6: Επίδραση της ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα (GHSV, h⁻¹) στη μετατροπή του CO (X_{CO} , %) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}.

4.3.4. Επίδραση του λόγου συγκέντρωσης αντιδρώντων, CO/H₂O

Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου P_{CO}/P_{H_2O} στη μετατροπή του CO για το στερεό 0.5 wt% Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} που παρουσίασε τη καλύτερη καταλυτική δραστηριότητα. Με αύξηση του λόγου P_{CO}/P_{H_2O} από 0.15 σε 0.6 παρατηρείται σημαντική μείωση της μετατροπής του CO στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-350°C. Συγκεκριμένα, αυξάνοντας το CO στην τροφοδοσία από 3 σε 6 %κ.ό. και διατηρώντας τη συγκέντρωση του νερού σταθερή (20 %κ.ό. H₂O, P_{CO}/P_{H_2O} =0.15 σε 0.6), η ενεργότητα στους 250°C βρέθηκε να μειώνεται κατά 1.5 φορές. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με κινητικές μελέτες στον καταλύτη 0.2 %κ.β. Pt/CeO₂ [18] όπου βρέθηκε αρνητική τάξη αντίδρασης ως προς το CO (-0.27) (T=97°C, 20 %κ.ό. H₂O στην τροφοδοσία). Επιπλέον, ο Grenoble et al. [19] βρήκαν αρνητική τάξη αντίδρασης ως προς το CO (-0.21) στους 270°C με χρήση P_{CO} =0.24 bar και P_{H_2O} =0.31 bar σε καταλύτη 2 %κ.β. Pt/γ-Al₂O₃. Έχει

αναφερθεί ότι η τάξη της αντίδρασης WGS ως προς το CO εξαρτάται από τη συγκέντρωση του CO στην τροφοδοσία [18, 20], όπου για χαμηλές μερικές πιέσεις CO (P_{CO}) η τάξη της αντίδρασης καθίσταται ίση με μηδέν ή ελαφρώς θετική.

Με αύξηση της συγκέντρωσης νερού στην τροφοδοσία από 10 σε 20 %κ.ό. και διατηρώντας το CO σταθερό (6 %κ.ό. CO, $P_{CO}/P_{H_2O}=0.6$ σε 0.3) βρέθηκε να αυξάνεται η μετατροπή του CO. Για παράδειγμα, στους 250°C η μετατροπή του CO αυξάνεται κατά 1.4 φορές. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τη θετική τάξη της αντίδρασης WGS ως προς το H₂O σε στηριζόμενους καταλύτες Pt [19, 21]. Το νερό συμμετέχει στο μηχανισμό της αντίδρασης WGS μέσω της επανοξειδωσης του ανηγμένου υποστρώματος σε μια ενεργή ζώνη γύρω από τα νανοσωματίδια Pt (οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός) [13]. Από τη διασπαστική χημειορρόφηση του νερού στο υπόστρωμα σχηματίζονται ενεργά είδη –OH/H τα οποία προωθούν τη διάσπαση των φορμικών (HCOO-) ενδιάμεσων ειδών προς H₂(g) και CO₂(g) [13, 22]. Η έκταση της συμμετοχής του κάθε μηχανισμού στον ολικό κινητικό ρυθμό και στο ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της αντίδρασης WGS καθορίζεται από την επίδραση της μερικής πίεσης των H₂O και CO στον παρατηρούμενο ολικό ρυθμό της αντίδρασης. Επίσης, είναι πιθανόν μέρος των ενεργών –OH και ευκίνητων ειδών Oⁿ⁻ του υποστρώματος να συμμετέχουν στην οξειδωση του άνθρακα που σχηματίζεται στην καταλυτική επιφάνεια, με αποτέλεσμα το βήμα αυτό να μπορεί να επηρεάζει την τάξη της αντίδρασης WGS.



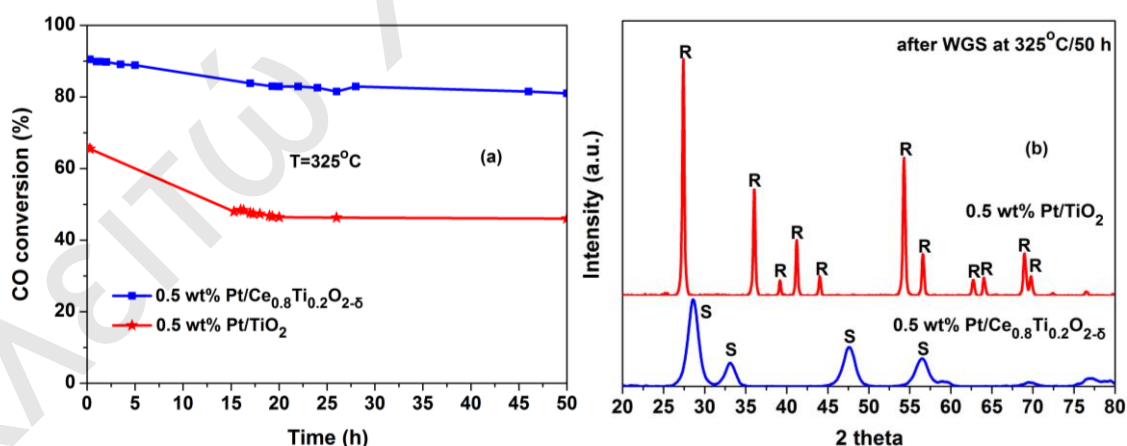
Σχήμα 4.7: Επίδραση του λόγου P_{CO}/P_{H_2O} στη μετατροπή του CO (X_{CO} , %) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6}.

4.3.5. Μελέτη σταθερότητας καταλυτών

Η υπεροχή του καταλύτη 0.5 %κ.β Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6} έναντι του 0.5 % κ.β Pt/TiO₂ και 0.5 % κ.β Pt/CeO₂ (Κεφ. 5) μπορεί να εκτιμηθεί με βάση τη σταθερότητά τους στο μίγμα

της αντίδρασης WGS στους 325°C. Στο Σχήμα 4.8α δίνεται η μετατροπή των δυο καταλυτών συναρτήσει του χρόνου. Ο καταλύτης Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} έχει την υψηλότερη μετατροπή (80-90%) και την μικρότερη απενεργοποίηση σε σχέση με τον καταλύτη Pt/TiO₂ (46-66%). Ο τελευταίος παρουσιάζει σημαντική μείωση στη μετατροπή του CO της τάξης του 27%. Επίσης, στον καταλύτη Pt/CeO₂ βρέθηκε να μειώνεται η μετατροπή του CO κατά 44% (Κεφ. 5).

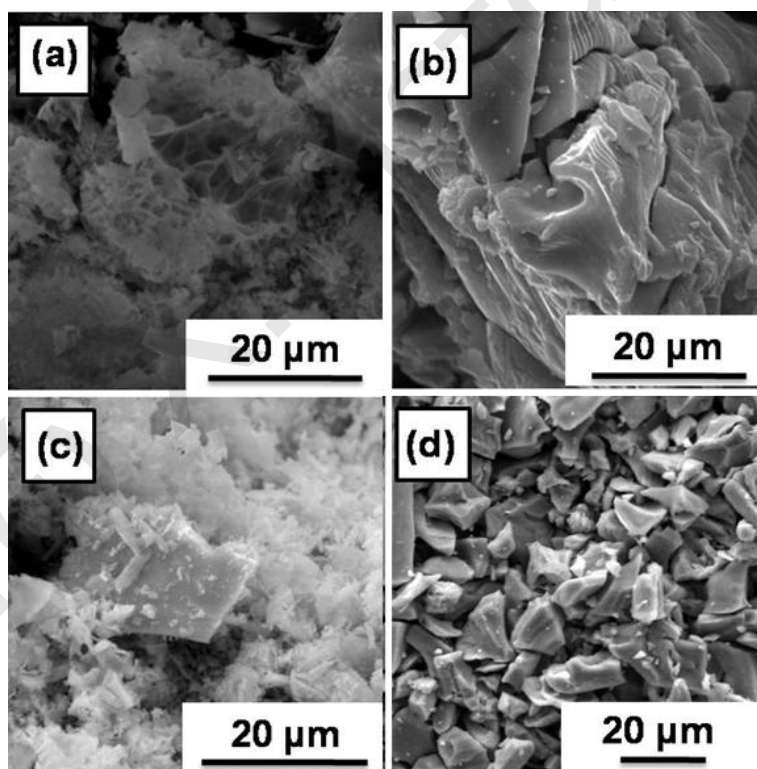
Στο Σχήμα 4.8β δίνονται τα περιθλασογράμματα των στηριζόμενων καταλυτών μετά από 50 h συνεχούς αντίδρασης WGS. Το στερεό Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} παρουσιάζει κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στην εδροκεντρωμένη κυβική δομή φθορίτη (fcc) (βλέπε ενότητα § 4.2.1). Το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων βρέθηκε να αυξάνεται ελάχιστα από 4.9 σε 5.6 nm, δείχνοντας ότι το στερεό αυτό είναι υδροθερμικά σταθερό (hydrothermally stable). Επίσης, μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του στερεού Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} μετά από 50 h αντίδρασης και βρέθηκε να μειώνεται κατά 35% (14.2 έναντι 22.2 m² g⁻¹). Όμοια συμπεριφορά λήφθηκε και για τον καταλύτη Pt/TiO₂, όπου το μέγεθος των σωματιδίων του ρουτυλίου αυξάνεται κατά 18% (25.8 έναντι 30.4 nm) και η ειδική επιφάνεια μειώνεται κατά 10% (3.1 έναντι 3.5 m² g⁻¹). Αξίζει να σημειωθεί ότι η μικρή κορυφή του ανατάση που παρατηρήθηκε στον φρέσκο καταλύτη TiO₂ (Σχήμα 4.1 και Πίνακας 4.1) δεν υπάρχει στο στερεό μετά από 50 h αντίδρασης (Σχήμα 4.8β). Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει ότι η φάση του ανατάση έχει μετατραπεί σε ρουτύλιο κάτω από συνθήκες αντίδρασης στους 325°C.



Σχήμα 4.8: (α) Μελέτη καταλυτικής σταθερότητας των στερεών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/TiO₂ ως προς την αντίδραση WGS στους 325°C. (β) Περιθλασογράμματα XRD των στερεών Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και Pt/TiO₂ μετά από 50 h αντίδρασης WGS στους 325°C. R: TiO₂-ρουτύλιο, S: στερεό διάλυμα Ce-Ti-O.

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM των στερεών Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και TiO₂ μετά από πύρωση στους 600°C καθώς και των στερεών 0.5 wt% Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και

0.5 wt% Pt/TiO₂ μετά από 50 h αντίδρασης. Το TiO₂ αποτελείται από μεγάλα συσσωματώματα (Σχήμα 4.9β), ενώ το Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} έχει μορφολογία νιφάδων (flake) (Σχήμα 4.9α). Η μορφολογία των στερεών είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της ειδικής επιφάνεια BET, όπου το στερεό Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (22.2 m² g⁻¹) έχει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από το TiO₂ (3.5 m² g⁻¹, Πίνακας 4.2). Μετά από 50 h αντίδρασης WGS η μορφολογία νιφάδων βρέθηκε να διατηρείται στο στερεό Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (Σχήμα 4.9γ). Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει την ανθεκτικότητα του στερεού αυτού σε συνθήκες θέρμανσης και παρουσία νερού (αντίδραση WGS για 50 h στους 325°C). Αντίθετα, στο στερεό Pt/TiO₂ μετά από 50 h αντίδραση WGS η μορφολογία και το σχήμα των δευτερογενών σωματιδίων TiO₂ βρέθηκε να αλλάζει (Σχήμα 4.9δ). Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι ένας από τους κύριους λόγους απενεργοποίησης του καταλύτη Pt/TiO₂ είναι η αλλαγή της μορφολογίας του υποστρώματος που μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια ενεργών κέντρων Pt.



Σχήμα 4.9: Φωτογραφίες SEM των στερεών (α) Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}-fresh (μετά από πύρωση στους 600°C), (β) TiO₂-fresh (μετά από πύρωση στους 600°C), (γ) 0.5 wt% Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}-used (μετά από 50 h αντίδρασης) και (δ) 0.5 wt% Pt/TiO₂-used (μετά από 50 h αντίδρασης).

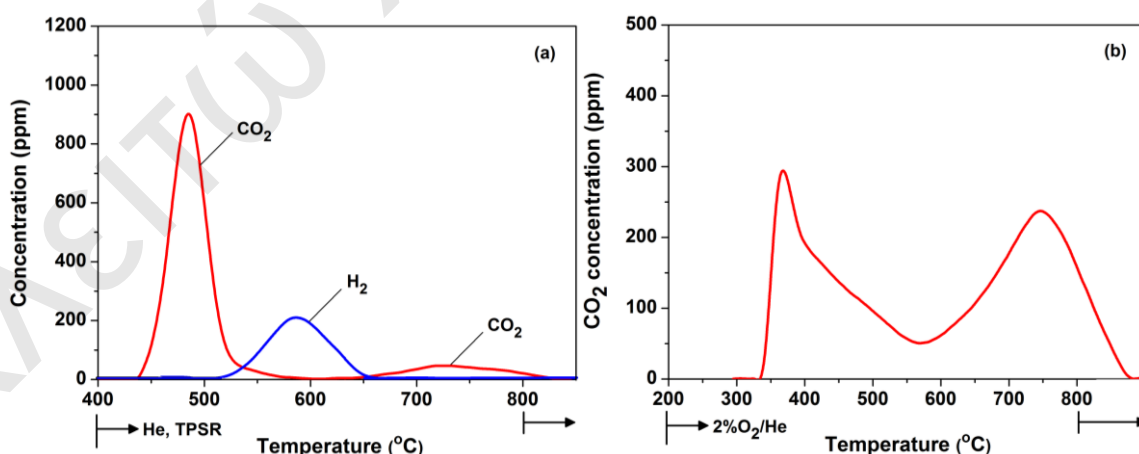
4.3.5.1. Συγκέντρωση εναποτιθέμενου άνθρακα

Ο σχηματισμός ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια του καταλύτη υπό συνθήκες αντίδρασης WGS είναι ένα από τα βασικά μειονεκτήματα της αντίδρασης αυτής αφού

μπλοκάρουν ενεργές καταλυτικές θέσεις. Με στόχο να χαρακτηριστεί ο συσσωρευμένος άνθρακας στην επιφάνεια των καταλύτων σχεδιάστηκαν δυο δυναμικά πειράματα που περιγράφονται στην ενότητα §3.5.2 και έγινε επιπλέον χρήση της φασματοσκοπίας Raman.

4.3.5.1.1. Δυναμικά πειράματα για προσδιορισμό εναποτιθέμενου άνθρακα

Στο Σχήμα 4.10α παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των CO₂ και H₂ που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος He-TPSR στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}. Η παραγωγή του H₂ ξεκινά στους 500°C με μέγιστο στους 585°C, ενώ το CO₂ παρουσιάζει δυο κορυφές στους 485 και 730°C. Σύμφωνα με τη σύσταση των αερίων που παράγονται, μπορεί να ειπωθεί ότι πραγματοποιείται αφυδρογόνωση των φορμικών ειδών (HCOO_s → ½ H₂ + CO₂) και όχι αφυδάτωση (HCOO_s + OH_s → H₂O + CO + O_s) [19, 23]. Έχει αναφερθεί [23] ότι η διάσπαση του φορμικού οξέως (HCOOH) λαμβάνει χώρα στους 110°C με ενέργεια ενεργοποίησης διάσπασης στην περιοχή 58-73 kJ/mol για τον καταλύτη Pt/Al₂O₃. Τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. συμφωνούν με το πιο πάνω στο γεγονός ότι τα ευγενή μέταλλα (noble metals) ευνοούν την αφυδρογόνωση των φορμικών ειδών. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια του πειράματος He-TPSR αναμένεται να πραγματοποιείται θερμική διάσπαση των επιφανειακών ανθρακικών ειδών σύμφωνα και με μελέτες TPD-CO₂ (Πίνακας 4.4) [13, 16]. Το πιο πάνω ενισχύεται από τις ποσότητες των CO₂ και H₂ (8.9 και 2.8 μmol g⁻¹, αντίστοιχα) που παράγονται, όπως επίσης και από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης διάσπασης των φορμικών ειδών.



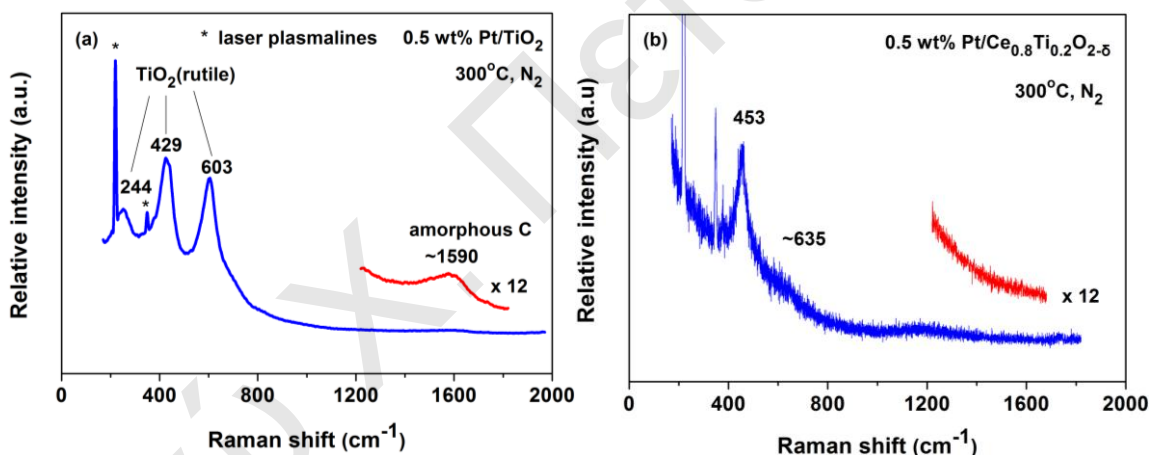
Σχήμα 4.10: (α) Προφίλ He-TPSR που λήφθηκε στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} μετά από 50 h αντίδρασης WGS στους 325°C, και (β) προφίλ TPO (2 %κ.ό. O₂ / He) που λήφθηκε μετά το πείραμα He-TPSR (α).

Στο Σχήμα 4.10β παρουσιάζεται το προφίλ της συγκέντρωσης CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας που λήφθηκε στο πείραμα TPO μετά το τέλος του πειράματος He-TPSR. Διαπιστώθηκε η ύπαρξη δυο κορυφών CO₂ στους 370 και 750°C που οφείλονται στην οξείδωση δυο διαφορετικών ειδών εναποτιθέμενου άνθρακα. Επίσης, εξαιτίας του ότι πολύ μικρή ποσότητα νερού έχει παραχθεί υποδεικνύει ότι τα είδη C_xH_y στην επιφάνεια σχετίζονται με μια πολύ μικρή τιμή y. Μετά από ολοκλήρωση των κορυφών υπολογίστηκε η ποσότητα του άνθρακα (14.5 μmol C g⁻¹ ή 0.17 mg C g_{cat}⁻¹ (πολύ μικρή ποσότητα)). Επιπλέον, υπάρχει πιθανότητα μέρος του παραγόμενου CO₂ (Σχήμα 4.10β) να προκύπτει από τη διάσπαση των ανθρακικών ειδών στο μίγμα O₂/He τα οποία δεν διασπώνται στο πείραμα He-TPSR στους 800°C. Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/TiO₂ η ποσότητα του άνθρακα βρέθηκε ίση με 1.2 mg C g_{cat}⁻¹, υποδεικνύοντας ότι η απενεργοποίηση του στερεού αυτού οφείλεται και στην εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνειά του κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS.

4.3.5.1.2. Φασματοσκοπία Raman για προσδιορισμό του εναποτιθέμενου άνθρακα

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται φάσματα Raman που λήφθηκαν στους 300°C υπό ροή N₂ στα στερεά Pt/TiO₂ και Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} μετά από 50 h αντίδρασης WGS στους 325°C. Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/TiO₂ διαπιστώθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές της φάσης του ρουτυλίου στους 244, 429 και 603 cm⁻¹ (Σχήμα 4.11α) [24]. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τα περιθλασογράμματα XRD (Σχήμα 4.8β). Επιπλέον, στο φάσμα Raman του στερεού Pt/TiO₂ υπάρχει κορυφή στους 1590 cm⁻¹ που αντιστοιχεί σε άμορφο άνθρακα (Σχήμα 4.11α) [25], ενώ στο φάσμα Raman του καταλύτη Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} υπάρχουν μόνο οι χαρακτηριστικές κορυφές του CeO₂ (Σχήμα 4.11β). Το CeO₂ έχει μια ενεργή δόνηση Raman (F_{2g}) που παρατηρείται στους 465 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στη συμμετρική δόνηση των οκτώ ατόμων οξυγόνου γύρω από κάθε κατιόν Ce⁴⁺. Εξαιτίας του ότι η κορυφή αυτή είναι ευαίσθητη σε οποιαδήποτε δομική αταξία των πλεγματικών οξυγόνων, τα χαρακτηριστικά της κορυφής (εύρος και θέση) εξαρτώνται από τις διαταραχές των ιόντων οξυγόνου στην υποεπιφάνεια (*sublattice*). Τέτοιες δομικές διαταραχές πιθανόν να προκληθούν από: (α) τις κενές θέσεις οξυγόνου (ενδογενείς κενές θέσεις οξυγόνου που υπάρχουν ήδη στο καθαρό CeO₂ εξαιτίας της παρουσίας του Ce³⁺), (β) τη διαστολή ή συστολή του πλέγματος εξαιτίας της ενσωμάτωσης ενός κατιόντος Mⁿ⁺, του οποίου η ιοντική ακτίνα διαφέρει από αυτή του Ce⁴⁺, και (γ) τη μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων (συνήθως μείωσή του). Οι πιο πάνω δομικές διαταραχές στο πλέγμα έχουν ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση και διεύρυνση της κύριας κορυφής (F_{2g}). Επίσης, η θέση της κορυφής F_{2g} εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, η

καταγραφή φασμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της κορυφής σε μικρότερους κυματαριθμούς. Στο στερεό Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} η κορυφή F_{2g} εμφανίζεται στους 453 cm⁻¹ (Σχήμα 4.11β). Η θέση της κορυφής δικαιολογείται από την επίδραση της θερμοκρασίας και το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού. Η ασθενής και ευρεία κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα στους 635 cm⁻¹ εξαιτίας της χαλάρωσης των κανόνων συμμετρίας (ανενεργή δόνηση Raman) οφείλεται σε ατέλειες πλέγματος (όταν το Ce⁴⁺ αντικαθιστάται από το Ti⁴⁺) που αφορούν κενές θέσεις οξυγόνου στο κυβικό πλέγμα [26]. Το πιο πάνω αποτέλεσμα βρίσκεται σε συμφωνία με τις μετρήσεις XRD (Σχήμα 4.1). Στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} δεν παρατηρήθηκαν κορυφές που να οφείλονται σε άμορφο άνθρακα (~ 1590 cm⁻¹). Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό αφού το υλικό αυτό έχει τη δυνατότητα να «καθαρίζει» την επιφάνειά του και να διατηρεί υψηλή καταλυτική ενεργότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα (Σχήμα 4.8α). Το γεγονός ότι δεν βρέθηκε άμορφος άνθρακας από τις μελέτες φασματοσκοπίας Raman δεν αναιρεί την πολύ μικρή ποσότητα άνθρακα που μετρήθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος TPO.



Σχήμα 4.11: Φάσματα Raman που λήφθηκαν στους 300°C υπό ροή N₂ στα στερεά (α) Pt/TiO₂ και (β) Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} μετά από 50 h αντίδρασης WGS στους 325°C.

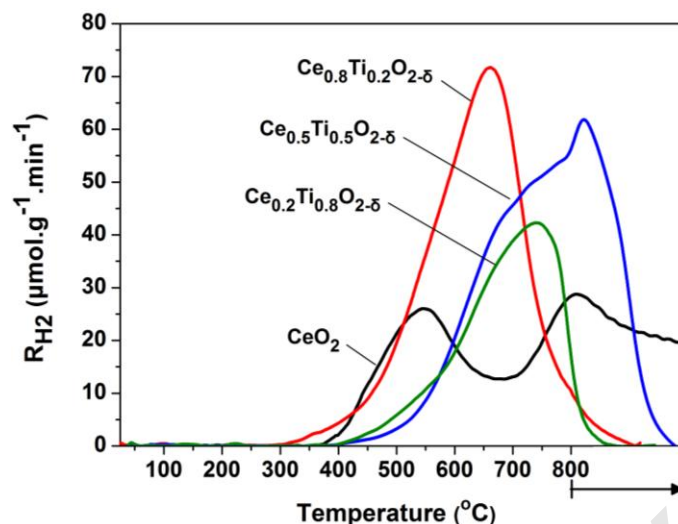
4.4. Κατανόηση της Επίδρασης του Λόγου Ce/Ti στην Καταλυτική Συμπεριφορά των Στηριζόμενων Καταλυτών Pt

4.4.1. Θερμοπρογραμματιζόμενη Αναγωγή με H₂ (H₂-TPR)

Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζονται προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής των στερεών Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (x=0.0, 0.2, 0.5 και 0.8) που λήφθηκαν μετά από οξειδωσή τους στους 600°C για 2 h. Με εισαγωγή 20 at.% Ti⁴⁺ στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου παρατηρείται ότι η αναγωγή της επιφάνειας του στερεού Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} ξεκινά στους ~ 300°C σε σύγκριση με τους 380°C για το καθαρό CeO₂. Επίσης, όλο το προφίλ TPR εμφανίζεται μετατοπισμένο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται

σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [27, 28-30] και με τις μετρήσεις *in situ* XRD που λήφθηκαν με το μίγμα 20 %κ.ό. H₂/Ar (Σχήμα 4.1β). Αντίθετα, με περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε 50 at% και 80 at.% Ti⁴⁺ παρατηρήθηκε μετατόπιση των κορυφών σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η ποσότητα υδρογόνου που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια των πειραμάτων H₂-TPR αντιστοιχεί στη ποσότητα του οξυγόνου στο στερεό το οποίο αντιδρά με το υδρογόνο προς παραγωγή H₂O. Τα στερεά Ce_{0.5}Ti_{0.5}O_{2-δ} (552 μmol g⁻¹) και Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (418 μmol g⁻¹) βρέθηκε να έχουν τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ευκίνητων οξυγόνων, ενώ τα στερεά CeO₂ (340 μmol g⁻¹) και Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-δ} (308 μmol g⁻¹) τη μικρότερη. Έχει αναφερθεί ότι η ικανότητα αναγωγής των στερεών CeO₂ [31, 32] και TiO₂ [8] αυξάνει με μείωση του μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων. Αυτό συνάδει με τα αποτελέσματα H₂-TPR της παρούσας Δ.Δ., όπου τα στερεά Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και Ce_{0.5}Ti_{0.5}O_{2-δ} έχουν το μικρότερο πρωτογενές μέγεθος κρυσταλλικών σωματιδίων σε σύγκριση με τα υπόλοιπα (Πίνακας 4.1). Επιπλέον, το στερεό Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} βρέθηκε να έχει τον μεγαλύτερο ρυθμό κατανάλωσης H₂ (έκταση αναγωγής) σε θερμοκρασίες κάτω από 500°C (Σχήμα 4.12) και τη μεγαλύτερη μετατροπή CO (Σχήμα 4.4), γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη ευκίνητων ειδών οξυγόνου στο στερεό αυτό. Τα είδη αυτά μπορούν να διαχυθούν από το υπόστρωμα στον Pt [13, 16, 33, 34] και να οξειδώσουν το CO (που βρίσκεται στον Pt) σε CO₂ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS.

Η καλύτερη ικανότητα αναγωγής του στερεού Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} σε χαμηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα άλλα στερεά είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που δημοσιεύθηκαν από τον Baidya et al. [27]. Αναφέρουν ότι το μικρότερο ιόν του Ti⁴⁺ (0.74 Å) προτιμά έξι αντί οκτώ γειτονικά οξυγόνα που έχει το Ce⁴⁺, με αποτέλεσμα το μήκος του δεσμού Ti-O να είναι μικρότερο από το μήκος του δεσμού Ce-O (2.34 Å) για το καθαρό CeO₂, με αποτέλεσμα τα εναπομείναντα δύο οξυγόνα να απομακρύνονται σε μεγάλες αποστάσεις και έτσι να γίνονται πιο δραστικά ως προς το H₂ [27].



Σχήμα 4.12: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής των στερεών $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-d}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8).

Όταν νανοσωματίδια Pt ($d_{Pt}=1.7$ nm) εναποτίθενται στο υπόστρωμα $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-d}$, ενοείται ενεργειακά η μεταφορά ηλεκτρονίων από το ενεργειακό επίπεδο Pt(5d) στο Ti(3d) παρά από το ενεργειακό επίπεδο Pt(5d) στο Ce(4f) [27]. Η έκταση της μεταφοράς ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη σύσταση του υποστρώματος $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-d}$ σε Ce^{3+} και Ti^{3+} . Λαμβάνοντας υπόψη ότι στους καταλύτες Pt/ $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-d}$ πραγματοποιείται κυρίως ο οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός [13, 14, 16], η διάσπαση του H_2O σε ενεργές θέσεις $M^{3+}-\square_L-M^{3+}$ ($M=Ti, Ce$) είναι ένα σημαντικό βήμα για την επανοξείδωση του υποστρώματος και τον σχηματισμό H_2 κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS. Έτσι, δικαιολογημένα αναμένεται ότι μια κατάλληλη αναλογία Ce^{3+}/Ti^{3+} θα καθορίζει τη βέλτιστη επιφανειακή ηλεκτρονιακή πυκνότητα Pt, και κατα συνέπεια την ισχύ του δεσμού Pt-CO στη διεπιφάνεια Pt-υποστρώματος. Το τελευταίο συνδέεται με το γεγονός ότι ο καταλύτης Pt/ $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-d}$ έχει τον μεγαλύτερο κινητικό ρυθμό ανά μήκος διεπιφάνειας Pt-υποστρώματος εξαιτίας ακριβώς της αύξησης της εγγενούς ειδικής δραστηριότητας των ειδών στη διεπιφάνεια (Πίνακας 4.3).

4.4.2. Μελέτη επιφανειακής οξύτητας και βασικότητας (TPD- NH_3 και TPD- CO_2)

Στον Πίνακα 4.4 δίνεται η συνολική συγκέντρωση ($\mu mol g^{-1}$) των βασικών και όξινων κέντρων των στερεών $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-d}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8) που προσδιορίστηκε μέσω των μεθόδων TPD- CO_2 και TPD- NH_3 για τα στερεά $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-d}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8). Επίσης, δίνονται τα μέγιστα των κορυφών εκρόφησης ($T_M, ^\circ C$) της NH_3 και CO_2 . Από τα μέγιστα των κορυφών εκρόφησης (TPD- CO_2) παρατηρείται ότι όλα τα στερεά παρουσιάζουν ασθενή (κορυφές σε χαμηλές θερμοκρασίες) και ισχυρά βασικά κέντρα (κορυφές σε υψηλές θερμοκρασίες). Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι η εισαγωγή Ti^{4+} στο

πλέγμα του CeO_2 προκαλεί ανακατανομή της ισχύος των βασικών κέντρων. Βρέθηκε σημαντική αλλαγή στον πληθυσμό (population) των ισχυρών βασικών κέντρων μετά από σύγκριση των στερεών $\text{Ce}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$. Η συνολική συγκέντρωση των επιφανειακών βασικών κέντρων βρέθηκε ίση με 15.2, 20.6, 3.6 και 47.0 $\mu\text{mol g}^{-1}$ για τα στερεά $\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ και CeO_2 , αντίστοιχα. Έχει αναφερθεί [35, 36] ότι το TiO_2 δεν παρουσιάζει κορυφές εκρόφησης CO_2 . Το αποτέλεσμα αυτό εξηγεί την πολύ μικρή συγκέντρωση CO_2 που εκροφάται από το στερεό $\text{Ce}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$.

Η επιφανειακή βασικότητα προωθεί την αεριοποίηση του άνθρακα μέσω της χημειορρόφησης νερού: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ [33, 34, 37-39]. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι πολύ σημαντικό για μια καταλυτική επιφάνεια απηλλαγμένη από άνθρακα. Το υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ έχει τη μικρότερη συγκέντρωση βασικών κέντρων εκφρασμένη σε $\mu\text{mol m}^{-2}$ και τον μεγαλύτερο ρυθμό εκρόφησης CO_2 ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$) σε χαμηλές θερμοκρασίες (50-200°C). Το αποτέλεσμα αυτό εξηγεί τη μεγαλύτερη σταθερότητα του καταλύτη αυτού και τη μικρότερη συγκέντρωση άνθρακα που βρέθηκε μετά από 50 h αντίδρασης (βλέπε ενότητα § 4.3.5.1). Για στερεά με μεγάλη και ισχυρή βασικότητα αναμένεται το CO_2 να χημειορροφάται ισχυρά με αποτέλεσμα το CO_2 να εκροφάται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η βασικότητα, η οποία σχετίζεται με το φορτίο των ιόντων οξυγόνου και την ισχύ του δεσμού $\text{M}^{x+}-\text{O}^{y-}$, καθορίζει την ικανότητα αναγωγής και την κινητικότητα των οξυγόνων, σημαντικοί παράγοντες για τον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό της αντίδρασης WGS και την αεριοποίηση του εναποτιθέμενου άνθρακα.

Από τις μετρήσεις επιφανειακής οξύτητας δαπιστώθηκε ότι το CeO_2 έχει δυο κορυφές εκρόφησης, στους 185 και 220°C, ενώ τα μικτά οξειδία τρεις κορυφές εκρόφησης (Πίνακας 4.4). Η εισαγωγή του ιόντος Ti^{4+} στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων όξινων κέντρων που δεν υπάρχουν στο CeO_2 . Τα νέα όξινα κέντρα είναι το Ti^{4+} (όξινα κέντρα κατά Lewis) [40]. Με αύξηση της περιεκτικότητας σε Ti^{4+} στα στερεά $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-\delta}$, οι κορυφές εκρόφησης NH_3 μετατοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο Manriquez et al. [41] αναφέρουν ότι ο μέγιστος ρυθμός εκρόφησης NH_3 από το στερεό TiO_2 που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος παρατηρήθηκε στους 310°C και ότι η συγκέντρωση των όξινων κέντρων βρέθηκε ίση με 173 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (1.57 $\mu\text{mol m}^{-2}$). Στην παρούσα Δ.Δ. η συγκέντρωση των επιφανειακών όξινων κέντρων βρέθηκε ίση με 27.0, 28.5, 35.5 και 71.6 $\mu\text{mol g}^{-1}$ για τα στερεά CeO_2 , $\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ και $\text{Ce}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, αντίστοιχα (Πίνακας 4.4). Είναι φανερό ότι με εισαγωγή 80 at.% Ti^{4+} στο πλέγμα του CeO_2 προκαλείται σημαντική αύξηση της επιφανειακής οξύτητας σε σχέση με το CeO_2 . Αντίθετα, το υπόστρωμα

$Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση όξινων κέντρων με ασθενή και μέτρια ισχύ μεταξύ των υπολοίπων στερεών. Το αποτέλεσμα αυτό σχετίζεται με την υψηλότερη ενεργότητα που παρουσιάζει ο στηριζόμενος καταλύτης Pt/ $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$. Η υψηλή επιφανειακή οξύτητα που παρουσιάζει το στερεό $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-\delta}$ ανταγωνίζεται με τις κενές θέσεις οξυγόνου για την προσρόφηση του νερού. Οι κενές θέσεις είναι ενεργά είδη για τον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό της αντίδρασης WGS [14]. Το αποτέλεσμα αυτό εξηγεί την μικρότερη ενεργότητα του στηριζόμενου καταλύτη Pt σε υπόστρωμα $Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-\delta}$ σε σύγκριση με αυτό του $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι δεν υπάρχει συσχέτιση της ειδικής επιφάνειας BET (Πίνακας 4.2) με τη συγκέντρωση των όξινων κέντρων, υποδηλώνοντας ότι η πυκνότητα των όξινων κέντρων (site density of acid sites) είναι διαφορετική για κάθε στερεό $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$.

Πίνακας 4.4: Συνολική συγκέντρωση ($\mu\text{mol g}^{-1}$) των βασικών και όξινων θέσεων των στερεών $Ce_{1-x}Ti_xO_{2-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8) που προσδιορίστηκε από τις μεθόδους TPD- CO_2 και TPD- NH_3 . Δίνονται τα μέγιστα των κορυφών εκρόφησης ($T_M, ^\circ C$).

Στερεά	CO_2 ($\mu\text{mol/g}$)	T_M, CO_2 ($^\circ C$)	NH_3 ($\mu\text{mol/g}$)	T_M, NH_3 ($^\circ C$)
CeO_2	47.0	68, 128, 160, 250, 650	27.0	185, 220
$Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$	15.2	83, 800	28.5	120, 160, 260
$Ce_{0.5}Ti_{0.5}O_{2-\delta}$	20.6	68, 750	35.5	120, 200, 310
$Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-\delta}$	3.6	78, 620	71.6	130, 210, 330

4.4.3. Μελέτη των ενδιαμέσων ειδών που σχηματίζονται στην αντίδραση WGS με χρήση της τεχνικής DRIFTS

Μελέτες *in situ* DRIFTS πραγματοποιήθηκαν στα καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. Pt/ $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$ και 0.5 %κ.β. Pt/ TiO_2 για ταυτοποίηση της χημικής δομής των προσροφημένων ειδών της αντίδρασης WGS. Στόχος ήταν η μελέτη της επίδρασης της χημικής σύστασης του υποστρώματος καθώς και της παρουσίας των προϊόντων της αντίδρασης WGS ($CO/H_2O/CO_2/H_2$) στη χημική δομή και επιφανειακή συγκέντρωση των προσροφημένων ειδών. Ο λόγος που επιλέχθηκαν τα εν λόγω καταλυτικά συστήματα Pt/ $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$ και Pt/ TiO_2 για τις μελέτες DRIFTS οφείλεται στην καλύτερη και χειρότερη καταλυτική ενεργότητα που παρουσίασαν, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 4.4.

Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που καταγράφηκαν στην περιοχή (α, γ) $2250-1800\text{ cm}^{-1}$ και (β, δ) $1800-1200\text{ cm}^{-1}$ μετά από προκατεγρασία των

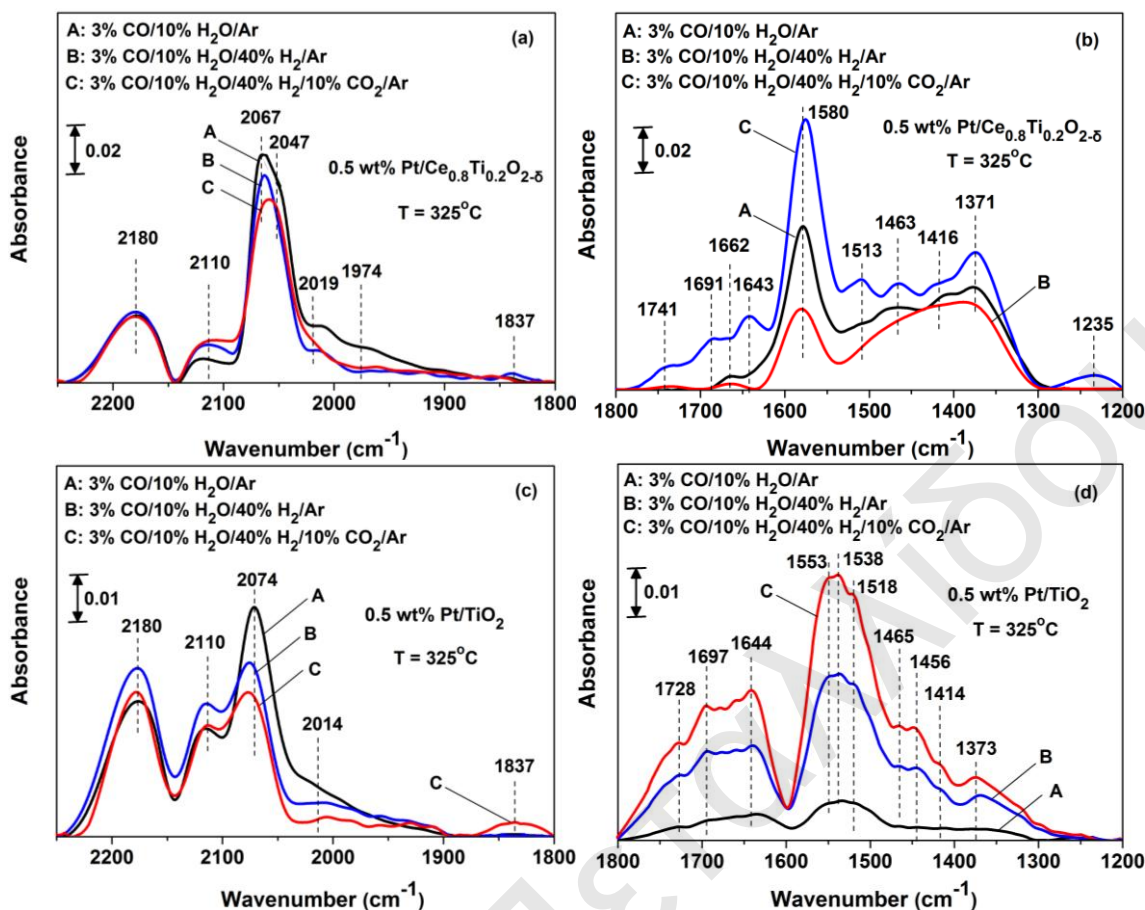
στερεών για 30 min στους 325°C με τα αέρια μίγματα: (A) 3% CO/10% H₂O/Ar, (B) 3% CO/10% H₂O/40% H₂/Ar, και (Γ) 3% CO/10% H₂O/40% H₂/10% CO₂/Ar. Στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} υπάρχουν τέσσερις κορυφές στους 2067, 2047, 2019 και 1974 cm⁻¹ που αποδίδονται σε διαφορετικά γραμμικά είδη προσροφημένου CO (CO_L), ενώ οι κορυφές στους 2180 και 2110 cm⁻¹ αποδίδονται σε δονήσεις του αέριου CO. Η κορυφή στους 2067 cm⁻¹ οφείλεται σε γραμμικά προσροφημένο CO σε κρυσταλλίτες Pt [13, 42, 43]. Το εμβαδόν της κορυφής αυτής ελάχιστα επηρεάζεται από τη παρουσία 40% H₂ ή 40%H₂/10% CO₂ στο αέριο μίγμα της αντίδρασης WGS. Αντίθετα, το εμβαδόν των κορυφών στους 2019 και 1974 cm⁻¹ μειώνεται σημαντικά όταν στο μίγμα της αντίδρασης WGS υπάρχει H₂ ή H₂/CO₂. Αντίστοιχες κορυφές έχουν καταγραφεί στην περιοχή 1940-1980 cm⁻¹ σε στηριζόμενους καταλύτες ευγενών μετάλλων σε ευκόλως αναγόμενα υποστρώματα [44], όπως CeO₂ και TiO₂ και έχουν αποδοθεί σε γραμμικά προσροφημένο CO κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Συγκεκριμένα, η κορυφή στους 1940 cm⁻¹ παρατηρήθηκε σε στηριζόμενους καταλύτες Pt/TiO₂ [8] και αντιστοιχεί σε προσροφημένα είδη CO σε άτομα Pt πολύ κοντά σε ανηγμένα άτομα Ti στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Σύμφωνα με δυναμικά ισοτοπικά πειράματα με χρήση ¹⁸O, το είδος αυτό έχει την εξής δομή: Pt-□_s-Ti³⁺ [14]. Οι μικρές κορυφές που καταγράφηκαν στους 1837 και 1741 cm⁻¹ (Σχήμα 4.13β) αποδίδονται σε δυο γεφυρωμένα είδη CO (CO_B). Η κορυφή στους 1837 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε γεφυρωμένο προσροφημένο CO (CO_B) σε ανηγμένα άτομα Pt, ενώ η κορυφή στους 1741 cm⁻¹ σχετίζεται με γεφυρωμένα είδη CO στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Το CO_B αντιδρά με το υπόστρωμα είτε μέσω του άνθρακα (δεσμός με το Oⁿ⁻ του MO) ή μέσω του οξυγόνου (δεσμός με Mⁿ⁺ του MO, όπου MO = μεταλλοξείδιο) [44].

Η κορυφή στους 1741 cm⁻¹ (CO_B) εμφανίζεται στα φάσματα IR όταν το H₂ και CO₂ συνυπάρχουν στο μίγμα της αντίδρασης WGS (CO/H₂O). Επίσης, η κορυφή αυτή δεν εμφανίζεται όταν μόνο το H₂ προστίθεται στο μίγμα CO/H₂O. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι λαμβάνει χώρα η αντίστροφη αντίδραση WGS (CO₂ + H₂ ↔ H₂O + CO), η οποία ευνοεί τον σχηματισμό τέτοιων ειδών προσροφημένων CO_B στη διεπιφάνεια Pt-υποστρώματος.

Η κορυφή στους 2067 cm⁻¹ η οποία οφείλεται σε προσροφημένο CO_L σε κρυσταλλίτες Pt μετατοπίζεται σε μικρότερους κυματαριθμούς (2057-2052 cm⁻¹) όταν στο αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας υπάρχει H₂ ή H₂/CO₂. Αυτό αποδίδεται στη μείωση των αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου με μείωση της επιφανειακής κάλυψης CO (θ_{CO}), που οφείλεται στην παρουσία προσροφημένου H-s (ανταγωνιστική προσρόφηση των CO και H₂ σε ίδια ενεργά κέντρα Pt). Αυτό οδηγεί σε αύξηση της ενέργειας δεσμού (bonding

energy) του προσροφημένου CO. Επιπλέον, η παρουσία H₂ στο αέριο μίγμα της αντίδρασης αναμένεται να προκαλεί αναγωγή του υποστρώματος Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (Σχήμα 4.12) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ατέλειες στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Η μεγάλη συγκέντρωση ατελειών σε γειτονικές θέσεις των κρυσταλλιτών Pt ευνοούν τη μεταφορά φορτίου σε υψηλής διασποράς Pt [45] με αποτέλεσμα να τροποποιείται η δραστηριότητα των κέντρων Pt στην διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Η κορυφή στους 1643 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του προσροφημένου H₂O. Η ένταση αυτής της κορυφής αυξάνει παρουσία H₂ ή H₂/CO₂ εξαιτίας της αναγωγής του υποστρώματος, αλλά και της αντίστροφης αντίδρασης WGS.

Οι δυο έντονες κορυφές στους 1580 και 1371 cm⁻¹ οφείλονται στην ασύμμετρη (O-C-O_{as}) και συμμετρική (O-C-O_s) τάση δόνησης των φορμικών (HCOO-) ειδών, αντίστοιχα, και/ή ανθρακικών ειδών [8, 46]. Η κορυφή στους 1513 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε καρβοξυλικά είδη [47], ενώ οι κορυφές στους 1463 και 1662 cm⁻¹ σε ανθρακικά και καρβοξυλικά είδη [47]. Η κορυφή στους 1417 cm⁻¹ αφορά διανθρακικά είδη που σχηματίζονται από τη μοριακή προσρόφηση CO₂ [46, 48], ενώ η κορυφή στους 1235 cm⁻¹ σε γεφυρωμένα ανθρακικά είδη [47, 48]. Από τα φάσματα IR παρατηρείται ότι όταν στο αέριο μίγμα της τροφοδοσίας της αντίδρασης WGS υπάρχει CO₂, η ένταση όλων των κορυφών αυξάνει σε σύγκριση με το μίγμα CO/H₂O, αποδεικνύοντας ότι σχηματίζεται CO₂. Η κορυφή στους 1691 cm⁻¹ υπάρχει μόνο στο φάσμα που λήφθηκε κάτω από το μίγμα CO/H₂O/H₂/CO₂. Η κορυφή αυτή αφορά προσροφημένα είδη καρβοξυλικού οξέως, όπου η επιφανειακή τους κάλυψη αυξάνει παρουσία του H₂/CO₂. Μετατόπιση της κορυφής αυτής (1691-1662 cm⁻¹) δικαιολογείται από τη μεταβολή της επιφανειακής κάλυψης.



Σχήμα 4.13: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή (α, γ) 2250-1800 cm⁻¹ και (β, δ) 1800-1200 cm⁻¹ μετά από προκατεγρασία των στερεών με τα αέρια μίγματα: (A) 3% CO/10% H₂O/Ar, (B) 3% CO/10% H₂O/40% H₂/Ar, και (Γ) 3% CO/10% H₂O/40% H₂/10% CO₂/Ar για 30 min στους 325°C στους καταλύτες 0.5 wt% Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6} (α, β) και 0.5 wt% Pt/TiO₂ (γ, δ).

Στο Σχήμα 4.13γ, δ παρουσιάζονται φάσματα DRIFTS που καταγράφηκαν στην περιοχή 2250-1800 cm⁻¹ (γ) και 1800-1200 cm⁻¹ (δ) για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/TiO₂ στους 325°C. Οι κορυφές στους 2074 και 2014 cm⁻¹ αφορούν προσροφημένο CO_L σε ανηγμένο Pt, ενώ η κορυφή στους 1837 cm⁻¹ σε γεφυρωμένο CO_B. Παρατηρείται σημαντική μείωση και μετατόπιση της κορυφή στους 2074 cm⁻¹ σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς όταν στο ρεύμα τροφοδοσίας της αντίδρασης WGS περιέχεται H₂ ή H₂/CO₂. Αντίθετα, στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6} η κορυφή αυτή μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς και η ένταση της κορυφής δεν μειώνεται σε τόσο μεγάλο βαθμό όπως στην περίπτωση του καταλύτη Pt/TiO₂. Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει τον σημαντικό ρόλο του υποστρώματος στην ισχύ του δεσμού Pt-CO, λόγω ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων Pt-υποστρώματος, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως. Επιπλέον, οι κορυφές IR που αντιστοιχούν σε προσροφημένο CO_B (1837 και 1736 cm⁻¹), φορμικά, ανθρακικά ή καρβοξυλικά (1650-1300 cm⁻¹) αυξάνονται με την ακόλουθη σειρά: CO/H₂O < CO/H₂O/H₂ < CO/H₂O/H₂/CO₂ (Σχήμα 4.13δ). Η αύξηση αυτή βρέθηκε να είναι

μεγαλύτερη στον καταλύτη Pt/TiO₂ από ότι στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό αφού αποδεικνύει ότι το υπόστρωμα Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} είναι λιγότερο επιρρεπές στη συσσώρευση ανθρακικών (ανενεργά είδη της αντίδρασης WGS) [13, 16] κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, όπου τα ανθρακικά είδη μπορούν να δεσμεύσουν ενεργές καταλυτικές θέσεις. Τα πιο πάνω είναι σε συμφωνία με τα πειράματα σταθερότητας και τις μετρήσεις εναποτιθέμενου άνθρακα (βλέπε ενότητα § 4.3.5).

4.5. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού και τις μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας είναι τα εξής:

- (α) Τα στερεά Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA) οδήγησαν στο σχηματισμό στερεού διαλύματος στην περίπτωση του υλικού Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}. Αντίθετα, στο στερεό Ce_{0.5}Ti_{0.5}O_{2-δ} σχηματίστηκαν δυο φάσεις, στερεό διάλυμα Ce-Ti-O και TiO₂ υπό τη μορφή ανατάση. Στο στερεό Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-δ} ανιχνεύθηκαν οι φάσεις στερεού διαλύματος Ce-Ti-O και TiO₂ υπό τη μορφή ανατάση, ρουτυλίου και μπρουκίτη. Το πρωτογενές μέγεθος σωματιδίων του στερεού διαλύματος Ce-Ti-O βρέθηκε μικρότερο στο στερεό υπόστρωμα Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (4.9 nm) και μεγαλύτερο στο Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-δ} (22.1 nm). Η παράμετρος πλέγματος (a , Å) στα στερεά Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και Ce_{0.5}Ti_{0.5}O_{2-δ} βρέθηκε να μειώνεται σε σύγκριση με το καθαρό CeO₂, αποδεικνύοντας ότι μέρος του Ti⁴⁺ έχει ενσωματωθεί στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου. Στο στερεό Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_{2-δ} η παράμετρος πλέγματος βρέθηκε μεγαλύτερη στα μικτά οξείδια και ελαφρώς μικρότερη στο CeO₂. Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει ότι μόνο μια μικρή ποσότητα Ti⁴⁺ έχει ενσωματωθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO₂.
- (β) Στα μικτά οξείδια δημητρίου διαπιστώθηκε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET σε σύγκριση με τα απλά οξείδια (CeO₂ και TiO₂).
- (γ) Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} βρέθηκε να κυμαίνεται στην περιοχή 1.2 – 2.0 nm.
- (δ) Από τις μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας διαπιστώθηκε ότι ο καταλύτης 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} έχει την υψηλότερη μετατροπή CO σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή 200-350°C που μελετήθηκε.
- (ε) Η μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα που παρατηρήθηκε στο στερεό 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στερεά οφείλεται στην δημιουργία ενδιάμεσων ειδών αντίδρασης στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος μεγαλύτερης ειδικής ενεργότητας.

(στ) Στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} μελετήθηκε η επίδραση της φόρτισης του Pt, της ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα, και του λόγου P_{CO}/P_{H₂O} στην δραστικότητα του. Βρέθηκε ότι με αύξηση της φόρτισης αυξάνεται η μετατροπή CO. Αντίθετα, όταν η δραστικότητα εκφραστεί σε ολοκληρωτικό ρυθμό ανά γραμμάριο Pt λήφθηκε αντίθετο αποτέλεσμα. Με μείωση της ταχύτητας χώρου αντιδραστήρα αυξάνεται σημαντικά η μετατροπή του CO. Από τη μελέτη της επίδρασης του λόγου P_{CO}/P_{H₂O} διαπιστώθηκε ότι με αύξηση του CO στην τροφοδοσία μειώνεται η μετατροπή του CO, ενώ με αύξηση του νερού αυξάνει. Το τελευταίο αποτέλεσμα αποδεικνύει ότι η αντίδραση WGS είναι αρνητικής τάξης ως προς το CO και θετικής τάξης ως προς το H₂O.

(ζ) Η μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα που παρουσιάζει ο καταλύτης Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} στους 325°C οφείλεται στη μεγαλύτερη σταθερότητά του στο μίγμα της αντίδρασης WGS. Το στερεό αυτό παρουσιάζει τη μικρότερη συγκέντρωση εναποτιθέμενου άνθρακα (0.17 mg C g_{cat}⁻¹) στην επιφάνειά του σε σύγκριση με τον καταλύτη Pt/TiO₂ (2.1 mg C g_{cat}⁻¹) μετά από 50 h αντίδρασης. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η μορφολογία του καταλύτη Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} διατηρείται μετά από 50 h αντίδρασης σε αντίθεση με το στερεό Pt/TiO₂.

(η) Η υψηλότερη μετατροπή CO που παρουσίασε ο καταλύτης Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} εξηγήθηκε μέσω των αποτελεσμάτων που πάρθηκαν από τις τεχνικές H₂-TPR και TPD-CO₂, TPD-NH₃. Το υπόστρωμα Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} παρουσίασε το μεγαλύτερο ρυθμό κατανάλωσης οξυγόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες (H₂-TPR), αποδεικνύοντας την ύπαρξη ευκίνητων οξυγόνων. Τα είδη αυτά συμμετέχουν στο μηχανιστικό δρόμο της αντίδρασης WGS. Το στερεό Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} παρουσίασε επίσης το μεγαλύτερο ρυθμό εκρόφησης CO₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες και τη μεγαλύτερη συγκέντρωση όξινων κέντρων με ασθενή και μέτρια ισχύ, σε σύγκριση με τα άλλα στερεά.

(θ) Από τις μελέτες DRIFTS ταυτοποιήθηκε η χημική δομή των ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS και η επίδραση της παρουσίας H₂ ή H₂/CO₂ στο αέριο μίγμα της τροφοδοσίας της αντίδρασης WGS. Η χημική δομή των ειδών αυτών είναι: γραμμικό και γεφυρωμένο CO στον Pt, φορμικά (HCOO⁻), καρβοξυλικά (-COOH) και ανθρακικά (CO₃²⁻) είδη στο υπόστρωμα. Διαπιστώθηκε η σημαντική επίδραση του υποστρώματος στη ισχύ του δεσμού Pt-CO και στη συσσώρευση ανθρακικών ειδών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] T. López, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, A. Buljan, J. Solid State Chem., 177 (2004) 1873.
- [2] J.T. Bastow, H.J. Witfield, Chem. Mater. 11 (1999) 3518.
- [3] M.R. Mohammadi, D.J. Fray, Sens. Actuat. B: Chem. 150 (2010) 631.
- [4] F.A. Cotton, C.A. Murillo, M. Bochmann, R.N. Grimes, Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition, ISBN-10: 0471199575.
- [5] J.W. Niemantsverdriet, "Spectroscopy in Catalysis: An Introduction", 3rd Edition, Wiley, 2007.
- [6] S. Yang, W. Zhu, Z. Jiang, Z. Chen, J. Wang, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 8499.
- [7] T. Baidya, A. Gayen, M.S. Hegde, N. Ravishankar, L. Dupont, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 5262.
- [8] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, J. Catal. 240 (2006) 114.
- [9] F.C. Meunier, D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, R. Burch, Appl. Catal. A: Gen. 289 (2005) 104.
- [10] K. Sohlberg, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 6609.
- [11] C.N. Costa, T. Anastasiadou, A.M. Efstathiou, J. Catal., 194 (2000) 250.
- [12] T. Ioannides, X.E. Verykios, J. Catal., 161 (1996) 560.
- [13] C.M. Kalamaras, S. Americanou, A.M. Efstathiou, J. Catal. 279 (2011) 287.
- [14] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, J. Catal. 264 (2009) 117.
- [15] F.A. Cotton, C. A. Murillo, M. Bochmann, R.N. Grimes, Advanced Inorganic Chemistry, 6th ed.; John Wiley & Sons: New York, ISBN-10: 0471199575.
- [16] C.M. Kalamaras, I.D. Gonzalez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 11595.
- [17] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 523.
- [18] F.C. Meunier, G. Yablonsky, D. Reid, S.O. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, M. Lazman, Catal. Today 138 (2008) 216.
- [19] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, J. Catal., 67 (1981) 90.
- [20] C. Ratnasamy, J.P. Wagner, Catal. Rev. 51 (2009) 325-440.
- [21] A.A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J.L. Ratts, W. Ruettinger, R.J. Farrauto, G.E. Blau, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, Catal. Today 123 (2007) 224.

- [22] C.M. Kalamaras, G.G. Olympiou, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 138 (2008) 228.
- [23] M. Ojeda, E. Iglesia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) 4800.
- [24] H.L. Ma, J.Y. Yang, Y. Dai, Y.B. Zhang, B. Lu, G.H. Ma, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 7497.
- [25] F. Parmigiani, E. Kay, H. Seki, *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 3031.
- [26] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, *J. Catal.* 164 (1996) 173.
- [27] T. Baidya, A. Gayen, M.S. Hegde, N. Ravishankar, L. Dupont, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5262.
- [28] S. Letichevsky, C.A. Tellez, R.R. de Avillez, M.I.P. da Silva, M.A. Fraga, L.G. Appel, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 203.
- [29] L.V. Mattos, E.R. De Oliveira, P.D. Resende, F.B. Noronha, F. B. Passos, *Catal. Today* 77 (2002) 245.
- [30] B. Zhang, D. Li, X. Wang, *Catal. Today* 158 (2010) 348.
- [31] H. Cordatos, T. Bunluesin, J. Stubenrauch, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 785.
- [32] H. Cordatos, D. Ford, R.J. Gorte, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18128.
- [33] K. Polychronopoulou, C.M. Kalamaras, A.M. Efstathiou, *Recent Pat. Mater. Sci.* 4 (2011) 122.
- [34] K. Polychronopoulou, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 116 (2006) 341.
- [35] K.-P. Yu, W.-Y. Yu, M.-C. Kuo, Y.-C. Liou, S.-H. Chien, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 112.
- [36] D. Salinas, S. Guerrero, P. Araya, *Catal. Commun.* 11 (2010) 773.
- [37] K. Polychronopoulou, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 228 (2004) 417.
- [38] K. Polychronopoulou, A. Bakandritsos, V. Tzitzios, J.L.G. Fierro, A. M. Efstathiou, *J. Catal.* 241 (2006) 132.
- [39] K. Polychronopoulou, K. Giannakopoulos, A.M. Efstathiou, *Appl. Catal. B: Environ.* 111-112 (2012) 360.
- [40] J. Fraissard, L. Petrakis, *Acidity and Basicity of Solids-Theory, Assessment and Utility*; NATO ASI Series, Kluwer Academic: Netherlands, 1994.
- [41] M.E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 220 (2004) 229.
- [42] P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, M. Daturi, G. Blanchard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 187.
- [43] M. Primet, *J. Catal.* 88 (1984) 273.

- [44] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2011) 738, and references therein.
- [45] T. Ioannides, X.E. Verykios, *J. Catal.* 161 (1996) 560.
- [46] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 252 (2003) 107.
- [47] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlogl, *J. Catal.* 237 (2006) 1.
- [48] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 141 (1993) 71, and references therein.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WGS ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ Ce/La

5.1. Εισαγωγή

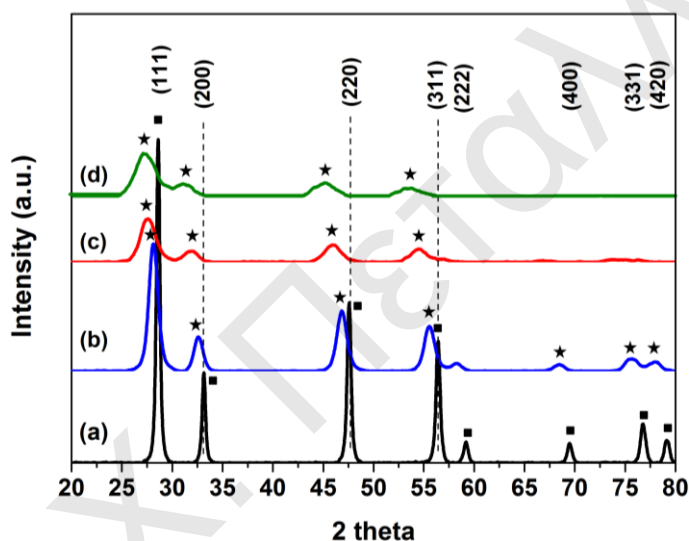
Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η καταλυτική συμπεριφορά των στηριζόμενων καταλυτών Pt (0.5 %κ.β.) σε στερεά υποστρώματα Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση του ατομικού λόγου Ce/La στην ενεργότητα της αντίδρασης WGS στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-400°C. Τα στερεά υποστρώματα Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA). Με στόχο τη συσχέτιση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των στερεών με την καταλυτική τους ενεργότητα χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλες τεχνικές όπως: XRD, SAED, BET, SEM, TPD-H₂, HAADF/STEM, OSC, H₂-TPR, TPD-CO, TPD-CO₂, TPD-NH₃, *in situ* DRIFTS-CO, *in situ* Raman, *in situ* UV-vis/DRS, και ισοθερμοκρασιακή ισοτοπική εναλλαγή με χρήση ¹⁸O ακολουθούμενη από την αντίδραση WGS. Η ποσότητα του άνθρακα (μmol/g) που εναποτίθεται στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS ποσοτικοποιήθηκε μετά από χρήση της τεχνικής θερμοπρογραμματιζόμενης οξειδωσης (TPO). Το αποτέλεσμα αυτό συσχετίστηκε με την ενεργότητα των υπόψη στερεών καταλυτών ως προς την αντίδραση WGS.

5.2. Χαρακτηρισμός Καταλυτών

5.2.1. Δομή, υφή και μορφολογία στερεών υποστρωμάτων Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται περιθλασογράμματα XRD των στερεών Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5 και 0.8) μετά από πύρωσή τους στους 600°C για 10 h. Στο στερεό CeO₂ (Σχήμα 5.1α) διαπιστώθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης της κυβικής δομής φθορίτη (JCPDS 81-0792 XRD card file). Τα περιθλασογράμματα XRD των μικτών οξειδίων Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.2, 0.5 και 0.8, Σχήμα 5.1β-δ) εμφάνισαν τις ίδιες κορυφές περίθλασης με το CeO₂. Το πιο πάνω αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι η κυβική δομή φθορίτη διατηρείται για όλες τις συστάσεις του στερεού Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5 και 0.8). Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [1-6], η μέθοδος λύματος πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA) οδηγεί στο σχηματισμό στερεού διαλύματος Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} για τιμές x μικρότερες από 52 at.%. Στα περιθλασογράμματα XRD των στερεών Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} και

$Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-\delta}$ δεν παρατηρήθηκαν κορυφές που να οφείλονται στην κρυσταλλική φάση του La_2O_3 . Το αποτέλεσμα αυτό δεν αποκλείει το σχηματισμό νανοκρυσταλλιτών La_2O_3 με ένα ποσοστό %κ.β. μικρότερο από 5.0, και με ένα μέσο μέγεθος πρωτογενών σωματιδίων μικρότερο από 4 nm, μεγέθη κατώτερα από το όριο ανίχνευσης τους από την τεχνική XRD. Όλες οι κορυφές περίθλασης των μικτών οξειδίων $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.2, 0.5, 0.8$) είναι μετατοπισμένες σε μικρότερες γωνίες 2θ σε σχέση με την καθαρή φάση CeO_2 . Η μετατόπιση των κορυφών αποδεικνύει ότι μέρος του La^{3+} έχει ενσωματωθεί στη δομή του CeO_2 , οδηγώντας σε διαστολή του πλέγματός και στο σχηματισμό στερεού διαλύματος $Ce_{1-y}La_yO_{2-d}$. Το κρυσταλλικό πλέγμα διαστέλλεται εξαιτίας της μεγαλύτερης ιοντικής ακτίνας La^{3+} (1.27 Å) σε σύγκριση με αυτή του Ce^{4+} (0.97 Å).



Σχήμα 5.1: Περιθλασογράμματα XRD των στερεών $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8) μετά από πύρωση στους $600^\circ C$ για 10 h. (α) CeO_2 , (β) $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$, (γ) $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ και (δ) $Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-\delta}$.

Στον Πίνακα 5.1 δίνεται το μέγεθος των πρωτογενών κρυστάλλων (d_c , nm), η ενδοπλεγματική απόσταση ($d_{(111)}$, Å), η παράμετρος πλέγματος (a , Å), ο όγκος της κυψελίδας (Å³) και η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος (ϵ , %) των στερεών $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$). Το μέγεθος των πρωτογενών κρυστάλλων υπολογίστηκε από την εξίσωση Scherrer (Εξ. 3.1) [7] με βάση το πλάτος στο ήμισυ του μεγίστου (FWHM) της κορυφής (111). Το μέγεθος των πρωτογενών κρυστάλλων του CeO_2 βρέθηκε ίσο με 19.5 nm, ενώ μετά από εισαγωγή του La^{3+} στο πλέγμα του CeO_2 αυτό βρέθηκε να μειώνεται σημαντικά (7.7-3.3 nm). Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση La^{3+} στα στερεά, το μέγεθος των πρωτογενών κρυστάλλων μειώνεται. Επιπλέον, μετά από πύρωση των στερεών $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ στους $600^\circ C$ για 42 h δεν διαπιστώθηκαν σημαντικές

αλλαγές στο μέγεθος των πρωτογενών κρυστάλλων (Πίνακας 5.1). Το πιο πάνω αποτέλεσμα δείχνει την πολύ καλή θερμική σταθερότητα των στερεών $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$.

Με βάση τη κορυφή περίθλασης (111) και την Εξ. 3.2 (ενότητα § 3.3.1) υπολογίστηκε η παράμετρος πλέγματος a (Å). Για το CeO_2 βρέθηκε ίση με 5.4057 Å, ενώ για τα μικτά οξειδία $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ εμφανίζεται να είναι μεγαλύτερη (Πίνακας 5.1). Η παράμετρος πλέγματος βρέθηκε να αυξάνεται κατά 1.0, 3.0 και 4.0% μετά από ενσωμάτωση 20, 50 και 80 at.% La^{3+} στο πλέγμα του CeO_2 , αντίστοιχα. Οι τιμές όγκου της κυψελίδας (Πίνακας 5.1) αποδεικνύουν τη διαστολή του πλέγματος του CeO_2 μετά από ενσωμάτωση του La^{3+} .

Πίνακας 5.1: Μέγεθος πρωτογενών κρυστάλλων (d_c , nm), ενδοπλεγματική απόσταση ($d_{(111)}$, Å), παράμετρος πλέγματος (a , Å), όγκος κυψελίδας (Å³) και παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος (ϵ , %) των στερεών $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8) μετά από πύρωσή στους 600°C για 10 h.

Στερεά	d_c (nm) ^(α)	$d_{(111)}$ (Å) ^(α)	a (Å) ^(α)	a^3 (Å ³) ^(α)	ϵ (%) ^(γ)
CeO_2	19.5	3.1210	5.4057	157.96	0.018
$Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$	7.7 (7.7) ^(β)	3.1580	5.4698	163.65	0.181
$Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$	4.6 (5.1) ^(β)	3.2173	5.5725	173.04	0.384
$Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-\delta}$	3.3 (3.6) ^(β)	3.2580	5.6430	179.69	0.684

^(α): υπολογίστηκε από το κρυσταλλικό επίπεδο (111) του CeO_2 .

^(β): μετά από πύρωσή στους 600°C για 42 h.

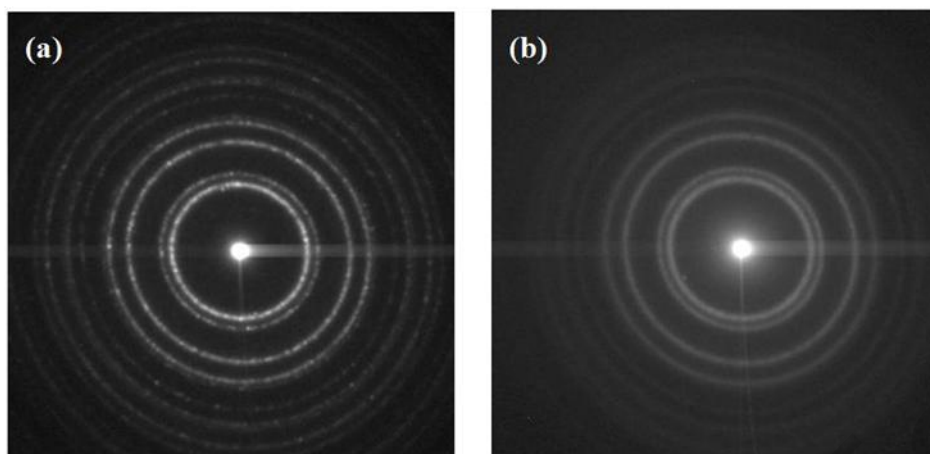
^(γ): υπολογίστηκε από την Εξ. (3.4).

Η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος (micro-strain, ϵ , %) υπολογίστηκε από την Εξ. 3.4 (ενότητα §3.3.1). Η παραμόρφωση (ϵ , strain) ορίζεται ως η αλλαγή της απόστασης μεταξύ δυο ατομικών επιπέδων d ενός παραμορφωμένου δείγματος σε σύγκριση με ένα μη παραμορφωμένο [8]. Το κρυσταλλικό πλέγμα ενός στερεού παραμορφώνεται εξαιτίας των ενδογενών κενών θέσεων οξυγόνου (ύπαρξη του Ce^{3+} στο CeO_2) και λόγω της αντικατάστασης του κατιόντος Ce^{4+} (0.97 Å) με το μεγαλύτερο κατιόν La^{3+} (1.27 Å). Το κρυσταλλικό πλέγμα του CeO_2 που παρασκευάστηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. έχει μικρή τιμή παραμόρφωσης ($\epsilon = 0.018$ %), γεγονός όμως που υποδεικνύει την παρουσία Ce^{3+} στο στερεό. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα φάσματα Raman (580-600 cm^{-1}) που παρουσιάζονται στο Κεφ. 5.4.6. Μετά από εισαγωγή του La^{3+} στα στερεά (20-80 at.%) παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση της παραμόρφωση από 10 έως 38 φορές. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει την αύξηση των ατελειών στα στερεά μετά από μείωση του ατομικού λόγου Ce/La. Συγκρίνοντας τα μικτά οξειδία δημητρίου διαπιστώνουμε ότι το $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ έχει το μεγαλύτερο μέγεθος

σωματιδίων (7.7 nm) και τη μικρότερη τιμή παραμόρφωση (0.181 %). Αντίθετα, το στερεό $Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-\delta}$ έχει το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων (3.3 nm) και τη μεγαλύτερη παραμόρφωση (0.684 %).

Η τεχνική περίθλασης ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) χρησιμοποιήθηκε για να διασταυρωθούν τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη τεχνική περίθλασης ακτίνων-X (XRD). Η περίθλαση ηλεκτρονίων είναι μια κρυσταλλογραφική τεχνική που πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια εφαρμογής της τεχνικής TEM [9]. Εξαιτίας του ότι το μήκος κύματος των υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων είναι πολύ μικρότερο από την απόσταση δυο ατομικών επιπέδων ($\lambda \ll d$), τα άτομα δρουν ως φράγματα περίθλασης για τα ηλεκτρόνια. Έτσι, κάποιο κλάσμα ηλεκτρονίων περιθλάται σε συγκεκριμένες γωνίες που εξαρτώνται από την κρυσταλλική δομή του στερεού, ενώ κάποιο περνά μέσα από το δείγμα χωρίς να αποκλίνει. Η τεχνική περίθλασης ηλεκτρονίων ονομάζεται «επιλεγμένης περιοχής» διότι ο χρήστης μπορεί εύκολα να επιλέξει κάποιο μέρος του δείγματος και να καταγράψει το περιθλασόγραμμα [9]. Οι διαφορές της τεχνικής περίθλασης ηλεκτρονίων από τη περίθλαση ακτίνων-X είναι: (α) το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων είναι περίπου εκατό φορές μικρότερο από αυτό των ακτίνων-X, (β) στη περίθλαση ηλεκτρονίων οι γωνίες περίθλασης είναι πολύ μικρές $0 < \theta < 2^\circ$, ενώ για τις ακτίνες-X $0 < \theta < 180^\circ$, και (γ) τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν πιο ισχυρά με την ύλη από ότι οι ακτίνες-X. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να λαμβάνονται φάσματα σε μικρό χρονικό διάστημα (μερικά δευτερόλεπτα) και να δίνονται πληροφορίες για μικρότερους κρυστάλλους εστιάζοντας τη δέσμη ηλεκτρονίων σε αυτούς [9].

Στο Σχήμα 5.2 δίνονται περιθλασογράμματα ηλεκτρονίων επιλεγμένης περιοχής (SAED) για τα στερεά $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ και $Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-\delta}$. Οι ομόκεντροι δακτύλιοι προκύπτουν από τα ηλεκτρόνια που περιθλώνται από τα διάφορα επίπεδα του κρυστάλλου. Κάθε ομόκεντρος δακτύλιος αντιστοιχεί σε διαφορετικό κρυσταλλικό επίπεδο (Σχήμα 5.2). Επίσης, όσο πιο έντονο είναι το χρώμα των δακτυλίων τόσο πιο κρυσταλλικό είναι το στερεό. Η άσπρη κηλίδα στο κέντρο των δακτυλίων οφείλεται στα ηλεκτρόνια που δεν περιθλώνται από το στερεό [9]. Όταν στα περιθλασογράμματα ηλεκτρονίων εμφανίζεται μόνο η άσπρη κηλίδα στο κέντρο και δεν υπάρχουν ομόκεντροι δακτύλιοι, τότε το υπό εξέταση στερεό είναι άμορφο. Από το Σχήμα 5.2 διαπιστώνεται ότι τα δυο δείγματα είναι πολυκρυσταλλικά. Το εντονότερο χρώμα των δακτυλίων του στερεού $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ οφείλεται στη μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα του δείγματος αυτού σε σχέση με το στερεό $Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-\delta}$, κάτι το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD (7.7 έναντι 3.3 nm).



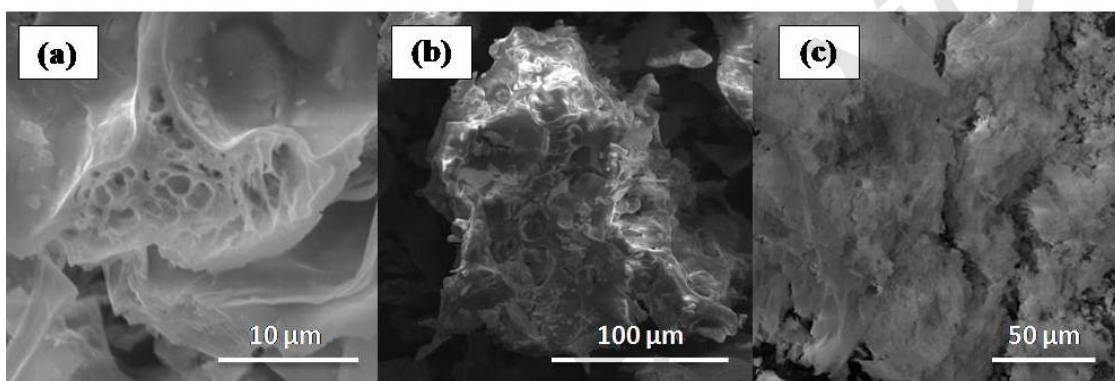
Σχήμα 5.2: Περιθλασογράμματα Ηλεκτρονίων Επιλεγμένης Περιοχής (SAED) για τα στερεά (α) $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και (β) $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$.

Στον Πίνακα 5.2 δίνονται οι τιμές της ειδικής επιφάνειας (SSA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), του ειδικού όγκου των πόρων (V_p , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) και της μέσης διαμέτρου των πόρων (d_p , nm) των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0). Το στερεό $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ έχει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, όπου αυτή μειώνεται με μείωση του ατομικού λόγου Ce/La. Ο όγκος των πόρων των μικτών οξειδίων βρέθηκε να είναι μεγαλύτερος σε σύγκριση με τα απλά οξείδια. Η μέση διάμετρος των πόρων των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ βρέθηκε να παίρνει τιμές στην περιοχή 4.1-9.3 nm (μεσοπορώδη υλικά). Συγκεκριμένα, βρέθηκε να μειώνεται κατά 39% μετά από ενσωμάτωση 20 at.% La^{3+} στο πλέγμα του CeO_2 και να αυξάνεται με αύξηση της at.% περιεκτικότητας σε La. Τα πιο πάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά που αναφέρθηκαν από τους Reddy et al. [10] για τα στερεά $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ τα οποία παρασκευάστηκαν με την τροποποιημένη μέθοδο συγκαταβύθισης (modified co-precipitation), όπου, μετά από εισαγωγή 20 at.% La^{3+} στο οξείδιο του δημητρίου, η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε κατά 1.6 φορές. Ο Krishna et al. [11] έχουν δείξει μετά από χρήση φασματοσκοπίας Raman ότι η εισαγωγή La^{3+} στο οξείδιο του δημητρίου έχει ως αποτέλεσμα η διαδικασία της συσσωμάτωσης (sintering) να μετατοπίζεται για περισσότερο από 100°C και ταυτόχρονα να βελτιώνεται η ειδική επιφάνειά (m^2/g) του στερεού. Ο Alifanti et al. [12] διαπίστωσαν ότι, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του στερεού σε Zr^{4+} , η ειδική επιφάνεια των υλικών $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ μειώνεται. Επιπλέον, η Constantinou et al. [13] αναφέρουν αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά 53% με ενσωμάτωση 4 at.% La^{3+} στο $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που λήφθηκαν στα στερεά CeO_2 , $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$. Σε όλες τις περιπτώσεις λήφθηκε σπογγώδης μορφολογία με μέσο μέγεθος δευτερογενών σωματιδίων ίσο με 200 nm.

Πίνακας 5.2: Τιμές ειδικής επιφάνειας (SSA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ειδικού όγκου πόρων (V_p , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) και μέσης διαμέτρου των πόρων (d_p , nm) των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$).

Στερεά	SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
CeO_2	14.5	0.029	6.7
$\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	42.1	0.059	4.1
$\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	22.4	0.059	7.9
$\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$	14.3	0.041	9.3
La_2O_3	6.7	0.017	9.3



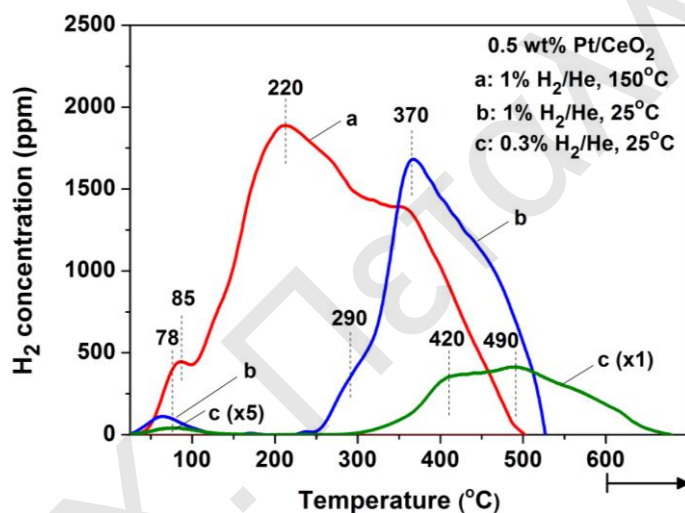
Σχήμα 5.3: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που λήφθηκαν στα στερεά (α) CeO_2 , (β) $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και (γ) $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ μετά από πύρωσή τους στους 600°C για 10 h.

5.2.2. Διασπορά και μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt

5.2.2.1. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφιση H_2 (TPD- H_2)

Στο Σχήμα 5.4 δίνονται τα προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφισης H_2 για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/ CeO_2 μετά από χημική προσρόφιση 1 % H_2/He στους 150°C , 1 % H_2/He στους 25°C , και 0.3 % H_2/He στους 25°C . Στην περίπτωση της χημικής προσρόφισης με 1 % H_2/He στους 150°C (Σχήμα 5.4α) παρατηρήθηκαν δυο κορυφές εκρόφισης στους 85 και 220°C , καθώς και ένας ώμος στη δεύτερη κορυφή εκρόφισης στους 357°C . Το προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφισης H_2 που λήφθηκε μετά από προσρόφιση 1 % H_2/He στους 25°C παρουσιάζει δυο κορυφές στους 64 και 370°C (Σχήμα 5.4β). Η δεύτερη κορυφή παρουσιάζει ώμο στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή (290°C) και ένα στην υψηλή περιοχή (440°C). Στην περίπτωση της χημικής προσρόφισης H_2 στους 25°C , όπου χρησιμοποιήθηκε μικρότερη συγκέντρωση υδρογόνου (0.3 % H_2/He), διαπιστώθηκε η ύπαρξη δυο κορυφών εκρόφισης (78 και 490°C). Η τελευταία παρουσιάζει δυο ώμους στους 420 και 550°C (Σχήμα 5.4γ). Με αύξηση της θερμοκρασίας προσρόφισης από τους 25 στους 150°C τα μέγιστα των κορυφών εκρόφισης H_2 (T_M) στη

χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή (64-78°C) μετατοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (85°C), ενώ η δεύτερη κορυφή που βρίσκεται στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή (370-490°C) μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (220°C). Με μείωση της μερικής πίεσης του υδρογόνου στο αέριο μίγμα προσρόφησης από 7.6 (1 % H₂/He) σε 2.3 Torr (0.3 % H₂/He), για θερμοκρασία προσρόφησης 25°C, όλες οι κορυφές εκρόφησης μετατοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα πιο πάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η θερμοκρασία προσρόφησης αλλά και η μερική πίεση του υδρογόνου στο αέριο μίγμα προσρόφησης επιδρούν σημαντικά στη μορφή, στα μέγιστα των θερμοκρασιών των κορυφών εκρόφησης, και στην ποσότητα του H₂ που χημειοροφάται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4 και στον Πίνακα 5.3.



Σχήμα 5.4: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ του καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ μετά από χημική προσρόφηση (α) 1 % H₂/He στους 150°C, (β) 1 % H₂/He στους 25°C και (γ) 0.3 % H₂/He στους 25°C.

Ο Levy et al. [14] παρουσίασαν προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ του καταλύτη 2 %κ.β. Pt/CeO₂ μετά από αναγωγή στους 500°C για 5 h. Η χημική προσρόφηση H₂ πραγματοποιήθηκε στους 25 και 500°C με χρήση αέριου μίγματος 1 % H₂/He. Όταν η προσρόφηση H₂ έγινε στους 25°C, διαπίστωσαν δυο κορυφές εκρόφησης (125 και 600°C), ενώ όταν η προσρόφηση H₂ έγινε στους 500°C εμφανίστηκε μόνο μια κορυφή εκρόφησης (305°C). Η διαφορά των προφίλ TPD που παρουσιάστηκαν από τον Levy et al. [14] με αυτά της παρούσας Δ.Δ. πρέπει να οφείλονται στην υψηλότερη θερμοκρασία αναγωγής (500 έναντι 300°C στην παρούσα Δ.Δ.), στον μικρότερο ρυθμό θέρμανσης (20 έναντι 30°C/min στην παρούσα Δ.Δ.), και στη μικρότερη ροή του φέροντος αερίου (20 έναντι 30 cc/min στην παρούσα Δ.Δ.). Ο Kalamaras et al. [15] σε πειράματα H₂-TPD στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ έδειξαν πολλαπλές κορυφές εκρόφησης H₂ (χρησιμοποιήθηκε εμπορικό

CeO₂ (Aldrich CAS 1306-38-3) ειδικής επιφάνειας 5.6 m²/g). Όμοια προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ λήφθηκαν από τον Fornasiero et al. [16] για τους καταλύτες Pt/Ce_{1-x}Zr_xO₂/Al₂O₃. Συγκεκριμένα, αναφέρονται τρεις κορυφές εκρόφησης στους 50, 190 και 370°C, όπου για T>400°C λαμβάνουν χώρα φαινόμενα back-spillover υδρογόνου.

Στον Πίνακα 5.3 δίνεται ο λόγος H/Pt για τις τρεις διαφορετικές συνθήκες προσρόφησης H₂, η διασπορά Pt (D, %) και το μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (d_{Pt}, nm), όπως υπολογίστηκαν από την τεχνική TPD-H₂. Ο λόγος H/Pt για τον καταλύτη Pt/CeO₂ βρέθηκε ίσος με 3.1 για προσρόφηση H₂ στους 150°C, και βρέθηκε να μειώνεται σε 1.6 για προσρόφηση H₂ στους 25°C με αέριο μίγμα 1 % H₂/He (7.6 Torr). Τα αποτελέσματα αυτά (H/Pt > 1) υποδεικνύουν την παρουσία του φαινομένου spillover από το Pt στα O²⁻ του υποστρώματος. Bernal et al. [17] αναφέρουν ότι το spillover υδρογόνου σε οξειδικά υποστρώματα είναι μια ενεργοποιημένη διαδικασία, όπου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες προσρόφησης το φαινόμενο αυτό μπορεί να περιοριστεί. Ο Salasc et al. [18] αναφέρουν τιμή του λόγου H/Pt ίση με 1.6 μετά από προσρόφηση H₂ στους 25°C σε καταλύτες 0.58 %κ.β Pt/Ce_{1-x}Zr_xO₂ οι οποίοι προηγούμενα είχαν αναχθεί με υδρογόνο στους 300°C. Η ίδια ομάδα ερευνητών [18] διαπίστωσε ότι με μείωση της θερμοκρασίας αναγωγής στους 200°C αυξάνεται σημαντικά ο λόγος H/Pt σε 12.4, προφανώς λόγω του φαινομένου spillover H₂ από το μέταλλο στο υπόστρωμα. Πολλές εργασίες [16, 18-20] αναφέρουν ότι η θερμοκρασία αναγωγής επιδρά σημαντικά στο λόγο H/Pt. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αναγωγής από 200 σε 500°C μειώνεται η τιμή του λόγου H/Pt. Το τελευταίο δεν οφείλεται σε διάχυση ανηγμένων ειδών CeO_x στο Pt (decoration effects), αλλά σε ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις Pt-υποστρώματος [19]. Ο Perrichon et al. [20] αναφέρουν τιμές του λόγου H/Pt ίσες με 9.5-0.24 για προσρόφηση H₂ στους 25°C και θερμοκρασίες αναγωγής στην περιοχή 200-500°C.

Στην παρούσα Δ.Δ. όταν η προσρόφηση H₂ έγινε σε θερμοκρασία δωματίου στον καταλύτη Pt/CeO₂ με αέριο μίγμα 0.3 % H₂/He, η τιμή του λόγου H/Pt βρέθηκε ίση με 0.69 (Πίνακας 5.3). Η διασπορά και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt βρέθηκαν να είναι 69% και 1.6 nm, αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε καλή συμφωνία με τις μετρήσεις HAADF/STEM, υποδεικνύοντας την απουσία του φαινομένου spillover στις συνθήκες που εφαρμόστηκαν (Πίνακας 5.3). Έτσι, η κορυφή εκρόφησης στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή (T_{M1} = 78°C) οφείλεται σε ασθενώς προσροφημένο ατομικό υδρογόνο στον Pt, ενώ η δεύτερη κορυφή (T_{M2} = 490°C) σε ισχυρά προσροφημένο ατομικό υδρογόνο στον Pt. Μετά από αποσυνέλιξη του προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (προσρόφηση με 1 % H₂/He στους 25°C), οι κορυφές στους 64, 290 και 370°C

έδωσαν όμοια διασπορά Pt ($D = 67\%$) με αυτή που υπολογίστηκε από μετρήσεις HAADF/STEM, αποδεικνύοντας ότι ο ώμος στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή (440°C) οφείλεται σε εκρόφιση υδρογόνου που σχετίζεται με το φαινόμενο back-spillover H (από το υπόστρωμα στην επιφάνεια Pt).

Πίνακας 5.3: Λόγος H/Pt, διασπορά Pt (D , %) και μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) όπως υπολογίστηκαν από τις τεχνικές TPD- H_2 και HAADF/STEM.

0.5 wt% Pt/ υπόστρωμα	H/Pt ^(a)	H/Pt ^(b)	H/Pt ^(γ)	D (%)	d_{Pt} (nm) ^(c)	d_{Pt} (nm) ^(δ)
CeO ₂	3.1	1.6	0.69	69 ^(γ) , 92 ^(δ)	1.6	1.2 (± 0.3 s.d.)
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	4.9	4.0	0.92	92 ^(γ) , 100 ^(δ)	1.2	1.0 (± 0.2 s.d.)
Ce _{0.5} La _{0.5} O _{2-δ}	-	1.6	0.85	85 ^(γ)	1.3	-
Ce _{0.2} La _{0.8} O _{2-δ}	1.9	1.4	0.78	78 ^(γ)	1.4	-
La ₂ O ₃	-	-	-	100 ^(δ)	-	1.0 (± 0.3 s.d.)

^(a): χημειορρόφιση με 1 vol% H₂/He στους 150°C για 30 min.

^(b): χημειορρόφιση με 1 vol% H₂/He στους 25°C για 30 min.

^(γ): χημειορρόφιση με 0.3 vol% H₂/He στους 25°C για 15 min.

^(δ): Σύμφωνα με τα αποτελέσματα HAADF/STEM.

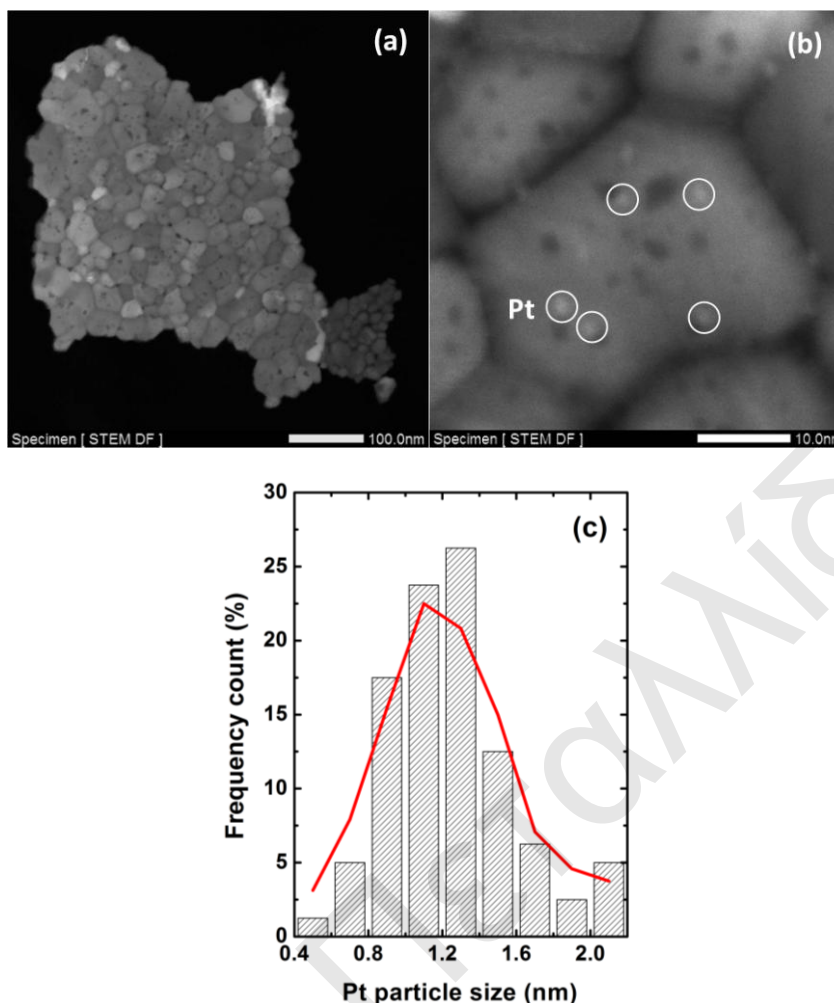
Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} ο λόγος H/Pt βρέθηκε ίσος με 4.9, 4.0 και 0.92 για προσρόφιση H₂ στους 150 και 25°C με χρήση 1 % H₂/He, και στους 25°C με χρήση 0.3 % H₂/He, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.3, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση La³⁺ στα στερεά Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}, ο λόγος H/Pt μειώνεται. Ο Li et al. [21] διαπίστωσαν ότι η παρουσία ευκίνητων οξυγόνων στο υπόστρωμα αυξάνει το spillover υδρογόνου σε θερμοκρασία δωματίου. Να σημειωθεί ότι οι καταλύτες Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} παρουσιάζουν την υψηλότερη και χαμηλότερη τιμή του λόγου H/Pt και OSC, αντίστοιχα (βλέπε ενότητα § 5.4.7).

Η διασπορά (D , %) Pt βρέθηκε ίση με 92, 85 και 78 % που αντιστοιχεί σε μέγεθος σωματιδίων Pt ίσο με 1.2, 1.3 και 1.4 nm, αντίστοιχα για τους καταλύτες Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} και Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ}. Η εισαγωγή 20 at.% La³⁺ στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου οδηγεί επομένως σε αύξηση της διασποράς Pt (μεγαλύτερη συγκέντρωση επιφανειακών ενεργών ειδών Pt, $\mu\text{mol Pt}_s \text{ g}^{-1}$). Όμοια αποτελέσματα βρέθηκαν από τον Perrichon et al. [20] στη μελέτη τους σε καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ}. Στον Πίνακα 5.3 δίνεται το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt όπως υπολογίστηκε από τη τεχνική HAADF/STEM. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε καλή συμφωνία με αυτά των μετρήσεων TPD- H_2 .

5.2.2.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - Διέλευσης Δακτυλιοειδούς Απεικόνισης Σκοτεινού Πεδίου Υψηλής Γωνίας (HAADF/STEM)

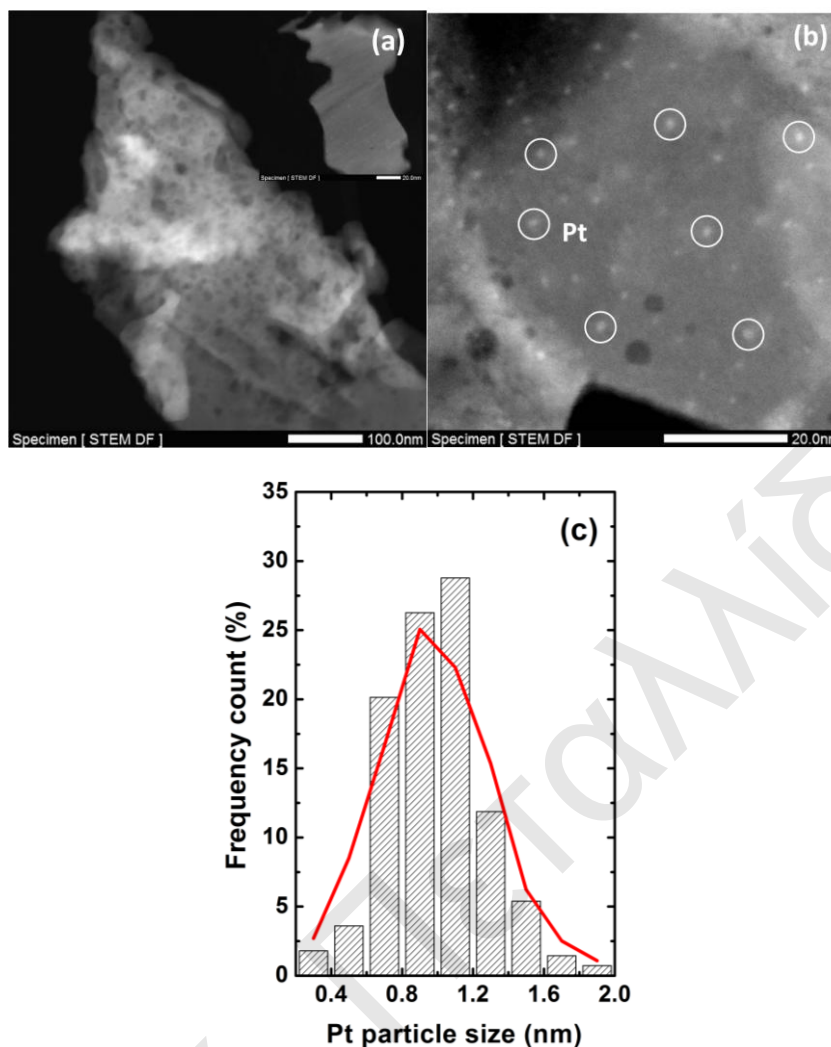
Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται εικόνες HAADF/STEM και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων Pt που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ μετά από οξείδωσή με μίγμα 20% O₂/He στους 600°C για 2 h και αναγωγή με H₂ (1 bar) στους 300°C για 2 h. Ο καταλύτης Pt/CeO₂ αποτελείται από σωματίδια CeO₂ μεγέθους 5 με 40 nm, τα οποία σχηματίζουν συσσωματώματα (agglomerates). Ανιχνεύθηκαν συσσωματώματα μεγέθους μέχρι και 0.5 μm. Βρέθηκε ότι τα μικρά συσσωματώματα CeO₂ ενσωματώνονται με τυχαίο τρόπο, ενώ τα μεγαλύτερα οδηγούν σε διαμόρφωση φυλλόδους μορφής. Οι φωτεινότερες περιοχές της εικόνας του Σχήματος 5.5α αντιστοιχούν σε παχύτερες (thicker) περιοχές του δείγματος, ενώ οι σκοτεινές περιοχές σε πόρους του στερεού. Στο Σχήμα 5.5β φαίνονται νανοσωματίδια Pt ομοιογενώς κατανεμημένα στο CeO₂, ενώ στο Σχήμα 5.5γ δίνεται η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων Pt που λήφθηκε μετά από καταμέτρηση 200 σωματιδίων. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt εκτιμήθηκε ίσο με 1.2 (± 0.3) nm. Σε προηγούμενη δημοσίευση από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης [15] παρουσιάζονται μετρήσεις HAADF/STEM σε καταλύτες 0.1 %κ.β. Pt/CeO₂ και 0.6 %κ.β. Pt/CeO₂ (το CeO₂ που χρησιμοποιήθηκε ήταν εμπορικό με ειδική επιφάνεια 5.6 m²/g), όπου το μέγεθος των σωματιδίων Pt βρέθηκε ίσο με 1.2 και 2.5 nm, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι το CeO₂ που παρασκευάστηκε στα πλαίσια της παρούσας Δ.Δ. με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως οδηγεί σε στερεά με ειδική επιφάνεια και δομή των πόρων που σταθεροποιούν την υψηλή διασπορά Pt μετά από οξείδωση και αναγωγή.

Εικόνες HAADF/STEM λήφθηκαν και για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} μετά από οξείδωσή (20% O₂/He) στους 600°C για 2 h και αναγωγή (H₂, 1 bar) στους 300°C για 2 h (δεν παρουσιάζονται). Ανιχνεύθηκαν νανοσωματίδια Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} μεταξύ 5 και 15 nm, τα οποία σχηματίζουν συσσωματώματα μεγέθους 50-200 nm (μικρότερα από του CeO₂). Σύμφωνα με τις μετρήσεις EDX που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, λήφθηκε μια μέση τιμή του ατομικού λόγου Ce:La ίση με 81:19 με τυπική απόκλιση 2%. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με την ονομαστική σύσταση (nominal composition) που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση αυτού του στερεού. Η μέγιστη και ελάχιστη τιμή του ατομικού λόγου Ce:La βρέθηκε ίση με 85:15 και 77:23, αντίστοιχα, αποδεικνύοντας ότι δεν υπάρχει διαχωρισμός (segregation) του οξειδίου στο δείγμα. Το μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt προσδιορίστηκε σε 1.0 (± 0.2) nm.



Σχήμα 5.5: (α και β) Εικόνες HAADF/STEM και (γ) κατανομή μεγέθους σωματιδίων Pt που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ μετά από οξείδωση (20% O₂/He) στους 600°C για 2 h και αναγωγή (H₂, 1 bar) στους 300°C για 2 h.

Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζονται εικόνες HAADF/STEM και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων Pt που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/La₂O₃ μετά από οξείδωσή του (20% O₂/He) στους 600°C για 2 h και αναγωγή (H₂, 1 bar) στους 300°C για 2 h. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.6^α, ο καταλύτης Pt/La₂O₃ αποτελείται από σωματίδια La₂O₃ μεγάλου μεγέθους (εκατοντάδες nm) με υψηλό πορώδες (porosity). Επίσης, υπάρχουν μερικά μη πορώδη σωματίδια (Σχήμα 5.6α), γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα BET (6.7 m²/g). Στο Σχήμα 5.6β διακρίνονται σωματίδια Pt ομοιογενώς καταναμημένα στο La₂O₃, ενώ στο Σχήμα 5.6γ δίνεται η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων Pt (μετά από καταμέτρηση 200 σωματιδίων) με μέσο μέγεθος ίσο με 1.0 (± 0.3) nm. Σύμφωνα με μετρήσεις EDX, στα σωματίδια Pt διαπιστώθηκε ότι δεν λαμβάνει χώρα η διάχυση ανηγμένων ειδών CeO_x και LaO_x στην επιφάνειά τους (decoration effects). Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με αποτελέσματα HR-TEM [19] μετά από αναγωγή με υδρογόνο σε θερμοκρασίες κάτω των 500°C.



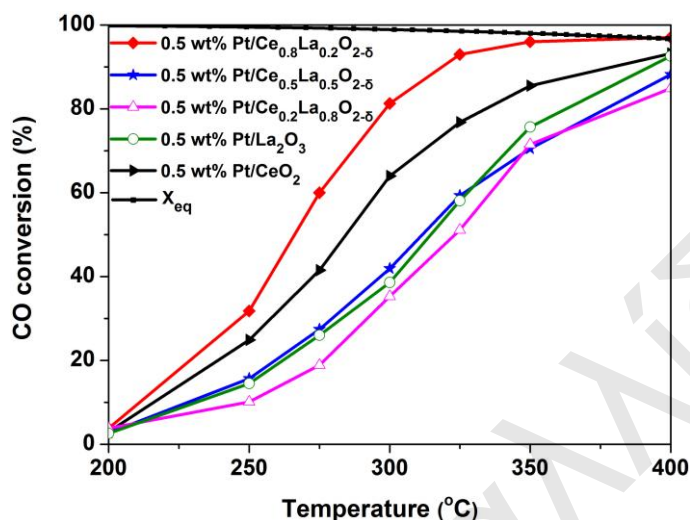
Σχήμα 5.6: (α και β) Εικόνες HAADF/STEM και (γ) κατανομή μεγέθους σωματιδίων Pt που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/La₂O₃ μετά από οξείδωση (20% O₂/He) στους 600°C για 2 h και αναγωγή (H₂, 1 bar) στους 300°C για 2 h.

5.3. Καταλυτική Συμπεριφορά 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}

5.3.1. Επίδραση του λόγου Ce/La

Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται η επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στη μετατροπή CO (WGS αντίδραση) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης σε καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0). Αρχικά πρέπει να σημειωθεί ότι δεν παρήχθηκε CH₄ στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-400°C που μελετήθηκε. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό αφού δείχνει ότι οι καταλύτες Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} δεν προωθούν τη μη επιθυμητή αντίδραση: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.7, η εισαγωγή 20 at.% La³⁺ στο πλέγμα του CeO₂ βελτιώνει σημαντικά τη καταλυτική ενεργότητα της αντίδρασης WGS κυρίως στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή 275-350°C. Συγκεκριμένα, στους 275°C η μετατροπή του CO αυξάνει κατά 1.4 φορές. Αντίθετα, με περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε La³⁺ (50-

80 at.%) διαπιστώθηκε σημαντική μείωση της μετατροπής CO, όπου στους 275°C η μετατροπή CO μειώθηκε κατά 3.2 φορές με αύξηση του La^{3+} από 20 σε 80 at.% στο πλέγμα του CeO_2 .



Σχήμα 5.7: Επίδραση της χημικής σύστασης του υποστρώματος στη μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης (WGS) σε καταλύτες 0.5 %κ.β. $\text{Pt}/\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0). Πειραματικές συνθήκες: $m_{\text{cat}} = 0.5$ g, $\text{GHSV} = 40,000$ h^{-1} , σύσταση τροφοδοσίας: 3 %κ.ό. CO/10 %κ.ό. H_2O /87 %κ.ό. He.

Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_{app}) της αντίδρασης WGS υπολογίστηκε με βάση τους μετρούμενους κινητικούς ρυθμούς ($X_{\text{CO}} < 15$ %) στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-350°C για τον καλύτερο ($\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) και χειρότερο ($\text{Pt}/\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) καταλύτη (Σχήμα 5.7). Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με 18.8 (± 0.3) και 21.0 (± 0.2) kcal mol^{-1} για τους καταλύτες $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, αντίστοιχα. Κινητικοί ρυθμοί της αντίδρασης WGS στα στερεά 0.5 %κ.β. $\text{Pt}/\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0) υπολογίστηκαν στους 250°C. Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζεται η επίδραση του ατομικού λόγου Ce/La στον ειδικό κινητικό ρυθμό ανά γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανά μήκος διεπιφάνειας $\text{Pt}-\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$, R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$). Επιπλέον, δίνεται το ειδικό μήκος της διεπιφάνειας $\text{Pt}-\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ (I_0 , $\text{cm g}_{\text{cat}}^{-1}$). Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.4 διαπιστώνεται ότι το r_{CO} εξαρτάται από το λόγο Ce/La. Για παράδειγμα, το r_{CO} αυξάνεται κατά τέσσερις φορές συγκρίνοντας τους καταλύτες $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ ($0.8 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$) και $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ($3.2 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$). Οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt με υψηλή περιεκτικότητα σε La^{3+} (50-80 at.%) παρουσιάζουν τιμές κινητικού ρυθμού που κυμαίνονται στην περιοχή 0.8-1.3 $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$. Ο ειδικός κινητικός ρυθμός R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) βρέθηκε να είναι μεγαλύτερος για τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ($1.15 \times 10^{-11} \mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) και μικρότερος για τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3$.

($4.3 \times 10^{-12} \mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$). Αυτοί οι δυο καταλύτες παρουσιάζουν το ίδιο I_0 (Πίνακας 5.4). Να σημειωθεί ότι ο αριθμός ατόμων Pt ανά cm (διεπιφάνεια Pt-υποστρώματος) ελάχιστα μεταβάλλεται από το μέγεθος των σωματιδίων Pt και τη σύσταση του μικτού οξειδίου (π.χ. μήκος δεσμού Pt-Pt και $M^{n+}-O_L$, όπου M^{n+} και O_L το κατιόν του μετάλλου και το πλεγματικό οξυγόνο του υποστρώματος, αντίστοιχα). Τα πιο πάνω δεδομένα δείχνουν ότι ο καταλύτης Pt/La₂O₃ διαθέτει κέντρα στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος μικρότερης δραστηριότητας (k) σε σύγκριση με τον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Στο Κεφάλαιο 7 αποδεικνύεται ότι τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS που περιέχουν άνθρακα (C-pool) και υδρογόνο (H-pool) δημιουργούνται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και σε μια μικρή ζώνη γύρω από αυτή. Τα πιο πάνω δείχνουν ότι ο λόγος Ce/La επιδρά σημαντικά στη δραστηριότητα των ειδών που σχηματίζονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος.

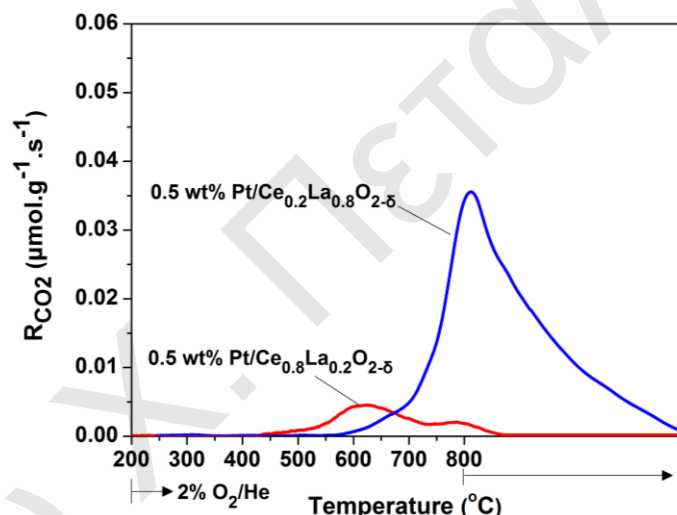
Πίνακας 5.4: Επίδραση του λόγου Ce/La στον ειδικό κινητικό ρυθμό ανά γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανά μήκος διεπιφάνειας Pt-Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (I_0 , $\text{cm g}_{\text{cat}}^{-1}$), R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) στους 250°C ($P_{CO}=0.03 \text{ bar}$, $P_{H_2O}=0.1 \text{ bar}$, $P_{He}=0.87 \text{ bar}$).

0.5 %κ.β. Pt/υπόστρωμα	r_{CO} ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$)	I_0 ($\text{cm g}_{\text{cat}}^{-1}$)	R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$)
CeO ₂	1.80	1.9×10^{11}	0.95×10^{-11}
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	3.20	2.8×10^{11}	1.15×10^{-11}
Ce _{0.5} La _{0.5} O _{2-δ}	1.30	1.7×10^{11}	7.65×10^{-12}
Ce _{0.2} La _{0.8} O _{2-δ}	0.80	1.4×10^{11}	5.70×10^{-12}
La ₂ O ₃	1.20	2.8×10^{11}	4.30×10^{-12}

5.3.1.1. Προσδιορισμός εναποτιθέμενου άνθρακα

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις CO₂ που λήφθηκαν κατά το πείραμα TPO στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} μετά από 4 h αντίδρασης WGS στους 325°C. Στο στερεό Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} λήφθηκαν δυο κορυφές CO₂ (610 και 780°C) που οφείλονται στην οξείδωση δυο διαφορετικών ειδών άνθρακα που σχηματίζονται κατά την αντίδραση WGS. Αντίθετα, στον καταλύτη Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} παρατηρήθηκε μια μεγάλη κορυφή CO₂ στους 800°C με ώμους αριστερά και δεξιά του μεγίστου. Η μετατόπιση των κορυφών παραγωγής CO₂ στο στερεό Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} σε υψηλότερες θερμοκρασίες αποδεικνύει το σχηματισμό λιγότερο δραστικών ειδών άνθρακα. Η συνολική ποσότητα άνθρακα που σχηματίζεται βρέθηκε ίση με 1.8 και 14.5 $\mu\text{mol C g}^{-1}$ για τον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ},

αντίστοιχα. Όμοιο πείραμα TPO πραγματοποιήθηκε και στον καταλύτη Pt/CeO₂ (δεν παρουσιάζεται), όπου η ποσότητα του άνθρακα υπολογίστηκε ίση με 8.2 $\mu\text{mol C g}^{-1}$. Το πιο πάνω αποτέλεσμα δείχνει ότι η χαμηλότερη καταλυτική ενεργότητα του στερεού Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2- δ} , οφείλεται εν μέρει στη δημιουργία μεγαλύτερης συγκέντρωσης άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS με λιγότερη δραστηριότητα στις συνθήκες της αντίδρασης WGS. Έχει αναφερθεί [22] ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη Pt/CeO₂ οφείλεται στο σχηματισμό ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια του υποστρώματος, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης ενεργών καταλυτικών κέντρων στο υπόστρωμα, σύμφωνα με τον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό [15]. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δυναμικές αποκρίσεις των CO₂ (Σχήμα 5.8) δεν αντιπροσωπεύουν τη διάσπαση ανθρακικών ειδών σε CO₂, αφού μετά την αντίδραση WGS η θερμοκρασία αυξήθηκε υπό ροή He στους 800°C μέχρι να μην παρατηρείται CO₂.

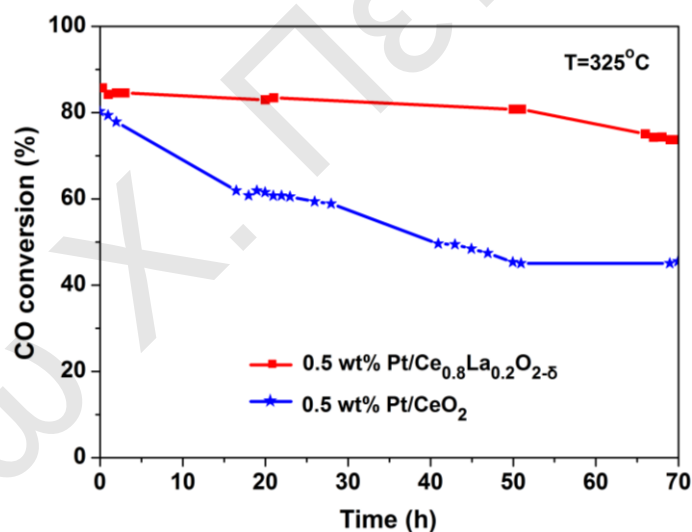


Σχήμα 5.8: Καμπύλες δυναμικής απόκρισης CO₂ που λήφθηκαν κατά το πείραμα TPO στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2- δ} και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2- δ} μετά από 4 h αντίδρασης WGS (3%CO/10%H₂O/He, GHSV = 40,000 h⁻¹) στους 325°C.

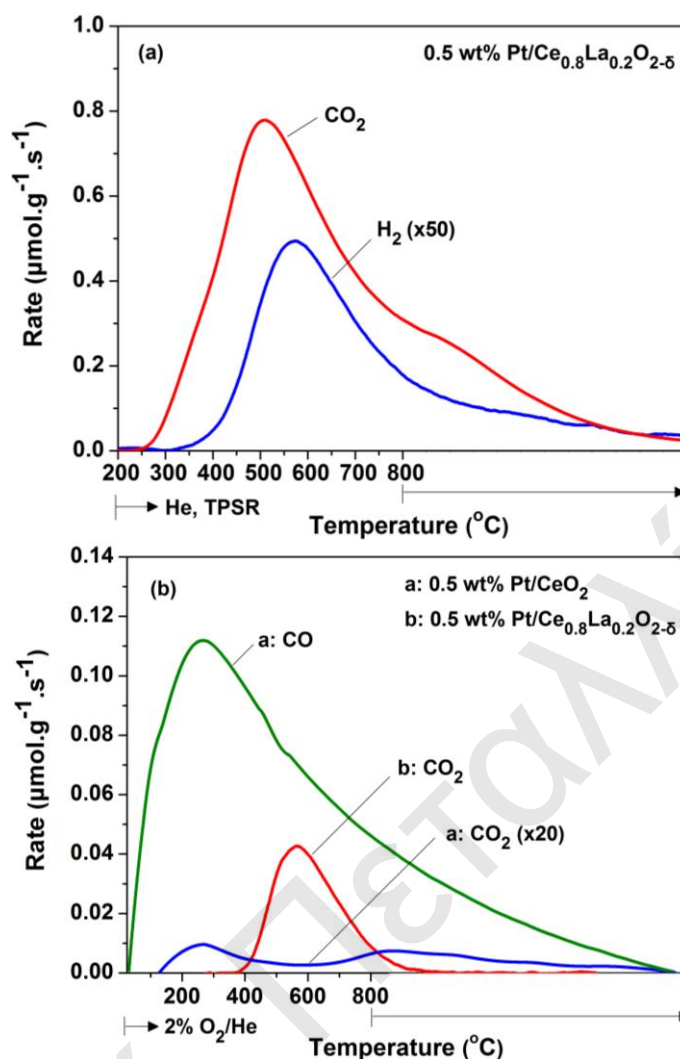
5.3.2. Μελέτη σταθερότητας καταλυτών - προσδιορισμός εναποτιθέμενου άνθρακα

Στο Σχήμα 5.9 δίνεται η μετατροπή του CO με το χρόνο αντίδρασης (70 h) στους 325°C για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2- δ} και 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂. Ο καταλύτης Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2- δ} με την υψηλότερη μετατροπή CO (Σχήμα 5.7) βρέθηκε να είναι πολύ σταθερός για τις πρώτες 50 h κάτω από το μίγμα της αντίδρασης WGS, ενώ τις επόμενες 20 h η μετατροπή του CO μειώνεται από 82 σε 74% (~ 10% μείωση). Αντίθετα, ο καταλύτης Pt/CeO₂ παρουσιάζει σημαντική μείωση στη μετατροπή CO από 80 σε 45% (~ 44% μείωση).

Στο Σχήμα 5.10α παρουσιάζονται οι καμπύλες δυναμικής απόκρισης των H_2 και CO_2 που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} κατά το πείραμα TPSR μετά από 70 h αντίδραση WGS. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10^α, η παραγωγή CO_2 αρχίζει στους 250°C με μέγιστο ρυθμό στους 510°C και με ένα ώμο στην θερμοκρασιακή περιοχή 700-800°C. Η παραγωγή H_2 ξεκινά στους 325°C με μέγιστο ρυθμό στους 570°C, ενώ μια μικρή παραγωγή υδρογόνου συνεχίζει να υπάρχει ισοθερμοκρασιακά στους 800°C. Η ποσότητα των CO_2 και H_2 που σχηματίζεται βρέθηκε να είναι 303.6 και 3.1 $\mu\text{mol g}^{-1}$, αντίστοιχα. Για τον καταλύτη Pt/CeO₂ η ποσότητα του CO_2 και H_2 βρέθηκε ίση με 14.0 και 0.1 $\mu\text{mol g}^{-1}$, αντίστοιχα. Οι ποσότητες αυτές αντιστοιχούν σε μια μεγάλη συγκέντρωση ανθρακικών που συσσωρεύονται στο υπόστρωμα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS και σε μια μικρή συγκέντρωση φορμικών (HCOO⁻) ειδών στο υπόστρωμα. Η μικρή ποσότητα H_2 αντιστοιχεί σε προσροφημένο H στο Pt. Επιπλέον, μέρος του υδρογόνου που παράγεται πιθανόν να προέρχεται και από διάσπαση κάποιας μικρής συγκέντρωσης υδροξυλομάδων (-OH) υπό ροή He. Η ύπαρξη των φορμικών και ανθρακικών ειδών εξακριβώθηκε και από τα πειράματα SSITKA-DRIFTS (Κεφάλαιο 7).



Σχήμα 5.9: Μελέτη σταθερότητας των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ για 70 h υπό το μίγμα της αντίδρασης WGS (3%CO/10%H₂O/He, GHSV = 40,000 h⁻¹) στους 325°C.



Σχήμα 5.10: (α) Δυναμικές αποκρίσεις H_2 και CO_2 που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ κατά το πείραμα TPSR μετά από 70 h αντίδραση WGS. (β) Δυναμικές αποκρίσεις CO και CO_2 που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος TPO σε καταλύτες 0.5 %κ.β. $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ και 0.5 %κ.β. Pt/CeO_2 μετά το πείραμα TPSR.

Στο Σχήμα 5.10β παρουσιάζονται δυναμικές αποκρίσεις των CO και CO_2 που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος TPO σε καταλύτες 0.5 %κ.β. $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ και 0.5 %κ.β. Pt/CeO_2 μετά το πείραμα He-TPSR. Η δυναμική απόκριση του CO_2 που λήφθηκε στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ αρχίζει σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με αυτή στο πείραμα He-TPSR (250 έναντι 400 $^{\circ}\text{C}$), με μέγιστο στους 565 $^{\circ}\text{C}$. Η ποσότητα του άνθρακα που απομακρύνεται από την επιφάνεια του καταλύτη κατά το πείραμα TPO βρέθηκε ίση με 10.2 $\mu\text{mol C g}^{-1}$. Στο στερεό Pt/CeO_2 παράχθηκε CO και CO_2 κατά τη διάρκεια του πειράματος TPO. Η παραγωγή CO αρχίζει στους ~ 30 $^{\circ}\text{C}$ με μέγιστο στους 270 $^{\circ}\text{C}$ και ένα μεγάλο ώμο στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή. Μικρή ποσότητα CO_2 βρέθηκε να παράγεται (δυο κορυφές με μέγιστα στους 270 και 800 $^{\circ}\text{C}$) σε σύγκριση με το CO. Η ποσότητα του άνθρακα για τον καταλύτη Pt/CeO_2 βρέθηκε ίση με 164.3 $\mu\text{mol C g}^{-1}$. Τα πιο πάνω αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι ο καταλύτης

Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} συσσωρεύει στην επιφάνειά του 16 φορές μικρότερη ποσότητα άνθρακα από ότι το στερεό με τη δεύτερη υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα (Pt/CeO₂, Σχήμα 5.7).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από το πείραμα TPO μετά από 4 και 70 h αντίδρασης (Σχήμα 5.8 και 5.10) διαπιστώνεται ότι ο κύριος λόγος απενεργοποίησης του καταλύτη Pt/CeO₂ (Σχήμα 5.9) οφείλεται στη συσσώρευση πιο ανενεργού άνθρακα στην επιφάνειά του καταλύτη (164.3 έναντι 10.2 μmol C g⁻¹). Η υψηλότερη ενεργότητα και σταθερότητα του καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ασθενών και μέτριας ισχύος βασικών κέντρων σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στερεά Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (βλέπε § 5.4.2), φαίνεται να οφείλεται και στην δυνατότητά του για αεριοποίηση του εναποτιθέμενου άνθρακα (Σχήμα 5.10β) σε συμφωνία και με την βιβλιογραφία [23-25].

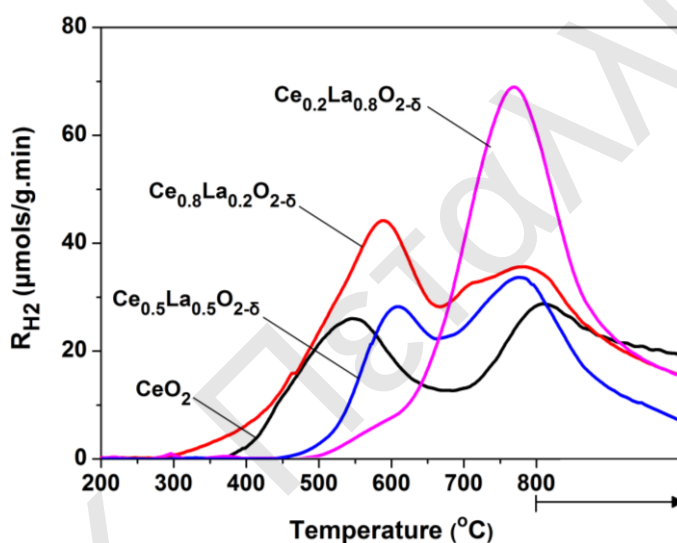
5.4. Κατανόηση της Επίδρασης του Λόγου Ce/La στην Καταλυτική Συμπεριφορά Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αποτελέσματα από διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού των καταλυτών με στόχο τη λήψη πληροφοριών που να δικαιολογούν την καταλυτική απόδοση (Σχήμα 5.7) και τα κινητικά αποτελέσματα (Πίνακας 5.4) που παρουσιάστηκαν προηγουμένως.

5.4.1. Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H₂-TPR)

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζονται τα προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (H₂-TPR) των στερεών Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5 και 0.8). Τα προφίλ H₂-TPR εμφανίζουν δυο κύριες κορυφές. Οι κορυφές στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή (370-700°C) αντιστοιχούν σε αντίδραση του επιφανειακού οξυγόνου, ενώ οι κορυφές σε T > 700°C στην αντίδραση των οξυγόνων στα βαθύτερα εσωτερικά στρώματα των κρυσταλλιτών του στερεού [26, 27]. Η προσθήκη 20 at.% La³⁺ στο πλέγμα του CeO₂ έχει ως αποτέλεσμα οι κορυφές να μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (300°C), υποδεικνύοντας τη δημιουργία ευκόλως αντιδρώντων οξυγόνων (μείωση της ενέργειας δεσμού Mⁿ⁺-O²⁻). Αντίθετα, με μείωση του λόγου Ce/La παρατηρήθηκε μετατόπιση των κορυφών σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ολοκλήρωση των δυναμικών αποκρίσεων υδρογόνου οδηγεί στον υπολογισμό της συνολικής ποσότητας υδρογόνου που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος H₂-TPR. Το στερεό Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} (437 μmol g⁻¹) έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ατομικού οξυγόνου που αντιδρά με το υδρογόνο, ενώ το Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} τη μικρότερη (282 μmol g⁻¹). Η ποσότητα του οξυγόνου που αντιδρά με το υδρογόνο για τα στερεά Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και CeO₂ βρέθηκε ίση με 400 και 339 μmol g⁻¹, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.11, το στερεό υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ έχει τον μεγαλύτερο ρυθμό κατανάλωσης υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες (<400°C), κάτι που δείχνει την ύπαρξη ευκίνητων ειδών οξυγόνου στην επιφάνειά του. Τα είδη αυτά (O/OH), κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS διαχέονται από το υπόστρωμα στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, οδηγώντας τελικά στην οξείδωση του CO που βρίσκεται στην επιφάνεια Pt. Έτσι, η καλύτερη καταλυτική ενεργότητα του στηριζόμενου καταλύτη Pt στο υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη χημική σύσταση του υποστρώματος, γεγονός που οδηγεί σε μικρή ενέργεια αναγωγής του Ce^{4+} σε Ce^{3+} . Το τελευταίο αποτελεί σημαντική παράμετρο για την αντίδραση WGS [28-30].

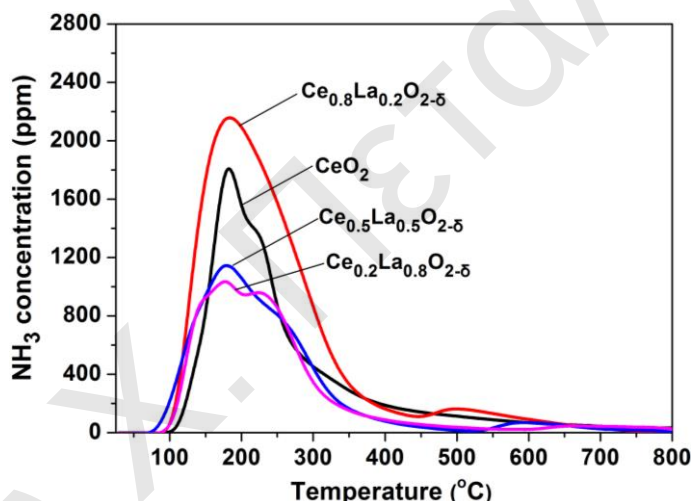


Σχήμα 5.11: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (H_2 -TPR) των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8).

5.4.2. Μελέτη επιφανειακής οξύτητας - βασικότητας

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται τα προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αμμωνίας (TPD- NH_3) των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8). Παρατηρείται ότι με προσθήκη 20 at.% La^{3+} στο πλέγμα του CeO_2 η συγκέντρωση των ασθενών και μέτριας ισχύος όξινων κέντρων (κορυφές > 200°C) αυξάνει. Ταυτόχρονα, εμφανίζεται και μια επιπλέον κορυφή σε υψηλότερες θερμοκρασίες (450-600°C) η οποία αντιστοιχεί σε ισχυρά όξινα κέντρα. Με περαιτέρω αύξηση του La^{3+} σε 50 και 80 at.% στα στερεά $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ μειώνεται η συγκέντρωση των ασθενών και μέτριας ισχύος όξινων κέντρων, ενώ η κορυφή που αντιστοιχεί σε ισχυρά όξινα κέντρα μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (550-800°C). Με ολοκλήρωση των δυναμικών αποκρίσεων NH_3 υπολογίστηκε η συνολική συγκέντρωση των επιφανειακών όξινων κέντρων, η οποία βρέθηκε ίση με 27, 42, 26 και 23 $\mu\text{mol g}^{-1}$ για τιμές $x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8 , αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι το υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση όξινων κέντρων. Διαπιστώθηκε συσχέτιση της ειδικής επιφάνειας BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) με τη συγκέντρωση των όξινων κέντρων ($\mu\text{mol g}^{-1}$). Συγκεκριμένα, με αύξηση της ειδικής επιφάνειας (Πίνακας 5.2) βρέθηκε να αυξάνει η επιφανειακή συγκέντρωση των όξινων κέντρων. Αντίστοιχη σχέση βρέθηκε επίσης μεταξύ της δραστηριότητας των καταλυτών ως προς την αντίδραση WGS (Σχήμα 5.7) και της συγκέντρωσης των όξινων κέντρων. Ο καλύτερος ($\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) και χειρότερος ($\text{Pt}/\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$) καταλύτης βρέθηκε να έχουν τη μεγαλύτερη και μικρότερη συγκέντρωση επιφανειακών όξινων κέντρων, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα H_2 -TPR και TPD- NH_3 , ο καταλύτης $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ειδών $\text{M}^{\text{x}+}-\text{O}^{\text{y}-}$ (στο υπόστρωμα) που συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης WGS μέσω της διασπαστικής χημειορρόφησης του νερού προς σχηματισμό ενεργών υδροξυλομάδων ($-\text{OH}$).



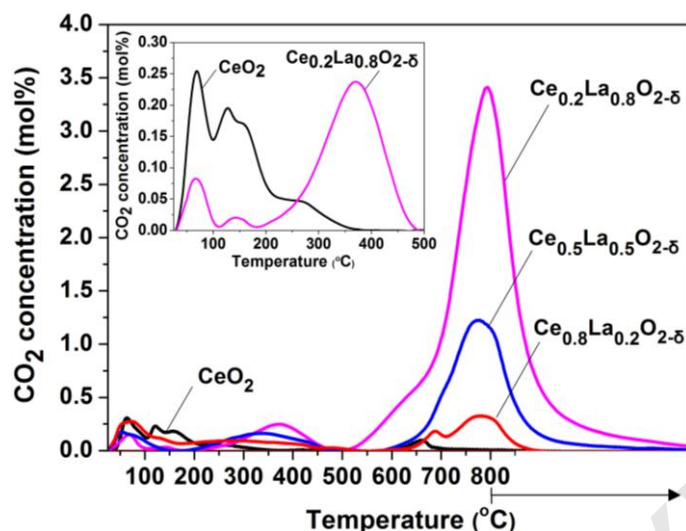
Σχήμα 5.12: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αμμωνίας (TPD- NH_3) των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8).

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζονται τα προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO_2 (TPD- CO_2) των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 0.8). Με βάση τη θερμοκρασία εκρόφησης CO_2 είναι δυνατός ο διαχωρισμός των βασικών κέντρων μιας στερεής επιφάνειας σε ασθενή, μέτριας και ισχυρής ισχύος [31-34]. Στο CeO_2 παρουσιάζονται πέντε κορυφές εκρόφησης CO_2 ($68, 128, 160, 250$ και 650°C), όμοια και στο στερεό $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ($70, 125, 275, 690$ και 780°C). Αντίθετα, το στερεό υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ παρουσίασε τέσσερις κορυφές εκρόφησης ($68, 140, 370$ και 800°C), ενώ το στερεό $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ τρεις κορυφές εκρόφησης ($50, 340$ και 780°C). Οι κορυφές στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή ($600-800^\circ\text{C}$) οφείλονται σε ισχυρά δεσμευμένα ανθρακικά είδη. Η εισαγωγή 50 και 80 at. % La^{3+} στο CeO_2 έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της

συγκέντρωσης των ισχυρών βασικών επιφανειακών κέντρων σε συμφωνία και με τη βιβλιογραφία [35]. Σύμφωνα με τον Zhang et al. [36] η εκρόφηση του CO₂ από τα στερεά Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} εξαρτάται από το λόγο Ce/La. Παρατήρησαν ότι με μείωση του λόγου Ce/La οι κορυφές εκρόφησης CO₂ μετατοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες [36]. Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν και σε προηγούμενη δημοσίευση από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης [13]. Τα είδη στην επιφάνεια που δρουν ως επιφανειακά όξινα και βασικά κέντρα είναι το μεταλλοκατιόν (οξύ κατά Lewis) και το ανιόν οξυγόνου (βάση κατά Lewis), αντίστοιχα. Η υδροξυλίωση (hydroxylation) έχει ως αποτέλεσμα οι επιφανειακές υδροξυλομάδες να είναι είτε όξινα είτε βασικά κέντρα (θεωρία Bronsted) γεγονός που εξαρτάται από την έκταση της πόλωσης (polarization strength) της υδροξυλαμάδας και την επίδραση του χημικού περιβάλλοντος [37].

Η συνολική συγκέντρωση των επιφανειακών βασικών κέντρων βρέθηκε ίση με 780, 256, 104 και 47 μmol g⁻¹ για τα στερεά Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ}, Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}, Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και CeO₂, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι η επιφανειακή βασικότητα αυξάνει με αύξηση του La³⁺ στα στερεά Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχει συσχέτιση της ειδικής επιφάνειας με τη συνολική συγκέντρωση των επιφανειακών βασικών κέντρων των στερεών Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}, αποδεικνύοντας ότι η πυκνότητα των βασικών ειδών είναι διαφορετική για κάθε στερεό.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.13, το υπόστρωμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ασθενών και μέτριας ισχύος βασικών κέντρων, και επιπλέον σχηματίζει ισχυρά βασικά κέντρα. Η καλύτερη καταλυτική ενεργότητα (Σχήμα 5.7) που λήφθηκε στο στερεό Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} σχετίζεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ασθενών και μέτριας ισχύος βασικών κέντρων. Έχει αναφερθεί [38] ότι η επιφανειακή βασικότητα ευνοεί τη διασπαστική προσρόφηση του νερού στην επιφάνεια του υποστρώματος οδηγώντας στο σχηματισμό ευκίνητων υδροξυλομάδων. Επιπλέον, η αύξηση των βασικών κέντρων στο υπόστρωμα προωθεί την αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα (C + H₂O ↔ CO + H₂) [38, 39]. Η χειρότερη καταλυτική ενεργότητα των στερεών με 50 και 80 at.% La³⁺ (Σχήμα 5.7) πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία ισχυρών βασικών κέντρων στο υπόστρωμα.



Σχήμα 5.13: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO₂ (TPD-CO₂) των στερεών Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5 και 0.8).

5.4.3. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO (TPD-CO)

Στο Σχήμα 5.14α-δ παρουσιάζονται δυναμικές αποκρίσεις που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD-CO στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5 και 0.8) μετά από προσρόφηση 2%CO/He στους 150°C για 30 min. Στα προφίλ TPD-CO υπάρχουν κορυφές εκρόφησης μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα και μοριακού υδρογόνου. Η παραγωγή CO₂ και H₂ είναι δυνατόν να προέρχεται από την πιο κάτω αντίδραση (Εξ. 5.1) [40, 41]:

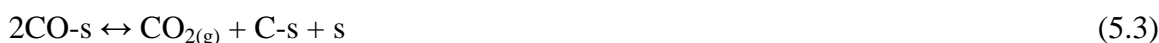


όπου, CO_M το προσροφημένο CO στο μέταλλο (Pt), και OH_s οι υδροξυλομάδες του υποστρώματος (στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος). Μια άλλη πιθανή αντίδραση σχηματισμού CO₂ είναι η οξείδωση του προσροφημένου CO_M στο Pt από επιφανειακά πλεγματικά οξυγόνα του υποστρώματος (O_s) στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος [42]:



όπου, □_s/e⁻ κενή θέση οξυγόνου στο υπόστρωμα.

Επιπλέον, το προσροφημένο CO στην επιφάνεια του μετάλλου μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό CO₂ και προσροφημένου άνθρακα (C-s) μέσω της αντίδρασης Boudouard (Εξ. 5.3), κυρίως σε θερμοκρασίες πάνω από 100°C [43]:



όπου, s επιφανειακό άτομο Pt.

Για να ελεγχθεί αν λαμβάνει χώρα η αντίδραση Boudouard κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD-CO πραγματοποιήθηκε το ακόλουθο πείραμα. Μετά το πέρας του πειράματος TPD-CO η θερμοκρασία του στερεού μειώθηκε στους 25°C υπό ροή He, και

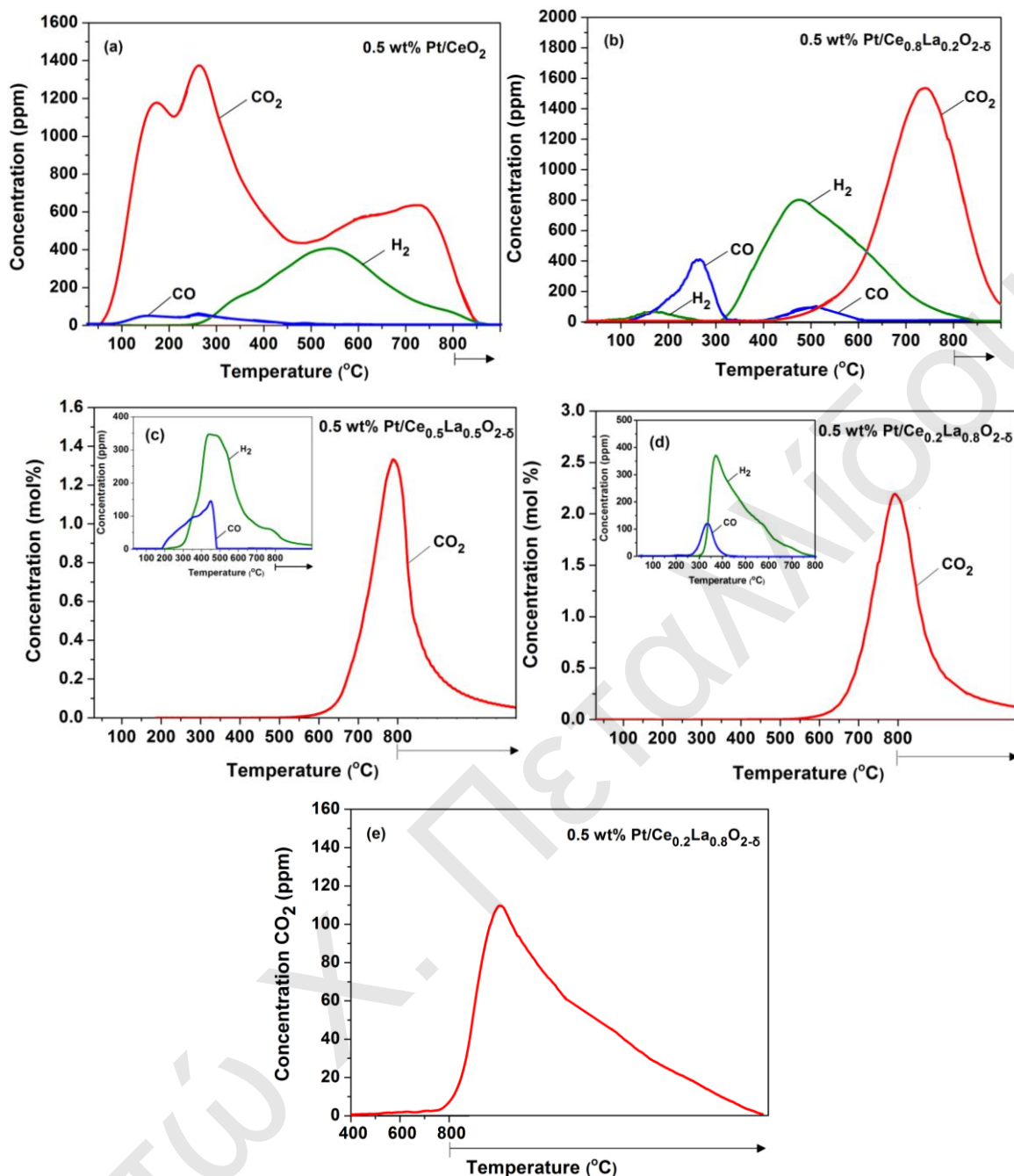
ακολουθώς έγινε εναλλαγή της τροφοδοσίας σε 2 %κ.ό. O₂/He. Στη συνέχεια αυξήθηκε η θερμοκρασία μέχρι τους 800°C υπό τη ροή του μίγματος σε O₂. Στο Σχήμα 5.14ε δίνεται η δυναμική απόκριση του CO₂ που λήφθηκε στο πείραμα TPO για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} μετά το πείραμα TPD-CO (Σχήμα 5.14δ). Η κορυφή εκρόφησης CO₂ που εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες αποδεικνύει την εναπόθεση άνθρακα κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD-CO. Μετά από ολοκλήρωση της δυναμικής απόκρισης του CO₂ υπολογίστηκε το ποσό του εναποτιθέμενου άνθρακα, το οποίο βρέθηκε ίσο με 7.9 μmol C g⁻¹ ή θ_C=0.45 (με βάση τη διασπορά Pt).

Στον καταλύτη Pt/CeO₂ η δυναμική απόκριση του CO₂ που λήφθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD-CO (Σχήμα 5.14α) ξεκινά στους ~ 60°C και χαρακτηρίζεται από τη δημιουργία τριών καλά διαχωρισμένων κορυφών στους 150, 260 και 730°C. Η τελευταία κορυφή παρουσιάζει ένα μεγάλο ώμο στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το CO παρουσιάζει δυο μικρές και ευρείες κορυφές εκρόφησης στους 153 και 260°C, ενώ το H₂ μια ευρεία κορυφή στους 540°C με ώμους στις υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες. Στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (Σχήμα 5.14β) η παραγωγή CO₂ ξεκινά στους 400°C όπου εμφανίζεται μέγιστο στους 740°C με ώμο στις χαμηλές θερμοκρασίες. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.14β, σημαντική ποσότητα υδρογόνου βρέθηκε να παράγεται από τον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} με μέγιστο ρυθμό στους 170 και 470°C. Το CO παρουσιάζει δυο κορυφές εκρόφησης στους 263°C (με ώμο στις χαμηλές θερμοκρασίες) και στους 500°C. Στο στερεό Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (Σχήμα 5.14γ) λήφθηκε μια μεγάλη κορυφή CO₂ που αρχίζει στους 550°C με μέγιστο στους 790°C. Επίσης, μικρή ποσότητα H₂ με μέγιστα στους 440 και 770°C καθώς και CO με μέγιστα στους 350 και 450°C εκροφάται (Σχήμα 5.14γ). Στον καταλύτη Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} (Σχήμα 5.14δ) εμφανίζεται μια μεγάλη κορυφή CO₂ που ξεκινά στους 550°C και παρουσιάζει μέγιστο ρυθμό στους 800°C. Μικρές ποσότητες CO (335°C) και H₂ (370°C) εκροφήθηκαν όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.14δ. Η παραγωγή H₂ σε όλα τα υπό μελέτη καταλυτικά συστήματα εκτείνεται μέχρι τους 800°C.

Στον Πίνακα 5.5 δίνονται οι ποσότητες N_i (i = CO, CO₂ και H₂, μmol g⁻¹) όλων των αερίων που παράγονται κατά τη διάρκεια του πειράματος TPD-CO στα καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0). Η ποσότητα H₂ που σχηματίζεται βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η αντίδραση του προσροφημένου CO με τα υδροξυλικά (Εξ. 5.1) γίνεται σε μεγαλύτερη έκταση στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Το πιο πάνω είναι σε συμφωνία με τις μελέτες H₂-TPR (βλέπε ενότητα § 5.4.1) και TPD-NH₃ (ενότητα § 5.4.2), όπου αποδείχθηκε ότι το υπόστρωμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} κατέχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ευκίνητων οξυγόνων και επιφανειακών όξινων κέντρων (M-OH όξινά κέντρα κατά

Brönsted). Η ποσότητα CO_2 που παράγεται βρέθηκε να αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης La στα στερεά, υποδηλώνοντας ότι η αντίδραση μέσω της Εξ. (5.2) γίνεται σε μεγαλύτερη έκταση. Επιπλέον, με αύξηση της συγκέντρωσης La παρατηρήθηκε μετατόπιση των κορυφών CO_2 σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αποδεικνύοντας ότι η αντίδραση του προσροφημένου CO με τα πλεγματικά οξυγόνα του υποστρώματος καθίσταται πιο ενεργοποιημένη διεργασία. Από τα αποτελέσματα TPD- CO_2 (βλέπε ενότητα § 5.4.2) στα υλικά $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ διαπιστώθηκε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης La αυξάνει η συγκέντρωση των ισχυρών επιφανειακών βασικών κέντρων. Αυτά τα ισχυρά βασικά κέντρα που σχηματίζονται στα υποστρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε La είναι υπεύθυνα για τη μεγάλη εκρόφιση CO_2 σε υψηλές θερμοκρασίες, σε σύγκριση με το στερεό $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (Ce/La =4:1).

Οι Rieck και Bell [44] αναφέρουν ότι η αλληλεπίδραση CO με τον καταλύτη Pd/La₂O₃ είναι περίπλοκη, αφού το CO προσροφάται στο υπόστρωμα σχηματίζοντας La₂(CO₃)₃ και οξο-ανθρακικά (oxy-carbonates), τα οποία είναι σταθερά και διασπώνται πάνω από τους 530°C. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με αυτά που λήφθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.14γ και δ, αφού με αύξηση της συγκέντρωσης La στα στερεά πάνω από 50 at.% αναμένεται ο σχηματισμός της καθαρής φάσης La₂O₃ (ενότητα § 5.2.1). Επιπλέον, η ποσότητα CO_2 που εκροφήθηκε από το στερεό Pt/La₂O₃ (318.2 μmol g⁻¹) αντιστοιχεί σε 12.4 μονοστρωματικές καλύψεις Pt (με βάση τη διασπορά, Πίνακας 5.3), δείχνοντας ότι η μεγαλύτερη ποσότητα CO χημειορραφάται στο υπόστρωμα. Όμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και για τον στηριζόμενο καταλύτη Pt σε υπόστρωμα Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ}. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά και το πείραμα He-TPSR μετά από αντίδραση WGS (Σχήμα 5.10α), υποδεικνύεται ότι η μικρότερη καταλυτική ενεργότητα των στηριζόμενων καταλυτών Pt στα υποστρώματα La₂O₃, Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} και Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} οφείλεται κυρίως στη συσσώρευση ανθεκτικών ανθρακικών ειδών στην επιφάνειά τους, όπου τα τελευταία φράσσουν καταλυτικά ενεργά κέντρα της αντίδρασης WGS.



Σχήμα 5.14: Δυναμικές αποκρίσεις CO, CO₂ και H₂ που λήφθηκαν στο πείραμα TPD-CO στους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂, (β) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.5}, (γ) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2.5} και (δ) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2.5}. (ε) Δυναμική απόκριση CO₂ που λήφθηκε στο πείραμα TPO στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2.5} μετά από TPD-CO. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO/He (150°C, 30 min) → ψύξη υπό ροή 2%CO/He (25°C, 15 min) → He (25°C, 5 min) → TPD σε He μέχρι τους 800°C (β = 30°C min⁻¹).

Πίνακας 5.5: Ποσότητες CO, CO₂ και H₂ (N_i, μmol g⁻¹) και μέγιστα θερμοκρασιών εκρόφησης (T_M, °C) όπως προσδιορίστηκαν από πειράματα TPD-CO στα καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0).

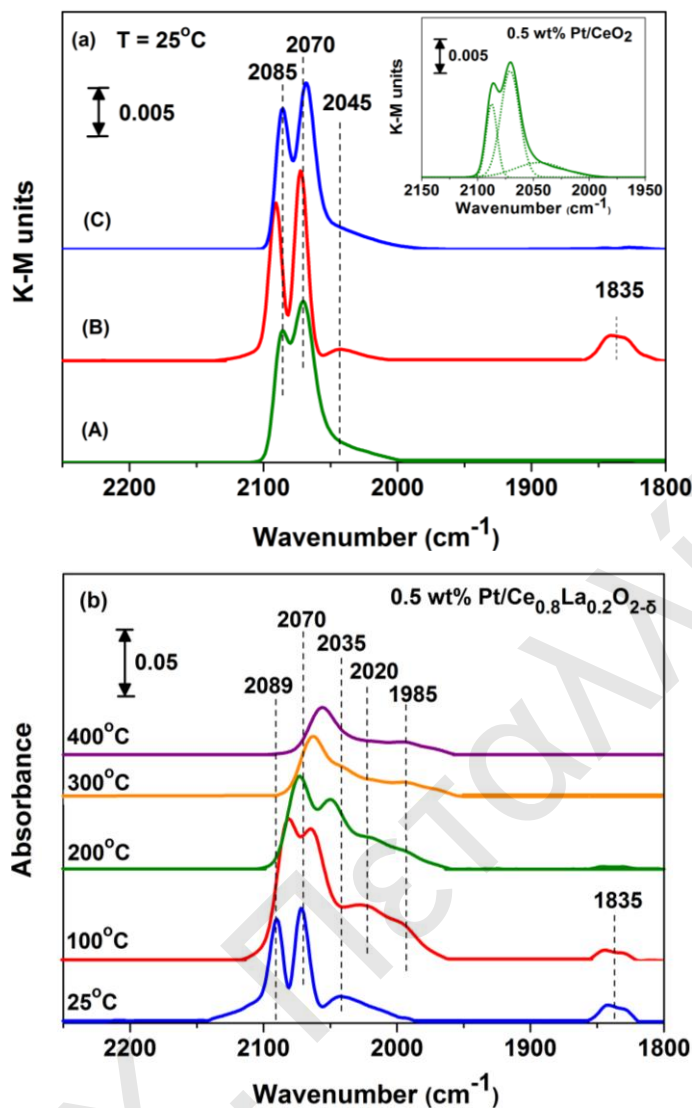
0.5 %κ.β. Pt/υπόστρωμα		N _i (μmol g ⁻¹)	T _M (°C)
CeO ₂	CO ₂	44.1	150, 260, 730
	CO	1.0	153, 260
	H ₂	10.6	540
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	CO ₂	23.9	740
	CO	3.3	263, 500
	H ₂	17.8	170, 470
Ce _{0.5} La _{0.5} O _{2-δ}	CO ₂	158.3	790
	CO	1.8	350, 450
	H ₂	7.3	440, 770
Ce _{0.2} La _{0.8} O _{2-δ}	CO ₂	301.9	800
	CO	0.8	335
	H ₂	5.4	370
La ₂ O ₃	CO ₂	318.2	800
	CO	0.1	193
	H ₂	0.7	230

5.4.4. Μελέτες *in situ* DRIFTS

Στο Σχήμα 5.15α παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στους 25°C υπό ροή Ar στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂, 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/La₂O₃ μετά από προσρόφηση 3 %κ.ό. CO/He στους 25°C για 30 min. Στα φάσματα υπάρχουν κορυφές στους 2085 και 2070 cm⁻¹ οι οποίες αποδίδονται σε γραμμικά προσροφημένα είδη CO σε *terrace* και *steps* θέσεις στην επιφάνεια Pt [15, 45-48]. Η κορυφή στους 1835 cm⁻¹ λήφθηκε μόνο στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και οφείλεται σε γεφυρωμένα είδη προσροφημένου CO [15, 47, 48]. Η μικρή κορυφή στους 2045 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε γραμμικά προσροφημένο CO σε απομονωμένα (*isolated*) κέντρα Pt ή σε κέντρα Pt στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος [49]. Η κύρια διαφορά των τριών φασμάτων αποτελεί η σχετική ένταση των κορυφών στους 2085/2089 και 2070 cm⁻¹. Συγκεκριμένα, μετά από αποσυνέλιξη των φασμάτων (όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.15α) υπολογίστηκε ο λόγος I₂₀₇₀/I₂₀₈₅, ο οποίος βρέθηκε μικρότερος για τον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (1.15) σε σύγκριση με τον καταλύτη Pt/CeO₂ (2.43) και Pt/La₂O₃ (1.58). Είναι φανερό ότι ο πληθυσμός των δυο ειδών προσροφημένου CO εξαρτάται από τη

σύσταση του υποστρώματος (λόγος Ce/La). Όπως θα παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 7 (ενότητα § 7.2.4, Σχήμα 7.16), το γραμμικό προσροφημένο CO (linear CO) που αντιστοιχεί στην κορυφή στους 2070 cm^{-1} είναι το πιο ενεργό μεταξύ των άλλων γραμμικών ειδών CO που σχηματίζονται υπό το μίγμα της αντίδρασης WGS στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Από το Σχήμα 5.15α, τα καταλυτικά (Σχήμα 5.7) και κινητικά (Πίνακας 5.4) αποτελέσματα μπορεί να προταθεί ότι η επιφανειακή κάλυψη του συγκεκριμένου ενεργού είδους CO (κορυφή 2070 cm^{-1}) δεν αποτελεί σημαντικό ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της αντίδρασης WGS για τα καταλυτικά συστήματα Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}.

Στο Σχήμα 5.15β παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν μετά από προσρόφηση 3 %κ.ό. CO/He στους 25°C για 30 min, ακολουθούμενη από αύξηση της θερμοκρασίας (25-400°C) υπό ροή Ar (TPD-CO) για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας υπό ροή Ar οδήγησε σε προοδευτική μείωση της έντασης απορρόφησης των κορυφών, συνοδευόμενη από μετατόπιση των κορυφών σε μικρότερους κυματαριθμούς. Η μετατόπιση των κορυφών οφείλεται στη μείωση των αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου μεταξύ των προσροφημένων ειδών CO με μείωση της επιφανειακής κάλυψης [50, 51]. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.15β, τα γραμμικά είδη CO είναι πιο σταθερά από τα γεφυρωμένα είδη. Η κορυφή στους 1985 cm^{-1} γίνεται ορατή στους 100°C και αποδίδεται σε γραμμικά προσροφημένο CO σε κέντρα Pt που βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, ο σχηματισμός των οποίων ευνοείται με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 στους 100°C [52, 53]. Στους 400°C τα γραμμικά προσροφημένα είδη CO εξακολουθούν να εμφανίζονται στο φάσμα DRIFTS. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις TPD-CO (Σχήμα 5.14β), όπου η παραγωγή CO₂ (Εξ. 5.1) συνεχίζεται μέχρι τους 800°C. Το πιο πάνω αποτέλεσμα είναι πολύ σημαντικό αφού αποδεικνύει το σχηματισμό άνθρακα μέσω της αντίδρασης Boudouard (Εξ. 5.3) η οποία αναμένεται να λαμβάνει χώρα πάνω από τους 100°C [43].



Σχήμα 5.15: (α) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στους 25°C υπό ροή Ar στους καταλύτες (A) 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂, (B) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και (Γ) 0.5 %κ.β. Pt/La₂O₃ μετά από προσρόφηση 3 %κ.ό. CO/He στους 25°C για 30 min. (β) Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν μετά από προσρόφηση 3 %κ.ό. CO/He στους 25°C για 30 min ακολουθούμενη από αύξηση της θερμοκρασίας (25-400°C) υπό ροή Ar (TPD-CO) στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

5.4.5. Φασματοσκοπία Διάχυτης Ανάκλασης Υπεριώδους-Ορατού (Uv-vis/DRS)

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους - ορατού παρέχει πληροφορίες σχετικά με το περιβάλλον ένταξης (coordination environment) και την οξειδωτική κατάσταση. Δίνει επίσης τη δυνατότητα υπολογισμού του ενεργειακού χάσματος στερεών ημιαγωγών [54]. Επιπλέον, λαμβάνονται πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση των μετάλλων (π.χ. Pt) στηριζόμενων σε οξειδικά στερεά υποστρώματα, όπως επίσης και για τη χημική σύσταση μικρού μεγέθους πρωτογενών σωματιδίων μεταλλοξειδίων (< 4 nm) όπου η μέθοδος XRD δεν μπορεί να εφαρμοστεί [55, 56].

Στο Σχήμα 5.16α παρουσιάζονται φάσματα UV-vis/DRS που λήφθηκαν στα στερεά $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ μετά από *in situ* οξειδωση (600°C , 1 h) και αναγωγή (300°C , 1 h). Στο υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ μετά από οξειδωση υπάρχουν δυο κορυφές (280 και 325 nm) που οφείλονται σε μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από το O^{2-} 2p στο Ce^{4+} 4f, και σε μεταπτώσεις μεταξύ των ζωνών (interband transitions) του CeO_2 , αντίστοιχα [11]. Στο φάσμα του στηριζόμενου καταλύτη Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ μετά από οξειδωση εμφανίζεται μια επιπλέον κορυφή στην περιοχή 400-500 nm (Σχήμα 5.16α) και η οποία αποδίδεται στο οξείδιο του λευκοχρύσου (d-d μεταπτώσεις του Pt).

Στο Σχήμα 5.16β δίνονται φάσματα UV-vis/DRS που λήφθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες 0.5 % κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.8$) μετά από οξειδωση στους 600°C για 1 h. Να σημειωθεί ότι ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το υπόστρωμα των αντίστοιχων στερεών ($\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$) αντί το fluorilon. Στην περίπτωση των στερεών Pt/ CeO_2 και Pt/ $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ παρατηρήθηκε μια κορυφή στα 470 και 430 nm, αντίστοιχα. Αντίθετα, στον καταλύτη Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ διαπιστώθηκε η ύπαρξη μιας κορυφής στα 468 nm και μιας μικρής ευρείας κορυφής στην περιοχή 600-800 nm. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [57-59], οι κορυφές στην περιοχή 400-500 nm αποδίδονται στον Pt^{4+} , ενώ οι κορυφές στην περιοχή 600-800 nm στον Pt^{2+} . Έχει αναφερθεί [60] ότι με αύξηση του La_2O_3 στα καταλυτικά συστήματα Pt/ CeO_2 - La_2O_3 - Al_2O_3 , το μέγιστο της κορυφής στα 460 nm μετατοπίζεται στα 506 nm. Η μετατόπιση είναι αποτέλεσμα διαφορετικού τύπου ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ Pt και υποστρώματος. Συγκεκριμένα, η μεταβολή στη σφαίρα ένταξης του Pt (εξαιτίας της διαφορετικής χημικής σύστασης του υποστρώματος, π.χ. λόγος Ce/La) έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της κορυφής που σχετίζεται με μεταπτώσεις d-d. Στην παρούσα Δ.Δ. είναι φανερό ότι με αύξηση του La^{3+} στα υπόψη υποστρώματα, η κορυφή στα 470 nm μετατοπίζεται στα 430 nm, αποδεικνύοντας διαφορετική ηλεκτρονιακή αλληλεπίδραση μετάλλου-υποστρώματος. Πρέπει να τονιστεί ότι μόνο ο καταλύτης με την υψηλότερη ενεργότητα ως προς την αντίδραση WGS (Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) παρουσιάζει τη χαρακτηριστική κορυφή της οξειδωτικής κατάστασης Pt^{2+} . Το τελευταίο αποδεικνύει ότι ο καταλύτης αυτός παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση σε οξειδωση. Έτσι, μπορεί να ειπωθεί ότι όταν ο Pt εναποτίθεται στο υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ αναμένεται να βρίσκεται σε πιο ανηγμένη μορφή κάτω από το μίγμα της αντίδρασης WGS από ότι στα CeO_2 και $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$. Αυτό αναμένεται να αυξάνει τη χημειορρόφηση του CO και το ρυθμό σχηματισμού H_2 . Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS, το H_2O μπορεί να οξειδώσει το Pt και τελικά ο καταλύτης να απενεργοποιείται (δεν μπορεί να προσροφηθεί CO). Η μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα (Σχήμα 5.7) και σταθερότητα (Σχήμα 5.9) που εμφανίζει ο

καταλύτης Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} μπορεί να εξηγηθεί μερικώς από την πιο πάνω ιδιότητα (αντίσταση Pt στην οξειδωση).

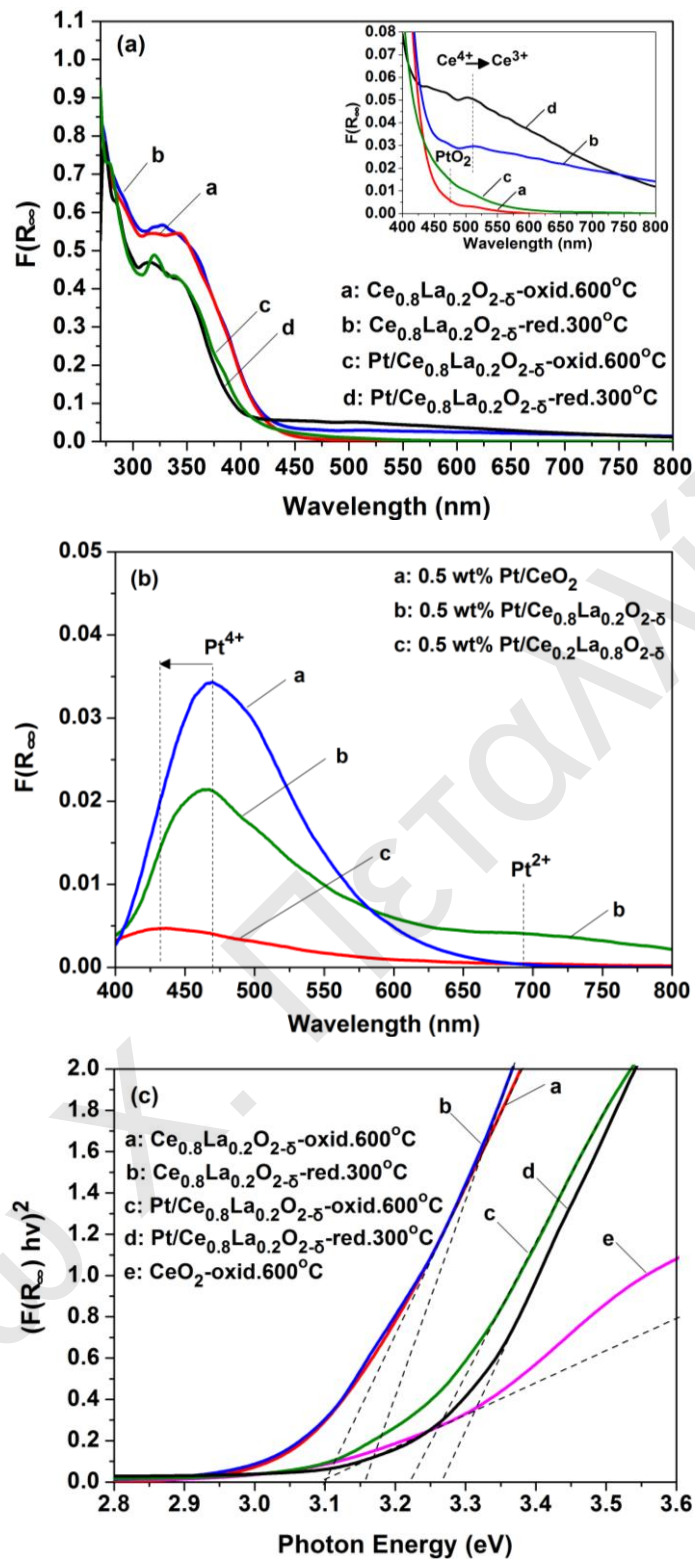
Φάσματα UV-vis/DR λήφθηκαν μετά από αναγωγή των στερεών στους 300°C (προηγήθηκε οξειδωση στους 600°C) και τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.16α. Η κορυφή στα 540 nm αποδίδεται στη μετάπτωση Ce⁴⁺ → Ce³⁺ [61, 62] και αποδεικνύει την ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου στα στερεά που είτε προϋπήρχαν στο στερεό είτε δημιουργήθηκαν μετά από την in situ αναγωγή στους 300°C. Η κορυφή στα 540 nm (Σχήμα 5.16α) εμφανίζεται στα στερεά Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} ενώ δεν εμφανίζεται στα στερεά Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} και Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ}. Τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύουν ότι λαμβάνει χώρα αναγωγή του υποστρώματος Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} απουσία Pt και παρουσία του Pt στους 300°C, ενώ στο στερεό Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} γίνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (στους 500°C, § 5.4.1). Η καλύτερη ικανότητα αναγωγής του υποστρώματος Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι σε συμφωνία με τις υψηλότερες τιμές OSC που λήφθηκαν (ενότητα § 5.4.7). Η ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου στο στερεό Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} επιβεβαιώθηκε μετά από χρήση της φασματοσκοπίας Raman (ενότητα § 5.4.6).

Στους στηριζόμενους καταλύτες Pt μετά από αναγωγή των στερεών αυξάνεται η απορρόφηση στην περιοχή 400-800 nm. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο συντονισμού των επιφανειακών πλασμονίων (*surface Plasmon resonance effect*) των μεταλλικών νανοσωματιδίων Pt. Παρόμοια παρατήρηση έγινε από τον Yang et al. [63] σε καταλύτες Pt/TiO₂-SiO₂. Έτσι, η μεγαλύτερη ένταση της κορυφής στην περιοχή 400-800 nm που παρατηρήθηκε στους καταλύτες Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} μετά από αναγωγή, οφείλεται στην αναγωγή του υποστρώματος και στην παρουσία Pt⁰.

Η μεταφορά φορτίου από το πλήρες τροχιακό O²⁻ 2p στο κενό τροχιακό Ce⁴⁺ 4f αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα του οξειδίου του δημητρίου [64]. Το ενεργειακό χάσμα προσδιορίστηκε από διάγραμμα (F(R_∞)*hv)² ως προς hv μετά από προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης στον x-άξονα (Σχήμα 5.16γ) [65-67]. Το CeO₂ είναι ημιαγωγός n-τύπου με ενεργειακό χάσμα μεταξύ 2.8 και 3.2 eV [68-70], ενώ το La₂O₃ είναι ημιαγωγός p-τύπου με μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα (4.3 eV) [71]. Το ενεργειακό χάσμα του CeO₂ βρέθηκε ίσο με 3.09 eV. Με αύξηση της συγκέντρωσης La³⁺ στα στερεά Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται σε 3.34 eV για το στερεό Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} μετά από οξειδωση στους 600°C. Η αύξηση του ενεργειακού χάσματος οφείλεται στην επίδραση του La³⁺ στο CeO₂ (συμπλήρωση ηλεκτρονικών καταστάσεων) και πιθανόν στο μέσο μέγεθος των σωματιδίων των στερεών υποστρωμάτων. Για νανοσωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 7-8 nm (εξιτονική ακτίνα του Bohr), το ενεργειακό χάσμα μεταβάλλεται εξαιτίας του

φαινομένου του κβαντικού εντοπισμού (*quantum confinement effect*), γεγονός που διαπιστώνεται από τη μετατόπιση των κορυφών σε μικρότερα μήκη κύματος [72]. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.16γ, το ενεργειακό χάσμα για το στερεό $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ βρέθηκε ίσο με 3.10 και 3.15 eV μετά από οξείδωση στους 600°C και αναγωγή στους 300°C, αντίστοιχα. Τα στερεά $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ και $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ έχουν ενεργειακό χάσμα ίσο με 3.34 eV μετά από οξείδωση και αναγωγή, ενώ το στερεό $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ έχει ενεργειακό χάσμα 3.22 eV και 3.26 eV, αντίστοιχα. Φαίνεται ότι ο καταλύτης $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ έχει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα από το υπόστρωμα από μόνο του. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει την ύπαρξη ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης μεταξύ Pt και υποστρώματος. Τα ευρήματα αυτά είναι σε συμφωνία με αυτά του Huang et al. [73], όπου αναφέρεται αύξηση του ενεργειακού χάσματος του Pt/TiO_2 μετά από οξείδωση σε σύγκριση με το TiO_2 . Στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ το ενεργειακό χάσμα αυξάνεται μετά από αναγωγή σε σύγκριση με αυτό που λήφθηκε μετά από οξείδωση. Αυτό δείχνει ότι ο σχηματισμός κενών θέσεων οξυγόνου (όπως επιβεβαιώθηκε από τη φασματοσκοπία Raman, OSC και H_2 -TPR) επιδρά στις ηλεκτρονιακές καταστάσεις του υποστρώματος. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το στερεό που έδωσε την καλύτερη καταλυτική ενεργότητα παρουσιάζει το μικρότερο ενεργειακό χάσμα (3.26 eV) μετά από οξείδωση και αναγωγή.

Οι μελέτες TPD-CO (Σχήμα 5.14) και DRIFTS-CO (Σχήμα 5.15) δείχνουν ότι η διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη χημειορρόφηση του CO στο Pt (είδος προσροφημένου CO και επιφανειακή κάλυψη), γεγονός που επιδρά στο ρυθμό της αντίδρασης WGS. Οι μελέτες Uv-vis/DRS δείχνουν ότι το υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ μετά από εναπόθεση 0.5 %κ.β. Pt, οξείδωση στους 600°C και αναγωγή στους 300°C, παρουσιάζει το μικρότερο ενεργειακό χάσμα και την καλύτερη ενεργότητα ως προς την αντίδραση WGS σε σύγκριση με τα άλλα υποστρώματα. Αυτό το αποτέλεσμα αποδεικνύει ότι η ροή ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ προς τα νανοσωματίδια Pt γίνεται ευκολότερη, γεγονός που φαίνεται να συμβάλλει σε πιο ευνοϊκές καταστάσεις προσρόφησης CO στο Pt και στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να συμμετέχει στο μηχανισμό της αντίδρασης WGS με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης.



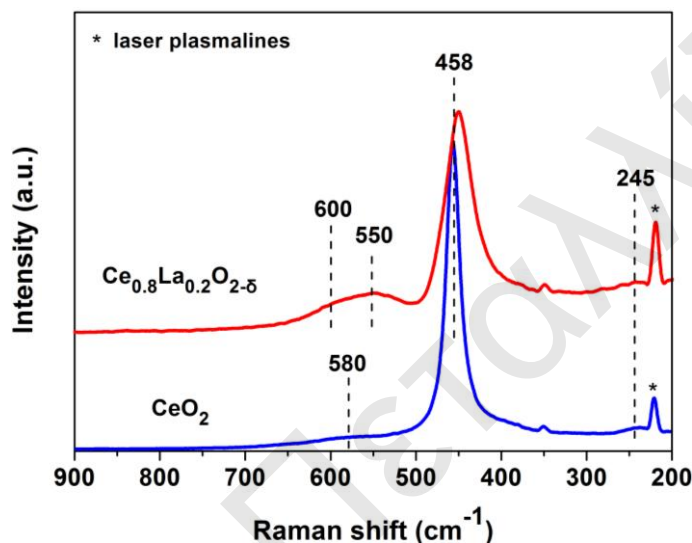
Σχήμα 5.16: Φάσματα UV-vis/DRS που λήφθηκαν (α) στα στερεά $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ μετά από *in situ* οξείδωση (600°C, 1 h) και αναγωγή (300°C, 1 h). (β) στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.0, 0.2$ και 0.8) μετά από *in situ* οξείδωση στους 600°C για 1 h. (γ) Παρουσιάζεται η μέθοδος υπολογισμού του ενεργειακού χάσματος των στερεών CeO_2 , $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ μετά από οξείδωση και αναγωγή.

5.4.6. Φασματοσκοπία Raman

Φάσματα *in situ* Raman λήφθηκαν στα υποστρώματα CeO_2 και $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ στους 300°C υπό ροή N_2 και παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.17. Το φάσμα του CeO_2 παρουσιάζει τη χαρακτηριστική κορυφή της κυβικής δομής φθορίτη στους 458 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση των ατόμων οξυγόνου γύρω από τα κατιόντα Ce^{4+} [74, 75]. Το εύρος και η θέση της κορυφής επηρεάζονται από δομικές αταξίες των πλεγματικών οξυγόνων, αφού αυτή η δόνηση σχετίζεται μόνο από τη κίνησή τους [76]. Στην παρούσα Δ.Δ. (Σχήμα 5.17) βρέθηκε ότι η κορυφή αυτή μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς (*red shift*) σε σχέση με την τιμή στους 465 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε τέλειο κρύσταλλο CeO_2 . Η μετατόπιση αυτή οφείλεται στην υψηλή θερμοκρασία που έγινε η καταγραφή των φασμάτων (300°C) και στην ύπαρξη ατελειών στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου. Η έκταση των ατελειών προσδιορίζεται από την ύπαρξη των μικρών και ευρέων κορυφών στους 245 και 580 cm^{-1} . Η ασθενής κορυφή στους 245 cm^{-1} οφείλεται στη χαλάρωση των κανόνων συμμετρίας της μη ενεργούς δόνησης Raman (ενεργή στο IR) του εγκάρσιου οπτικού τρόπου δόνησης (zone-center transverse optical (TO) mode). Η παρουσία των κορυφών στην περιοχή $580\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στην ύπαρξη ενδογενών κενών θέσεων οξυγόνου στη δομή του οξειδίου (μη στοιχειομετρική σύσταση) [76-78]. Η κορυφή αυτή οφείλεται στη μείωση της συμμετρίας και σε διαμήκη οπτικό τρόπο δόνησης (longitudinal optical (LO) mode) του CeO_2 . Τα πιο πάνω αποτελέσματα δείχνουν την ύπαρξη Ce^{3+} και κενών θέσεων οξυγόνου στο CeO_2 .

Στο υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ λήφθηκαν κορυφές στους 245 , 452 , 550 , και 600 cm^{-1} . Η ύπαρξη της κορυφής στους 452 cm^{-1} υποδεικνύει ότι το στερεό $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ έχει μια γενική κυβική δομή φθορίτη. Η κορυφή F_{2g} έχει μικρότερη ένταση, και το εύρος στο ήμισυ του μεγίστου (FWHM) αυξάνεται και μετατοπίζεται σε μικρότερους κυματαριθμούς (452 cm^{-1}) σε σύγκριση με αυτό του CeO_2 (458 cm^{-1}). Αρκετές μελέτες [11, 79, 80] παρουσίασαν παρόμοια αποτελέσματα. Ο Yu Pikalova et al. [80] αναφέρουν ότι η μετατόπιση της κορυφής F_{2g} σχετίζεται με την ιοντική ακτίνα του κατιόντος που εισάγεται στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου. Συγκεκριμένα, η εισαγωγή ενός μεγαλύτερου κατιόντος από αυτό του Ce^{4+} έχει ως αποτέλεσμα η κορυφή F_{2g} να μετατοπίζεται σε μικρότερους κυματαριθμούς, και αντίστροφα. Η μετατόπιση της κορυφής F_{2g} στο στερεό $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ υποδεικνύει ότι το La^{3+} έχει ενσωματωθεί στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου, όπως έχει υποδειχθεί και από την τεχνική περίθλασης ακτίνων-X (XRD), όπου διαπιστώθηκε μετατόπιση των κορυφών περίθλασης σε μικρότερες γωνίες 2θ . Η κορυφή στους 550 cm^{-1} αποδίδεται σε κενές θέσεις οξυγόνου που δημιουργούνται από την ενσωμάτωση του La^{3+} στο πλέγμα του CeO_2 , σε συμφωνία και από μελέτες XRD [76, 77].

Η ένταση της κορυφής αυτής δείχνει ότι όταν συγκέντρωση 20 at.% La^{3+} ενσωματωθεί στο οξείδιο του δημητρίου σχηματίζεται μεγάλη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου σε σύγκριση με το CeO_2 . Το τελευταίο επιβεβαιώθηκε από μελέτες OSC (ενότητα § 5.4.7). Στο στερεό $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (Κεφάλαιο 6) η ένταση της κορυφής στους 550 cm^{-1} είναι χαμηλότερη από αυτή του στερεού $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και μεγαλύτερη από του CeO_2 . Τα πιο πάνω είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα OSC στους 350°C που παρουσιάζονται στη συνέχεια.



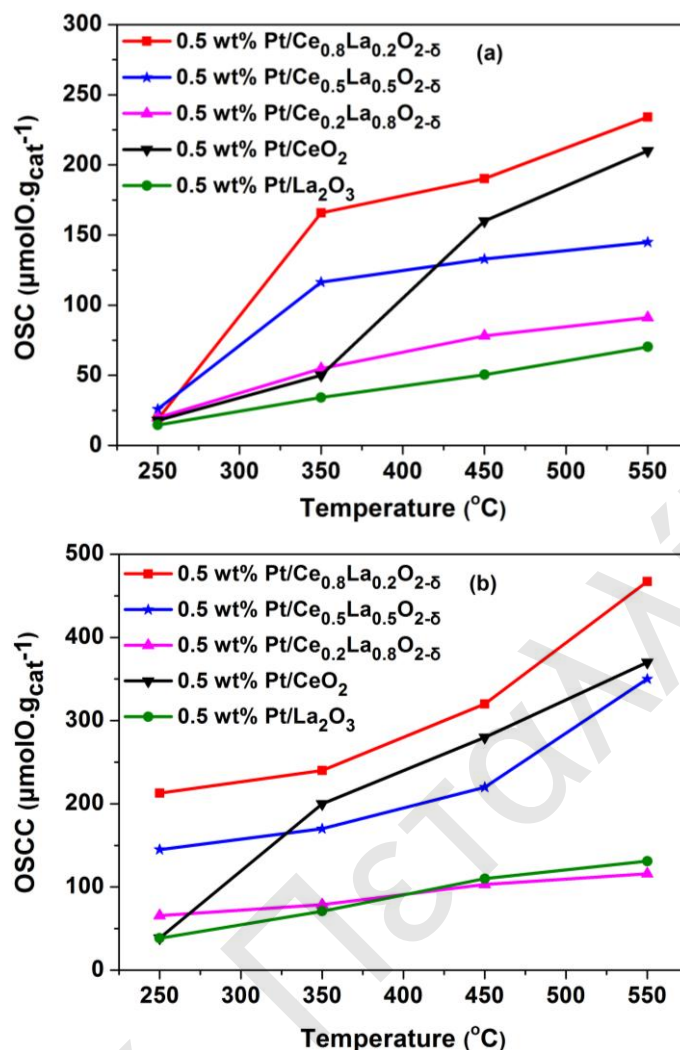
Σχήμα 5.17: Φάσματα *in situ* Raman που λήφθηκαν στους 300°C υπό ροή N_2 στα στερεά CeO_2 και $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$.

5.4.7. Αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου (Oxygen Storage Capacity, OSC)

Στο Σχήμα 5.18 δίνονται οι ποσότητες OSC και OSCC ($\mu\text{mol O g}_{\text{cat}}^{-1}$) που μετρήθηκαν με χρήση της τεχνικής παλμών H_2/O_2 για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0) στη θερμοκρασιακή περιοχή $250\text{-}550^\circ\text{C}$. Είναι φανερό ότι οι ποσότητες αυτές αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης του υδρογόνου με τα πλεγματικά οξυγόνα και στην αύξηση της διάχυσης των οξυγόνων από την κύρια δομή των στερεών στην επιφάνεια. Οι ποσότητες OSC και OSCC βρέθηκαν μεγαλύτερες στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Συγκεκριμένα, η ποσότητα OSC στους 350°C είναι μεγαλύτερη κατά 4.2 και 4.5 φορές από το καθαρό CeO_2 και La_2O_3 , αντίστοιχα. Όμοια αποτελέσματα λήφθηκαν από τον Reddy et al. [10] στα στερεά CeO_2 και $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, όπου διαπιστώθηκε αύξηση της τιμής OSC κατά 5.5 φορές. Ο Katta et al. [81] αναφέρουν τιμές OSC ίσες με 40, 162 και $225\ \mu\text{mol O g}_{\text{cat}}^{-1}$ για το καθαρό CeO_2 και τα στερεά διαλύματα $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (1:1) και $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ (8:2), αντίστοιχα, όπου τα στερεά

παρασκευάστηκαν με την τροποποιημένη μέθοδο συγκαταβύθισης [81]. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν τη σημαντική επίδραση της εισαγωγής κατιόντων Zr^{4+} και La^{3+} στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου στην αύξηση της συγκέντρωσης κενών θέσεων οξυγόνου. Είναι φανερό ότι στην περιοχή 450-550°C, όπου η διάχυση των οξυγόνων της κύριας δομής γίνεται σημαντική, ο καταλύτης Pt/CeO₂ έχει μεγαλύτερες τιμές OSC σε σύγκριση με τα στερεά Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} ($x > 0.5$). Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε La^{3+} υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού σταθερών κενών θέσεων κατιόντων (cationic defects) που σχετίζονται με την αύξηση του ορίου του αριθμού των ευκίνητων κενών θέσεων [4]. Έτσι, η ικανότητα των ευκίνητων οξυγόνων περιορίζεται. Τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. είναι σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά που παρουσιάζονται στα στερεά Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} τα οποία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος [4]. Έχει αναφερθεί [4] ότι για τιμές x πάνω από 18 at.% La^{3+} η ποσότητα OSC μειώνεται. Το κατιόν La^{3+} μπορεί να ενσωματωθεί στο πλέγμα του CeO₂ (Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}) για τιμές x μέχρι 52 at.%, όπου πάνω από αυτό το όριο αναμένεται ο σχηματισμός La₂O₃ με μικρές τιμές OSC (Σχήμα 5.18). Έτσι, σύμφωνα με τα πιο πάνω μπορούν να δικαιολογηθούν οι χαμηλές τιμές OSC του στερεού Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ}.

Το υπόστρωμα με σύσταση Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} έχει παρουσιάσει το μεγαλύτερο ρυθμό κατανάλωσης υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 5.11) και τις υψηλότερες τιμές OSC (Σχήμα 5.18) σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στερεά Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}. Η παρουσία ευκίνητων οξυγόνων στη δραστική ζώνη γύρω από τα νανοσωματίδια Pt μπορούν να οδηγήσουν σε μεγαλύτερο ρυθμό σχηματισμού CO₂ κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS και κενές θέσεις οξυγόνου (αναγωγή επιφάνειας υποστρώματος). Το νερό στη συνέχεια μπορεί να επανοξειδώσει την ανηγμένη επιφάνεια του υποστρώματος στη δραστική ζώνη σχηματίζοντας υδρογόνο (οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός). Ο πιο πάνω μηχανισμός έχει αναφερθεί [15, 82] ότι λαμβάνει χώρα σε καταλύτες Pt/CeO₂ και Pt/Ce_{1-x}Zr_xO_{2-δ} στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-300°C. Ο λόγος Ce/La αποτελεί μια σημαντική κινητική παράμετρο που εξετάζεται με λεπτομέρεια στη συνέχεια (ενότητα §5.4.8). Οι Panagiotopoulou και Kondarides [83] διαπίστωσαν αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας της αντίδρασης WGS σε καταλύτες Pt/TiO₂ με αύξηση της ικανότητας αναγωγής του υποστρώματος με εισαγωγή προωθητών.



Σχήμα 5.18: Ποσότητες (α) OSC και (β) OSCC ($\mu\text{mol O}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) που μετρήθηκαν με χρήση της τεχνικής παλμών H_2/O_2 για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x=0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0) στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-550°C.

5.4.8. Επίδραση του λόγου Ce/La στον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό της αντίδρασης WGS

Στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των C^{16}O_2 , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και C^{18}O_2 που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} κατά την εναλλαγή στο μίγμα της αντίδρασης WGS στους 250°C μετά από ισοτοπική $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ εναλλαγή στους 600°C. Στόχος του πειράματος ήταν η μελέτη της επίδρασης του λόγου Ce/La στο ποσοστό συμμετοχής του οξειδο-αναγωγικού μηχανισμού της αντίδρασης WGS στα καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}. Η θέση και μορφή των δυναμικών αποκρίσεων των $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και C^{18}O_2 στην αρχή του δυναμικού πειράματος αντιστοιχεί στη κινητική της συμμετοχής του πλεγματού ^{18}O στην αντίδραση WGS (οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός). Αποδεικνύεται ότι στην περίπτωση του στηριζόμενου καταλύτη Pt σε Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} η δυναμική απόκριση του C^{18}O_2 εμφανίζεται

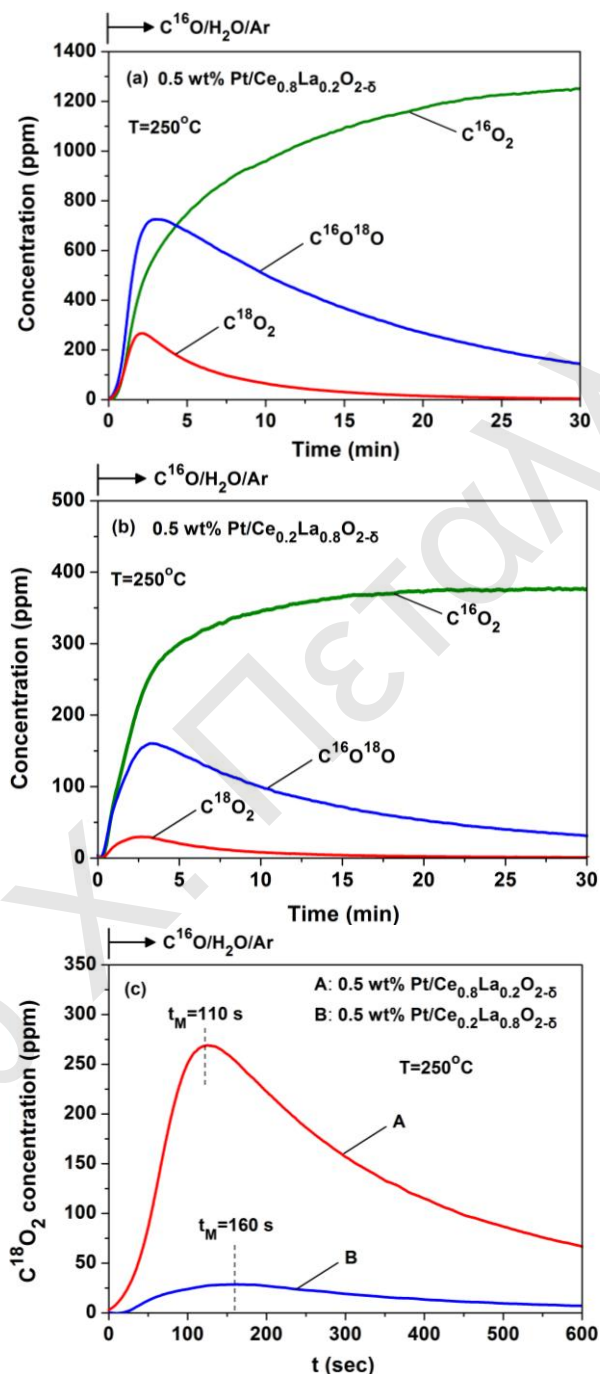
πιο γρήγορα (Σχήμα 5.19γ) όπου μεγαλύτερη ποσότητα ^{18}O συμμετέχει σε σύγκριση με τον καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$. Συγκεκριμένα, η ποσότητα πλεγματοειδούς ^{18}O που συμμετέχει στο σχηματισμό $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και C^{18}O_2 βρέθηκε ίση με 0.74 και 0.13 mmol g^{-1} για τα στερεά $\text{Pt/Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (Σχήμα 5.19α) και $\text{Pt/Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (Σχήμα 5.19β), αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και $^{18}\text{O}_2$ που λήφθηκαν κατά την εναλλαγή $\text{Ar} \rightarrow 10\% \text{κ.ό. } ^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ στους 600°C στους καταλύτες 0.5 %κ.β. $\text{Pt/Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και 0.5 %κ.β. $\text{Pt/Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$. Η ποσότητα του οξυγόνου του υποστρώματος που εναλλάσσεται και παρουσιάζεται ως $^{16}\text{O}_2$ και $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (Σχήμα 5.20) βρέθηκε ίση με 3.55 και 9.0 mmol g^{-1} , αντίστοιχα για τον καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Για το στερεό $\text{Pt/Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ οι ποσότητες των $^{16}\text{O}_2$ και $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ βρέθηκαν ίσες με 2.75 και 4.8 mmol g^{-1} , αντίστοιχα. Από τις δυναμικές αποκρίσεις των τριών ειδών οξυγόνου ($^{18}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}_2$ και $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$) και τις Εξς. 3.8-3.10 υπολογίστηκαν οι παραμέτροι $a_g(t)$ και $f_{34}(t)$ [84]. Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν για να μελετηθεί η έκταση του ρυθμού εναλλαγής του οξυγόνου του υποστρώματος (^{16}O) με το αέριο οξυγόνο ($^{18}\text{O}_{2(g)}$) για τους δυο καταλύτες.

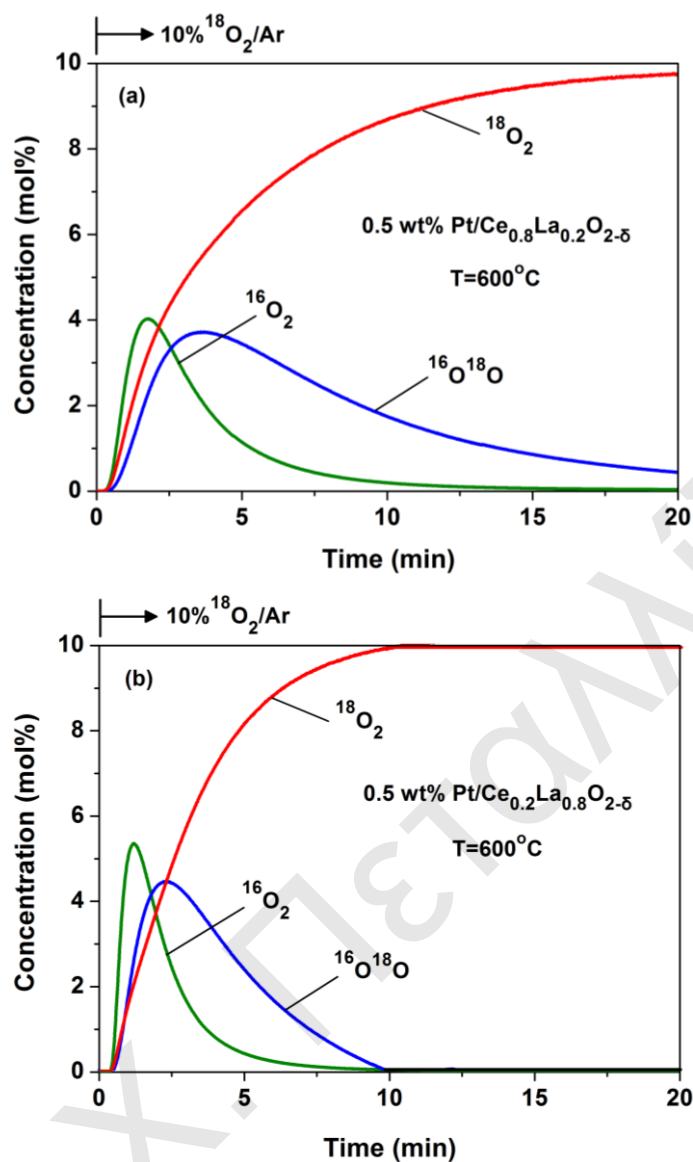
Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των $a_g(t)$ και $f_{34}(t)$ για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. $\text{Pt/Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και 0.5 %κ.β. $\text{Pt/Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, όπου διαπιστώνονται δυο σημαντικές διαφορές στη δυναμική απόκριση του ισοτόπου ^{18}O . Η πρώτη διαφορά που παρατηρείται είναι στην εμφάνιση των δυναμικών αποκρίσεων της παραμέτρου $a_g(t)$ σε μεγαλύτερους χρόνους (delay ~ 20 s) και οι σημαντικά μικρότερες τιμές τα πρώτα 50 s κάτω από το ισοτοπικό μίγμα $^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ για τον καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ σε σύγκριση με τον καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Η δεύτερη διαφορά αφορά διαφορές στη μορφή και θέση της συνάρτησης $f_{34}(t)$ των δυο καταλυτών. Το τελευταίο οφείλεται σε διαφορές στη επιφάνεια των δυο καταλυτών, στην κινητική διάχυσης των οξυγόνων της κύριας δομής και στη κινητική διάχυσης σε διαδικασίες επιφανειακής εναλλαγής του οξυγόνου [84]. Είναι φανερό ότι όσο μειώνεται ο λόγος Ce/La στα υποστρώματα $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ αυξάνεται η έκταση της εναλλαγής των επιφανειακών οξυγόνων.

Από τα αποτελέσματα XRD της παρούσας Δ.Δ. καθώς και από άλλες μελέτες XRD που έγιναν σε στερεά $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ [4, 6] διαπιστώνεται ότι με αύξηση του λόγου La/Ce αυξάνεται η παράμετρος πλέγματος (a , Å), με αποτέλεσμα να αυξάνεται το μήκος του δεσμού O-O και κατα συνέπεια να μειώνεται η ενέργεια δεσμού O-O. Αντίθετα, μελέτες EXAFS [5] έδειξαν ότι το μήκος του δεσμού Ce-O μειώνεται κατά 0.06 Å όταν $x/1-x$ μεταβάλλεται στην περιοχή 0.0-0.24, ενώ το μήκος του δεσμού La-O παραμένει ανεπηρέαστο. Επιπλέον, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, το κατιόν La^{3+} μπορεί να σχηματίσει στερεό διάλυμα $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ για τιμές x μέχρι 52 at.% [6], ενώ πάνω από αυτή τη τιμή αναμένεται ο σχηματισμός La_2O_3 . Σύμφωνα (i) με την πιο πάνω συζήτηση, (ii) τις

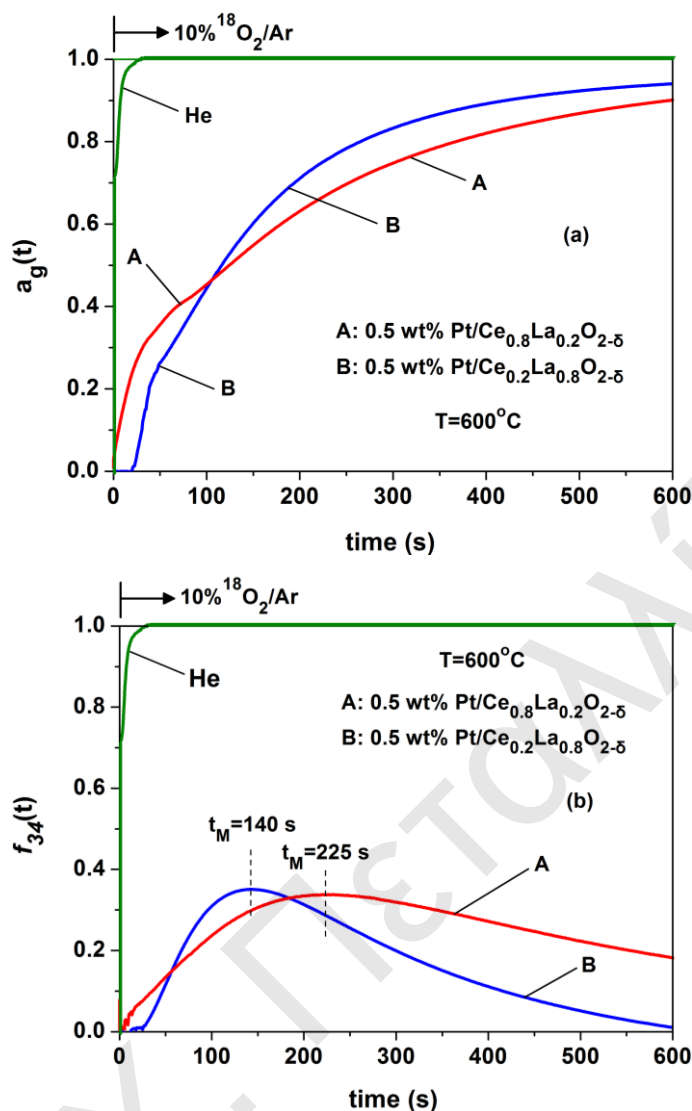
δυναμικές αποκρίσεις του $C^{18}O_2$ (Σχήμα 5.19) και (iii) τα καταλυτικά αποτελέσματα που πάρθηκαν (Σχήμα 5.7), προτείνεται ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης WGS μέσω του οξειδο-αναγωγικού μηχανισμού εννοείται στους καταλύτες Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} το υπόστρωμα των οποίων διαθέτει λιγότερο ευκίνητα είδη οξυγόνου.



Σχήμα 5.19: Δυναμικές αποκρίσεις $C^{16}O_2$, $C^{16}O^{18}O$ και $C^{18}O_2$ που λήφθηκαν στους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και (β) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας στο μίγμα της αντίδρασης WGS στους 250°C. (γ) σύγκριση δυναμικών αποκρίσεων $C^{18}O_2$ των δυο καταλυτών, αφού προηγήθηκαν οι βηματικές εναλλαγές : 20%¹⁶O₂/He (600°C, 2 h) → Ar (600°C, 20 min) → 10%¹⁸O₂/Ar (600°C, 20 min) → ψύξη υπό ροή Ar (80°C) → H₂ (1 atm, 80°C, 20 min) → Ar (250°C) → 3%CO/10%H₂O/Ar (250°C, t).



Σχήμα 5.20: Δυναμικές αποκρίσεις $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και $^{18}\text{O}_2$ που λήφθηκαν κατά την εναλλαγή $\text{Ar} \rightarrow 10 \text{ \%κ.ό. } ^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ στους 600°C στους καταλύτες (α) $0.5 \text{ \%κ.β. Pt/Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και (β) $0.5 \text{ \%κ.β. Pt/Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$.



Σχήμα 5.21: Δυναμικές αποκρίσεις των (α) $a_g(t)$ και (β) $f_{34}(t)$ που υπολογίστηκαν κατά την εναλλαγή $\text{Ar} \rightarrow 10\% \kappa.ό. \text{}^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ στους 600°C στους καταλύτες 0.5 %κ.β. $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και 0.5 %κ.β. $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (βλέπε Σχ. 5.20).

5.5. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 5 είναι τα ακόλουθα:

(α) Τα στερεά $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως οδήγησαν στο σχηματισμό στερεού διαλύματος για τιμές x στην περιοχή $0.0 < x < 0.5$.

(β) Το στερεό $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ παρουσίασε τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, όπου με μείωση του λόγου Ce/La αυτή μειώνεται. Σε όλα τα στερεά λήφθηκε σπογγώδης μορφολογία.

(γ) Η εναπόθεση 0.5 %κ.β. Pt στα υποστρώματα $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8$ και 1.0) οδήγησε σε στερεά με υψηλή διασπορά Pt ($D = 80\text{-}100\%$) και πολύ μικρό μέγεθος

σωματιδίων (1.0-1.4 nm) Pt μετά από οξείδωση (20%O₂/He) στους 600°C για 2 h και αναγωγή (H₂, 1 bar) στους 300°C για 2 h.

(δ) Η εισαγωγή 20 at.% La³⁺ στο πλέγμα του CeO₂ αυξάνει σημαντικά τον ειδικό κινητικό ρυθμό ανά γραμμάριο (μmol CO g⁻¹ s⁻¹) και ανά μηκος διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος (μmol CO cm⁻¹ s⁻¹) του καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} σε σύγκριση με τον καταλύτη Pt/CeO₂. Αντίθετα, αύξηση της περιεκτικότητας σε La³⁺ στη περιοχή 50-80 at.% έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ειδικού κινητικού ρυθμού.

(ε) Ο καταλύτης Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} βρέθηκε να είναι σταθερός για 70 h αντίδρασης WGS. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μικρότερη συσσώρευση άνθρακα και CO₃²⁻ στην επιφάνειά του. Η ποσότητα του άνθρακα μετά από αντίδραση βρέθηκε να επηρεάζεται από το λόγο Ce/La εξαιτίας της επίδρασης των βασικών κέντρων του υποστρώματος τα οποία προωθούν την αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα.

(στ) Το υπόστρωμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} παρουσίασε τον μεγαλύτερο ρυθμό κατανάλωσης υδρογόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες (<400°C), κάτι που δείχνει την ύπαρξη ευκίνητων ειδών οξυγόνου στην επιφάνειά του (H₂-TPR).

(ζ) Ο καλύτερος καταλύτης Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} παρουσιάζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση επιφανειακών όξινων κέντρων (TPD-NH₃) υποδεικνύοντας ότι έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ειδών M^{x+}-O^{y-} (στο υπόστρωμα) που συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης WGS μέσω της διασπαστικής χημειορρόφησης νερού στο υπόστρωμα προς σχηματισμό ενεργών υδροξυλομάδων (-OH).

(η) Το υπόστρωμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ασθενών και μέτριας ισχύος βασικών κέντρων (TPD-CO₂) τα οποία προωθούν την αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα. Η χειρότερη καταλυτική ενεργότητα των Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} και Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} φαίνεται να οφείλεται στην ύπαρξη ισχυρών βασικών κέντρων στο υπόστρωμα.

(θ) Από τα αποτελέσματα TPD-CO αποδείχθηκε ότι προσροφημένο CO στο Pt μπορεί να αντιδράσει με υδροξυλομάδες στο υπόστρωμα (διεπιφάνεια Pt-υπόστρωμα), γεγονός το οποίο γίνεται σε μεγαλύτερη έκταση στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

(ι) Το υπόστρωμα του καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (μεγαλύτερη μετατροπή CO) βρέθηκε να έχει το μικρότερο ενεργειακό χάσμα σε σχέση με τα άλλα στερεά. Αυτό πιθανόν να συνδέεται με μια βέλτιστη μεταφορά ηλεκτρονίων από το Pt στο υπόστρωμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, γεγονός που επηρεάζει με θετικό τρόπο την οξειδωτική κατάσταση Pt και την προσρόφηση CO. Η επιφανειακή συγκέντρωση των δυο ειδών γραμμικών προσροφημένων CO (DRIFTS) και ο λόγος Pt²⁺/Pt⁴⁺ (UV-vis/DRS) επηρεάζονται σημαντικά από το λόγο Ce/La.

(ια) Από τη φασματοσκοπία Raman επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου.

(ιβ) Οι τιμές OSC στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-550°C που συνδέονται με τις κενές θέσεις οξυγόνου στα καταλυτικά συστήματα $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$, βρέθηκαν μεγαλύτερες στο στερεό Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στερεά. Αντίθετα, από τα δυναμικά ισοτοπικά πειράματα ¹⁸O₂ διαπιστώθηκε ότι ο καταλύτης Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} παρουσιάζει τον μικρότερο ολικό κινητικό ρυθμό εναλλαγής επιφανειακών οξυγόνων απ' ότι το στερεό Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ}. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι η αντίδραση WGS μέσω του οξειδο-αναγωγικού μηχανισμού απαιτεί λιγότερο ευκίνητα είδη οξυγόνου. Οι κενές θέσεις οξυγόνου που υπάρχουν στα στερεά $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ φαίνεται να συμμετέχουν άμεσα στη διάσπαση του νερού, από ότι τα οξυγόνα που προέρχονται από την κύρια δομή (bulk) μέσω διάχυσης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M.-F. Luo, Z.-L. Yan, L.-Y. Jin, M. He, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 13068.
- [2] M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange, B. Delmon, Chem. Mater. 15 (2003) 395.
- [3] R.O. Fuentes, R.T. Baker, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 914.
- [4] F. Deganello, A. Martorana, J. Sol. St. Chem. 163 (2002) 527.
- [5] F. Deganello, A. Longo, A. Martorana, J. Sol. St. Chem. 175 (2003) 289.
- [6] B.C. Morris, W.R. Flavell, W.C. Mackrodt, M.A. Morris, J. Mater. Chem. 3 (1993) 1007.
- [7] J.W. Niemantsverdriet, "Spectroscopy in Catalysis: An Introduction", 3rd Edition, Wiley, 2007.
- [8] S.N. Danilchenko, O.G. Kukharenko, C. Moseke, I. Yu. Protsenko, L.F. Sukhodub, B. Sulkio-Cleff, Cryst. Res. Technol, 37 (2002) 1234.
- [9] X. Zou, S. Hovmoller, P. Oleynikov, "Electron Crystallography: Electron Microscopy and Electron Diffraction", Oxford University press, 2011.
- [10] B.M. Reddy, L. Katta, G. Thrimurthulu, Chem. Mater. 22 (2010) 467.
- [11] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environ. 75 (2007) 210.
- [12] M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange, B. Delmon, Chem. Mater. 15 (2003) 395.
- [13] D.A. Constantinou, M.C. Alvarez-Galvan, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, Appl. Catal. B: Environ. 117-118 (2012) 81.
- [14] P.-J. Levy, M. Primet, Appl. Catal. 70 (1991) 263.
- [15] C.M. Kalamaras, S. Americanou, A.M. Efstathiou, J. Catal. 279 (2011) 287.

- [16] P. Fornasiero, J. Kaspar, T. Montini, M. Graziani, V. Dal Santo, R. Psaro, S. Recchia, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 204 (2003) 683.
- [17] S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, A. Laachir, V. Perrichon, J.M. Herrmann, *Langmuir* 10 (1994) 717.
- [18] S. Salasc, V. Perrichon, M. Primet, N. M.-Moral, *J. Catal.* 206 (2002) 82.
- [19] S. Bernal, M.A. Cauqui, G.A. Cifredo, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Perez Omil, *Catal. Today* 29 (1996) 77.
- [20] V. Perrichon, L. Retailleau, P. Bazin, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Appl. Catal. A: Gen.* 260 (2004) 1.
- [21] X.S. Li, W.Z. Li, Y.X. Chen, H.L. Wang, *Catal. Lett.* 32 (1995) 31.
- [22] X. Liu, W. Ruettinger, X. Xu, R. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 69.
- [23] L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Appl. Catal. A: Gen.* 201 (2000) 225.
- [24] T. Borowiecki, A. Mochocki, J. Ryczkowski, in: C.H. Bartholomew, J.B. Butt (Eds.), *Catalyst Deactivation*, Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 537.
- [25] T. Borowiecki, *Appl. Catal.* 10 (1984) 273.
- [26] S. Letichevsky, C.A. Tellez, R.R. de Avillez, M.I.P. da Silva, M.A. Fraga, L.G. Appel, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 203.
- [27] S. Bernal, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.M. Gatica, J.A. Perez Omil, J.M. Pintado, *J. Chem. Soc., Far. Trans.* 89 (1993) 3499.
- [28] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 264 (2009) 117.
- [29] P.A. Carlsson, L. Osterlund, P. Thormahlen, A. Palmqvist, E. Fridell, J. Jansson, M. Skoglundh, *J. Catal.* 226 (2004) 422.
- [30] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.I. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Far. Trans.* 1, 85 (1989) 1451.
- [31] C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kašpar, *J. Catal.* 166 (1997) 98.
- [32] Z.-Y. Ma, C. Yang, W. Wie, W.-H. Li, Y.-H. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 227 (2005) 119.
- [33] Y. Li, D. He, Q. Zhu, X. Zhang, B. Xu, *J. Catal.* 221 (2004) 584.
- [34] A. Trovarelli, C. De Letenburg, G. Dolcetti, J. LLorca, *J. Catal.* 151 (1995) 111.
- [35] V.R. Choudhary, V.H. Rane, *J. Catal.* 130 (1991) 411.
- [36] B. Zhang, D. Li, X. Wang, *Catal. Today*, 158 (2010) 348.

- [37] G.C. Bond, G. Webb, S. Malinowski, M. Marczewski, "Catalysis by solid acids and bases," in Catalysis, G. C. Bond and G. Webb, Eds., RSC Publishing, Cambridge, UK, 1989.
- [38] L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Appl. Catal. A: Gen.* 201 (2000) 225.
- [39] T. Borowiecki, *Appl. Catal.* 10 (1984) 273.
- [40] R.W. McCabe, L.D. Schmidt, *Surf. Scien.* 60 (1976) 85.
- [41] T. Arakawa, K. Takada, Y. Tsunemine, J. Shiokawa, *Mater. Res. Bull.* 24 (1989) 395.
- [42] F. Huber, Z. Yu, J.C. Walmsley, D. Chen, H.J. Venvik, A. Holmen, *App. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 7.
- [43] T. Ioannides, X.E. Verykios, *J. Catal.* 140 (1993) 353.
- [44] J.S. Rieck, A.T. Bell, *J. Catal.* 96 (1985) 88.
- [45] R. Barth, R. Pitchai, R.L. Anderson, X.E. Verykios, *J. Catal.* 116 (1989) 61.
- [46] J. Rasko, *J. Catal.* 217 (2003) 478.
- [47] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2011) 738.
- [48] G.S. Lane, E.E. Wolf, *J. Catal.* 105 (1987) 386.
- [49] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* 260 (2008) 141.
- [50] M. Primet, J.M. Basset, M.V. Mathieu, M. Prettre, *J. Catal.* 29 (1973) 213.
- [51] M. Primet, *J. Catal.* 88 (1984) 273.
- [52] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, *J. Catal.* 191 (2000) 30.
- [53] P. Panagiotopoulou, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, D.I. Kondarides, *J. Chem. Eng.* 134 (2007) 16.
- [54] S.D. Jackson, J.S.J. Hargreaves, "Metal Oxides Catalysis", Wiley-VCH, UK, 2009.
- [55] A. Bensalem, J.C. Muller, F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc., Far. Trans.* 88 (1992) 153.
- [56] A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, M. Delamar, G. Bugli, *Appl. Catal. A: Gen.* 121 (1995) 81.
- [57] J. Choi, H. Park, M.R. Hoffman, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 149.
- [58] J. Zhensheng, X. Chanjuan, Z. Qingmei, Y. Feng, Z. Jiazheng, X. Jinzhen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 191 (2003) 61.
- [59] A.C.M. van den Broek, J. van Grondelle, R.A. Santen, *J. Catal.* 167 (1997) 417.
- [60] V.B. Mortola, S. Damyanova, D. Zanchet, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. B: Environ.* 107 (2011) 221.
- [61] B.G. Mishra, G.R. Rao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 243 (2006) 204.
- [62] C. Binet, A. Badri, J.-C. Lavalley, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6392.

- [63] Y. Yang, F. Su, S. Zhang, W. Guo, X. Yuan, Y. Guo, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 415 (2012) 399.
- [64] L. Truffault, M.-T. Ta, T. Devers, K. Konstantinov, V. Harel, C. Simmonard, C. Andreatza, I.P. Nevirkovets, A. Pineau, O. Veron, J.-P. Blondeau, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 527.
- [65] D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 630.
- [66] R.S. Weber, *J. Catal.* 151 (1995) 470.
- [67] X.-S. Huang, H. Sun, L.-C. Wang, Y.-M. Liu, K.-N. Fan, Y. Cao, *Appl. Catal. B: Environ.* 90 (2009) 224.
- [68] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 161 (2000) 105.
- [69] C.A. Hogath, Z.T. Al-Dhhan, *Phys. Status Solidi B* 137 (1986) K157.
- [70] K.B. Sundaram, P. Wahid, *Phys. Status Solidi B* 161 (1990) K64.
- [71] M.H. Chowdhury, M.A. Mannan, S.A. Mahmood, *IJETSE* 2 (2010) 1.
- [72] S. Tsunakawa, J.-T. Wang, Y. Kawazoe, *J. Alloys Compounds* 408-412 (2006) 1145.
- [73] B.-S. Huang, F.-Y. Chang, M.-Y. Wey, *Intern. J. Hydr. Energy* 35 (2010) 7699.
- [74] V.G. Keramidas, W.B. White, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 1561.
- [75] G. Gouadec, P. Colombari, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 1.
- [76] W.Y. Hernandez, O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 3014.
- [77] Z.D. Dohcevic-Mitrovic, M. Radovic, M. Scepanovic, M. Grujic-Brojcin, Z.V. Popovic, B. Matovic, S. Boskovic, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 203118.
- [78] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 2435.
- [79] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 230 (2005) 237.
- [80] E. Yu Pikalova, A.A. Murashkina, V.I. Maragou, A.K. Demin, V.N. Strekalovsky, P.E. Tsiakaras, *Intern. J. Hydr. Energy* 36 (2011) 6175.
- [81] L. Katta, P. Sudarsanam, G. Thrimurthulu, B.M. Reddy, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2010) 101.
- [82] C.M. Kalamaras, D.D. Dionysiou, A.M. Efstathiou, *ACS Catalysis* 2 (2012) 2729.
- [83] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, *J. Catal.* 240 (2006) 114.
- [84] D. V. Ivanov, E. M. Sadovskaya, L. G. Pinaeva, L. A. Isupova, *J. Catal.* 267 (2009) 5.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WGS ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

6.1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (ονομαστική σύσταση: Ce:La = 1:1) στην καταλυτική συμπεριφορά και σε σημαντικές κινητικές παραμέτρους της αντίδρασης WGS χαμηλής θερμοκρασίας (250-350°C) του καταλυτικού συστήματος 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}. Τα υποστρώματα παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους: (α) λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού και οξαλικού οξέως (citrate, **CA** και oxalate, **OA** sol-gel) ως συμπλοκοποιητές, (β) λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως ως συμποκοποιητή και αιθυλενογλυκόλης ως προωθητή της αντίδρασης εστεροποίησης με κιτρικό οξύ (rechini sol-gel, **P**) και (γ) συγκαταβύθισης με χρήση ουρίας (urea co-precipitation, **U**). Για την καλύτερη κατανόηση των κινητικών ρυθμών και σε μια προσπάθεια να συσχετιστούν οι φυσικοχημικές παράμετροι των στερεών με την καταλυτική τους ενεργότητα, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές: *in situ* Raman, *in situ* DRIFTS, H₂-TPR, TPD-H₂, TPD-NH₃, TPD-CO₂, SEM, XRD, BET, OSC και TPE.

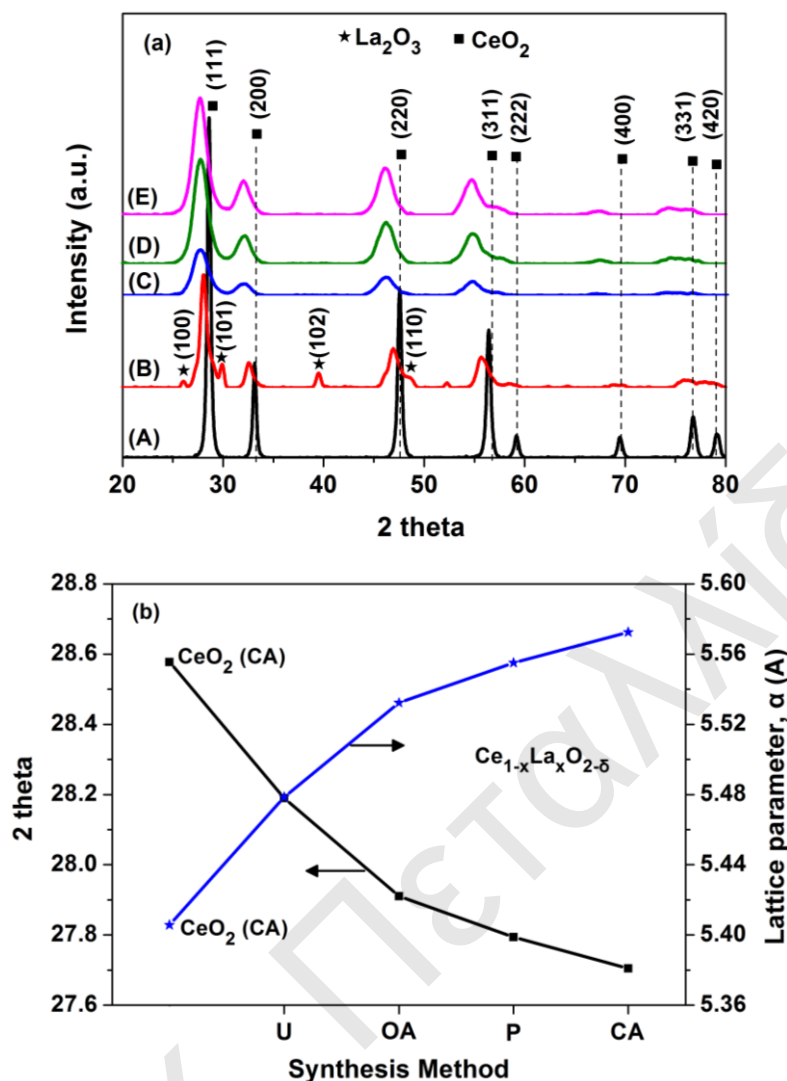
6.2. Χαρακτηρισμός Καταλυτών

6.2.1. Δομή, υφή και μορφολογία των στερεών Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}

Στο Σχήμα 6.1α παρουσιάζονται περιθλασογράμματα ακτίνων-X των στερεών CeO₂ (CA) και Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} που παρασκευάστηκε με τις τέσσερις διαφορετικές μεθόδους CA, OA, P, και U. Το CeO₂ (CA) παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης για εδροκεντρωμένη κυβική δομή φθορίτη (fcc). Συγκεκριμένα, καταγράφηκαν οι κορυφές περίθλασης στις γωνίες 2θ 28.7, 33.1, 47.5, 56.2, 59.2, 69.7, 76.7 και 79.3°, που αντιστοιχούν στα επίπεδα (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) και (420). Στα στερεά Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} που παρασκευάστηκαν με τις τρεις διαφορετικές μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P) δεν παρατηρήθηκαν κορυφές περίθλασης που να οφείλονται στη φάση του La₂O₃. Πιθανόν ναοκρυσταλλίτες La₂O₃ να σχηματίζονται με μέγεθος κάτω από 4 nm ή σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (< 5 %κ.β.), με αποτέλεσμα να μην μπορούν να ανιχνευθούν από την τεχνική XRD. Το περιθλασόγραμμα του στερεού

$Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) παρουσιάζει όμοιες κορυφές περίθλασης με το CeO_2 (CA) και επιπλέον κορυφές της εξαγωνικής δομής πυκνής τάξης (hcp) του La_2O_3 . Οι κορυφές περίθλασης στις γωνίες 2θ 27.3, 29.7, 39.6 και 48.7° αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (100), (101), (102) και (110) του La_2O_3 . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [1] το όριο διαλυτότητας του La^{3+} στο στερεό διάλυμα $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ είναι ίσο με $x \sim 0.52$ (μετά από πύρωση στους $1200^\circ C$). Σε μεγαλύτερες τιμές του λόγου $La/(Ce+La) \sim 0.52$ αναμένεται ο σχηματισμός της φάσης του La_2O_3 . Οι Bevan και Summerville [2] αναφέρουν ως όριο διαλυτότητας το 64% για στερεά που πυρώθηκαν στους $1600^\circ C$. Επιπλέον, διαπίστωσαν ότι η σταθερότητα της κυβικής δομής φθορίτη αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης. Τα υλικά της παρούσας Δ.Δ. πυρώθηκαν στους $600^\circ C$, επομένως το όριο διαλυτότητας αναμένεται να είναι μικρότερο από 64% (ή $La/(Ce+La) < 0.64$).

Στο Σχήμα 6.1β δίνονται οι τιμές 2θ που αντιστοιχούν στο επίπεδο (111) του οξειδίου του δημητρίου (CA) και οι οποίες μετατοπίζονται σε μικρότερες τιμές για όλα τα στερεά $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ που παρασκευάστηκαν με τις τέσσερις διαφορετικές μεθόδους. Αντίθετα, η παράμετρος πλέγματος, a (Å) βρέθηκε να αυξάνεται σε σχέση με το καθαρό CeO_2 (CA). Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του οξειδίου του δημητρίου λόγω της ενσωμάτωσης του La^{3+} στην κυβική δομή φθορίτη. Το πλέγμα διαστέλλεται εξαιτίας του ότι η ατομική ακτίνα La^{3+} (1.16 Å) είναι μεγαλύτερη από αυτή του Ce^{4+} (0.97 Å). Τα στερεά $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) και με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA) παρουσιάζουν τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη μετατόπιση 2θ σε σχέση με το οξείδιο του δημητρίου (Σχήμα 6.1β). Σε όλα τα υλικά $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ διαπιστώθηκε μεγαλύτερη παράμετρος πλέγματος (5.4786-5.5725 Å) από αυτή του καθαρού CeO_2 (5.4057 Å). Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [1, 3, 4]. Η σειρά αύξησης της παραμέτρου πλέγματος είναι η εξής: $U < OA < P < CA$ (Σχήμα 6.1β), αποδεικνύοντας ότι η έκταση της ενσωμάτωσης του La^{3+} στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO_2 εξαρτάται από τη μέθοδο σύνθεσης.



Σχήμα 6.1: (α) Περιθλασογράμματα ακτίνων-X των στερεών (A) CeO₂ (CA), (B) Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U), (C) Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA), (D) Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (OA) και (E) Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (P). (β) Τιμές 2θ και παράμετρος πλέγματος του στερεού διαλύματος Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} όπως προσδιορίστηκαν από το επίπεδο (111) συναρτήσει της μεθόδου σύνθεσης του στερεού Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (Ce:La = 1:1). Δίνονται οι τιμές για το CeO₂ για σύγκριση.

Το μέγεθος των πρωτογενών κρυστάλλων (d_c , nm) των υποστρωμάτων CeO₂ και Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} προσδιορίστηκε από την εξίσωση Scherrer [5] με βάση το πλάτος στο ήμισυ του μεγίστου (FWHM) της κορυφής (111). Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 6.1. Τα υλικά Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P) οδήγησαν στο σχηματισμό μικρών κρυσταλλιτών στην περιοχή 4.6-5.2 nm, ενώ στο στερεό Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) λήφθηκαν κρυσταλλίτες μεγαλύτερου μεγέθους ($d_c = 11.6$ nm). Όμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τον Fuentes et al. [6] για υλικά Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ} που συντέθηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA) ($d_c = 4.8$ nm).

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς για τη παραμόρφωση (micro-strain, %) του κρυσταλλικού πλέγματος. Το CeO_2 εμφανίζει τη μικρότερη παραμόρφωση σε σύγκριση με τα μικτά οξειδία δημητρίου που παρασκευάστηκαν με τις τέσσερις διαφορετικές μεθόδους. Συγκεκριμένα, το CeO_2 έχει 16 και 25 φορές μικρότερη παραμόρφωση από το $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) και $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (P), αντίστοιχα. Η μικρή παραμόρφωση του CeO_2 οφείλεται στη μικρότερη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου (Ce^{3+}) στο στερεό. Με την εισαγωγή La^{3+} αυξάνεται η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος του οξειδίου του δημητρίου και παράλληλα οι κενές θέσεις και ατέλειες στα υποστρώματα. Συγκρίνοντας τα τρία μικτά οξειδία διαπιστώνεται ότι το στερεό $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) έχει τη μικρότερη παραμόρφωση. Το τελευταίο είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD (Σχήμα 6.1) και της φασματοσκοπίας Raman (ενότητα § 6.2.2).

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται η ειδική επιφάνεια BET (SSA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ο ειδικός όγκος πόρων (V_p , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), και η μέση διάμετρος πόρων (d_p , nm) των υποστρωμάτων $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U, OA, P και CA). Διαπιστώθηκε σημαντική αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά ένα παράγοντα 2.0 και 1.5, αντίστοιχα, σε σύγκριση με το CeO_2 , των στερεών $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ που συντέθηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος P και CA. Ο Alifanti et al. [7] αναφέρουν ότι η μέθοδος λύματος-πηκτώματος με χρήση CA που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των στερεών $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ οδηγεί σε χαμηλές ειδικές επιφάνειες αλλά δίνει τη δυνατότητα λήψης στερεών διαλυμάτων σε μια ευρεία περιοχή συστάσεων. Αναφέρουν τιμή ειδικής επιφάνειας για το στερεό $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA) ίση με $24 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Από τα αποτελέσματα που δίνονται στον Πίνακα 6.1 διαπιστώνεται ότι η ειδική επιφάνεια των στερεών που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους OA και U μειώνεται σε σύγκριση με τις μεθόδους P και CA. Ο ειδικός όγκος πόρων βρέθηκε ισός με $0.022\text{-}0.197 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ και η μέση διάμετρος πόρων ίση με $4.8\text{-}10.0 \text{ nm}$ (μεσοπορώδη υλικά). Το υλικό που παρασκευάστηκε με την μέθοδο pechini (P) έχει τον μεγαλύτερο όγκο πόρων, ενώ το στερεό που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) τη μεγαλύτερη μέση διάμετρο πόρων.

Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζονται φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που λήφθηκαν στα στερεά $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA), $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (P), $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (OA) και $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) μετά από πύρωσή στους 600°C για 10 h. Στις φωτογραφίες διαπιστώνεται η σπογγώδης μορφολογία σε όλα τα στερεά. Το μέγεθος των δευτερογενών κρυσταλλικών σωματιδίων (secondary crystal size) του $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA) βρέθηκε να κυμαίνεται στην περιοχή $4.0 - 430 \mu\text{m}$ και του $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (OA) στην περιοχή $4.0 - 245 \mu\text{m}$. Στο στερεό $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) το μέγεθος των δευτερογενών σωματιδίων βρέθηκε να

κυμαίνεται στην περιοχή 3.0 – 155 μm . Στην περίπτωση του στερεού $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (P) δεν υπολογίστηκε το μέγεθος των δευτερογενών σωματιδίων εξαιτίας της μικρής μεγένθυσης (20 μm) που λήφθηκε. Από τα πιο πάνω αποτελέσματα αποδεικνύεται ότι το υλικό που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) έχει το μικρότερο δευτερογενές μέγεθος κρυσταλλικών σωματιδίων σε σύγκριση με τα στερεά που συντέθηκαν με τις μεθόδους λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού (CA) και οξαλικού οξέως (OA).

Πίνακας 6.1: Πρωτογενές μέγεθος κρυστάλλων (d_c , nm), παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος (ϵ , %), ειδική επιφάνεια BET (SSA, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), ειδικός όγκος πόρων (V_p , $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), και μέση διάμετρος πόρων (d_p , nm) των υποστρωμάτων $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους. Επιπλέον δίνεται η διασπορά (D, %) και το μέσο μέγεθος Pt (d_{Pt} , nm) των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/ $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$, όπως προσδιορίστηκε από τη τεχνική HAADF-STEM και TPD- H_2 .

Στερεά	d_c (nm) ^(α)	ϵ (%) ^(γ)	SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_p (nm)	D (%)	d_{Pt} (nm)
CeO_2 (CA)	19.5	0.018	14.5	0.029	6.7	92 ^(δ)	1.2 (± 0.3) ^(δ)
$\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ (U)	11.6 (15.8) ^(β)	0.298	13.9	0.039	10.0	75 ^(ε)	1.6 ^(ε) 1.5 ^(ε)
$\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ (OA)	5.1	-	11.2	0.022	4.8	92 ^(ε)	1.2 ^(ε)
$\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ (P)	5.2	0.452	28.9	0.197	5.9	88 ^(ε)	1.2 ^(ε)
$\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ (CA)	4.6	0.384	22.4	0.059	7.9	85 ^(ε)	1.3 ^(ε)

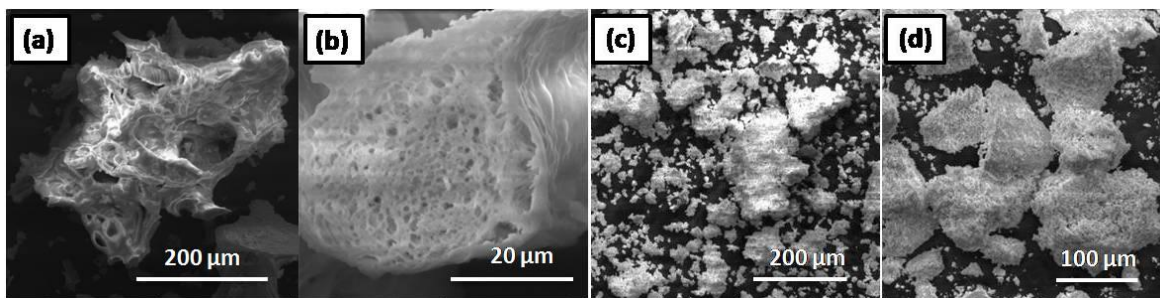
^(α): υπολογίστηκε από το κρυσταλλικό επίπεδο (111) του CeO_2 .

^(β): υπολογίστηκε από το κρυσταλλικό επίπεδο (102) του La_2O_3 .

^(γ): υπολογίστηκε από την Εξ. 3.4.

^(δ): σύμφωνα με τις μετρήσεις HAADF/STEM.

^(ε): σύμφωνα με τις μετρήσεις TPD- H_2 . Συνθήκες προσρόφησης: 0.3 vol% H_2/He στους 25°C για 30 min; D (%) = $1.1/d_{Pt}$ (nm) x 100.



Σχήμα 6.2: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) που λήφθηκαν στα στερεά (α) $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA), (b) $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (P), (c) $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (OA) και (d) $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) μετά από πύρωση στους 600°C για 10 h.

6.2.2. Φασματοσκοπία Raman

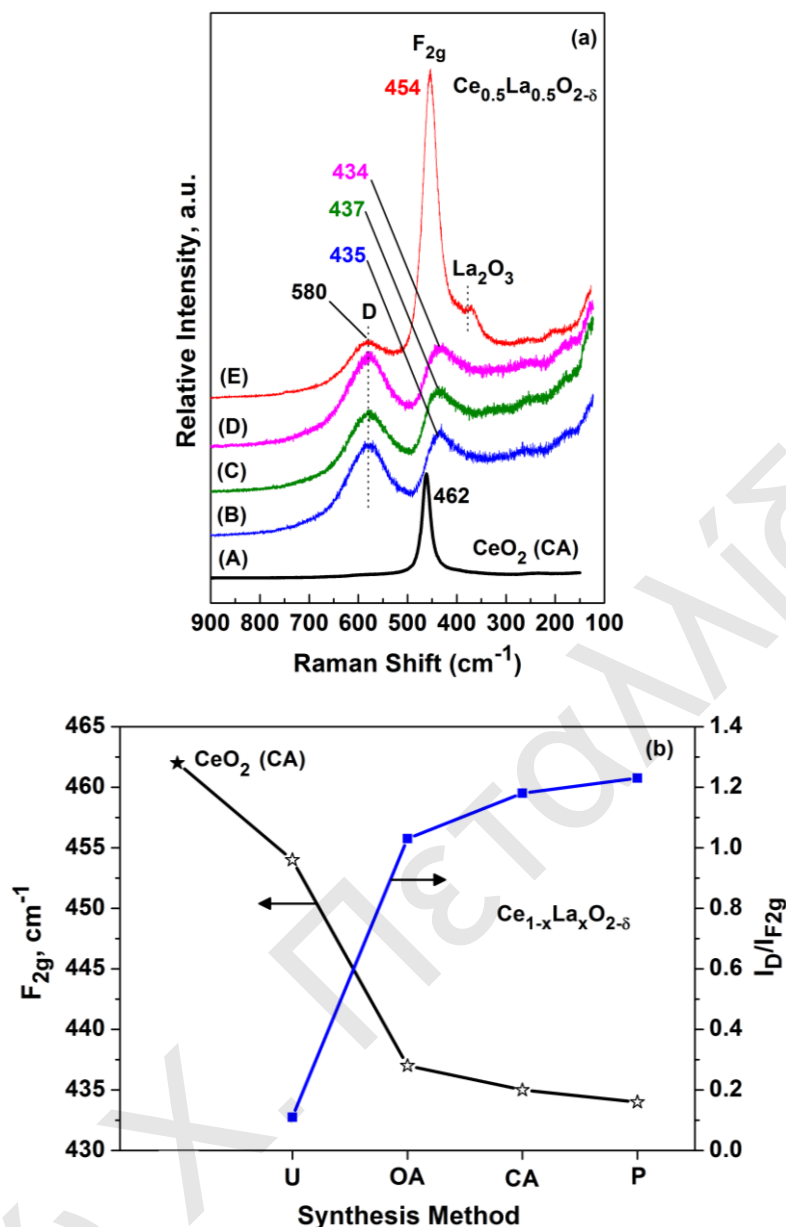
Το CeO_2 έχει μια ενεργή δόνηση Raman (F_{2g}) που παρατηρείται στους 465 cm^{-1} (η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε θερμοκρασία δωματίου για τέλειο κρύσταλλο) και η οποία οφείλεται στη συμμετρική δόνηση των ατόμων οξυγόνου γύρω από κάθε κατιόν Ce^{4+} . Η κορυφή αυτή είναι ευαίσθητη σε οποιαδήποτε δομική αταξία των πλεγματικών οξυγόνων (oxygen sublattice). Έτσι, τα χαρακτηριστικά της κορυφής (εύρος και θέση) αυτής εξαρτώνται από τις διαταραχές των ιόντων οξυγόνου [8] και από το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων [9]. Γενικά, δομικές διαταραχές στο πλέγμα οξυγόνου έχουν ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση και διεύρυνση της κύριας κορυφής, λόγω τοπικής μείωσης της συμμετρίας. Επίσης, μεταβολές στο μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να επηρεάσουν τη θέση και το εύρος της κορυφής. Δομικές διαταραχές πιθανόν να προκληθούν από διάφορους παράγοντες όπως: (α) κενές θέσεις οξυγόνου (ενδογενείς κενές θέσεις οξυγόνου που υπάρχουν ήδη στο καθαρό CeO_2 εξαιτίας της παρουσίας Ce^{3+}) [10], και (β) διαστολή ή συστολή πλέγματος εξαιτίας της ενσωμάτωσης ενός κατιόντος M^{n+} , του οποίου η ιοντική ακτίνα διαφέρει από αυτή του Ce^{4+} .

Στο Σχήμα 6.3α δίνονται φάσματα *in situ* Raman που λήφθηκαν στους 450°C υπό ροή N_2 στα στερεά CeO_2 (CA), $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA), $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (OA), $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (P) και $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U). Στο φάσμα Raman του CeO_2 (CA) υπάρχει η χαρακτηριστική κορυφή F_{2g} στους 462 cm^{-1} . Στα μικτά οξείδια $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ η κορυφή F_{2g} γίνεται ευρεία (αυξάνεται το FWHM) και μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματάρθμους ($434 - 454\text{ cm}^{-1}$), υποδεικνύοντας την ενσωμάτωση του κατιόντος La^{3+} στο πλέγμα του CeO_2 , τη διαστολή του πλέγματος και τη μείωση του μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων (d_c) σύμφωνα και με τα αποτελέσματα XRD (Σχήμα 6.1 και Πίνακας 6.1). Η θέση της κορυφής F_{2g} σχετίζεται κυρίως από την έκταση της ενσωμάτωσης του κατιόντος La^{3+} στο πλέγμα του CeO_2 (που προκαλεί διαστολή του πλέγματος) και σε κάποιο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων.

Γενικά, ατέλειες και παραμορφώσεις στο πλέγμα του CeO_2 εμφανίζονται στο φάσμα ως ασθενείς κορυφές (ανενεργή δόνηση Raman) που οφείλονται στη μείωση της συμμετρίας και τη μερική χαλάρωση των κανόνων συμμετρίας. Συγκεκριμένα, η κορυφή στους 600 cm^{-1} οφείλεται σε ενδογενείς κενές θέσεις οξυγόνου [8, 11]. Είναι γνωστό ότι όταν στο οξείδιο του δημητρίου εισαχθεί τρισθενές μεταλλοκατιόν (La^{3+}) για κάθε δυο κατιόντα Ce^{4+} που αντικαθιστώνται από δυο κατιόντα La^{3+} σχηματίζεται μια κενή θέση οξυγόνου (μηχανισμός ισοσταθμίσσης φορτίου), και στο φάσμα Raman εμφανίζεται μια κορυφή κάτω από τους 600 cm^{-1} (D-band). Η εμφάνιση της κορυφής αυτής (συνήθως ευρεία) σε συνδυασμό με τη κορυφή στους 600 cm^{-1} έχει ως αποτέλεσμα οι δυο κορυφές να έχουν μέγιστο στους 580 cm^{-1} [8, 11, 12]. Τα φάσματα Raman των στερεών $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA, OA, P και U) παρουσιάζουν κορυφή στους 580 cm^{-1} η οποία σχετίζεται με τις κενές θέσεις οξυγόνου της κυβικής δομής [13]. Το αποτέλεσμα αυτό αναμένεται εξαιτίας της εκτεταμένης αντικατάστασης του Ce^{4+} από το La^{3+} στα υλικά αυτά.

Στα φάσματα Raman των στερεών $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ που συντέθηκαν με τις διαφορετικές μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P) δεν παρατηρήθηκαν κορυφές που να οφείλονται στο La_2O_3 . Αντίθετα, στο φάσμα του $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) διαπιστώθηκε η ύπαρξη της φάσης La_2O_3 (σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD, Σχήμα 6.1) από την εμφάνιση της κορυφή στους 400 cm^{-1} (Σχήμα 6.3α), που είναι η ισχυρότερη κορυφή Raman του La_2O_3 [14]. Στα στερεά που παρασκευάστηκαν με τις τρεις διαφορετικές μεθόδους λύματος-πηκτώματος πιθανόν να υπάρχουν ασθενείς κορυφές Raman της φάσης La_2O_3 (δεν ανιχνεύθηκαν από το XRD) και να κρύβονται κάτω από την ευρεία και μετατοπισμένη κορυφή F_{2g} (Σχήμα 6.3α).

Στο Σχήμα 6.3β απεικονίζεται η εξάρτηση του λόγου των εντάσεων $I_D/I_{F_{2g}}$ (λόγος της έντασης της κορυφής που οφείλεται σε δομικές ατέλειες και κενές θέσεις οξυγόνου διαιρεμένη με την ένταση της κορυφής F_{2g}) με τη μέθοδο σύνθεσης των στερεών $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$, ο οποίος είναι ένας δείκτης της έκτασης των ατελειών και εμφάνισης των κενών θέσεων οξυγόνου στα υπόψη στερεά [11]. Η συσχέτιση που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.3β δείχνει ότι μεγάλες μετατοπίσεις της κορυφής F_{2g} (που προκαλείται από τη μεγάλη έκταση της ενσωμάτωσης La^{3+} στο CeO_2) σχετίζονται με τον υψηλό λόγο των εντάσεων $I_D/I_{F_{2g}}$.



Σχήμα 6.3: (α) Φάσματα *in situ* Raman που λήφθηκαν στους 450°C υπό ροή N₂ στα στερεά (A) CeO₂ (CA), (B) Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA), (C) Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (OA), (D) Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (P) και (E) Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U). (β) Η κορυφή F_{2g} (☆) και ο λόγος των εντάσεων I_D/I_{F_{2g}} (■) για τα στερεά Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} που συντέθηκαν με διαφορετικές μεθόδους. Η κορυφή F_{2g} για το CeO₂ (CA) (★) παρουσιάζεται στο διάγραμμα για σύγκριση.

6.2.3. Διασπορά και μέγεθος σωματιδίων Pt

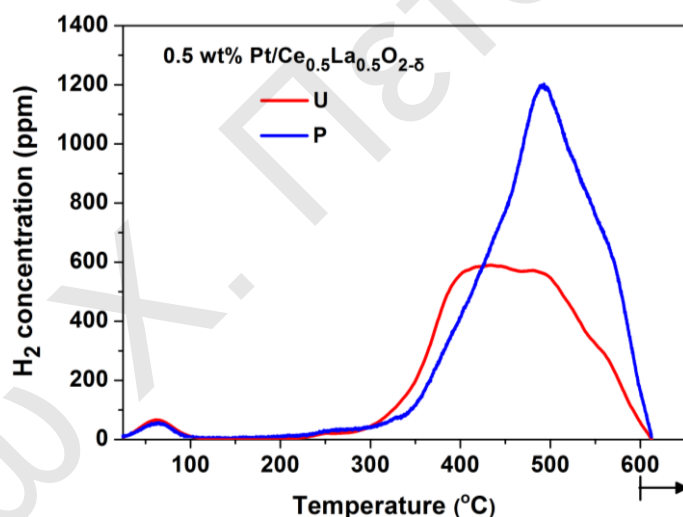
Η τεχνική θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου (TPD-H₂) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της επίδρασης της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος στο μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt και στην αλληλεπίδραση του H₂ με την καταλυτική επιφάνεια. Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζονται προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (P, U) μετά από προσρόφηση υδρογόνου (0.3 % H₂/He) στους 25°C. Στην περίπτωση του καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) παρατηρήθηκαν δυο κορυφές εκρόφησης (62 και 423°C), καθώς και ένας ώμος της

δεύτερης κορυφής στους 480°C. Στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (P) διαπιστώθηκε η ύπαρξη δυο κορυφών στους 65 και 491°C. Η δεύτερη κορυφή έχει δυο ώμους στους 430 και 560°C. Τα στερεά 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (OA και CA) παρουσίασαν όμοια προφίλ με τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (P). Οι δυο κορυφές εκρόφησης H₂ αντιστοιχούν σε δυο διαφορετικά είδη προσροφημένου H₂ με διαφορετική ισχύ δεσμού, E_{Pt-H}. Οι κορυφές εκρόφησης στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή (T_{M1} = 62 - 65°C) οφείλονται σε αντιστρεπτά (ασθενώς) προσροφημένο ατομικό υδρογόνο στο Pt, ενώ οι κορυφές στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή (T_{M2} = 423 - 491°C) σε μη αντιστρεπτά (ισχυρά) προσροφημένο ατομικό υδρογόνο στο Pt [15, 16]. Ο Levy et al. [15] αναφέρουν τη σημαντική επίδραση της διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος στην εκρόφηση H₂ από το μέταλλο. Συγκεκριμένα, μελέτησαν τους καταλύτες 2 %κ.β. Pt/Al₂O₃ και 2 %κ.β. Pt/CeO₂, όπου διαπίστωσαν ότι το υδρογόνο είναι ισχυρά προσροφημένο στο Pt όταν χρησιμοποιηθεί Al₂O₃ ως υπόστρωμα. Παρατήρησαν κορυφές εκρόφησης στους 220 και 550°C για τον καταλύτη Pt/Al₂O₃, ενώ για τον καταλύτη Pt/CeO₂ στους 125 και 600°C. Οι κορυφές στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή οφείλονται σε εκρόφηση H₂ από το Pt, ενώ οι κορυφές στις υψηλές θερμοκρασίες σε εκρόφηση H₂ που έχει προσροφηθεί στο υπόστρωμα (back spillover H) [15]. Ο Kalamaras et al. [16] παρατήρησαν κορυφές εκρόφησης H₂ για τον καταλύτη 0.6 %κ.β. Pt/CeO₂ στους 93 και 286 και ένα ώμο στους 395°C. Τα μέγιστα των κορυφών εκρόφησης υδρογόνου στην παρούσα Δ.Δ. διαφέρουν εξαιτίας της παρουσίας La³⁺ στο υπόστρωμα, που έχει ως αποτέλεσμα να αλλάζει η διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και κατ' συνέπεια η ισχύς του δεσμού Pt-H. Οι Collins και Spicer [17] από μελέτες H₂-TPD σε πολυκρυσταλλίτες Pt διαπίστωσαν ότι οι κορυφές εκρόφησης κάτω από τους 130°C οφείλονται σε εκρόφηση H₂ από terraces Pt, ενώ πάνω από τους 130°C σε steps Pt.

Στο στερεό 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U), οι κορυφές εκρόφησης υδρογόνου είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η προσρόφηση υδρογόνου έχει δημιουργήσει είδη Pt-H με μικρότερη ενέργεια δεσμού σε σύγκριση με τις μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P). Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει τη σημαντική επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος και κατ' επέκταση της διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος στην ισχύ του δεσμού Pt-H. Η ισχύς του δεσμού Pt-H αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα από τον οποίο εξαρτάται η ενεργότητα του καταλύτη ως προς την αντίδραση WGS, αφού το υδρογόνο είναι ένα από τα προϊόντα της εν λόγω αντίδρασης, όπου ο σχηματισμός μοριακού υδρογόνου ακολουθεί το στοιχειώδες μηχανιστικό βήμα όπου δυο γειτονικά προσροφημένα υδρογόνα συνδυάζονται προς παραγωγή του. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης 0.5 %κ.β.

Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό εκρόφησης υδρογόνου (32%) σε θερμοκρασίες κάτω των 400°C, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση WGS χαμηλής θερμοκρασίας, σε σύγκριση με τους καταλύτες που τα υποστρώματά τους συντέθηκαν με τις μεθόδους CA (13%), OA (18%) και P (15%).

Στον Πίνακα 6.1 δίνεται το μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) και η διασπορά (D, %) των τεσσάρων καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U, OA, CA και P) όπως και του 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ (CA) για σύγκριση. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt (1.2-1.5 nm) και η διασπορά (75-92%) βρέθηκε να εξαρτώνται από τη μέθοδο σύνθεσης του υποστρώματος. Οι μετρήσεις του μέσου μεγέθους σωματιδίων Pt μέσω της τεχνικής HAADF/STEM για το στερεό 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ (CA) (ενότητα § 5.2.2.2) βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.1 (1.2 έναντι 1.6 nm). Το στερεό που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) παρουσιάζει το μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων (1.5 nm) σε σύγκριση με τις μεθόδους λύματος-πηκτώματος (1.2-1.3 nm).



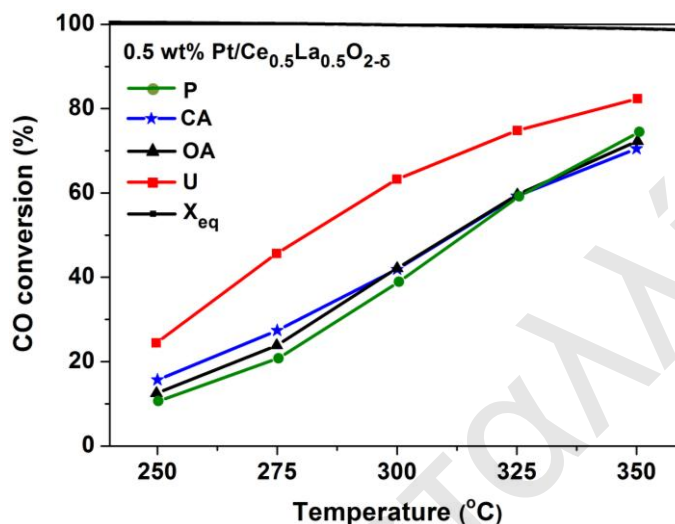
Σχήμα 6.4: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H₂ των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (P, U) μετά από προσρόφηση υδρογόνου (0.3 % H₂/He) στους 25°C.

6.3. Μετρήσεις Καταλυτικής Ενεργότητας

6.3.1. Μετατροπή CO (X_{CO}, %)

Στο Σχήμα 6.5 δίνεται η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U, OA, CA και P) στη μετατροπή του CO (X_{CO}, %) στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-350°C για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}. Επιπλέον, η καμπύλη X_{eq} vs. T (Σχήμα 6.5) αφορά τη μέγιστη δυνατή μετατροπή CO όταν η αντίδραση WGS βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία [18]. Σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή ο καταλύτης 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) παρουσιάζει την υψηλότερη μετατροπή CO σε

σύγκριση με τα υπόλοιπα στερεά (OA, CA και P). Συγκεκριμένα, στους 275 και 300°C διαπιστώθηκε αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας κατά 2.2 και 1.6 φορές, αντίστοιχα, στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) σε σύγκριση με τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (P). Τα στερεά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος (OA, CA και P) παρουσίασαν όμοια καταλυτική ενεργότητα.



Σχήμα 6.5: Επίδραση μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} στη μετατροπή του CO (X_{CO}, %) στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-350°C για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (ονομαστική σύσταση: Ce:La=1:1). Πειραματικές συνθήκες: Σύσταση τροφοδοσίας: 3 % CO/10 % H₂O/He, GHSV = 40,000 h⁻¹, m_{cat} = 0.5 g, συνολική ροή = 200 NmL min⁻¹.

6.3.2. Εγγενής κινητικός ρυθμός

Στο Σχήμα 6.6 παρουσιάζεται η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} στον εγγενή κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} (μmol g⁻¹ s⁻¹) και ανα μήκος διεπιφάνειας Pt-Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (I₀, cm g⁻¹), R_{CO} (μmol cm⁻¹ s⁻¹) στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-350°C για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U, OA, CA και P). Για μέγεθος καταλυτικών σωματιδίων (d < 0.2 mm) και για ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (40,000 h⁻¹) το σύστημα είναι απαλλαγμένο από εξωτερικά και εσωτερικά φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας, οπότε είναι εφικτός ο υπολογισμός του κινητικού ρυθμού ανα γραμμάριο καταλύτη και ανα μήκος διεπιφάνειας από τις Εξς. 3.12 και 3.13 (ενότητα § 3.5.1.). Για την επίτευξη μικρών μετατροπών, μεταβλήθηκε η μάζα του καταλύτη (m_{cat} + m_{SiC} = 0.5 g), ενώ η συνολική μάζα (0.5 g) και η ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (GHSV = 40,000 h⁻¹) διατηρήθηκαν σταθερές. Το μήκος της διεπιφάνειας (I₀, cm g⁻¹) υπολογίστηκε όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3 (ενότητα § 3.5.1.), το οποίο βρέθηκε ίσο με 1.7 x 10¹¹ και 1.2 x 10¹¹ cm g⁻¹ για τα στερεά Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA) και Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U), αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.6, η χρήση της μεθόδου συγκαταβύθισης με ουρία (U) για τη σύνθεση του υποστρώματος αυξάνει σημαντικά τον κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS σε σχέση με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA). Οι άλλες δυο μέθοδοι λύματος-πηκτώματος OA και P παρουσίασαν όμοιους κινητικούς ρυθμούς με αυτή με CA. Στους 300°C ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης ανα γραμμάριο καταλύτη (r_{CO}) και ανα μήκος διεπιφάνειας (R_{CO}) αυξάνεται κατά 2.8 και 3.9 φορές, αντίστοιχα, όταν για την σύνθεση του υποστρώματος χρησιμοποιείται η μέθοδος U σε σχέση με τη μέθοδο CA. Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.6α κατασκευάστηκε το διάγραμμα του λογαρίθμου του κινητικού ρυθμού ($\ln r_{CO}$) της αντίδρασης WGS ως προς την αντίστροφη θερμοκρασία αντίδρασης ($1/T, K^{-1}$) (Σχήμα 6.6γ). Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) υπολογίστηκε από την κλίση των ευθειών που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.6γ. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με 18.0 και 22.7 kcal mol⁻¹ για τους καταλύτες Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) και Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA), αντίστοιχα.

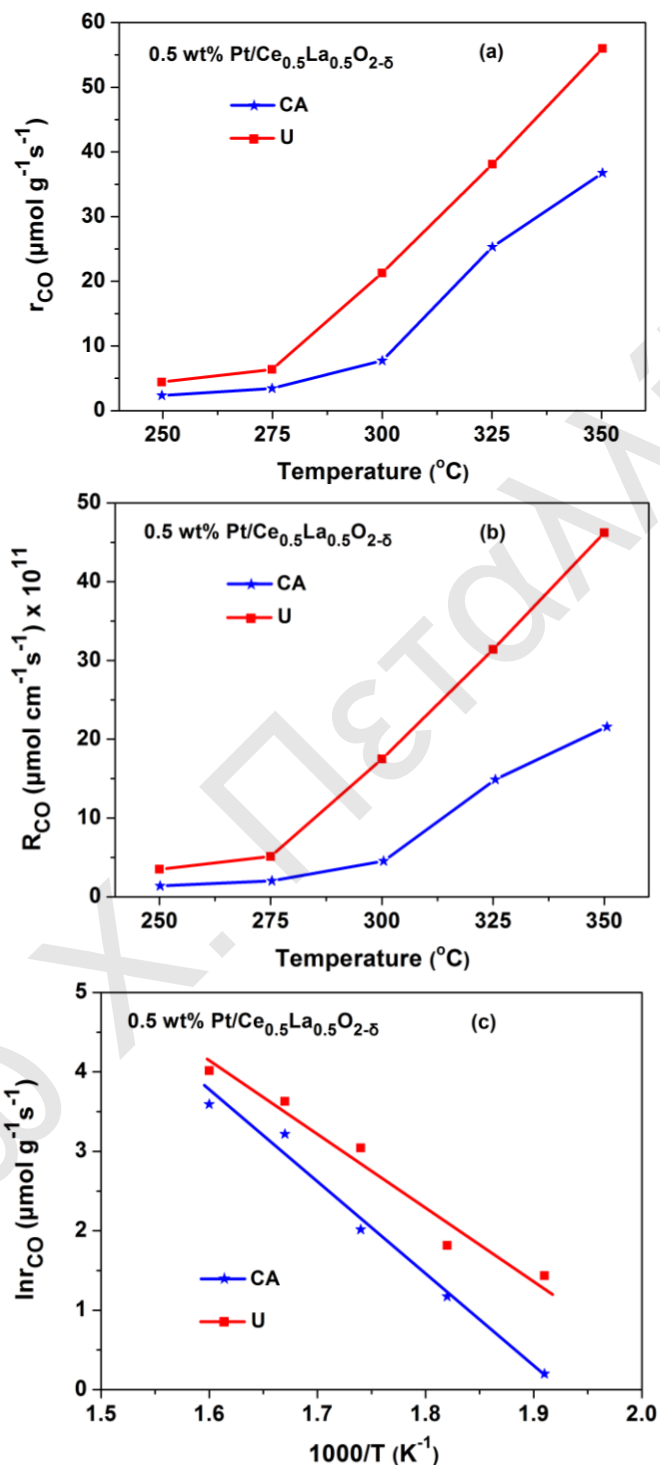
Από τα αποτελέσματα XRD και Raman υποδεικνύονται οι κύριες διαφορές μεταξύ της μεθόδου συγκαταβύθισης με ουρία (U) και των τριών μεθόδων λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P) για τη σύνθεση του υποστρώματος Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}, που είναι οι ακόλουθες:

(α) Η μέθοδος συγκαταβύθισης (U) προωθεί το σχηματισμό δυο στερεών φάσεων, αυτών του La₂O₃ και του Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (στερεό διάλυμα), ενώ στις τρεις μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P) σχηματίζεται μόνο η φάση του στερεού διαλύματος Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η σύσταση (τιμή του x) σε κάθε στερεό διάλυμα Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}, μετά από εφαρμογή των μεθόδων U, CA, OA και P δεν αναμένεται να είναι η ίδια.

(β) Η παράμετρος πλέγματος ($a, \text{Å}$) του στερεού διαλύματος Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} αυξάνεται με τη σειρά: U < OA < P < CA (Σχήμα 6.1β), και η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος με τη σειρά: U < CA < P. Το πιο πάνω αποδεικνύει τη διαφορετική έκταση της ενσωμάτωσης του La³⁺ στο οξειδίο του δημητρίου με τη μέθοδο σύνθεσης που έχει χρησιμοποιηθεί. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες σε παρόμοια μικτά οξείδια [19]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι στη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) σχηματίζεται η φάση του La₂O₃, αυτό υποδεικνύει ότι το στερεό διάλυμα Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (U) έχει τη μικρότερη τιμή του x σε σύγκριση με τα άλλα στερεά διαλύματα Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} που συντέθηκαν με τις μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P).

(γ) Η μέθοδος συγκαταβύθισης (U) οδηγεί σε στερεά με μικρότερη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου σε σύγκριση με τα άλλα στερεά που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P).

(δ) Η μέθοδος συγκαταβύθισης (U) οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερων πρωτογενών σωματιδίων (d_c , nm) στερεού διαλύματος $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$ σε σχέση με τις άλλες μεθόδους σύνθεσης.



Σχήμα 6.6: Επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος $Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-\delta}$ στον εγγενή κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS (α) ανα γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} (μmol g⁻¹ s⁻¹) και (β) ανα μήκος διεπιφάνειας Pt-Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (I_o , cm g⁻¹), R_{CO} (μmol cm⁻¹ s⁻¹) στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-350°C. (γ) Διάγραμμα λογαριθμικού κινητικού ρυθμού ($\ln r_{CO}$) της αντίδρασης WGS ως προς την αντίστροφη θερμοκρασία αντίδρασης ($1/T$, K⁻¹).

Στο Κεφάλαιο 5 έχει αναφερθεί ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS (3%CO/10%H₂O/He) στους 250°C των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/La₂O₃ και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (x = 0.2, 0.5, 0.8). Τα υποστρώματα παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA). Βρέθηκε ότι όταν ο Pt εναποτίθεται στο οξείδιο του λανθανίου παρουσιάζει χαμηλότερη δραστηριότητα (1.2 μmol CO g⁻¹ s⁻¹) σε σχέση με το υπόστρωμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (3.2 μmol CO g⁻¹ s⁻¹), αλλά έχει όμοια δραστηριότητα σε σχέση με το υπόστρωμα Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (1.3 μmol CO g⁻¹ s⁻¹). Σύμφωνα με τα πιο πάνω αποτελέσματα, η μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα του στερεού Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) φαίνεται ότι δεν μπορεί να οφείλεται στην παρουσία της φάσης του La₂O₃.

Επιπλέον, στο Κεφάλαιο 5 έχουν αναφερθεί οι τιμές της παραμέτρου πλέγματος για τα καταλυτικά συστήματα Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (CA) (x = 0.0, 0.2, 0.5 και 0.8), όπως υπολογίστηκαν μέσω της τεχνικής XRD. Βρέθηκε ότι όσο αυξάνεται το x αυξάνεται η παράμετρος πλέγματος, *a*. Η παράμετρος πλέγματος βρέθηκε να παίρνει τιμές στην περιοχή 5.4057-5.6430 Å για τιμές του x από 0.0 έως 0.8. Η παράμετρος πλέγματος του στερεού Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (CA) που παρουσίασε την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα βρέθηκε να παίρνει τη τιμή 5.4700 Å. Το στερεό Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) έχει όμοια τιμή της παραμέτρου πλέγματος (*a* = 5.4786 Å). Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι η μεγαλύτερη καταλυτική ενεργότητα του στερεού Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) σε σύγκριση με αυτή του στερεού Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA, OA και P) οφείλεται στο σχηματισμό στερεού διαλύματος Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} με τιμή x πολύ κοντά στο 0.2 (Ce/La ~ 4.0).

Από τα αποτελέσματα της επίδρασης της μεθόδου σύνθεσης στο μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (Πίνακας 6.2) βρέθηκε ότι ο καταλύτης Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) έχει ελάχιστο μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων Pt από τον καταλύτη Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA, OA και P) (1.5 nm έναντι 1.2-1.3 nm). Σε προηγούμενες δημοσιεύσεις από την ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου Ετερογενούς Κατάλυσης μελετήθηκε λεπτομερώς η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων Pt στον εγγενή κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS ανα μήκος διεπιφάνειας Pt-υπόστρωμα (R_{CO}, μmol cm⁻¹ s⁻¹) για τους καταλύτες Pt/CeO₂ [16] και Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ} [20]. Παρατηρήθηκαν μεταβολές του εγγενούς κινητικού ρυθμού της αντίδρασης WGS (R_{CO}) στους 300°C μικρότερες από 20% για μέγεθος σωματιδίων Pt μεταξύ 1.3 και 1.8 nm (Pt/CeO₂) και 1.5-2.4 nm (Pt/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ}). Στην παρούσα Δ.Δ. ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS (R_{CO}) στους 300°C (Σχήμα 6.6β) για το στερεό Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) βρέθηκε να είναι *μεγαλύτερος από τέσσερις φορές* σε σχέση με τον καταλύτη Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA). Τα πιο πάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι οι διαφορές

στον κινητικό ρυθμό δεν μπορούν να δικαιολογηθούν από τις μικρές διαφορές που υπάρχουν στο μέγεθος σωματιδίων Pt.

Σύμφωνα με την πιο πάνω συζήτηση καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα του στερεού Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) σε σχέση με αυτή του στερεού Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA) οφείλεται στην εναπόθεση σωματιδίων Pt (1.3-1.5 nm) σε υποστρώματα Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} διαφορετικής σύστασης, όπου η τιμή του x εξαρτάται από τη μέθοδο σύνθεσης του Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (ονομαστική σύσταση: Ce:La=1:1).

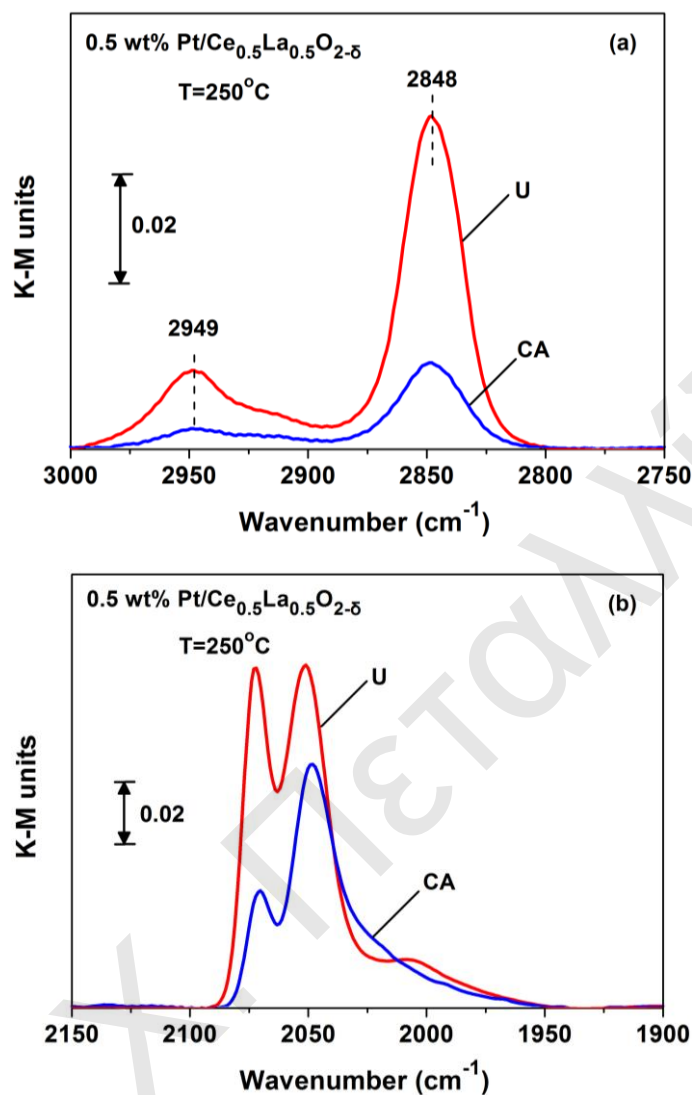
6.4. Κατανόηση της Επίδρασης Μεθόδου Σύνθεσης στην Καταλυτική Συμπεριφορά των Καταλυτών Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}

Σε μια προσπάθεια για την καλύτερη κατανόηση της επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος στην καταλυτική ενεργότητα των στερεών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} ως προς την αντίδραση WGS, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές για λήψη πληροφοριών σημαντικών επιφανειακών φυσικο-χημικών ιδιοτήτων του πιο ενεργού καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) και ενός από τους λιγότερο ενεργούς καταλύτες (0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA)). Ο τελευταίος έδειξε όμοια ενεργότητα με τους στηριζόμενους καταλύτες Pt τα υποστρώματα των οποίων παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους OA και P. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού παρουσιάζονται στη συνέχεια.

6.4.1. Μελέτη ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS με χρήση της τεχνικής DRIFTS

Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζονται φάσματα DRIFTS που πάρθηκαν κάτω από το μίγμα της αντίδρασης WGS (3 %κ.ό. ¹²CO/10 %κ.ό. H₂O/He/Ar) στους 250°C στην περιοχή 3000-2750 και 2150-1900 cm⁻¹ στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} που συντέθηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA) και με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U). Η περιοχή 3000-2750 cm⁻¹ (Σχήμα 6.7α) αφορά τις δονήσεις των φορμικών ειδών (HCOO⁻). Στο Σχήμα 6.7α υπάρχουν τρεις χαρακτηριστικές δονήσεις των φορμικών ειδών (νCH, δCH+νOCO_{as} και δCH+νOCO_s) όπου η κορυφή που αντιστοιχεί στη δόνηση δCH+νOCO_{as} εμφανίζεται ως ώμος μεταξύ των κορυφών στους 2949 (νCH) και 2848 cm⁻¹ (δCH+νOCO_s) [21-24]. Για σκοπούς σύγκρισης, τα φάσματα IR των δυο στερεών παρουσιάζονται σε μονάδες Kubelka-Munk. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 6.7, η επιφανειακή συγκέντρωση των φορμικών ειδών που σχηματίζονται κάτω από το μίγμα της αντίδρασης στους 250°C επηρεάζεται από τη μέθοδο σύνθεσης. Συγκεκριμένα, το εμβαδόν των κορυφών του στερεού που συντέθηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) βρέθηκε να είναι 3.4 φορές μεγαλύτερο από αυτό του

στερεού που συντέθηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση του κιτρικού οξέως (CA).



Σχήμα 6.7: Φάσματα *in situ* DRIFTS καταγράφηκαν υπό το μίγμα της αντίδρασης WGS (3 %κ.ό. CO/10 %κ.ό. H₂O/He/Ar) στους 250°C στην περιοχή (α) 3000-2750 και (β) 2150-1900 cm⁻¹ στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} που συντέθηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA) και με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U).

Οι κορυφές IR που καταγράφηκαν στην περιοχή 2150-1900 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε γραμμικά προσροφημένο CO στον Pt (Σχήμα 6.7β). Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) υπάρχουν τέσσερις κορυφές, όπως διαπιστώθηκε μετά από αποσυνέλιξη του φάσματος, στους 2073, 2052, 2016 και 1978 cm⁻¹ (Σχήμα 6.8). Οι κορυφές στους 2073 και 2052 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε δονήσεις υψηλής συχνότητας (high frequency, HF) γραμμικά προσροφημένου CO, ενώ η κορυφή στους 2016 cm⁻¹ σε χαμηλής συχνότητας γραμμικά προσροφημένο CO σε σωματίδια Pt πολύ μικρού μεγέθους ($d_{Pt} < 1.5$ nm) [21-24]. Η κορυφή στους 1978 cm⁻¹ αφορά γραμμικά προσροφημένο CO κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος [16, 25, 26]. Στο στερεό Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA)

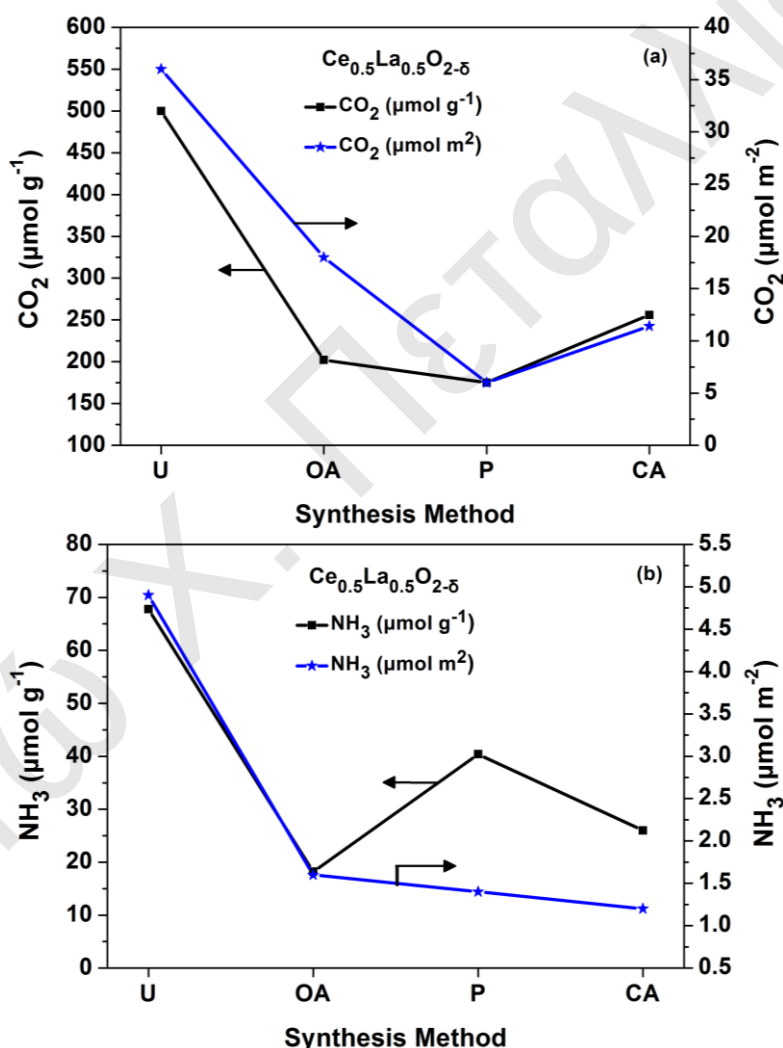
λήφθηκαν οι τρεις πρώτες κορυφές, οι οποίες έχουν χαμηλότερη ένταση σε σχέση με τον καταλύτη Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) (μονάδες K-M). Μετά από αποσυνέλιξη των φασμάτων του Σχήματος 6.7β υπολογίστηκε ο λόγος (A_i/A_{total}) του εμβαδού του κάθε είδους CO (A_i) ως προς το συνολικό εμβαδόν όλων των ειδών προσροφημένου CO (A_{total}). Για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) ο λόγος αυτός βρέθηκε να είναι: 0.21, 0.41, 0.29 και 0.09 για τις κορυφές 2073, 2052, 2016 και 1978 cm⁻¹, αντίστοιχα. Αντίθετα, για τον καταλύτη Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA) ο λόγος αυτός βρέθηκε να είναι: 0.11, 0.40 και 0.49 για τις κορυφές υψηλής και χαμηλής συχνότητας, αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην κατανομή της υψηλής και χαμηλής συχνότητας γραμμικού προσροφημένου CO σε πολύ μικρά σωματίδια Pt που οφείλονται στη διαφορετική μέθοδο σύνθεσης του υποστρώματος Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση της ίδιας ποσότητας Pt.

6.4.2. Μελέτη επιφανειακής οξύτητας και βασικότητας (TPD-NH₃ και TPD-CO₂)

Στο Σχήμα 6.8α και β παρουσιάζονται αποτελέσματα από τις μετρήσεις επιφανειακής οξύτητας ($\mu\text{mol g}^{-1}$ ή $\mu\text{mol m}^{-2}$) και βασικότητας ($\mu\text{mol g}^{-1}$ ή $\mu\text{mol m}^{-2}$) ως προς τη μέθοδο σύνθεσης των υποστρωμάτων Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}. Το στερεό που συντέθηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) παρουσίασε τη μεγαλύτερη συγκέντρωση όξινων και βασικών κέντρων σε σχέση με τα υπόλοιπα στερεά. Η επιφανειακή συγκέντρωση των βασικών ειδών ανά m² του στερεού Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) είναι 3.5 φορές μεγαλύτερη από αυτή για το στερεό Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA). Όμοια συμπεριφορά παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.8β όπου το στερεό Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) έχει κατά ~ 3.0 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση όξινων κέντρων από το στερεό Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (OA). Επίσης, διαπιστώθηκε μεγάλη διαφορά στην ειδική επιφανειακή βασικότητα/οξύτητα μεταξύ του στερεού Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) και των στερεών που συντέθηκαν με τις μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P) όταν οι ποσότητες αυτές είναι εκφρασμένες ανά γραμμάριο στερεού (Σχήμα 6.8). Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι τα προφίλ TPD-NH₃ και TPD-CO₂ των στερεών Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} ποιοτικά είναι όμοια (θέση των κορυφών) με μόνη διαφορά την συγκέντρωση των βασικών και όξινων ειδών όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.8.

Όπως θα αναφερθεί στο επόμενο Κεφάλαιο 7, ο προτεινόμενος μηχανισμός σε αυτά τα καταλυτικά συστήματα είναι ο οξειδο-αναγωγικός (*redox mechanism*) και ο συνδυαστικός μηχανισμός οξειδο-αναγωγής του υποστρώματος μέσω σχηματισμού φορμικών/καρβοξυλικών ειδών (*associative formate/carboxyl with -OH regeneration mechanism*). Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει τη διασπαστική προσρόφηση του H₂O σε ζεύγος όξινων θέσεων κατά Lewis (Ce⁴⁺, La³⁺) και βασικών θέσεων (Oⁿ⁻). O Grenoble et al. [27]

αναφέρουν ότι η διάσπαση των φορμικών ειδών σε CO_2 και H_2 ευνοείται σε επιφανειακά βασικά οξείδια, ενώ σε όξινα οξείδια η διάσπαση οδηγεί στο σχηματισμό CO και H_2O . Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η επιφανειακή βασικότητα του υποστρώματος $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) είναι 7.4 φορές μεγαλύτερη από την επιφανειακή οξύτητά του, υποδεικνύοντας ότι το στερεό $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) συμπεριφέρεται κυρίως ως βασικό οξείδιο. Έτσι, η καλύτερη καταλυτική ενεργότητα του στερεού $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) θα μπορούσε να συσχετιστεί με το μεγαλύτερο ρυθμό διάσπασης των φορμικών ειδών σε CO_2 και H_2 σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 7, τα φορμικά είδη είναι ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS στους 250°C .



Σχήμα 6.8: Επίδραση μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ στην (α) επιφανειακή βασικότητα ($\mu\text{mol g}^{-1}$ ή $\mu\text{mol m}^{-2}$), και (β) επιφανειακή οξύτητα ($\mu\text{mol g}^{-1}$ ή $\mu\text{mol m}^{-2}$).

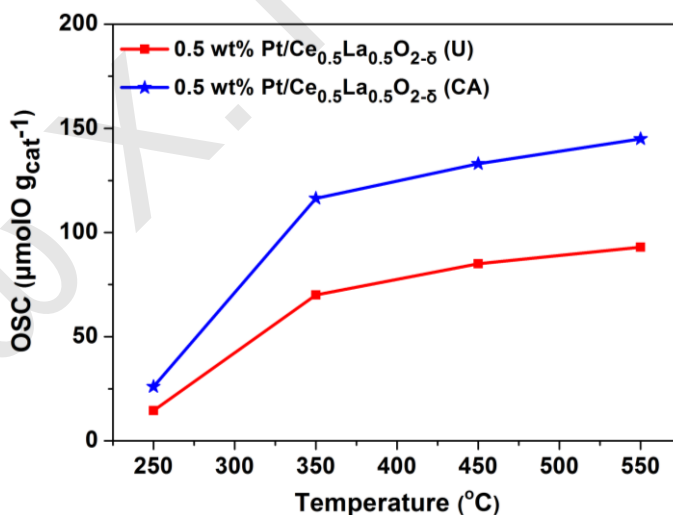
6.4.3. Μελέτη δραστηκότητας Οξυγόνων του υποστρώματος $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$

Στο υποκεφάλαιο αυτό μελετάται η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου ή ευκίνητων οξυγόνων του υποστρώματος των στερεών $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ που

παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους (U, CA, OA και P). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές OSC, H₂-TPR και TIE καθώς και η φασματοσκοπία Raman (Σχήμα 6.3).

6.4.3.1. Αποθηκευτική ικανότητα οξυγόνου (OSC)

Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζονται αποτελέσματα μετρήσεων ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου (OSC, $\mu\text{mol O g}_{\text{cat}}^{-1}$) για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} που συντέθηκαν με την τροποποιημένη μεθοδο λύματος-πηκτώματος (CA) και με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U), στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-550°C. Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 6.9 το στερεό που συντέθηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος (CA) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ποσότητα ($\mu\text{mol O g}_{\text{cat}}^{-1}$) ενεργών οξυγόνων (labile oxygen) σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή σε σύγκριση με το στερεό που συντέθηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U). Παρατηρήθηκε πάνω από 40% αύξηση στην τιμή OSC για τη μέθοδο σύνθεσης CA σε σύγκριση με τη μέθοδο U. Οι μετρήσεις αυτές είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα Raman όπου παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ένταση στην κορυφή που οφείλεται στις κενές θέσεις οξυγόνου όταν τα υποστρώματα παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, P και OA).



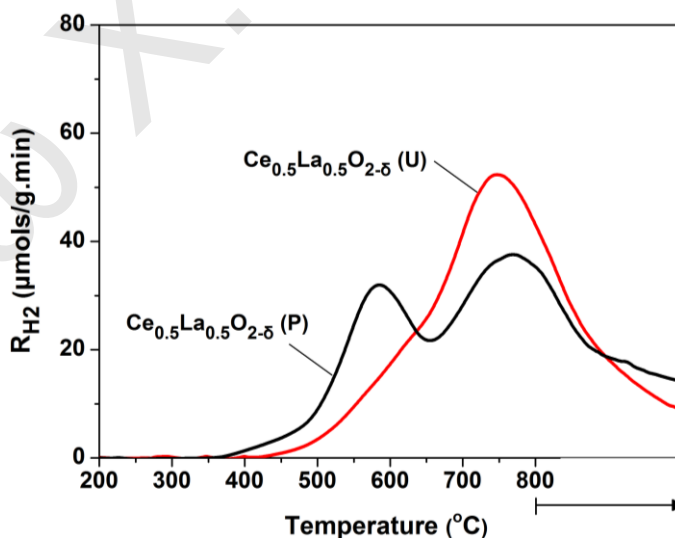
Σχήμα 6.9: Μετρήσεις OSC ($\mu\text{mol O g}_{\text{cat}}^{-1}$) στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} που συντέθηκαν με την τροποποιημένη μεθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA) και με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Κεφάλαιο 5 έχουν αναφερθεί αποτελέσματα μετρήσεων OSC (ενότητα § 5.4) για τα στερεά 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (CA, x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.8 και 1.0). Ο καταλύτης 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) έχει παρουσιάσει παρόμοια ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου (OSC) με τα στερεά 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/La₂O₃. Συγκεκριμένα,

στους 450°C η τιμή OSC βρέθηκε ίση με 85 $\mu\text{mol O g}_{\text{cat}}^{-1}$ για το στερεό Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U), 78 $\mu\text{mol O g}_{\text{cat}}^{-1}$ για Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} και 50 $\mu\text{mol O g}_{\text{cat}}^{-1}$ για Pt/La₂O₃. Τα πιο πάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν τη σημαντική επίδραση της φάσης του La₂O₃ (XRD και Raman) στην ικανότητα αποθήκευσης οξυγόνου για το στερεό Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U). Η αύξηση της τιμής OSC σε σχέση με τα υλικά Pt/Ce_{0.2}La_{0.8}O_{2-δ} και Pt/La₂O₃ οφείλεται στην παρουσία του στερεού διαλύματος Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (Ce/La ~ 4).

6.4.3.2. Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H₂-TPR)

Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζονται προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής των στερεών Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U και P). Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται ο ρυθμός κατανάλωσης H₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας του στερεού. Οι κορυφές στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή (370-700°C) αντιστοιχούν σε αντίδραση του επιφανειακού οξυγόνου, ενώ οι κορυφές σε T > 700°C σε αντίδραση των οξυγόνων στα βαθύτερα εσωτερικά στρώματα των κρυσταλλιτών του στερεού [28, 29]. Όταν το στερεό παρασκευάστηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος P, οι κορυφές μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, υποδεικνύοντας τη δημιουργία ευκόλως αντιδρώντων οξυγόνων (μείωση της ενέργειας δεσμού Mⁿ⁺-O²⁻) σε αντίθεση με το στερεό Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U). Όμοια προφίλ λήφθηκαν και για τα στερεά που παρασκευάστηκαν με τις άλλες μεθόδους λύματος-πηκτώματος CA (ενότητα § 5.4) και OA.



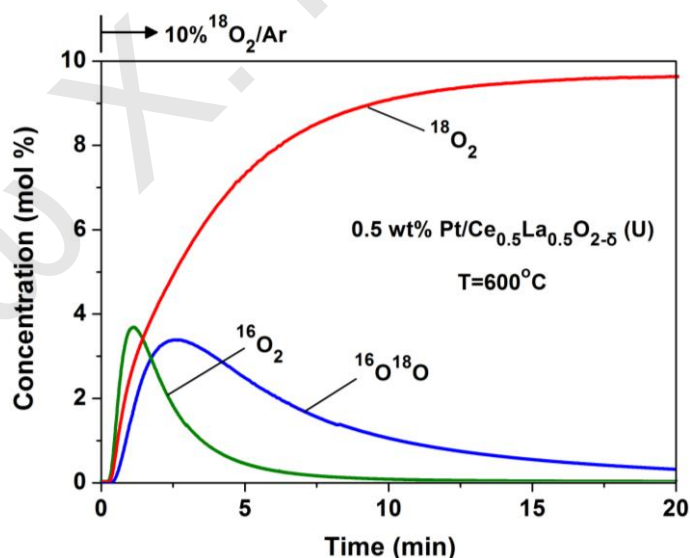
Σχήμα 6.10: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής των στερεών Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U και P).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων OSC είναι σε συμφωνία με αυτά των πειραμάτων H₂-TPR σε θερμοκρασίες μικρότερες από 550°C, όπου σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή οι μέθοδοι CA, OA και P παρουσιάζουν μεγαλύτερη ποσότητα κατανάλωσης H₂ σε σχέση με το στερεό που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) (Σχήμα

6.10). Η κύρια κορυφή αναγωγής των στερεών $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ για τις μεθόδους λύματος-πηκτώματος P, CA και OA εμφανίζεται στους 580, 605 και 610°C, αντίστοιχα, ενώ για το στερεό που συντέθηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης U στους 750°C. Το προφίλ H_2 -TPR του στερεού $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) είναι όμοιο με αυτό που λήφθηκε στο στερεό $\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (CA) (ενότητα § 5.4) με τη κύρια κορυφή αναγωγής να εμφανίζεται στους 770°C.

6.4.3.3. Δυναμική ισοθερμοκρασιακή ισοτοπική εναλλαγή (ΤΠΕ)

Στο Σχήμα 6.11 δίνονται τα προφίλ ισοθερμοκρασιακής ισοτοπικής εναλλαγής για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) στους 600°C με χρήση του ισοτοπικού μίγματος 10 %κ.ό. $^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$. Από τις δυναμικές αποκρίσεις των $^{16}\text{O}_2$ και $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ υπολογίστηκε η ποσότητα του οξυγόνου του στερεού που εναλλάσσεται με το ^{18}O από την αέρια φάση. Στο στερεό $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA) βρέθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση εναλλάξιμων οξυγόνων (14.1 mmol g^{-1}) σε σύγκριση με τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) (9.5 mmol g^{-1}). Το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε και στο στερεό $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (CA) (ενότητα § 5.4), όπου η ποσότητα των εναλλάξιμων οξυγόνων βρέθηκε ίση με 7.5 mmol g^{-1} . Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά διαπιστώνεται ότι στο στερεό $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) η φάση του La_2O_3 και του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Ce}/\text{La} \sim 4$) επιδρούν στην συγκέντρωση των εναλλάξιμων οξυγόνων.



Σχήμα 6.11: Προφίλ ισοθερμοκρασιακής ισοτοπικής εναλλαγής για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) στους 600°C με χρήση του ισοτοπικού μίγματος 10 %κ.ό. $^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$.

Τα αποτελέσματα OSC, H_2 -TPR, ΤΠΕ και φασματοσκοπίας Raman βρίσκονται σε συμφωνία, υποδεικνύοντας ότι το στερεό $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) το οποίο παρουσιάζει την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα έχει τη μικρότερη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου ή ευκίνητων οξυγόνων. Το πιο πάνω αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι η

συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου ή ευκίνητων οξυγόνων δεν επιδρά σημαντικά στο ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της αντίδρασης WGS στους καταλύτες Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}.

Ο Aranifard et al. [30] αναφέρουν ότι η δομή H_{Pt}-2CO_{Pt}-V_{int}-O_sH είναι το κύριο ενδιάμεσο είδος του οποίου η σταθερότητά έχει σημαντική επίδραση στον κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, και το γεγονός ότι ο πιο ενεργός καταλύτης Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) έχει μικρότερη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου από τον λιγότερο ενεργό Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA), μπορεί να ειπωθεί ότι ο καταλύτης Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) αν και διαθέτει λιγότερες κενές θέσεις οξυγόνου προωθεί την αύξηση της κάλυψης ενός πιο σταθερού ενδιάμεσου H_{Pt}-2CO_{Pt}-V_{int}-O_sH σε σύγκριση με τον καταλύτη Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA).

6.5. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα του κεφαλαίου αυτού είναι τα ακόλουθα:

- (α) Τα στερεά Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} παρασκευάστηκαν με τέσσερις διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης (U, CA, OA και P) όπου λήφθηκαν στερεά Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} με διαφορετικό λόγο Ce/La. Στο στερεό Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) σχηματίστηκαν δυο στερεές φάσεις, La₂O₃ και Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (στερεό διάλυμα), ενώ στις τρεις μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P) σχηματίστηκε μόνο η φάση του στερεού διαλύματος Ce_{1-x}La_xO_{2-δ}. Το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων βρέθηκε να κυμαίνεται στην περιοχή 4.6-5.2 nm για τα στερεά που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P), ενώ στο στερεό Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) λήφθηκαν σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους (11.6 nm).
- (β) Η ειδική επιφάνεια των στερεών μεταβάλλεται με τη μέθοδο σύνθεσης από 11.2 έως 28.9 m² g⁻¹. Η μέση διάμετρος των πόρων αποδεικνύει το σχηματισμό μεσοπορώδων υλικών (4.8-10 nm).
- (γ) Όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τις τέσσερις μεθόδους (U, CA, OA και P) έχουν σπογγώδη μορφολογία. Το μέγεθος των δευτερογενών σωματιδίων βρέθηκε να είναι μικρότερο στο στερεό που συντέθηκε με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U).
- (δ) Ο καταλύτης 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) έχει το μεγαλύτερο ποσοστό εκρόφησης υδρογόνου (32%) σε θερμοκρασίες κάτω των 400°C (όπου πραγματοποιείται η αντίδραση WGS χαμηλής θερμοκρασίας) σε σύγκριση με τους καταλύτες τα υποστρώματά των οποίων συντέθηκαν με τις μεθόδους λύματος-πηκτώματος (13-18%). Το πιο πάνω αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι η μέθοδος σύνθεσης του υποστρώματος, και κατ'επέκταση η διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, επηρεάζουν σημαντικά την ισχύ του δεσμού Pt-H.

(ε) Το στερεό Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) παρουσίασε την υψηλότερη μετατροπή σε σύγκριση με τα στερεά Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA, OA και P). Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με 18.0 και 22.7 kcal mol⁻¹ για τους καταλύτες Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) και Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA), αντίστοιχα.

(στ) Η αυξημένη καταλυτική ενεργότητα (μmol CO g⁻¹ s⁻¹ ή μmol CO cm⁻¹ s⁻¹) που παρατηρήθηκε στο στερεό Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) σε σύγκριση με τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τις τρεις διαφορετικές μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, OA, P) οφείλεται στην παρουσία του στερεού διαλύματος Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} εμπλουτισμένου σε Ce (μεγαλύτερος λόγος Ce/La).

(ζ) Η μέθοδος σύνθεσης του υποστρώματος βρέθηκε να επηρεάζει σημαντικά την επιφανειακή κάλυψη και την κατανομή των διαφόρων γραμμικών ειδών CO που σχηματίζονται κατά την αντίδραση WGS στους 250°C, όταν όμοιου μεγέθους σωματίδια Pt εναποτίθενται στο υπόστρωμα.

(η) Η μέθοδος σύνθεσης βρέθηκε να επηρεάζει σημαντικά την επιφανειακή οξύτητα και βασικότητα των υπόψη καταλυτών. Επιπλέον, η συγκέντρωση των βασικών θέσεων βρέθηκε να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τις όξινες θέσεις. Η επιφανειακή βασικότητα σχετίζεται με τον κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS, όπου η διάσπαση των φορμικών ειδών εννοείται σε επιφάνειες με υψηλή συγκέντρωση βασικών θέσεων.

(θ) Από τα αποτελέσματα Raman και OSC, H₂-TPR και TΠΕ διαπιστώθηκε ότι το στερεό Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) (υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα) έχει τη μικρότερη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου ή ευκίνητων οξυγόνων σε σύγκριση με τα στερεά που παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους λύματος-πηκτώματος (CA, OA και P). Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνων ή ευκίνητων οξυγόνων δεν επιδρά σημαντικά στο ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της αντίδρασης WGS για το καταλυτικό σύστημα Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ}.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] B.C. Morris, W.R. Flavell, W.C. Mackrodt, M.A. Morris, J. Mater. Chem. 3 (1993) 1007.
- [2] D.J.M. Bevan, E. Summerville, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", K.A. Gschneider Jr. and L. Eyring, Ed., North Holland, Amsterdam, 1979, ol. 3, pp. 401-525.
- [3] L. Li, F. Chen, J.-Q. Lu, M.-F. Luo, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 7972.
- [4] E.R. Andrievskaya, O.A. Kornienko, A.V. Sameljuk, A. Sayir, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 1277.

- [5] J.W. Niemantsverdriet, "Spectroscopy in Catalysis: An Introduction", 3rd Edition, Wiley, 2007.
- [6] R.O. Fuentes, R.T. Baker, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 914.
- [7] M. Alifanti, B. Baps, N. Blangenois, J. Naud, P. Grange, B. Delmon, *Chem. Mater.* 15 (2003) 395.
- [8] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, *J. Appl. Phys.* 76 (1994), 2435.
- [9] G.W. Graham, W.H. Weber, C.R. Peters, R. Usmen, *J. Catal.* 130 (1991) 310.
- [10] E. Mamontov, T. Egami, R. Brenzy, M. Koranne, S. Tyagi, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11110.
- [11] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H.M. Meyer III, S.H. Overbury, *Langmuir* 26 (2010) 16595.
- [12] W.Y. Hernandez, O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *J. Sol. State Chem.* 184 (2011) 3014.
- [13] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kašpar, V. Sergo, G. Gubitosa, *J. Catal.* 164 (1996) 173.
- [14] M. Scheithauer, H. Knozinger, M.A. Vannice, *J. Catal.* 178 (1998) 701.
- [15] P.-J. Levy, M. Primet, *Appl. Catal.* 70 (1991) 263.
- [16] C.M. Kalamaras, S. Americanou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 279 (2011) 287.
- [17] D.M. Collins, W.E. Spicer, *Surf. Sci.* 69 (1977) 85.
- [18] G.G. Olympiou, C.M. Kalamaras, C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 127 (2007) 304.
- [19] M. Yashima, in "Catalysis by Ceria and Related Materials" (A. Trovarelli and P. Fornasiero, Eds.), *Catal. Sci. Series*, vol. 12, Ch. 1, pp. 1-45, Imperial College Press, 2nd edition, 2013.
- [20] C.M. Kalamaras, D. Dionysiou, A.M. Efstathiou, *ACS Catal.* 2 (2012) 2729.
- [21] O.S. Alexeev, S.Y. Chin, M.H. Engelhard, L. Ortiz-Soto, M.D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23430.
- [22] L.H. Little, *IR spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, New York, 1966.
- [23] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* 260 (2008) 141.
- [24] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, *J. Catal.* 191 (2000) 30.
- [25] P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, M. Daturi, G. Blanchard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 187.
- [26] D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, F.C. Meunier, R. Burch, *Catal. Today* 113 (2006) 94.
- [27] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, *J. Catal.* 67 (1981) 90.

- [28] S. Letichevsky, C. A. Tellez, R. R. de Avillez, M. I. P. da Silva, M. A. Fraga, L. G. Appel, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 203.
- [29] S. Bernal, J. J. Calvino, G. A. Cifredo, J. M. Gatica, J. A. P. Omil, and J. M. Pintado, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 3499.
- [30] S. Anarifard, S.C. Ammal, A. Heyden, *J. Catal.* 309 (2014) 314.

Κλειτώ Χ. Πεταλλίδου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ WGS

7.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό μελετώνται η επίδραση της εισαγωγής κατιόντων La^{3+} και Ti^{4+} στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου (CeO_2 -doped) καθώς και η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος (La^{3+} -doped CeO_2) σε σημαντικές κινητικές και μηχανιστικές παραμέτρους της αντίδρασης WGS χαμηλής θερμοκρασίας ($250\text{-}300^\circ\text{C}$) στους αντίστοιχους στηριζόμενους καταλύτες Pt. Ο λόγος Ce/M ($M = \text{La}^{3+}$ και Ti^{4+}) που χρησιμοποιήθηκε για τα καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ήταν αυτός που είχε τη βέλτιστη μετατροπή CO ως προς την αντίδραση WGS (Κεφ. 4 και 5). Έτσι, στους καταλύτες 0.5 %κ.β. $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ χρησιμοποιήθηκαν οι λόγοι Ce/La=4/1 και Ce/Ti=4/1. Τα υποστρώματα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και $\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA). Επιπλέον, μελετήθηκαν οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt στα απλά οξείδια CeO_2 , La_2O_3 και TiO_2 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (Κεφ. 4 και 5). Η επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ έγινε σε υπόστρωμα με λόγο Ce/La=1/1. Τα υποστρώματα $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (Κεφ. 6) παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U) και με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA). Τα αποτελέσματα των μελετών αυτού του Κεφαλαίου δείχνουν τη σημαντική επίδραση της χημικής φύσης του κατιόντος (La^{3+} και Ti^{4+}) αλλά και της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος στη συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών «C-pool» (carbon-path) και «H-pool» (H-path) καθώς και στο εύρος (Δx , Å) της δραστικής ζώνης (περιοχή σχηματισμού των ενεργών ειδών της αντίδρασης) γύρω από τα νανοσωματίδια Pt. Επιπλέον, εξετάστηκε η συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών «H-pool» και «C-pool» με τον εγγενή κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS. Για την μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης WGS χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ισοτοπικής εναλλαγής SSITKA με χρήση φασματοσκοπίας μάζας (MS) και διάχυτης ανάκλασης υπερύθρου (DRIFTS). Στόχος ήταν η εύρεση της συγκέντρωσης και ταυτοποίηση της χημικής δομής των ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS. Για πρώτη φορά παρουσιάζονται πρωτότυπα δυναμικά ισοτοπικά πειράματα με στόχο να μελετηθεί σε συνθήκες αντίδρασης η πιθανότητα εναλλαγής προσροφημένου H στην επιφάνεια του Pt

καθώς και του H της υδροξυλομάδας (-OH) του υποστρώματος με $D_{2(g)}$ και/ή $D_{2O(g)}$ κατά τη διάρκεια του πειράματος D_2O -SSITKA. Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν η διόρθωση της μετρούμενης ποσότητας «H-pool» που υπολογίστηκε από το πείραμα SSITKA-MS. Εφαρμόστηκαν επίσης εξειδικευμένα δυναμικά πειράματα τιτλοδότησης της ποσότητας των ενεργών ενδιάμεσων ειδών «C-pool» απαλλαγμένης από εξωτερικά και εσωτερικά φαινόμενα επαναπροσρόφησης CO_2 κατά τη διάρκεια του πειράματος ^{13}CO -SSITKA. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν ισοτοπικά πειράματα με χρήση $^{18}O_2$ για τη μελέτη της συμμετοχής του πλεγματού οξυγόνου του υποστρώματος στον «οξειδοαναγωγικό» μηχανισμό (redox mechanism) της αντίδρασης.

7.2. Επίδραση Εισαγωγής La^{3+} και Ti^{4+} στο Κρυσταλλικό Πλέγμα CeO_2

7.2.1. Κινητικές μετρήσεις

Μηχανιστικά πειράματα στους στηριζόμενους καταλύτες Pt ($Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$, $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$, La_2O_3 , CeO_2 και TiO_2) πραγματοποιήθηκαν στους $300^\circ C$. Στον Πίνακα 7.1 δίνεται το μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (1.0-2.4 nm), ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης ανά γραμμάριο καταλύτη (r_{CO} , $\mu mol\ g^{-1}\ s^{-1}$) και ανα μήκος διεπιφάνειας Pt- $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ (I_0 , $cm\ g^{-1}$), (R_{CO} , $\mu mol\ cm^{-1}\ s^{-1}$) στους $300^\circ C$. Επιπλέον, δίνονται αντίστοιχα αποτελέσματα για τον καταλύτη Pt/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-\delta}$ [1]. Διαπιστώνεται ότι ο καταλύτης Pt/ $Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-\delta}$ έχει τον μεγαλύτερο κινητικό ρυθμό ανά μονάδα βάρους καταλύτη ($\mu mol\ g^{-1}\ s^{-1}$). Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι ο κινητικός ρυθμός είναι κατά 7.5 και 5.8 φορές μεγαλύτερος από ότι στους καταλύτες Pt/ CeO_2 και Pt/ TiO_2 , αντίστοιχα. Επιπλέον, οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ και Pt/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-\delta}$ παρουσιάζουν μεγαλύτερο κινητικό ρυθμό ανά γραμμάριο καταλύτη κατά 1.9 και 1.1 φορές, αντίστοιχα, από ότι ο καταλύτης Pt/ CeO_2 .

Υπολογίστηκε επίσης ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης ανα μήκος διεπιφάνειας Pt- $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ (I_0 , $cm\ g^{-1}$), (R_{CO} , $\mu mol\ cm^{-1}\ s^{-1}$). Ο υπολογισμός αυτός είναι σημαντικός αφού ο μηχανισμός της αντίδρασης WGS περιλαμβάνει τη συμμετοχή ενεργών καταλυτικών κέντρων στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και σε μια δραστική ζώνη γύρω από τα νανοσωματίδια Pt, όπως αποδεικνύεται στη συνέχεια. Το μήκος της διεπιφάνειας υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη ημισφαιρική γεωμετρία για τα νανοσωματίδια Pt (βλέπε § 3.5.1). Οι στηριζόμενοι καταλύτες στα μικτά οξειδία δημητρίου $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ παρουσιάζουν τον υψηλότερο εγγενή κινητικό ρυθμό ανα μήκος διεπιφάνειας σε σύγκριση με τον καταλύτη με υπόστρωμα το απλό CeO_2 . Αυτό οφείλεται στη διαφορετική δραστηριότητα των ειδών τα οποία σχηματίζονται στη διεπιφάνεια Pt-υποστρώματος και τα οποία εξαρτώνται από τη διαφορετική χημική σύσταση του

υποστρώματος. Ο μεγαλύτερος κινητικός ρυθμός των στηριζόμενων καταλυτών Pt σε μικτά οξειδία δημητρίου μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μεγαλύτερης συγκέντρωσης ευκίνητων οξυγόνων του υποστρώματος, επομένως της αναγωγής $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$, με αποτέλεσμα την ύπαρξη μεγαλύτερης συγκέντρωσης ατελειών (Ce^{3+}) στο στερεό υπόστρωμα. Η συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που βρίσκονται στο μηχανιστικό δρόμο της αντίδρασης WGS αποτελεί μια σημαντική κινητική παράμετρο που αναμένεται να επιδρά στον κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS (βλέπε επόμενη υποενότητα).

Πίνακας 7.1: Μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M= Zr⁴⁺, La³⁺ και Ti⁴⁺, x = 0.0, 0.2, 0.5 και 1.0), όπως προσδιορίστηκαν από τις τεχνικές HAADF/STEM, HR-TEM και TPD-H₂. Δίνεται ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανα μήκος της διεπιφάνειας Pt-Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (I_0 , cm g^{-1}), R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) στους 300°C.

Υποστρώματα	d_{Pt} (nm)	r_{CO} ($\mu\text{mol g}_{cat}^{-1} \text{s}^{-1}$)	I_0 (cm g_{cat}^{-1})	R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$)
CeO ₂	1.2 (\pm 0.3) ^(α)	6.2	1.9×10^{11}	3.2×10^{-11}
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	1.0 (\pm 0.2) ^(α)	12.0	2.8×10^{11}	4.3×10^{-11}
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O _{2-δ}	2.4 ^(β)	6.8	1.4×10^{10}	4.9×10^{-10}
Ce _{0.8} Ti _{0.2} O _{2-δ}	1.7 (\pm 0.2) ^(α)	46.5	1.3×10^{11}	3.6×10^{-10}
TiO ₂	2.0 (\pm 0.2) ^(γ)	8.0	7.0×10^{10}	1.1×10^{-10}
La ₂ O ₃	1.0 (\pm 0.3) ^(α)	4.3	2.8×10^{11}	1.5×10^{-11}

^(α): μετρήσεις HAADF/STEM

^(β): μετρήσεις TPD-H₂

^(γ): μετρήσεις HR-TEM.

7.2.2. Ποσοτικός προσδιορισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS πραγματοποιήθηκε με χρήση της ισοτοπικής τεχνικής SSITKA και άλλων δυναμικών ισοτοπικών πειραμάτων. Η ισοτοπική τεχνική SSITKA σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία μάζα χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενεργών ενδιάμεσων ειδών τα οποία βρίσκονται στο μηχανιστικό δρόμο της αντίδρασης, από το αντιδρών CO στον προϊόν CO₂ (*carbon-containing intermediate species* ή *C-pool*) και από το αντιδρών H₂O στο προϊόν H₂ (*hydrogen-containing intermediate species* ή *H-pool*). Τα δυναμικά ισοτοπικά πειράματα χρησιμοποιήθηκαν για να διορθώσουν τις συγκεντρώσεις των H-pool και C-pool που υπολογίζονται από το πείραμα SSITKA.

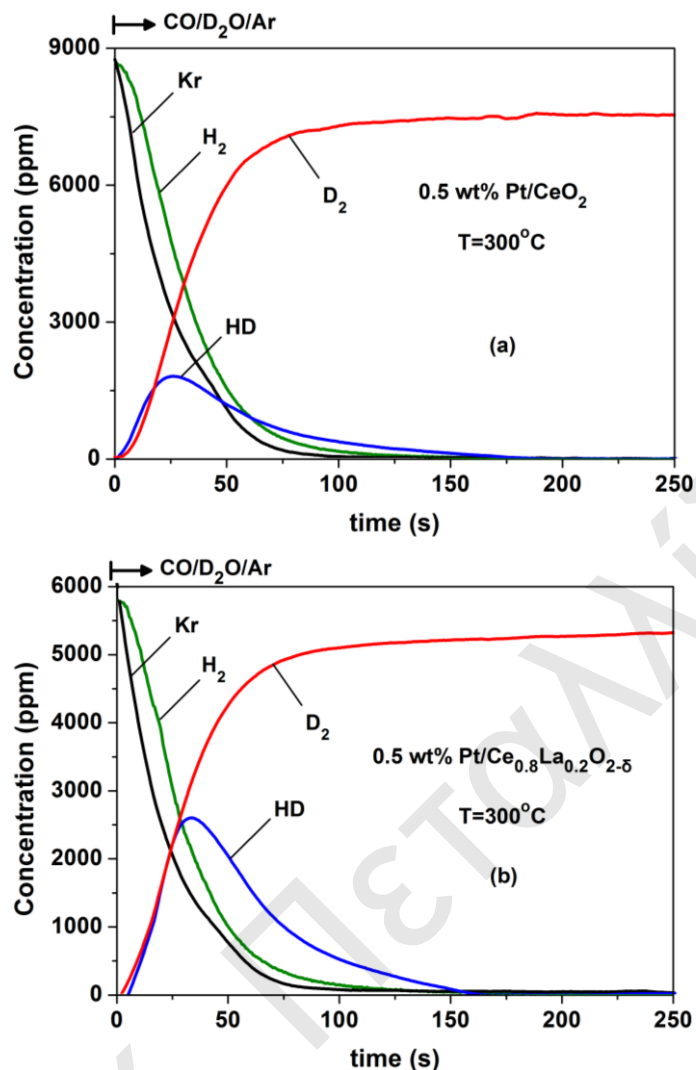
7.2.2.1. Υπολογισμός H-pool

Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των αερίων Kr, H₂, D₂ και HD που λήφθηκαν κατά την ισοτοπική εναλλαγή: 3 % CO/10 % H₂O/Ar/Kr (300°C, 30 min) → 3 % CO/10 % D₂O/Ar (300°C, t) (SSITKA) στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Η συγκέντρωση (μmol g_{cat}⁻¹) του H-pool της αντίδρασης WGS υπολογίστηκε με τη βοήθεια των δυναμικών αποκρίσεων των H₂, HD και του αδρανούς αερίου (Kr), καθώς και με χρήση των κατάλληλων ισοζυγίων μάζας (Εξ. 3.15). Η δυναμική απόκριση του Kr (αδρανές αέριο) περιγράφει την υδροδυναμική συμπεριφορά του συστήματος από τη χρωματογραφική βαλβίδα εναλλαγής των δυο τροφοδοσιών στην καταλυτική κλίνη και τελικά στον φασματογράφο μάζας [2, 3]. Οι καμπύλες δυναμικής απόκρισης του Σχήματος 7.1 είναι επαναλήψιμες με σφάλμα μικρότερο από 5% μετά από πραγματοποίηση διαδοχικών εναλλαγών μεταξύ των αερίων μιγμάτων CO/H₂O/Ar/Kr και CO/D₂O/Ar. Στον Πίνακα 7.2 δίνεται η συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών (H-pool, μmol g_{cat}⁻¹).

Η χημική δομή των ενεργών ενδιάμεσων ειδών H-pool αφορά ευκίνητες υδροξυλομάδες (-OH) και ατομικά προσροφημένο υδρογόνο (H) που σχηματίζονται μέσω της διάσπασης του H₂O κυρίως στο υπόστρωμα αλλά και στο Pt. Το ατομικά προσροφημένο υδρογόνο (H) στο υπόστρωμα είναι συνυφασμένο με το σχηματισμό -OH (συμμετοχή ανιόντων οξυγόνου, Oⁿ⁻ του υποστρώματος) στο υπόστρωμα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [4-6], οι κενές θέσεις οξυγόνου (Ce³⁺-□_s-Ce³⁺) σε μερικώς ανηγμένα μεταλλοξειδία (π.χ. CeO₂, La₂O₃, TiO₂) αποτελούν ενεργά καταλυτικά κέντρα για την διασπαστική προσρόφηση του νερού προς σχηματισμό -OH. Επιπλέον, τα φορμικά (HCOO-) και καρβοξυλικά (-COOH) είδη αφορούν ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν υδρογόνο (H-pool), σύμφωνα με τα αποτελέσματα DRIFTS και άλλα δυναμικά ισοτοπικά πειράματα που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια.

Η συγκέντρωση του HD_(g) που υπολογίζεται από το πείραμα SSITKA (Σχήμα 7.1) περιλαμβάνει τον ανασυνδυασμό του προσροφημένου H και D στην επιφάνεια Pt αλλά και την εναλλαγή του υδρογόνου (H) της υδροξυλομάδας (-OH) του υποστρώματος με D_{2(g)} και/ή D₂O_(g) κάτω από το ισοτοπικό μίγμα ¹²CO/D₂O/Ar. Οι τελευταίες αντιδράσεις εναλλαγής οδηγούν σε υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης H-pool που μετρήθηκε στο πείραμα SSITKA. Για τη μελέτη αυτών των αντιδράσεων εναλλαγής πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειράματα:

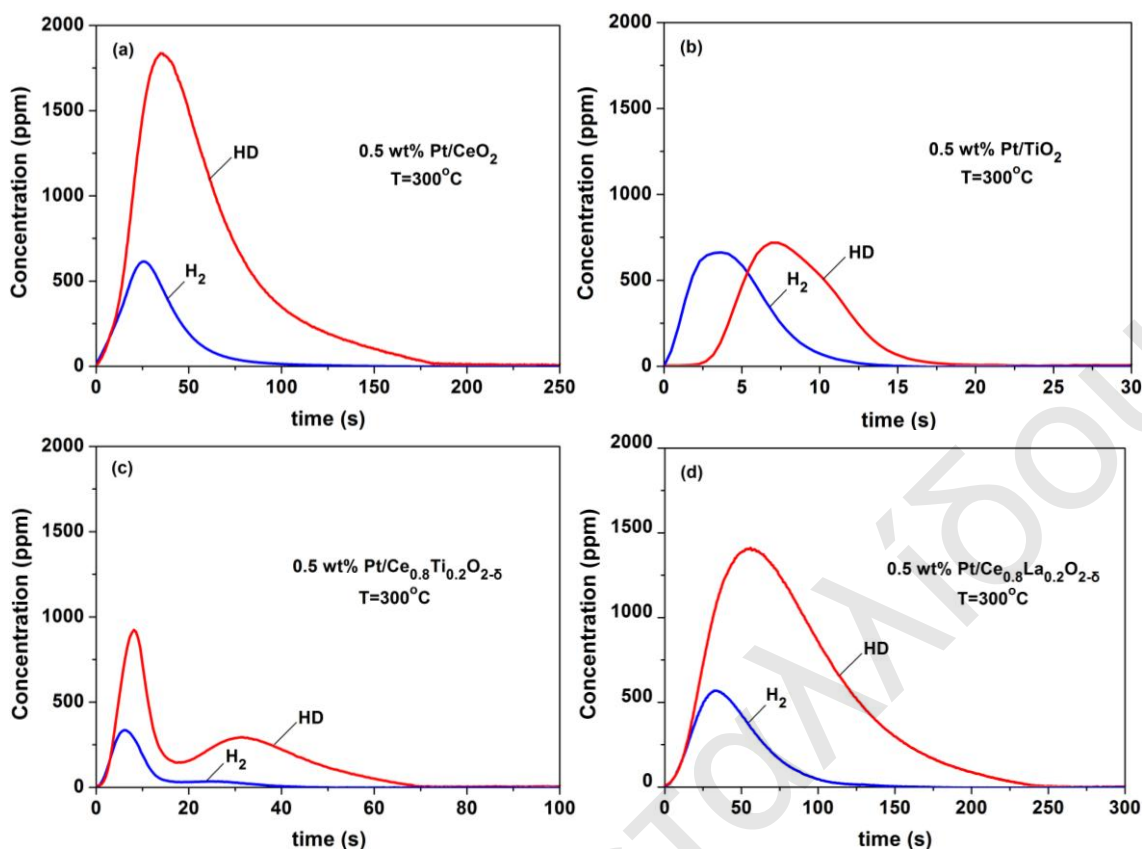
- (α) 10 %κ.ό. H₂O/Ar (300°C, 30 min) → 10 %κ.ό. D₂O/Ar (300°C, t) και
- (β) 10 % H₂O/Ar (300°C, 30 min) → Ar (300°C, 10 min) → x % D₂/Ar (300°C, t).



Σχήμα 7.1: Πειράματα SSITKA-MS για την ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών H- pool της αντίδρασης WGS στους 300°C σε καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ και (β) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.8}. Βηματική αλλαγή: 3 % CO/10 % H₂O/Ar/Kr (30 min) → 3 % CO/10 % D₂O/Ar.

Στο πρώτο πείραμα (α) κατά την εναλλαγή 10 % H₂O/Ar (300°C, 30 min) → 10 % D₂O/Ar (300°C, t) δεν παρατηρήθηκε παραγωγή αερίων HD και H₂. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι δεν γίνεται εναλλαγή του υδρογόνου (H) της υδροξυλομάδας (-OH) του υποστρώματος ή του υδρογόνου στην επιφάνεια του Pt με D₂O_(g). Στο δεύτερο πείραμα (β) η συγκέντρωση του αερίου μίγματος σε D₂ (x %κ.ό. D₂/Ar) που χρησιμοποιήθηκε αντιστοιχεί στην ποσότητα του D₂ που παράχθηκε κάτω από το μίγμα CO/D₂O/Ar (SSITKA) στη τελική μόνιμη κατάσταση (Σχήμα 7.1). Για παράδειγμα, για τον καταλύτη Pt/CeO₂ χρησιμοποιήθηκε μίγμα 0.75%D₂/Ar (Σχήμα 7.1α). Η μάζα του καταλύτη (W_{cat}) και η συνολική ογκομετρική ροή όλων των αερίων μιγμάτων ήταν ίδια με αυτή του πειράματος SSITKA. Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των H₂ και HD που λήφθηκαν στους 300°C κατά τη βηματική εναλλαγή: 10 % H₂O/Ar (30 min) → Ar (10 min) → x % D₂/Ar (t) στους καταλύτες Pt/CeO₂ (x=0.75), Pt/TiO₂ (x=0.25),

Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (x=0.42) και Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x=0.5). Στην παρένθεση δίνεται η συγκέντρωση του αερίου μίγματος D₂ που χρησιμοποιήθηκε. Από το Σχήμα 7.2 διαπιστώνεται ότι σε όλους τους καταλύτες λαμβάνει χώρα εναλλαγή μεταξύ του υδρογόνου των υδροξυλομάδων του υποστρώματος και του υδρογόνου στην επιφάνεια του Pt με το αέριο D_{2(g)}. Η εναλλαγή γίνεται με διαφορετική έκταση και κινητική, όπως φαίνεται από το σχήμα και τη θέση των κορυφών H_{2(g)} και HD_(g). Η ποσότητα του υδρογόνου (H) που εναλλάσσεται υπολογίστηκε μετά από ολοκλήρωση των δυναμικών αποκρίσεων των HD και H₂. Στους στηριζόμενους καταλύτες Pt/CeO₂, Pt/TiO₂, Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} και Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} η ποσότητα του H που εναλλάσσεται βρέθηκε να είναι ίση με 101.1, 20.4, 114.4 και 255.6 μmol g_{cat}⁻¹, αντίστοιχα (Πίνακας 7.2). Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η έκταση της εναλλαγής του υδρογόνου σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια BET (m² g⁻¹) των στερεών. Οι καταλύτες Pt/TiO₂ και Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} με τη μικρότερη και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (3.5 και 42.1 m² g⁻¹), αντίστοιχα, βρέθηκαν να έχουν τη μικρότερη και μεγαλύτερη ποσότητα του υδρογόνου που εναλλάσσεται (20.4 και 255.6 μmol g_{cat}⁻¹). Στον Πίνακα 7.2 δίνεται η ποσότητα του H-pool_{SSITKA} που υπολογίστηκε από το πείραμα SSITKA, η ποσότητα του υδρογόνου που εναλλάσσεται (Σχήμα 7.2) και η ποσότητα του H-pool_{LL} που ισούται με τη διαφορά των δύο προηγούμενων ποσοτήτων (H-pool_{SSITKA} μείον τη ποσότητα του υδρογόνου που εναλλάσσεται). Επιπλέον, στον Πίνακα 7.2 δίνονται οι ισοδύναμες μονοστρωματικές καλύψεις Pt (θ) με βάση τη διασπορά (D, %) των μεταλλικών στηριζόμενων καταλυτών. Πρέπει να σημειωθεί ότι το αντιστρεπτά προσροφημένο υδρογόνο (H) στην επιφάνεια του Pt περιλαμβάνεται στη συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν υδρογόνο (H-pool), αφού η παραγωγή H_{2(g)} στο Pt πραγματοποιείται μέσω του συνδυασμού δυο γειτονικών προσροφημένων ειδών υδρογόνου. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η ποσότητα του υδρογόνου που εναλλάσσεται (H-exchange) (Σχήμα 7.2) είναι υπερεκτιμημένη, αφού η μέγιστη συγκέντρωση D_{2(g)} επιτυγχάνεται στο τέλος του πειράματος SSITKA. Αντίθετα, στα πρώτα 100 s η συγκέντρωση D_{2(g)} είναι μικρότερη. Συγκεκριμένα, για τον καταλύτη Pt/CeO₂ (Σχήμα 7.1α) στη χρονική στιγμή που το HD παρουσιάζει μέγιστο η συγκέντρωση D₂ είναι κατά πέντε φορές μικρότερη. Σύμφωνα με τον Duprez et al. [7] η κινητική εναλλαγής των H/D σε αυτά τα μεταλλοξείδια είναι πρώτης τάξης. Η εμφάνιση του μεγίστου της κορυφής του HD στον καταλύτη Pt/CeO₂ στο πείραμα του Σχήματος 7.1 και 7.2 είναι διαφορετική (t_{max} = 26 s στο πείραμα SSITKA και t_{max} = 36 s στο πείραμα β). Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύει την άποψη ότι η δυναμική απόκριση του HD κατά το πείραμα SSITKA καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την κινητική της παραγωγής υδρογόνου μέσω της αντίδρασης WGS.



Σχήμα 7.2: Δυναμικές αποκρίσεις H₂ και HD που λήφθηκαν στους 300°C κατά τη βηματική εναλλαγή: 10 % H₂O/Ar (30 min) → Ar (10 min) → x % D₂/Ar (t) στους καταλύτες (α) Pt/CeO₂ (x=0.75), (β) Pt/TiO₂ (x=0.25), (γ) Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.5} (x=0.42) και (δ) Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.5} (x=0.5).

Για ένα πιο ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν υδρογόνο (H-pool) σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν νέα δυναμικά ισοτοπικά πειράματα στις συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος SSITKA. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν οι πιο κάτω εναλλαγές της τροφοδοσίας:

- (i) 3 % CO/10 % H₂O/Ar/Kr (2 h, 300°C) → 3 % CO/10 % D₂O/Ar (300°C, t) (εναλλαγή SSITKA)
- (ii) 3 % CO/10 % H₂O/Ar/Kr (2 h, 300°C) → x % D₂/Ar (300°C, t)
- (iii) 3 % CO/10 % H₂O/Ar/Kr (2 h, 300°C) → 3 % CO/x % D₂/Ar (300°C, t)
- (iv) 3 % CO/10 % H₂O/Ar/Kr (2 h, 300°C) → 10 % D₂O/Ar (300°C, t).

Στο Σχήμα 7.3 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις HD που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.5} κατά τη διάρκεια των πιο πάνω βηματικών εναλλαγών (i)-(iv). Στην παρένθεση δίνεται η συγκέντρωση του αερίου μίγματος σε D₂ (x % κ.ό. D₂) που χρησιμοποιήθηκε κατά τις τέσσερις πιο πάνω εναλλαγές τροφοδοσίας και η οποία αντιστοιχεί στην συγκέντρωση D₂ που παράχθηκε κάτω από το μίγμα CO/D₂O/Ar (SSITKA) σε μόνιμη κατάσταση αντίδρασης (Σχήμα 7.1). Η ιδέα για το σχεδιασμό και την εφαρμογή των εναλλαγών (ii)-(iv) εξηγείται ως εξής:

(α) Η εναλλαγή (ii) μελετά την κινητική της εναλλαγής του H/D μεταξύ των μη ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν υδρογόνο (H-containing) και σχηματίζονται κάτω από το μίγμα της αντίδρασης WGS. Το H_2O και το προϊόν H_2 μειώνονται (εκθετικά), αλλά παραμένουν στον αντιδραστήρα για 150 s (βλέπε δυναμική απόκριση Kr, Σχήμα 7.1β) μαζί με το παραγόμενο $D_{2(g)}$ (Σχήμα 7.1β) κατά τη διάρκεια του πειράματος SSITKA.

(β) Η εναλλαγή (iii) μελετά την κινητική της εναλλαγής H/D μεταξύ του $D_{2(g)}$ και των ειδών που αναφέρονται στο (α) και στη παρουσία 3 % CO. Η ύπαρξη του CO στο μίγμα CO/ D_2 έχει ως αποτέλεσμα να προσομοιώνονται οι συνθήκες του πειράματος SSITKA. Η εναλλαγή (iii) επιτρέπει τη μελέτη της επίδρασης του CO(g) στην εναλλαγή H/D και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά της εναλλαγής (ii).

(γ) Η εναλλαγή (iv) μελετά την κινητική της εναλλαγής H/D μεταξύ του $D_2O_{(g)}$ και των ειδών που αναφέρονται στο (α). Επίσης εξετάζει ταυτόχρονα και την αντίδραση του $D_2O_{(g)}$ με όλα τα ενεργά είδη που περιέχουν υδρογόνο και σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS. Στο πείραμα αυτό δεν αναμένεται να λαμβάνει χώρα εναλλαγή, σύμφωνα με το προηγούμενο πείραμα ($H_2O \rightarrow D_2O$). Το πείραμα αυτό είναι όμοιο με το πείραμα τιτλοδότησης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που θα αναφερθεί στη συνέχεια (CO/ H_2O /Ar \rightarrow H_2O /Ar, βλέπε § 7.2.2.2).

Μια σημαντική παρατήρηση από τα αποτελέσματα του Σχήματος 7.3 είναι ότι οι δυναμικές αποκρίσεις HD που λήφθηκαν κατά την προκατεργασία του στερεού με D_2 /Ar και CO/ D_2 /Ar διαφέρουν σημαντικά από αυτές που λήφθηκαν κάτω από το μίγμα D_2O /Ar. Συγκεκριμένα, υπάρχει μια σημαντική μετατόπιση προς μεγαλύτερους χρόνους της εμφάνισης του μεγίστου της κορυφής παραγωγής HD κατά τη διάρκεια της προκατεργασίας του στερεού με τα αέρια μίγματα D_2 /Ar και CO/ D_2 /Ar σε σύγκριση με τα αέρια μίγματα CO/ D_2O /Ar και D_2O /Ar. Δεύτερο, μετά από 100 s από την εναλλαγή της τροφοδοσίας στο πείραμα SSITKA, η παραγωγή $HD_{(g)}$ είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτή που εμφανίζεται στις εναλλαγές (ii) και (iii). Τρίτο, σε χρόνο $t = 162$ s, ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής HD κατά το πείραμα SSITKA ολοκληρώνεται, ενώ κατά την προκατεργασία με τα αέρια μίγματα D_2 /Ar και CO/ D_2 /Ar παράγεται μεγάλη ποσότητα HD. Αυτές οι τρεις παρατηρήσεις υποδεικνύουν ότι ο ρυθμός σχηματισμού HD που λήφθηκε από το πείραμα SSITKA, και ελέγχεται από το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα του μηχανιστικού δρόμου προς παραγωγή H_2 (H-path), είναι σημαντικά μεγαλύτερος από το ρυθμό της πιθανής εναλλαγής H/D μεταξύ των $H_{2(g)}$, $H_2O_{(g)}$, $D_{2(g)}$ και των μη ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν υδρογόνο και σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS. Έτσι μπορεί να οριστεί ένα κατώτατο όριο (*lower limit*) για τη συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν υδρογόνο (H-pool_{LL}) μετά

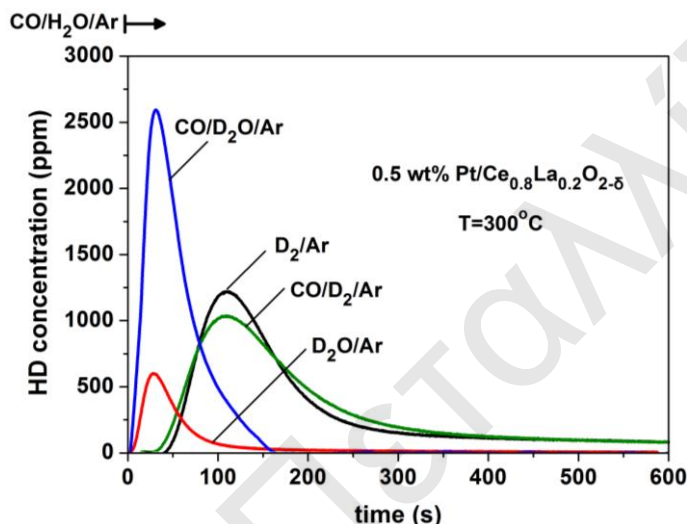
από αφαίρεση της ποσότητας του HD που λήφθηκε κατά τη δυναμική απόκριση CO/D₂/Ar μέχρι τα 162 s (κλείνει η κορυφή του HD στο πείραμα SSITKA) από την ποσότητα του HD που λήφθηκε από το πείραμα SSITKA. Η συγκέντρωση του παραγόμενου HD από το πείραμα SSITKA βρέθηκε ίση με 282 μmol g_{cat}⁻¹, ενώ κατά την εναλλαγή στο μίγμα CO/D₂/Ar μέχρι τα 162 s βρέθηκε ίση με 124 μmol g_{cat}⁻¹. Επομένως, η καθαρή ποσότητα παραγόμενου HD_(g) και η οποία οφείλεται μόνο στην αντίδραση WGS είναι 158 μmol g_{cat}⁻¹ ή θ_H=6.07.

Το τελευταίο σημείο που πρέπει να συζητηθεί είναι η παρατηρούμενη δυναμική απόκριση του HD που λήφθηκε κάτω από το μίγμα 10 % D₂O/Ar (εναλλαγή (iv), Σχήμα 7.3). Η κορυφή του HD έχει ακριβώς το ίδιο μέγιστο και σχήμα με αυτό που παρατηρήθηκε στο πείραμα SSITKA (Σχήμα 7.1 β). Η διαφορά στις απόλυτες συγκεντρώσεις του HD που παράγεται μεταξύ των δυο εναλλαγών (i) και (iv) οφείλεται στη μεγάλη δυναμική απόκριση του D_{2(g)} σε σχέση με αυτή του HD_(g) που λήφθηκε κατά την αντίδραση με το μίγμα D₂O/Ar. Είναι σημαντικό να αναφερθεί εδώ ότι κατά την εναλλαγή 10 % H₂O/Ar → 10 % D₂O/Ar δεν παρατηρήθηκε καμία παραγωγή HD και H₂. Από αυτό το αποτέλεσμα και συγκρίνοντας τις δυναμικές αποκρίσεις που λήφθηκαν κατά τις βηματικές εναλλαγές (i) και (iv) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι προσροφημένες υδροξυλομάδες (-OH) δεν παρουσιάζουν εναλλαγή H/D με το αέριο D₂O_(g) στις συνθήκες του πειράματος SSITKA-D₂O. Αντίθετα, κατά την εναλλαγή 10 % H₂O/Ar → Ar → 0.5 % D₂/Ar παρατηρήθηκε μεγάλη παραγωγή HD (Σχήμα 7.2), όπου το μέγιστο της κορυφής είναι μετατοπισμένο σε μεγαλύτερους χρόνους (t_{max} = 26 s στο πείραμα SSITKA και t_{max} = 36 s στο πείραμα β) όπως παρατηρήθηκε και στις εναλλαγές (ii) και (iii) (Σχήμα 7.3). Αυτά τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι οι υδροξυλομάδες (-OH) μπορούν να εναλλάσσονται με το D_{2(g)} παρουσία ή απουσία CO_(g), αλλά με χαμηλότερο ρυθμό σε σύγκριση με το ρυθμό σχηματισμού HD μέσω της αντίδρασης WGS (εναλλαγή SSITKA).

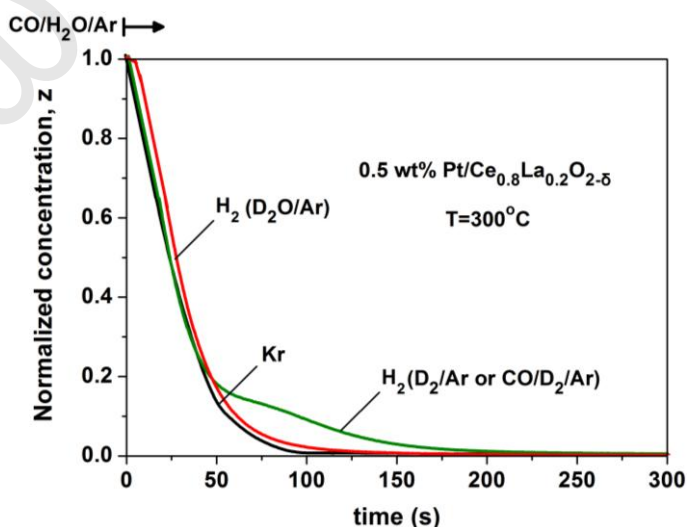
Στο Σχήμα 7.4 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες δυναμικές αποκρίσεις (Z) των Kr και H₂ που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των βηματικών εναλλαγών (ii)-(iv). Η δυναμική απόκριση του H₂ που λήφθηκε κατά την εναλλαγή (iii) ήταν ίδια με αυτή κατά την εναλλαγή (ii). Παρατηρείται ότι στα πρώτα 45 s δεν παράγεται H_{2(g)} κατά την αντίδραση του στερεού με D₂/Ar (σε συμφωνία με τη δυναμική απόκριση HD, Σχήμα 7.3), ενώ παράγεται υδρογόνο κατά την αντίδραση με D₂O/Ar. Επίσης, διαπιστώθηκε διαφορετική δυναμική απόκριση Z_{H2} στην περιοχή 50-250 s κατά την αντίδραση του στερεού με τα αέρια μίγματα D₂/Ar και D₂O/Ar.

Η ισοδύναμη ποσότητα υδρογόνου εκφρασμένη σε επιφανειακή κάλυψη (θ_H) στο τέλος του δυναμικού πειράματος (Σχήμα 7.4, 250 s) βρέθηκε να είναι 3.5, 3.15 και 1.95

κατά την αντίδραση του στερεού με D_2/Ar , $CO/D_2/Ar$ και D_2O/Ar , αντίστοιχα. Η ισοδύναμη επιφανειακή κάλυψη H στο πείραμα SSITKA βρέθηκε ίση με 4.8 (Σχήμα 7.1β). Λαμβάνοντας υπόψη τη μεγάλη ποσότητα H/D που εναλλάσσεται (Σχήμα 7.4), καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ποσότητα αυτή θα πρέπει να αφαιρεθεί ($\theta_H = 3.5$) από τη τιμή που λήφθηκε στο πείραμα SSITKA ($\theta_H = 4.8$). Έτσι, η καθαρή ποσότητα για το H -pool είναι $\theta_H = 1.3$. Αντίστοιχα πειράματα πραγματοποιήθηκαν και για τον καταλύτη 0.5 % κ.β. Pt/La_2O_3 και τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 7.2.



Σχήμα 7.3: Δυναμικές αποκρίσεις HD που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των βηματικών εναλλαγών: 3 % CO/10 % $H_2O/Ar/Kr$ (2 h, 300°C) → 3 % CO/10 % D_2O/Ar (300°C, t) (εναλλαγή SSITKA) ή x % D_2/Ar (300°C, t) ή 3 % CO/x % D_2/Ar (300°C, t) ή 10 % D_2O/Ar (300°C, t) στον καταλύτη 0.5 % κ.β. $Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ (x = 0.5). $W_{cat}=0.05$ g (ανάμιξη του καταλύτη με SiC, 9:1) και $F_T = 100$ Nml/min.



Σχήμα 7.4: Κανονικοποιημένες δυναμικές αποκρίσεις H_2 που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των βηματικών εναλλαγών: 3 % CO/10 % $H_2O/Ar/Kr$ (2 h, 300°C) → 0.5 %κ D_2/Ar (300°C, t) ή 3 % CO/0.5 % D_2/Ar (300°C, t) ή 10 % D_2O/Ar (300°C, t) στον καταλύτη 0.5 % κ.β. $Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$. $W_{cat}=0.05$ g (ανάμιξη του καταλύτη με SiC, 9:1), $F_T = 100$ Nml/min.

Σε όλους τους καταλύτες η επιφανειακή κάλυψη των ενεργών ενδιαμέσων ειδών της αντίδρασης WGS που περιέχουν υδρογόνο είναι μεγαλύτερη της μονάδας ($\theta_H \gg 1$) (Πίνακας 7.2). Το πιο πάνω αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι ένα μεγάλο μέρος των ενδιαμέσων ειδών που περιέχουν υδρογόνο (H-containing) σχηματίζονται στο υπόστρωμα, ενώ μόνο μια μικρή ποσότητα σχηματίζεται στον Pt.

Από το Σχήμα 7.1 διαπιστώνεται ότι ο ρυθμός παραγωγής $H_{2(g)}$ είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό παραγωγής $D_{2(g)}$ ($R_{H_2} > R_{D_2}$). Αυτό αποδεικνύει την ύπαρξη κανονικού κινητικού ισοτοπικού φαινομένου (*Normal Kinetic Isotopic Effect, NKIE*), το οποίο προέρχεται από επιμέρους μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης τα οποία σχετίζονται με τη διάσπαση/σχηματισμό χημικών δεσμών που περιέχουν άτομα υδρογόνου (H). Τέτοια μηχανιστικά βήματα αποτελούν: (i) η διάσπαση του H_2O στην επιφάνεια του υποστρώματος (οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός), (ii) η διάσπαση των φορμικών ($HCOO-$) ειδών (συνδυαστικός μηχανισμός), και (iii) η επιφανειακή διάχυση των ειδών H/OH (διάσπαση δεσμού O-H και $M^{n+}-OH$). Για τον καταλύτη Pt/CeO₂, ο ρυθμός παραγωγής $H_{2(g)}$ στους 300°C είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό παραγωγής $D_{2(g)}$ κατά 1.2 φορές, ενώ για τον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} κατά 1.1 φορές.

Πίνακας 7.2: Συγκέντρωση ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) και επιφανειακή κάλυψη (θ) των ενεργών ενδιαμέσων ειδών που περιέχουν υδρογόνο (H-pool) των καταλυτών 0.5 wt% Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Ti⁴⁺, La³⁺, x = 0.0, 0.2, 1.0) της αντίδρασης WGS στους 250 και 300°C.

Καταλύτες	T (°C)	H-pool _{SSITKA} ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) ^(a)	Εναλλαγή H/D ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	H-pool _{LL} ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) ^(e)
0.5 %κ.β Pt/CeO ₂	300	285.6 (12.1) ^(b)	101.1 ^(γ)	184.5 (7.7) ^(γ)
0.5 %κ.β. Pt/Ce _{0.8} Ti _{0.2} O _{2-δ}	300	735.8 (39.3)	114.4 ^(γ)	621.4 (35.7) ^(γ)
0.5 %κ.β. Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	250	109.5 (4.3)	-	-
0.5 %κ.β. Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	300	408.5 (15.9)	255.6 ^(γ) 218.8 ^(δ)	152.9 (6.0) ^(γ) 189.7 (7.4) ^(δ)
0.5 wt% Pt/TiO ₂	300	87.8 (6.2)	20.4 ^(γ)	67.4 (4.7) ^(γ)
0.5 %κ.β. Pt/ La ₂ O ₃	300	353.0 (13.8)	273.1 ^(δ)	79.7 (3.1) ^(δ)

^(a): πείραμα SSITKA-MS

^(b): οι τιμές στην παρένθεση αφορούν την επιφανειακή κάλυψη (θ) η οποία υπολογίστηκε με βάση τη διασπορά Pt ($\mu\text{mol Pt}_s \text{ g}^{-1}$)

^(γ): πειράματα $H_2O/Ar \rightarrow Ar \rightarrow D_2/Ar$

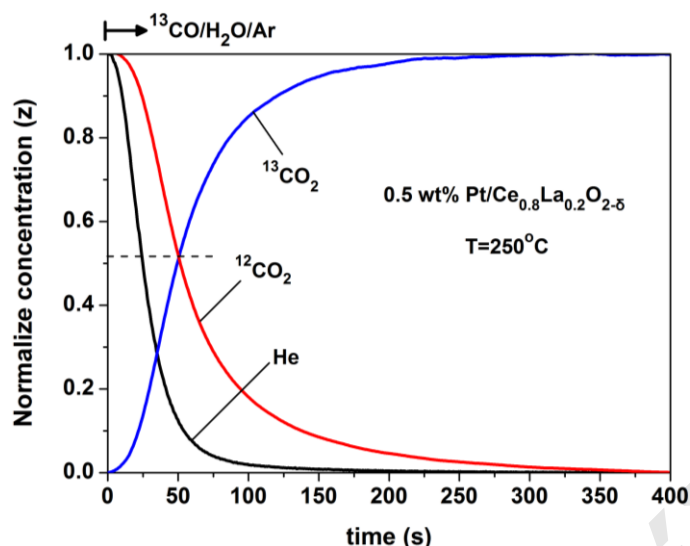
^(δ): πειράματα εναλλαγής H/D σε συνθήκες αντίδρασης WGS

^(e): προσδιορίστηκε μετά από αφαίρεση της εναλλαγής του H/D από το H-pool_{SSITKA}.

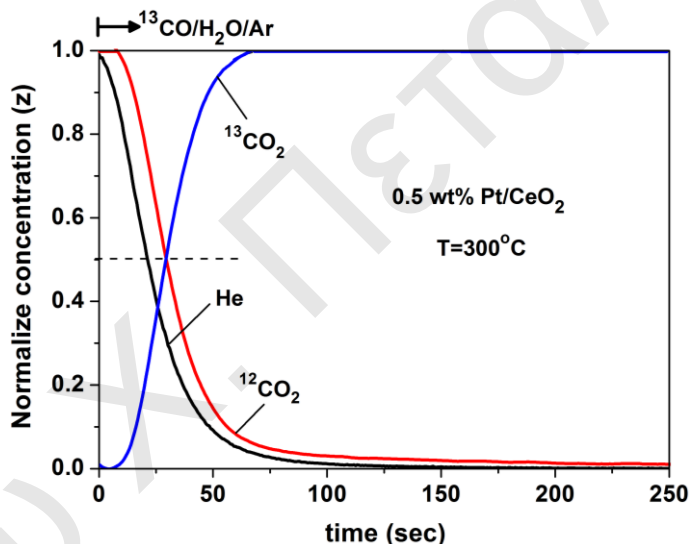
Όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 7.2, με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 250 στους 300°C στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} αυξάνεται η συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών H-pool κατά 3.7 φορές. Το πιο πάνω αποτέλεσμα μπορεί να εξηγηθεί θεωρώντας τη χημιορρόφιση και διάσπαση του H₂O στην επιφάνεια του υποστρώματος ως σημαντικά στοιχειώδη βήματα. Η επιφανειακή διάχυση των -OH/H εντός της δραστηρικής ζώνης προς τελικό σχηματισμό H_{2(g)} είναι μια ενεργοποιημένη διαδικασία. Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη το μοντέλο ετερογενούς διάχυσης των Martin και Duprez [8], το οποίο μελετά επιμέρους αντιδράσεις διάχυσης των OH/H σε μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες, αναμένεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης ο ρυθμός της επιφανειακής διάχυσης και η συγκέντρωση των ειδών αυτών για το σχηματισμό του H_{2(g)} αυξάνουν.

7.2.2.2. Υπολογισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool

Στο Σχήμα 7.5 και 7.6 παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες δυναμικές αποκρίσεις (Z) των ¹²CO₂, ¹³CO₂ και του αδρανούς αερίου (He) που λήφθηκαν κατά την ισοτοπική εναλλαγή: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar/He (30 min) → 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar (t) στους 250 (Σχήμα 7.5) και 300°C (Σχήμα 7.6). Η δυναμική απόκριση του αδρανούς αερίου (He) αποδίδει την υδροδυναμική συμπεριφορά του συστήματος ροής από τη χρωματογραφική βαλβίδα που γίνεται η εναλλαγή μέχρι τον φασματογράφο μάζας. Ο ρυθμός παραγωγής των ¹²CO_{2(g)} και ¹³CO_{2(g)} σε μόνιμες συνθήκες (steady-state) κάτω από το ισοτοπικό και μη ισοτοπικό αέριο μίγμα CO/H₂O είναι ο ίδιος, κάτι που υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο ¹³C. Παρατηρείται μια εκθετική μείωση του ρυθμού παραγωγής ¹²CO_{2(g)} που συνοδεύεται από μια ταυτόχρονη αύξηση του ρυθμού παραγωγής ¹³CO_{2(g)}. Σύμφωνα με τη θεωρία SSITKA [2, 3] η θέση των δυναμικών αποκρίσεων των ¹²CO_{2(g)} και ¹³CO_{2(g)} με τον χρόνο κατά την εναλλαγή στο αέριο μίγμα ¹³CO/H₂O πρέπει να είναι τέτοια ώστε το άθροισμα των συγκεντρώσεων των ¹²CO_{2(g)} και ¹³CO_{2(g)} να ισούται με τη συγκέντρωση του ¹²CO_{2(g)} σε μόνιμη κατάσταση (κάτω από το μίγμα ¹²CO/H₂O) [1, 9-11]. Το πιο πάνω αν εκφραστεί σε αδιάστατη συγκέντρωση Z οδηγεί στο γεγονός ότι το άθροισμα των Z(¹²CO₂) και Z(¹³CO₂) πρέπει να ισούται με τη μονάδα, σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή του δυναμικού πειράματος. Το κριτήριο αυτό επαληθεύθηκε πλήρως στα πειράματα SSITKA, αφού οι δυναμικές αποκρίσεις των ¹²CO₂ και ¹³CO₂ διασταυρώνονται στη τιμή Z = 0.51 (Σχήμα 7.5 και 7.6) αντί Z = 0.5 (σύμφωνα με τη θεωρία SSITKA, 2% πειραματικό σφάλμα). Η συγκέντρωση (μmol g_{cat}⁻¹) των ενδιάμεσων ειδών C-pool υπολογίστηκε από τη δυναμική απόκριση του ¹²CO₂ σε σχέση με αυτή του αδρανούς αερίου He και την εφαρμογή του ισοζυγίου μάζας (Εξ. 3.14).



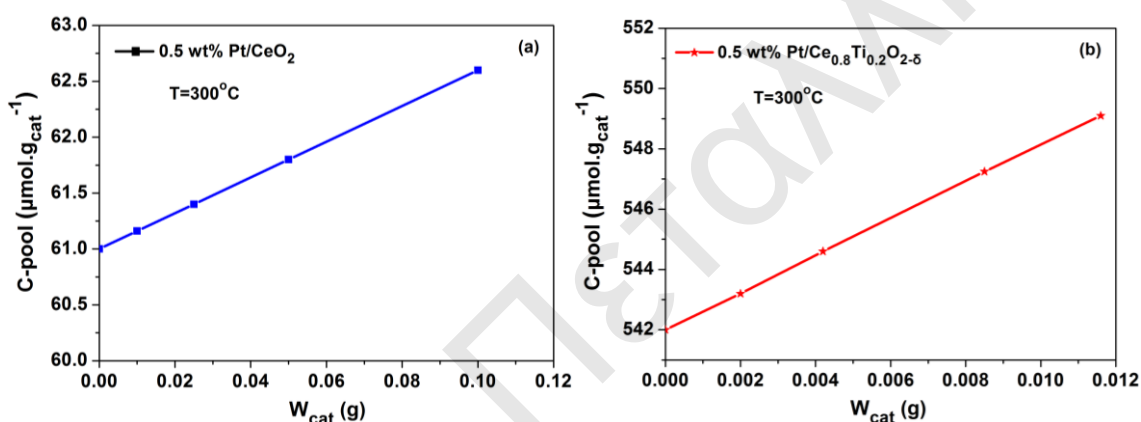
Σχήμα 7.5: Πείραμα SSITKA-MS για ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool της αντίδρασης WGS στους 250°C στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.5}. Βηματική αλλαγή: 3 % ^{12}CO /10 % H_2O /Ar/He (30 min) → 3 % ^{13}CO /10 % H_2O /Ar (t).



Σχήμα 7.6: Πείραμα SSITKA-MS για ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool της αντίδρασης WGS στους 300°C στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂. Βηματική αλλαγή: 3 % ^{12}CO /10 % H_2O /Ar/He (30 min) → 3 % ^{13}CO /10 % H_2O /Ar (t).

Η συγκέντρωση C-pool αφορά τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS που συμμετέχουν στο σχηματισμό του τελικού προϊόντος CO_{2(g)}. Τα είδη αυτά είναι το προσροφημένο CO (CO-s), και πιθανώς τα ανθρακικά (CO₃²⁻), καρβοξυλικά (-COOH) και φορμικά (HCOO-) είδη. Οι δυναμικές αποκρίσεις των $^{12}\text{CO}_2$ και $^{13}\text{CO}_2$ εξαρτώνται όμως άμεσα από φαινόμενα επαναπροσρόφησης του CO₂ σε ενεργά και μη καταλυτικά κέντρα [3, 12]. Για τον προσδιορισμό της επίδρασης της επαναπροσρόφησης του CO₂ στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη εντός της καταλυτικής κλίνης πραγματοποιήθηκαν πειράματα SSITKA-MS μεταβάλλοντας τη μάζα του καταλύτη. Ο

όγκος της καταλυτικής κλίνης διατηρήθηκε σταθερός (σταθερό GHSV) με ανάμιξη του καταλύτη με SiC ($m_{\text{total}} = m_{\text{cat}} + m_{\text{SiC}}$). Στο Σχήμα 7.7 δίνεται η εξάρτηση του C-pool ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) της αντίδρασης WGS από τη μάζα του καταλύτη για τα στερεά 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} στους 300°C. Με προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος στο σημείο $W_{\text{cat}}=0.0$, υπολογίζεται η ποσότητα C-pool απαλλαγμένη από εξωτερικά (μέσα στην καταλυτική κλίνη) φαινόμενα επαναπροσρόφησης CO₂. Η συγκέντρωση του C-pool που υπολογίστηκε από το πιο πάνω πείραμα SSITKA δίνεται στον Πίνακα 7.3 για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Ti⁴⁺, La³⁺, x = 0.0, 0.2, 2.0). Όμως, το πείραμα SSITKA δεν λαμβάνει υπόψη τα εσωτερικά (μέσα στους πόρους των σωματιδίων του καταλύτη) φαινόμενα επαναπροσρόφησης CO₂.



Σχήμα 7.7: Εξάρτηση του C-pool από τη μάζα του καταλύτη στους 300°C για τους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ και (β) 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}.

Το ερώτημα που προκύπτει από την εφαρμογή της τεχνικής SSITKA στην αντίδραση WGS είναι πώς μπορούμε να διακρίνουμε τα *πραγματικά ενεργά ενδιάμεσα είδη* που περιέχουν άνθρακα και βρίσκονται στον μηχανιστικό δρόμο από το αντιδρών CO στο προϊόν CO₂ (C-pool) από αυτά που σχηματίζονται από την επαναπροσρόφηση του προϊόντος CO_{2(g)} κατά τρόπο αντιστρεπτό σε μη ενεργά καταλυτικά κέντρα. Το μη αντιστρεπτά χημειοροφημένο CO₂ δεν μετράται κατά τη διάρκεια του πειράματος SSITKA, αφού το ¹²C-ανθρακικό είδος που σχηματίζεται σε συνθήκες αντίδρασης με ¹²CO/H₂O δεν μπορεί να αντικατασταθεί από το ισοδύναμό του ¹³C-ανθρακικό είδος στις συνθήκες αντίδρασης με το μίγμα ¹³CO/H₂O. Αυτό σημαίνει ότι το μη αντιστρεπτά χημειοροφημένο CO₂ δεν συμμετέχει στη δυναμική απόκριση του ¹²CO₂ και επομένως δεν συνυπολογίζεται στην ποσότητα C-pool. Αντίθετα, αν ο μηχανιστικός δρόμος από το αντιδρών CO στο προϊόν CO₂ περιλαμβάνει *ανθρακικά ενεργά είδη* και τα είδη αυτά είναι αντιστρεπτά προσροφημένα, τότε η συγκέντρωση των ειδών αυτών πρέπει να μετράται κατά τη διάρκεια του πειράματος SSITKA και να συνυπολογίζεται στην ποσότητα C-pool.

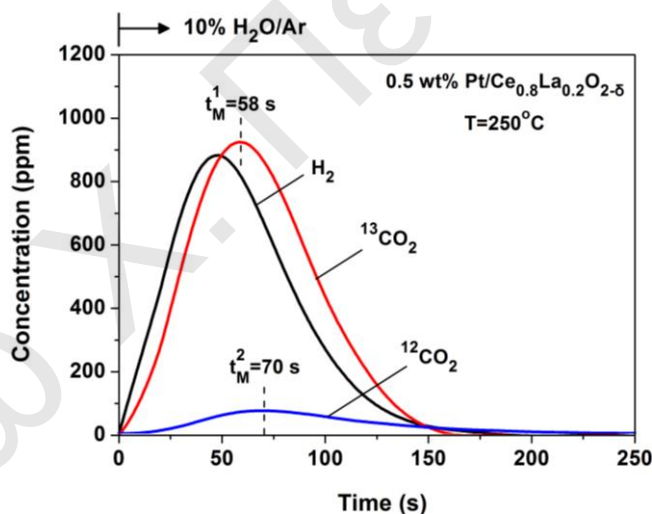
Οι Shannon και Goodwin [12] ήταν ανάμεσα στους πρώτους ερευνητές που ανέφεραν ότι η εσωτερική επαναπροσρόφηση CO₂ (*internal CO₂ readsorption*) σε μη ενεργά καταλυτικά κέντρα είναι δύσκολο να περιοριστεί κατά τη διάρκεια του πειράματος SSITKA. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η προσρόφηση του CO₂ είναι μια εγγενής διαδικασία που συμβαίνει σε μεγάλο βαθμό στο εσωτερικό του πόρου ενός βασικού μεταλλοξειδίου (μελέτες TPD-CO₂, Κεφ. 4-6), όπου η διάχυση του CO₂ ανταγωνίζεται με το στάδιο της μη ενεργοποιημένης προσρόφησης CO₂ [13]. Έτσι, τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από την τεχνική SSITKA οδηγούν σε λανθασμένη εκτίμηση του C-pool αν η συγκέντρωση των μη ενεργών χημειορροφημένων CO₂ είναι σημαντική σε σύγκριση με τη συγκέντρωση των πραγματικών ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS που περιέχουν άνθρακα (π.χ. CO-s, καρβοξυλικά (-COOH) και φορμικά (HCOO-)).

Για να υπολογιστεί η πραγματική ποσότητα των ενεργών ενδιάμεσων ειδών άνθρακα (*actual C-pool*) χρησιμοποιήθηκαν δυναμικά ισοτοπικά πειράματα τιτλοδότησης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS (βλέπε § 3.6.2) τα οποία αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά στο εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου. Αποδείχθηκε για πρώτη φορά ότι με χρήση νερού μπορεί να προσδιοριστεί η πραγματική ποσότητα C-pool. Αυτή η ιδέα της τιτλοδότησης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών έχει εφαρμοστεί και στο παρελθόν με επιτυχία για την αντίδραση CO/H₂ [13-16], όπου τα ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν άνθρακα (π.χ. CO-s και CH_x-s) υπολογίστηκαν από την ακόλουθη εναλλαγή της τροφοδοσίας: CO/H₂ (s.s) → H₂ (t) και χρήση φασματογράφου μάζας. Αποδείχθηκε ότι οι συγκεντρώσεις των CO-s και CH_x-s ήταν όμοιες με αυτές που υπολογίστηκαν από το πείραμα ¹³CO-SSITKA.

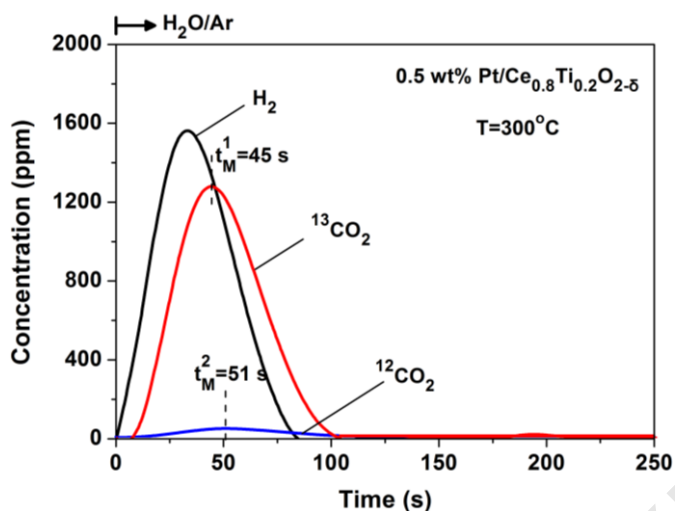
Το πείραμα που εφαρμόστηκε στη παρούσα Δ.Δ. περιλαμβάνει τις ακόλουθες βηματικές εναλλαγές: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar (250°C, 2h) → 3 % ¹²CO/Ar (250°C, 10 min) → 3 % ¹³CO/Ar (250°C, 10 min) → 10 % H₂O/Ar (250°C, t). Όταν στον καταλύτη εισαχθεί το αέριο μίγμα ¹²CO/H₂O σχηματίζονται επιφανειακά ενεργά και μη ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν άνθρακα. Η εναλλαγή στο μίγμα ¹²CO/Ar πραγματοποιείται για να σταματήσει να λαμβάνει χώρα η αντίδραση WGS και ταυτόχρονα για να διατηρηθεί η επιφανειακή κάλυψη του προσροφημένου CO και των ενδιάμεσων ειδών που αντιδρούν αντιστρεπτά με CO_(g), ίδια με αυτά που σχηματίζονται κατά την αντίδραση WGS. Σε αυτή τη εναλλαγή λήφθηκε φάσμα DRIFTS το οποίο συγκρίθηκε με αυτό που λήφθηκε κάτω από το μίγμα ¹²CO/H₂O. Παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχουν διαφορές στην ένταση των κορυφών στο φάσμα IR για το προσροφημένο CO, ενώ διαπιστώθηκε μια πολύ μικρή αλλαγή στην ένταση των κορυφών που οφείλονται στην ύπαρξη φορμικών (HCOO-) ειδών. Κατά την εναλλαγή στο ¹³CO/Ar, βρέθηκε ότι όλες οι κορυφές που οφείλονται σε

φορμικά είδη (κυρίως στο υπόστρωμα) και γραμμικά προσροφημένο CO στον Pt μετατοπίζονται σε μικρότερους κυματαριθμούς. Στην τελευταία εναλλαγή, στο αέριο μίγμα 10 % H₂O/Ar, καταγράφονται και οι δυναμικές αποκρίσεις των ¹²CO₂ (m/z=44), ¹³CO₂ (m/z=45) και H₂ (m/z=2) με τη βοήθεια φασματογράφου μάζας, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνονται φάσματα DRIFTS με το χρόνο αντίδρασης (Σχήμα 7.16 και 7.17) (μεθοδολογία *operando*).

Στο Σχήμα 7.8 και 7.9 παρουσιάζονται οι δυναμικές αποκρίσεις των H₂, ¹²CO₂ και ¹³CO₂ που καταγράφηκαν με φασματογράφο μάζας κατά τη διάρκεια του δυναμικού ισοτοπικού πειράματος τιτλοδότησης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (250° C) και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (300° C), αντίστοιχα. Τα αντίστοιχα φάσματα DRIFTS δίνονται στα Σχήματα 7.16 και 7.17. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 7.8 και 7.9 η μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ που παράγεται είναι αυτή του ¹³CO₂, ενώ μόνο μια μικρή ποσότητα ¹²CO₂ παράγεται. Σημειώνεται ότι το αντιστρεπτά προσροφημένο CO₂ που σχηματίζεται κατά την αντίδραση WGS εκροφάται κάτω από το μίγμα ¹²CO/Ar και ¹³CO/Ar, και επομένως δεν συνυπολογίζεται στην ποσότητα C-pool.



Σχήμα 7.8: Δυναμικές αποκρίσεις H₂, ¹²CO₂ και ¹³CO₂ που καταγράφηκαν με φασματογράφο μάζας μετά τη βηματική εναλλαγή: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar (250° C, 30 min) → 3 % ¹²CO/Ar (250° C, 10 min) → 3 % ¹³CO/Ar (250° C, 10 min) → 10 % H₂O/Ar (250° C, t) για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.



Σχήμα 7.9: Δυναμικές αποκρίσεις H_2 , $^{12}CO_2$ και $^{13}CO_2$ που καταγράφηκαν με φασματογράφο μάζας μετά τη βηματική εναλλαγή: 3 % $^{12}CO/10$ % H_2O/Ar ($300^\circ C$, 30 min) \rightarrow 3 % $^{12}CO/Ar$ ($300^\circ C$, 10 min) \rightarrow 3 % $^{13}CO/Ar$ ($300^\circ C$, 10 min) \rightarrow 10 % H_2O/Ar ($300^\circ C$, t).

Για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. $Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.6}$ η ποσότητα του $^{13}CO_2$ βρέθηκε ίση με $54.7 \mu mol g_{cat}^{-1}$ ($\theta=2.1$), του $^{12}CO_2$ ίση με $5.4 \mu mol g_{cat}^{-1}$ ($\theta=0.2$) και του H_2 $50.0 \mu mol g_{cat}^{-1}$ για την αντίδραση WGS στους $250^\circ C$. Η ποσότητα του CO_2 ($\theta=2.3$) που υπολογίστηκε από το πείραμα τιτλοδότησης των ενεργών ενδιαμέσων ειδών αντιστοιχεί σε προσροφημένο $CO-s$ και φορμικά είδη ($HCOO^-$), όπως διαπιστώθηκε από πειράματα DRIFTS (Σχήμα 7.12-7.15). Η ποσότητα του C-pool που υπολογίστηκε από το πείραμα SSITKA (μετά από τη διόρθωση των εξωτερικών φαινομένων επαναπροσρόφησης CO_2) είναι $\theta=2.8$. Η διαφορά των δυο ποσοτήτων CO_2 ($\theta=0.5$) αντιπροσωπεύει την ποσότητα του CO_2 που επαναπροσροφάται αντιστρεπτά στην επιφάνεια του καταλύτη. Σύμφωνα με τα πιο πάνω, η ποσότητα του C-pool που υπολογίστηκε από το πείραμα SSITKA είναι υπερεκτιμημένη κατά 18% από τη πραγματική τιμή του $C-pool_A$ (actual C-pool, απαλλαγμένη από φαινόμενα επαναπροσρόφησης CO_2) που υπολογίστηκε από το πείραμα τιτλοδότησης των ενεργών ενδιαμέσων ειδών. Για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. $Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6}$ στους $300^\circ C$ οι ποσότητες των $^{13}CO_2$, $^{12}CO_2$ και H_2 βρέθηκαν ίσες με 109.7, 4.5 και 125.8 $\mu mol g_{cat}^{-1}$ αντίστοιχα, και η ισοδύναμη επιφανειακή κάλυψη ίση με $\theta_c=6.5$. Η συγκέντρωση του $C-pool_A$ που υπολογίστηκε από το δυναμικό πείραμα τιτλοδότησης ισούται με $114.2 \mu mol g_{cat}^{-1}$ (άθροισμα των $^{13}CO_2$ και $^{12}CO_2$), ενώ η συγκέντρωση του C-pool που υπολογίστηκε από το πείραμα SSITKA βρέθηκε ίση με $542 \mu mol g_{cat}^{-1}$ (απαλλαγμένο από εξωτερικά φαινόμενα επαναπροσρόφησης CO_2).

Στον Πίνακα 7.3 παρουσιάζονται οι τιμές των $C-pool_{SSITKA}$ και $C-pool_A$ που υπολογίστηκαν από τα πειράματα SSITKA και τιτλοδότησης των ενεργών ενδιαμέσων ειδών, καθώς και οι αντίστοιχες μονοστρωματικές καλύψεις.

Μέρος του $^{13}\text{CO}_2$ που παράγεται οφείλεται στην αντίδραση του νερού με προσροφημένο ^{13}CO , το οποίο σχηματίζεται εξαιτίας της εναλλαγής του ^{12}CO με ^{13}CO υπό το μίγμα $^{13}\text{CO}/\text{Ar}$. Το προσροφημένο ^{12}CO δημιουργείται υπό το μίγμα της αντίδρασης WGS όπως θα αποδειχθεί στη συνέχεια (τεχνική SSITKA-DRIFTS, § 7.2.3). Επιπλέον, μέρος του $^{13}\text{CO}_2$ που σχηματίζεται προέρχεται από τη διάσπαση των φορμικών ειδών (HCOO^-) (§ 7.2.3). Στα Σχήματα 7.8 και 7.9 παρατηρήθηκε μια συμμετρική κορυφή του $^{13}\text{CO}_2$ που υποδεικνύει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης του προσροφημένου CO (CO-s) και των φορμικών (HCOO^-) ειδών με το νερό είναι παρόμοιος. Η ποσότητα του $^{12}\text{CO}_2$ που παράγεται οφείλεται σε μια μικρή συγκέντρωση ενός δευτέρου είδους φορμικών (HCOO^-) και/ή καρβοξυλικών ($-\text{COOH}$) και/ή προσροφημένων ειδών CO (CO-s) που σχηματίζονται *μη αντιστρεπτά* και δεν μπορούν να εναλλαχθούν με το $^{13}\text{CO}_{(\text{g})}$ (δεν ανιχνεύονται με τη τεχνική SSITKA-DRIFTS) κατά την κατεργασία του στερεού με το αέριο μίγμα $^{13}\text{CO}/\text{Ar}$. Η κορυφή του $^{12}\text{CO}_2$ είναι μετατοπισμένη σε μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης σε σύγκριση με το $^{13}\text{CO}_2$ (45 έναντι 51 s για τον καταλύτη $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$), υποδεικνύοντας ότι τα είδη αυτά αντιδρούν με το νερό αλλά με μικρότερο ρυθμό από ότι το πρώτο είδος φορμικών και/ή καρβοξυλικών και/ή προσροφημένων ειδών CO (CO-s). Η πιθανότητα η μικρή συγκέντρωση $^{12}\text{CO}_2$ να προέρχεται από την αντίδραση μεταξύ των προσροφημένων ειδών άνθρακα $^{12}\text{C-s}$ με το 10 % $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ δεν μπορεί να αποκλειστεί. Ο προσροφημένος άνθρακας $^{12}\text{C-s}$ πιθανόν να σχηματίζεται από την αντίδραση Boudouard ($2\text{CO-s} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{C-s} + \text{s}$) κατά την κατεργασία του καταλύτη με το αέριο μίγμα $^{12}\text{CO}/\text{Ar}$. Αν η πιο πάνω υπόθεση είναι σωστή, τότε η μεγάλη απόκριση του $^{13}\text{CO}_2$ δεν μπορεί να οφείλεται σε προσροφημένα είδη άνθρακα $^{13}\text{C-s}$ που σχηματίζονται κάτω από το μίγμα $^{13}\text{CO}/\text{Ar}$. Η πιο πάνω συζήτηση ενισχύει την άποψη ότι η μεγάλη συγκέντρωση του $^{13}\text{CO}_2$ σχετίζεται με την αντίδραση των $^{13}\text{CO-s}$ και $\text{H}^{13}\text{COO-s}$ με το νερό κάτι που αποδεικνύεται και από τη μετατόπιση των κορυφών σε χαμηλότερους κυματαριθμούς στα φάσματα DRIFTS (βλέπε § 7.2.3).

Η καλή συμφωνία μεταξύ της ποσότητας H_2 που παράγεται και της συνολικής συγκέντρωσης των $^{12}\text{CO}_2$ και $^{13}\text{CO}_2$ αποδεικνύει ότι δεν λαμβάνει χώρα επαναπροσρόφηση του CO_2 κατά τη διάρκεια του πειράματος. Το τελευταίο οφείλεται στο ότι μετά από τη μόνιμη συνθήκη αντίδρασης WGS που αποκαθίσταται, όλες οι μη ενεργές καταλυτικές θέσεις, όπου το CO_2 προσροφάται μη αντιστρεπτά, καλύπτονται.

Η αντίδραση του προσροφημένου $^{13}\text{CO-s}$ και $\text{H}^{13}\text{COO}^-$ (σχηματίζονται υπό το μίγμα $^{13}\text{CO}/\text{Ar}$) με OH/H που προέρχονται από τη διάσπαση του νερού, έχει στοιχειομετρία 1:1 ως προς το σχηματισμό CO_2 και αυτό επιβεβαιώνεται από τη συγκέντρωση του H_2 που μετρήθηκε. Από τις τιμές της επιφανειακής κάλυψης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-

pool ($\theta_C=6.5-0.4$) και λαμβάνοντας υπόψη ότι η μέγιστη τιμή για μονοστρωματική κάλυψη του Pt είναι η μονάδα (στοιχειομετρία 1:1), καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν άνθρακα βρίσκονται στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσα σε μια δραστική ζώνη γύρω από τα νανοσωματίδια Pt. Δεν μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα μικρό μέρος από τα είδη αυτά να βρίσκεται στην επιφάνεια Pt.

Πίνακας 7.3: Συγκέντρωση ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) και επιφανειακή κάλυψη (θ) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν άνθρακα (C-pool) των καταλυτών 0.5 wt% Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Ti⁴⁺, La³⁺, x = 0.0, 0.2, 1.0) της αντίδρασης WGS στους 250 και 300°C.

Καταλύτες	T (°C)	C-pool _{SSITKA} ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) ^(α)	$\theta_C^{(\alpha, \beta)}$	C-pool _A ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) ^(γ)	$\theta_{C, A}^{(\beta, \gamma)}$
0.5 %κ.β Pt/CeO ₂	300	61.0	2.6	41.3	1.7
0.5 %κ.β. Pt/Ce _{0.8} Ti _{0.2} O _{2-δ}	300	542.0	28.9	114.2	6.5
0.5 %κ.β. Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	250	71.8	2.8	60.1	2.3
0.5 %κ.β. Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	300	98.2	3.8	75.3	2.9
0.5 wt% Pt/TiO ₂	300	11.4	0.8	5.3	0.4
0.5 %κ.β. Pt/ La ₂ O ₃	300	39.0	1.5	-	-

^(α): πείραμα SSITKA-MS

^(β): επιφανειακή κάλυψη (θ) με βάση τη διασπορά Pt ($\mu\text{mol Pt}_s \text{g}^{-1}$)

^(γ): προσδιορίστηκε από το πείραμα τιτλοδότησης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών.

Η ποσότητα C-pool_A εκφρασμένη σε επιφανειακή κάλυψη (θ_C) βρέθηκε να είναι στην περιοχή $\theta_C=0.4-6.5$ για όλους τους στηριζόμενους καταλύτες Pt σε υποστρώματα Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = La³⁺, Ti⁴⁺, x=0.0, 0.2, 1.0) για την αντίδραση WGS στους 300°C. Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}, η επιφανειακή κάλυψη (θ_C) είναι κατά 16, 3.8 και 2.2 φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα υποστρώματα TiO₂, CeO₂ και Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει ότι η εισαγωγή του κατιόντος Ti⁴⁺ στο κρυσταλλικό πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου οδηγεί σε σημαντική αύξηση της επιφανειακής συγκέντρωσης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool της αντίδρασης WGS. Επιπλέον, το πιο πάνω αποτέλεσμα εξηγεί την αυξημένη καταλυτική ενεργότητα του στερεού Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στερεά (Πίνακας 7.1). Επίσης, αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 250 στους 300°C οδηγεί σε αύξηση του θ_C κατά 1.4 φορές στην περίπτωση του καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (Πίνακας 7.3). Η αύξηση της συγκέντρωσης C-pool οφείλεται στην αύξηση του ρυθμού διάχυσης του προσροφημένου CO από το Pt στο υπόστρωμα και εντός της δραστικής ζώνης με τελικό σχηματισμό των φορμικών και ίσως και καρβοξυλικών ειδών.

7.2.2.3. Επίδραση Zr^{4+} , La^{3+} και Ti^{4+} στη συγκέντρωση των H-pool και C-pool

Στο Σχήμα 7.10α, β παρουσιάζεται η επίδραση εισαγωγής κατιόντων Zr^{4+} , La^{3+} και Ti^{4+} στο πλέγμα του CeO_2 στη συγκέντρωση των C-pool_A και H-pool_{LL} ενεργών ενδιάμεσων ειδών. Επίσης δίνεται το εύρος της δραστηκής ζώνης (Δx , nm) γύρω από τα νανοσωματίδια Pt εντός της οποίας σχηματίζονται τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης (H-pool_{LL} και C-pool_A).

Σε αντίθεση με τη μεγάλη συγκέντρωση του H-pool ($\theta_H = 3.1-35.7$), η επιφανειακή κάλυψη των ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool είναι μεταξύ 0.4 και 6.5 (Σχήμα 7.10α, β). Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι τα ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν άνθρακα βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και εντός μιας δραστηκής ζώνης γύρω από τα νανοσωματίδια Pt. Η πιθανότητα μικρό μέρος από τα είδη αυτά να σχηματίζεται στην επιφάνεια του Pt δεν μπορεί να αποκλιστεί. Συγκεκριμένα, από τις μελέτες SSITKA-DRIFTS (βλέπε §7.2.3) φαίνεται ότι τα φορμικά και καρβοξυλικά είδη σχηματίζονται στο υπόστρωμα $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ και στην επιφάνεια Pt, ενώ το προσροφημένο CO στην επιφάνεια Pt.

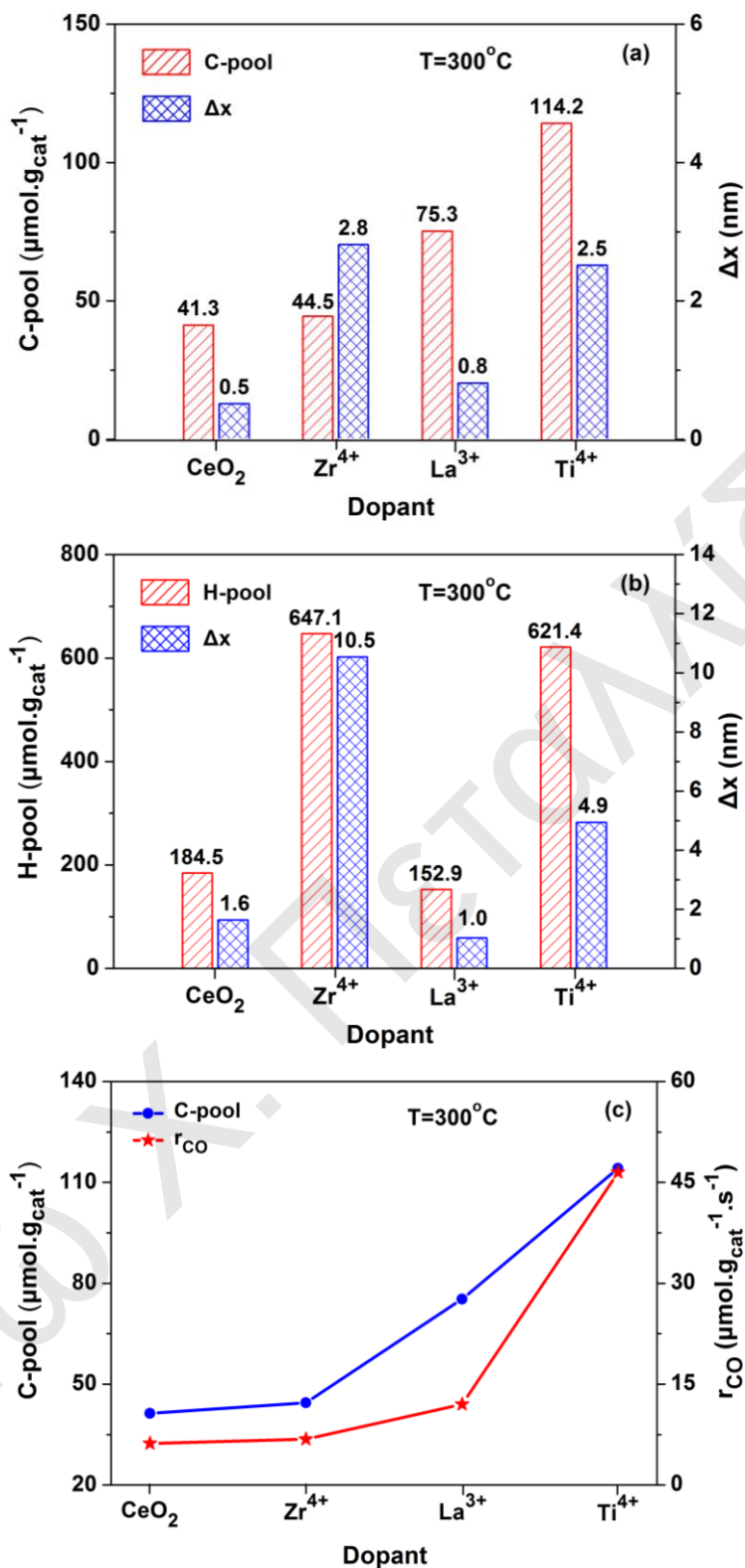
Η συγκέντρωση του C-pool μπορεί να δικαιολογήσει μόνο μια ισοδύναμη ποσότητα H-pool θεωρώντας ότι τα φορμικά/καρβοξυλικά είδη συμμετέχουν στο μηχανιστικό δρόμο του άνθρακα (carbon path). Η χημική δομή των φορμικών ($HCOO^-$) και καρβοξυλικών ($-COOH$) ειδών περιέχουν ένα άτομο υδρογόνου (H) ανά μοριακή δομή. Ωστόσο, εάν το H-pool αντιστοιχούσε μόνο σε φορμικά ή/και καρβοξυλικά είδη, θα έπρεπε να έχει μικρότερη συγκέντρωση από το C-pool, αφού στο C-pool υπάρχει αναγκαστικά και το μοριακά προσροφημένο CO. Έτσι, γίνεται σαφές ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση του H-pool οφείλεται σε ενεργές υδροξυλομάδες ($-OH$) οι οποίες δημιουργούνται από τη διασπαστική προσρόφιση του νερού.

Το εύρος της δραστηκής ζώνης (Δx , Å) που σχηματίζεται γύρω από τα νανοσωματίδια Pt και η οποία περιέχει τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS (H-pool_{LL} και C-pool_A) υπολογίστηκε σύμφωνα με το Παράρτημα Α. Στο Σχήμα 7.11 δίνεται μια σχηματική απεικόνιση του εύρους (Δx , Å) της δραστηκής ζώνης γύρω από τα νανοσωματίδια Pt για τα καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. Pt/ $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ καθώς και των ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.10α, το Δx που υπολογίστηκε από το C-pool_A βρέθηκε ίσο με 5-28 Å και αντιστοιχεί από 1.3-7 σταθερές πλέγματος (a) του υποστρώματος $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ (στερεό διάλυμα). Διαπιστώνεται ότι οι στηριζόμενοι καταλύτες Pt με υποστρώματα τα μικτά οξειδία $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ ($M = Zr^{4+}$, La^{3+} και Ti^{4+} , $x = 0.2, 0.5$) έχουν μεγαλύτερο εύρος δραστηκής ζώνης σε σχέση με τον καταλύτη Pt/ CeO_2 . Στο Σχήμα 7.10β δίνεται το εύρος της δραστηκής ζώνης που βρέθηκε

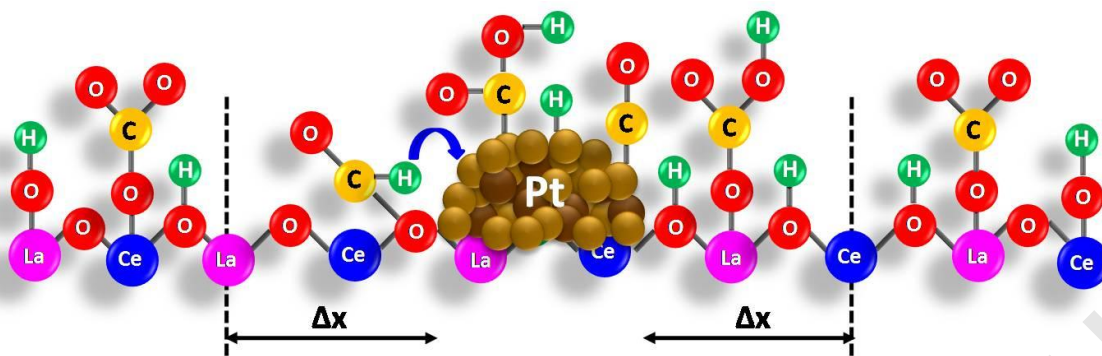
ίσο με 10-105 Å και αντιστοιχεί από 3 έως 27 σταθερές πλέγματος. Στους καταλύτες Pt/TiO₂ και Pt/La₂O₃ το εύρος της δραστικής ζώνης γύρω από τα σωματίδια Pt ισούται με 18 και 5.4 Å, αντίστοιχα, όπως υπολογίστηκε από το H-pool_{LL}. Για τον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} για την τιμή του H-pool_{LL} ίση με $\theta_H = 7.4$ το εύρος της δραστικής ζώνης υπολογίστηκε ίσο με 22 Å που αντιστοιχεί σε έξι σταθερές πλέγματος υποστρώματος Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (στερεό διάλυμα).

Τα πιο πάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι υδροξυλομάδες (-OH) διαχέονται μέσα στη δραστική ζώνη προς τη διεπιφάνεια Pt-υποστρώματος, όπου στη συνέχεια αντιδρούν με το προσροφημένο CO στην επιφάνεια Pt προς σχηματισμό HCOO- και/ή -COOH. Τα τελευταία είδη διασπώνται με τη συμμετοχή Pt προς σχηματισμό CO₂ και H₂. Το ενδεχόμενο να λαμβάνει χώρα επιφανειακή διάχυση του CO προς τη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και στη συνέχεια εντός της δραστικής ζώνης για να αντιδράσει με τις υδροξυλομάδες προς σχηματισμό CO₂ και H₂ δεν μπορεί να αποκλειστεί.

Στο Σχήμα 7.10γ δίνεται η πολύ καλή συσχέτιση που βρέθηκε μεταξύ της συγκέντρωσης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool_A και του εγγενούς κινητικού ρυθμού της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη (r_{CO} , $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) συναρτήσει της χημικής φύσης του κατιόντος (Zr⁴⁺, La³⁺ και Ti⁴⁺) που εισάγεται στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 7.10γ υποδεικνύουν ότι η συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών αποτελεί μια σημαντική κινητική παράμετρο που εξηγεί την ενεργότητα των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Zr⁴⁺, La³⁺ και Ti⁴⁺). Όπως θα δειχθεί στο επόμενο υποκεφάλαιο (βλέπε § 7.2.3), η πλειοψηφία αυτών των ειδών είναι τα φορμικά, ενώ τα ανθρακικά δεν αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα είδη. Η υψηλότερη ενεργότητα του στηριζόμενου καταλύτη Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στερεά θα μπορούσε να συσχετιστεί με τη συγκέντρωση του H-pool_{LL} (-OH/H είδη) στο υπόστρωμα Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Σχήματος 7.10β (H-pool σε σχέση με το είδος του κατιόντος) με αυτά του Σχήματος 7.10γ (r_{CO} σε σχέση με το είδος του κατιόντος) διαπιστώνεται ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ τους. Έτσι προτείνεται ότι ο μηχανιστικός δρόμος του άνθρακα (carbon path) φαίνεται να επιδρά πιο πολύ από αυτόν του υδρογόνου (hydrogen-path) στον κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS για τα υπο μελέτη καταλυτικά συστήματα.



Σχήμα 7.10: Επίδραση του είδους των κατιόντων (Zr⁴⁺, La³⁺ και Ti⁴⁺) στο πλέγμα του CeO₂ στη συγκέντρωση (α) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool, και (β) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών H-pool. (γ) Συσχέτιση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool με τον εγγενή κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη (r_{CO}, μmol g⁻¹ s⁻¹). Επίσης δίνεται το εύρος της δραστηκής ζώνης (Δx, nm) εντός της οποίας σχηματίζονται τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS (H-pool_{LL} και C-pool_A).



Σχήμα 7.11: Σχηματική απεικόνιση του εύρους (Δx , Å) της δραστηκής ζώνης γύρω από τα νανοσωματίδια Pt στα καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ}.

7.2.3. Ποιοτικός προσδιορισμός των ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS

Η ταυτοποίηση της χημικής δομής των ενεργών (active) και μη ενεργών (spectators) ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής SSITKA σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπερέυθρου (*in situ* DRIFTS). Οι κορυφές IR που αντιστοιχούν σε κάποια δόνηση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών μετατοπίζονται σε μικρότερους κυματαριθμούς (*red isotopic shift*) εξαιτίας της αντικατάστασης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών που περιέχουν ¹²C με αυτών που περιέχουν ¹³C κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας από ¹²CO/H₂O σε ¹³CO/H₂O. Αντίθετα, όταν τα προσροφημένα είδη δεν είναι ενεργά ενδιάμεσα είδη (*spectators*), τότε κάτω από το μίγμα της αντίδρασης ¹³CO/H₂O δεν θα πρέπει να παρατηρείται μετατόπιση των κορυφών σε χαμηλότερους κυματαριθμούς.

Η περιοχή 3050-2750 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δονήσεις των προσροφημένων φορμικών ειδών (HCOO⁻), η περιοχή 2250-2100 cm⁻¹ σε δονήσεις του δεσμού C-O του αέριου CO, η περιοχή 2100-1850 cm⁻¹ σε δονήσεις του δεσμού C-O γραμμικά προσροφημένου CO στο Pt⁰ [6, 17-19], η περιοχή 1850-1670 cm⁻¹ σε δονήσεις του δεσμού C-O για γεφυρωμένο CO, και η περιοχή 1650-1250 cm⁻¹ σε δονήσεις έκτασης του δεσμού O-C-O των φορμικών, καρβοξυλικών και ανθρακικών ειδών [4, 20-23].

Στα Σχήματα 7.12-7.15 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που καταγράφηκαν στους 250°C για τον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και στους 300°C για τους καταλύτες Pt/CeO₂, Pt/TiO₂ και Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης (3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar/He και 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar). Οι συνεχείς γραμμές (μπλέ χρώμα) στα Σχήματα 7.12-7.15 αφορούν τα φάσματα που λήφθηκαν κάτω από το μίγμα ¹²CO/H₂O, ενώ οι διακεκομμένες γραμμές (κόκκινο χρώμα) κάτω από το μίγμα ¹³CO/H₂O. Σε όλα τα φάσματα δίνονται οι επιμέρους κορυφές που προέκυψαν μετά από αποσυνέλιξη του φάσματος [24].

Οι κορυφές IR στο Σχήμα 7.12β στους 2182 και 2116 cm^{-1} (κορυφές 1 και 2) αντιστοιχούν σε δονήσεις του αερίου ^{12}CO [25]. Η κορυφή στους 2069 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις υψηλής συχνότητας (high frequency, HF) γραμμικά προσροφημένου CO σε Pt^0 , ενώ η κορυφή στους 2046 cm^{-1} σε χαμηλής συχνότητας γραμμικά προσροφημένου CO σε σωματίδια Pt μικρού μεγέθους (P_s , $d_{\text{Pt}} < 1.5 \text{ nm}$) [9, 26, 27]. Η κορυφή στους 1995 cm^{-1} οφείλεται σε γραμμικά προσροφημένο CO σε σωματίδια Pt πολύ μικρού μεγέθους (P_{VS}) [9, 26-28]. Τέτοια άτομα Pt βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Γενικά, το γραμμικά προσροφημένο CO δεν εμφανίζει κορυφές σε αυτή την περιοχή φάσματος. Η μείωση της συχνότητας δόνησης του δεσμού C-O οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα δότη ηλεκτρονίων (π.χ. La^{3+}) προς το Pt με αποτέλεσμα να ενισχύεται η μεταφορά ηλεκτρονίων από το Pt στο $2\pi^*$ αντιδεσμικό τροχιακό του CO [27]. Μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι ότι η εισαγωγή La^{3+} στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου ευνοεί την αναγωγή του οξειδίου ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι ατέλειες δομής (Ce^{3+}) [29]. Σύμφωνα με την πιο πάνω συζήτηση, το προσροφημένο CO χαμηλής συχνότητας μπορεί να αποδοθεί σε γραμμικά προσροφημένο CO σε μεταλλικό Pt^0 πολύ κοντά σε Ce^{3+} στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος ($\text{Pt}-\square_s-\text{Ce}^{3+}$).

Στο Σχήμα 7.12α παρουσιάζονται φάσματα DRIFTS στην περιοχή που αντιστοιχεί σε δονήσεις προσροφημένων φορμικών ειδών (HCOO^-). Οι κορυφές IR στους 2940, 2890 και 2843 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις νCH , $\delta\text{CH}+\nu\text{OCO}_{\text{as}}$ και $\delta\text{CH}+\nu\text{OCO}_s$ των φορμικών ειδών (HCOO^-), αντίστοιχα. Η πραγματική θέση σχηματισμού (υπόστρωμα ή μέταλλο) των ειδών αυτών είναι δύσκολο να βρεθεί με βάση τη θέση των κορυφών IR [4, 20, 21, 23, 25, 30, 31]. Από τα ποσοτικά αποτελέσματα (βλέπε § 7.2.2) έχει αποδειχθεί ότι τα είδη που περιέχουν άνθρακα C-pool δεν μπορεί να θεωρείται ότι σχηματίζονται μόνο στο Pt ($\theta \gg 1$), αλλά βρίσκονται και στο υπόστρωμα εντός μιας δραστηκής ζώνης γύρω από τα νανοσωματίδια Pt.

Στο Σχήμα 7.12γ δίνονται φάσματα DRIFTS στην περιοχή 1700-1150 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης (συμμετρική και αντισυμμετρική) του δεσμού O-C-O των φορμικών, καρβοξυλικών και ανθρακικών ειδών. Οι κορυφές στους 1580 (κορυφή 1) και 1353 cm^{-1} (κορυφή 4) αποδίδονται στις δονήσεις OCO_{as} και OCO_s των διδοντικών και γεφυρωμένων φορμικών (*bidentate* και *bridged*), καρβοξυλικών (*carboxyl*) και διτανθρακικών (*bicarbonate*) ειδών, ενώ οι κορυφές στους 1515 (κορυφή 2) και 1468 cm^{-1} (κορυφή 3) σε δονήσεις καρβοξυλικών (*carboxyl*) και πολυδοντικών ανθρακικών (*polydentate carbonate*) ειδών, αντίστοιχα [25].

Μετά την εναλλαγή στο ισοτοπικό μίγμα $^{13}\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ και την επίτευξη μόνιμης κατάστασης, όλες οι κορυφές IR (κόκκινο χρώμα) μετατοπίστηκαν σε μικρότερους

κυματαριθμούς εξαιτίας της αντικατάστασης του ^{12}C με ^{13}C στο μηχανιστικό δρόμο του άνθρακα (carbon-path) της αντίδρασης WGS. Όμως, θα πρέπει να επισημανθεί ότι από την παρατηρούμενη μετατόπιση των κορυφών IR δεν μπορεί να εξακριβωθεί ότι όλα τα είδη είναι ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS, όπως θα αποδειχθεί στη συνέχεια (βλέπε § 7.2.4). Η ισοτοπική μετατόπιση πιθανόν να οφείλεται σε *εναλλαγή του αντιστρεπτά προσροφημένου ^{12}CO με ^{13}CO* . Επίσης, αν το $\text{H}^{12}\text{COO-}$ είδος σχηματίζεται *αντιστρεπτά* στην επιφάνεια του καταλύτη και δεν είναι ενεργό ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης (δεν αντιδρά προς παραγωγή CO_2 και H_2), τότε κάτω από το μίγμα $^{13}\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ θα εναλλάσσεται σε $\text{H}^{13}\text{COO-}$ και θα εμφανίζει επομένως την ισοτοπική μετατόπιση στο φάσμα. Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν για τα καρβοξυλικά είδη σύμφωνα με τη δημοσίευση των Grabow et al. [32]. Στην περίπτωση των ανθρακικών ειδών, η μετατόπιση των κορυφών IR σε μικρότερους κυματαριθμούς σχετίζεται είτε με φαινόμενα επαναπροσρόφησης CO_2 σε ενεργά ή μη καταλυτικά κέντρα, όπου μέρος των ανθρακικών ειδών που σχηματίζονται στην αντίδραση WGS είναι αντιστρεπτά χημειορροφημένο, είτε σε ανθρακικά είδη που είναι ενεργά ενδιάμεσα είδη βάση του οξειδο-αναγωγικού μηχανισμού [10].

Σύμφωνα με την πιο πάνω συζήτηση, τουλάχιστον ένα από τα φορμικά (HCOO-), καρβοξυλικά (COOH-) και ανθρακικά είδη πρέπει να θεωρηθεί ως *ενεργό ενδιάμεσο* της αντίδρασης WGS, αφού όλα τα είδη μετατοπίζονται σε μικρότερους κυματαριθμούς. Το γραμμικά προσροφημένο CO-s θεωρείται ως πρόδρομο ενδιάμεσο είδος (*precursor intermediate*) για το σχηματισμό φορμικών, καρβοξυλικών και ανθρακικών, έτσι τουλάχιστον ένα από τα γραμμικά προσροφημένα είδη CO στο Pt που παρατηρήθηκαν είναι ενεργό ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης WGS. Ο Meunier et al. [33] αναφέρουν ότι ο ρυθμός διάσπασης των φορμικών ειδών προς CO_2 κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS σε καταλύτες Au/Ce(La)O_2 είναι μικρότερος σε σύγκριση με τον ολικό ρυθμό της αντίδρασης WGS. Για το λόγο αυτό δεν θεώρησαν τα φορμικά είδη ως σημαντικό ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης. Επομένως, μόνο από τα αποτελέσματα SSITKA-DRIFTS δεν μπορεί να εξακριβωθεί αν τα φορμικά είδη είναι πραγματικά ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν *επιπλέον δυναμικά ισοτοπικά πειράματα* για να εξακριβωθεί ποια είδη είναι ενεργά ή μη ενδιάμεσα της αντίδρασης (βλέπε § 7.2.4).

Στο Σχήμα 7.13β οι κορυφές 1 και 2 αντιστοιχούν σε δονήσεις του αέριου CO , ενώ οι κορυφές στους 2068, 2050, 2023 και 1974 cm^{-1} (κορυφές 3-6) αποδίδονται σε τέσσερα γραμμικά προσροφημένα είδη CO_L στο Pt. Οι κορυφές 3 (2068 cm^{-1}) και 4 (2050 cm^{-1}) αντιστοιχούν σε δονήσεις υψηλής συχνότητας (high frequency, HF) γραμμικά προσροφημένου CO σε Pt^0 , ενώ η κορυφή 5 (2023 cm^{-1}) σε χαμηλής συχνότητας γραμμικά

προσροφημένου CO σε σωματίδια Pt πολύ μικρού μεγέθους ($d_{Pt} < 1.5 \text{ nm}$). Η κορυφή 6 (1974 cm^{-1}) αφορά γραμμικά προσροφημένο CO κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και έχει τη δομή $\text{Pt}-\square_s-\text{M}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ce}^{3+}$ ή Ti^{3+}) [9, 26, 28]. Η μικρή κορυφή στους 1835 cm^{-1} (κορυφή 7) αντιστοιχεί σε γεφυρωμένο προσροφημένο CO (CO_B) σε ανηγμένα άτομα Pt^0 . Κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας στο ισοτοπικό μίγμα της αντίδρασης ($^{13}\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$) παρατηρήθηκε μετατόπιση όλων των κορυφών σε χαμηλότερους κυματαριθμούς. Η κορυφή 7 δεν μετατοπίστηκε κάτω από το μίγμα $^{13}\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, αποδεικνύοντας ότι το γεφυρωμένο προσροφημένο CO είναι *μη ενεργό* (spectator) ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης.

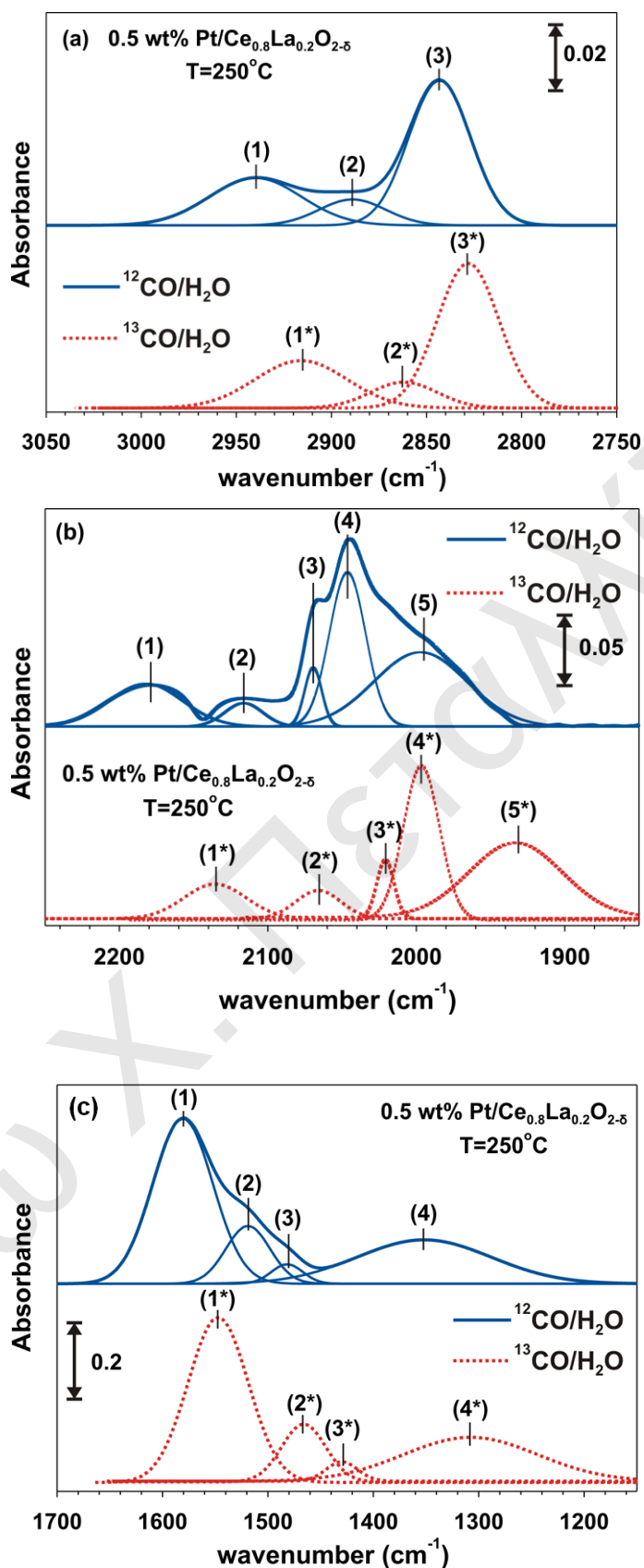
Οι κορυφές IR στους 2952 , 2909 και 2850 cm^{-1} (Σχήμα 7.13α) οφείλονται σε δονήσεις νCH , $\delta\text{CH}+\nu\text{OCO}_{as}$ και $\delta\text{CH}+\nu\text{OCO}_s$ των φορμικών ειδών (HCOO^-), αντίστοιχα. Οι κορυφές στους 1581 (κορυφή 2) και 1375 cm^{-1} (κορυφή 6) κάτω από το μίγμα $^{12}\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ οφείλονται στην ασύμμετρη ($\text{O}-\text{C}-\text{O}_{as}$) και συμμετρική ($\text{O}-\text{C}-\text{O}_s$) δόνηση των φορμικών (HCOO^-) και/ή ανθρακικών ειδών, αντίστοιχα (Σχήμα 7.13γ) [30]. Η κορυφή στους 1518 cm^{-1} (κορυφή 3) αποδίδεται σε καρβοξυλικά είδη, ενώ οι κορυφές 1469 (κορυφή 4) και 1417 cm^{-1} (κορυφή 5) σε ανθρακικά και διανθρακικά είδη που σχηματίζονται από τη προσρόφηση CO_2 [30]. Η κορυφή στους 1643 cm^{-1} (κορυφή 1) αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του προσροφημένου H_2O . Μετά την επίτευξη μόνιμης κατάστασης κάτω από το μίγμα της αντίδρασης $^{13}\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ διαπιστώθηκε ότι όλες οι κορυφές IR που οφείλονται στα φορμικά είδη μετατοπίστηκαν σε μικρότερους κυματαριθμούς (Σχήμα 7.13α και 7.13γ, κορυφές 1 και 6). Αντίθετα, οι κορυφές 3-5 που σχετίζονται με καρβοξυλικά και ανθρακικά είδη δεν μετατοπίζονται κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας, αποδεικνύοντας ότι είναι *μη ενεργά* ενδιάμεσα είδη (Σχήμα 7.13 γ).

Στο Σχήμα 7.14 παρουσιάζονται φάσματα SSITKA-DRIFTS που λήφθηκαν στον καταλύτη Pt/CeO₂. Όλες οι κορυφές IR που οφείλονται σε μοριακά προσροφημένο CO στο Pt (Σχήμα 7.14β), φορμικά, καρβοξυλικά και ανθρακικά είδη προσροφημένα στο υπόστρωμα (Σχήμα 7.14α, γ) μετατοπίζονται σε μικρότερους κυματαριθμούς.

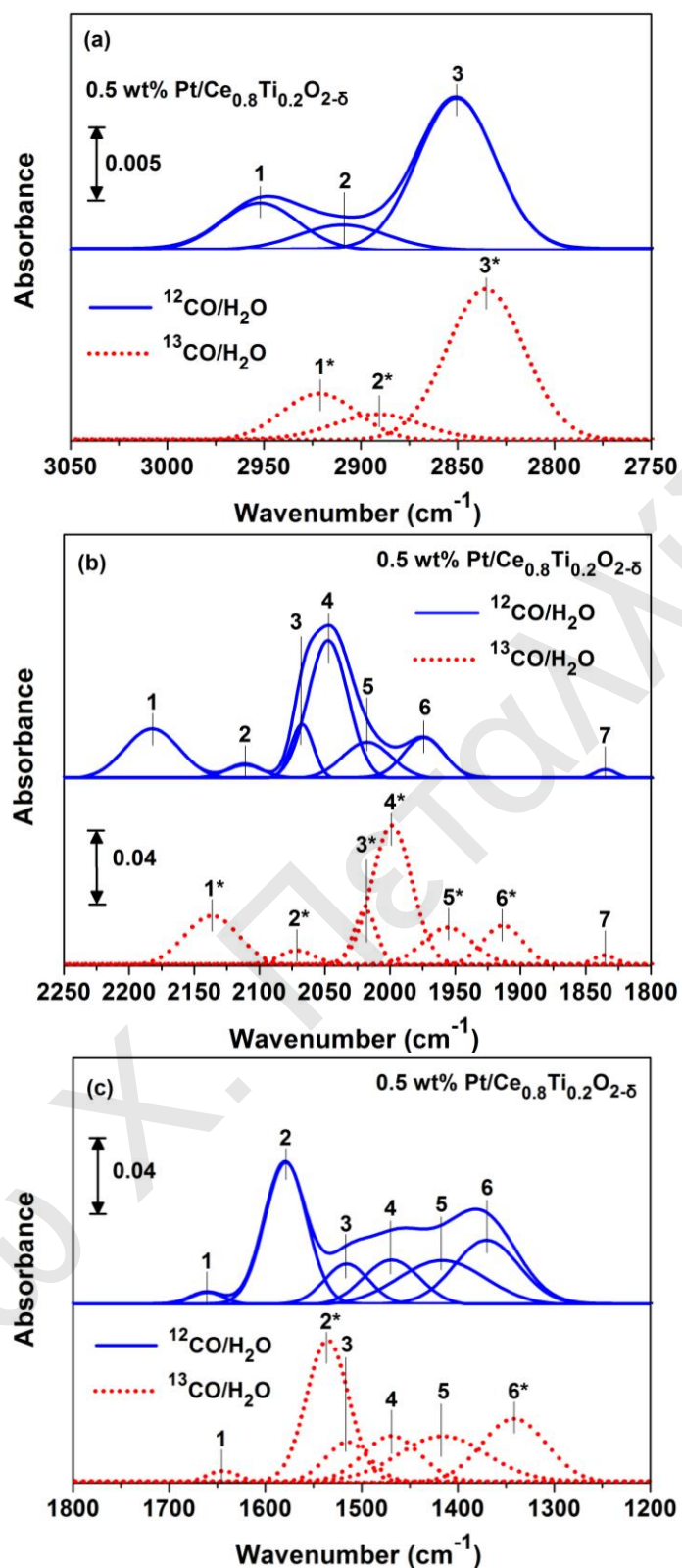
Τα φάσματα IR για τον καταλύτη Pt/TiO₂ παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.15. Διαπιστώθηκε ότι οι κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις των φορμικών, καρβοξυλικών και ανθρακικών ειδών δεν μετατοπίζονται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς (Σχήμα 7.15β). Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι τα είδη αυτά σχηματίζονται στο υπόστρωμα, αλλά είναι *μη ενεργά* ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS. Υπάρχει πιθανότητα μια μικρή συγκέντρωση ενεργών φορμικών ειδών να σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, αλλά λόγω της πολυπλοκότητας του φάσματος DRIFTS δεν μπορεί το γεγονός αυτό να εξακριβωθεί. Οι δυο επιπλέον κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα του

στερεού Pt/TiO₂ στους 1740 και 1690 cm⁻¹ οφείλονται σε γεφυρωμένα είδη CO (CO_B). Επίσης, η κορυφή που αντιστοιχεί σε γραμμικά προσροφημένο CO_L στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος (>2000 cm⁻¹, Pt-□_s-Ti³⁺) δεν εμφανίζεται στο φάσμα του καταλύτη αυτού. Αυτό το αποτέλεσμα υποδεικνύει το σημαντικό ρόλο του υποστρώματος (Ce_{1-x}M_xO_{2-δ}) στην ισχύ του δεσμού Pt-CO και η οποία οφείλεται σε ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-υποστρώματος.

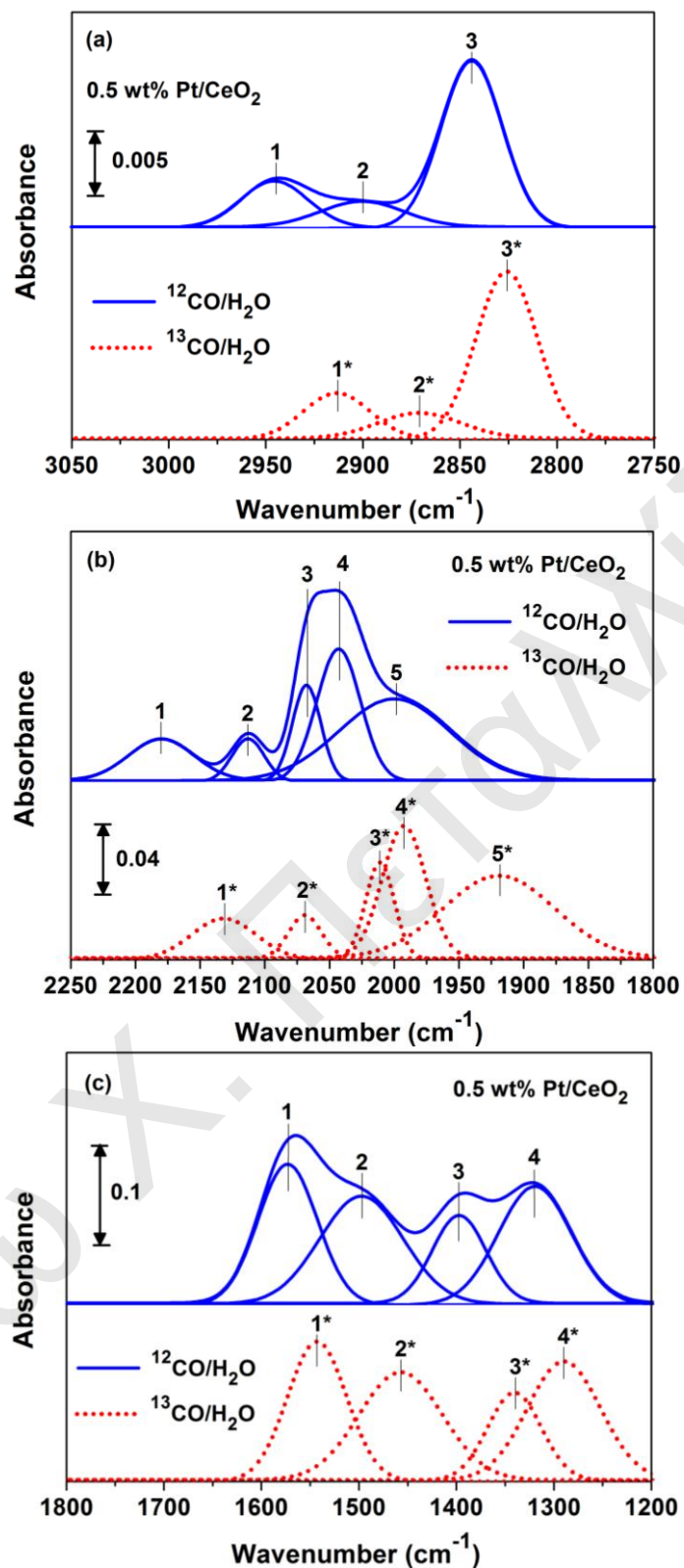
Κλειτώ Χ. Πεταλλίδου



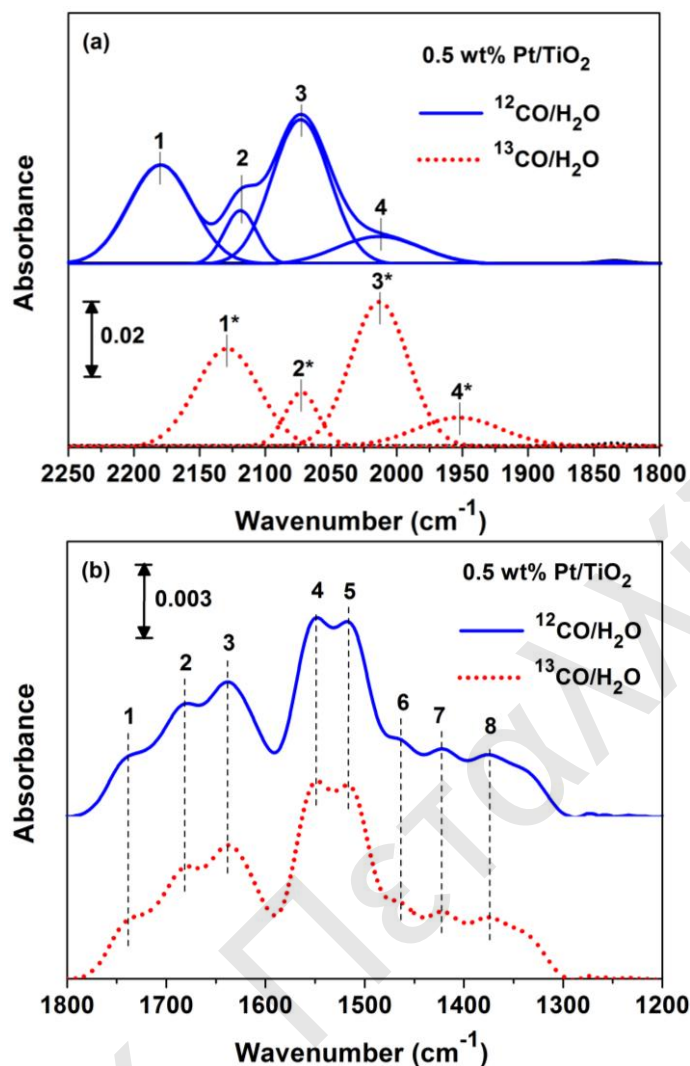
Σχήμα 7.12: Φάσματα *in situ* DRIFTS που καταγράφηκαν στην περιοχή (α) 3050-2750, (β) 2250-1800 και (γ) 1800-1200 cm⁻¹ στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.5} κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar/He και 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar, T= 250°C.



Σχήμα 7.13: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή (α) 3050-2750, (β) 2250-1800 και (γ) 1800-1200 cm⁻¹ στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.5} κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar/He και 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar, T=300°C.



Σχήμα 7.14: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή (α) 3050-2750, (β) 2250-1800 και (γ) 1800-1200 cm⁻¹ στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar/He και 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar, T=300°C.

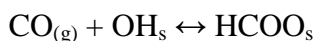


Σχήμα 7.15: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή (α) 2250-1800 και (β) 1800-1200 cm^{-1} στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/TiO₂ κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar/He και 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar, T=300°C.

7.2.4. Μελέτη συμμετοχής φορμικών, καρβοξυλικών και ανθρακικών ειδών στο μηχανιστικό δρόμο του άνθρακα (C-path) της αντίδρασης WGS

Στα Σχήματα 7.16 και 7.17 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS στην περιοχή 1200-3000 cm^{-1} (α-γ) που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (250°C) και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (300°C) υπό ροή 10 % H₂O/Ar. Προηγήθηκε η ακόλουθη βηματική εναλλαγή: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar (300°C, 30 min) → 3 % ¹²CO/Ar (300°C, 10 min) → 3 % ¹³CO/Ar (300°C, 10 min) → 10 % H₂O/Ar (300°C, t). Στα Σχήματα 7.16α και 7.17α δίνεται η περιοχή του φάσματος που σχετίζεται με τις χαρακτηριστικές δονήσεις των φορμικών ειδών (HCOO⁻). Το φάσμα που σημειώνεται με t = 0 s αντιστοιχεί στο φάσμα που λήφθηκε στο τέλος της προκατεργασίας (10 min) του καταλύτη με το μίγμα ¹³CO/Ar, όπου διαπιστώνεται η μετακίνηση των κορυφών σε μικρότερους κυματαριθμούς. Αυτό

δείχνει ότι ο σχηματισμός των φορμικών ειδών περιλαμβάνει το ακόλουθο αντιστρεπτό βήμα:



Στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (250°C) φαίνεται ότι μέσα σε 5 min στο μίγμα 10 % H₂O/Ar όλες οι κορυφές IR των προσροφημένων φορμικών ειδών εξαφανίζονται (Σχήμα 7.16α). Για τον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (300°C) έχει βρεθεί ότι στα πρώτα 115 s κάτω από το μίγμα H₂O/Ar όλα τα φορμικά είδη διασπώνται/αντιδρούν (Σχήμα 7.17α). Επιπλέον, κατά την εναλλαγή: CO/H₂O (T, 30 min) → Ar (T, 10 min) διαπιστώθηκε ελάχιστη μείωση της έντασης των φορμικών ειδών υπό ροή Ar, κάτι που δηλώνει ότι ο ρυθμός διάσπασης των φορμικών ειδών είναι μικρός. Έτσι, τα αποτελέσματα του Σχήματος 7.16α και 7.17α δείχνουν ότι η μείωση της συγκέντρωσης των φορμικών ειδών οφείλεται στην παρουσία του νερού η οποία και οδηγεί στο σχηματισμό CO_{2(g)} και H_{2(g)}, όπως διαπιστώθηκε από τη φασματοσκοπία μάζας (Σχήμα 7.8 και 7.9). Έχει αναφερθεί ότι κατά την κατεργασία με H₂O/Ar απομακρύνεται το προσροφημένο CO από το Pt μέσω της αντίδρασής του με το νερό, οδηγώντας σε αύξηση των ελεύθερων κέντρων Pt με αποτέλεσμα ο ρυθμός διάσπασης των φορμικών ειδών προς CO₂ και H₂ να αυξάνεται [9, 30-32, 34, 35]. Τα φορμικά είδη αντιδρούν με γειτονικά προσροφημένα άτομα H ή OH και διασπώνται προς CO₂ και H₂ αφήνοντας μια κενή θέση οξυγόνου στο υπόστρωμα.

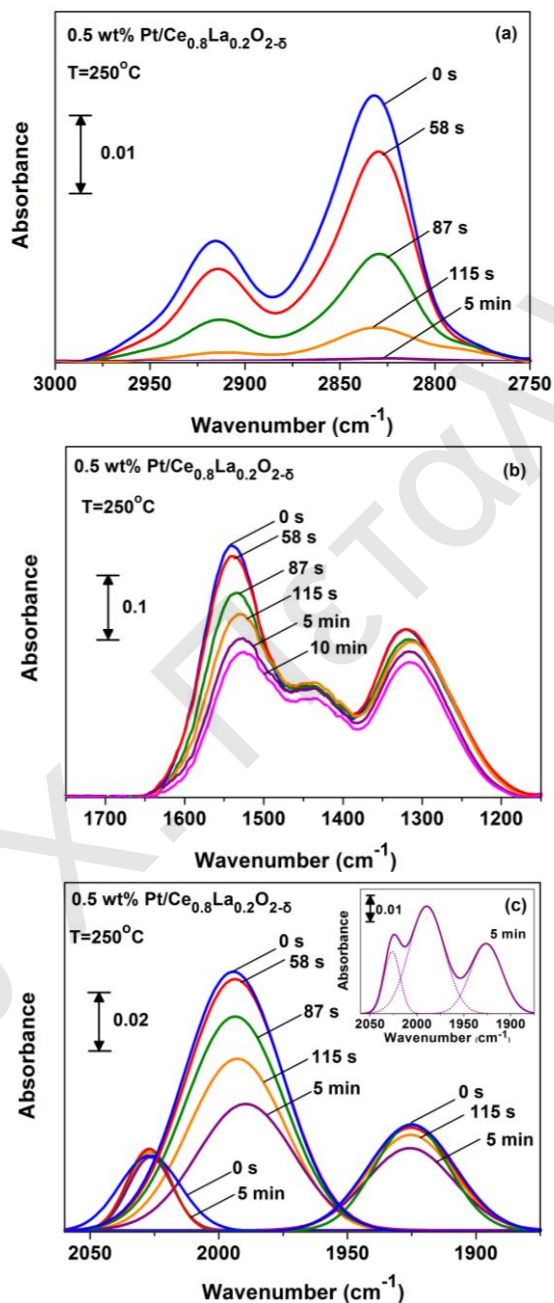
Στα Σχήματα 7.16β και 7.17β παρουσιάζονται φάσματα DRIFTS για τις χαρακτηριστικές δονήσεις O-C-O των φορμικών (HCOO⁻), ανθρακικών (CO₃²⁻) και καρβοξυλικών (-COOH) επιφανειακών ειδών. Βρέθηκε ότι μετά από 115 s κάτω από το μίγμα της αντίδρασης H₂O/Ar οι κορυφές που αφορούν ανθρακικά και καρβοξυλικά είδη παραμένουν, ενώ οι κορυφές που αφορούν φορμικά είδη μειώνονται σημαντικά. Επίσης, μετά από 10 min αντίδρασης με το μίγμα H₂O/Ar δεν παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της έντασης των κορυφών που οφείλονται σε ανθρακικά και καρβοξυλικά είδη. Αυτό το γεγονός υποδεικνύει ότι μεγάλο μέρος των ανθρακικών και καρβοξυλικών ειδών δεν μπορούν να αντιδράσουν με το νερό. Επίσης, ένα μικρό μόνο μέρος τους αντιδρά με μικρότερο ρυθμό από αυτό των φορμικών ειδών. Η μετατόπιση των κορυφών σε μικρότερους κυματριθμούς που παρατηρήθηκε κάτω από το μίγμα ¹³CO/Ar οφείλεται σε αντιστρεπτά προσροφημένα είδη CO₂ σε μη ενεργές καταλυτικές θέσεις του υποστρώματος.

Για να μελετηθεί η αντίδραση των ανθρακικών ειδών με το νερό πραγματοποιήθηκε ένα ξεχωριστό πείραμα DRIFTS. Μετά την κατεργασία του καταλύτη με 985 ppm CO₂/He για 30 min στους 250°C, η τροφοδοσία στον αντιδραστήρα εναλλάχθηκε σε Ar για 5 min και στη συνέχεια στο αέριο μίγμα 10 % H₂O/Ar (250°C, t). Λήφθηκαν φάσματα με το χρόνο, όπου δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στην ένταση των κορυφών.

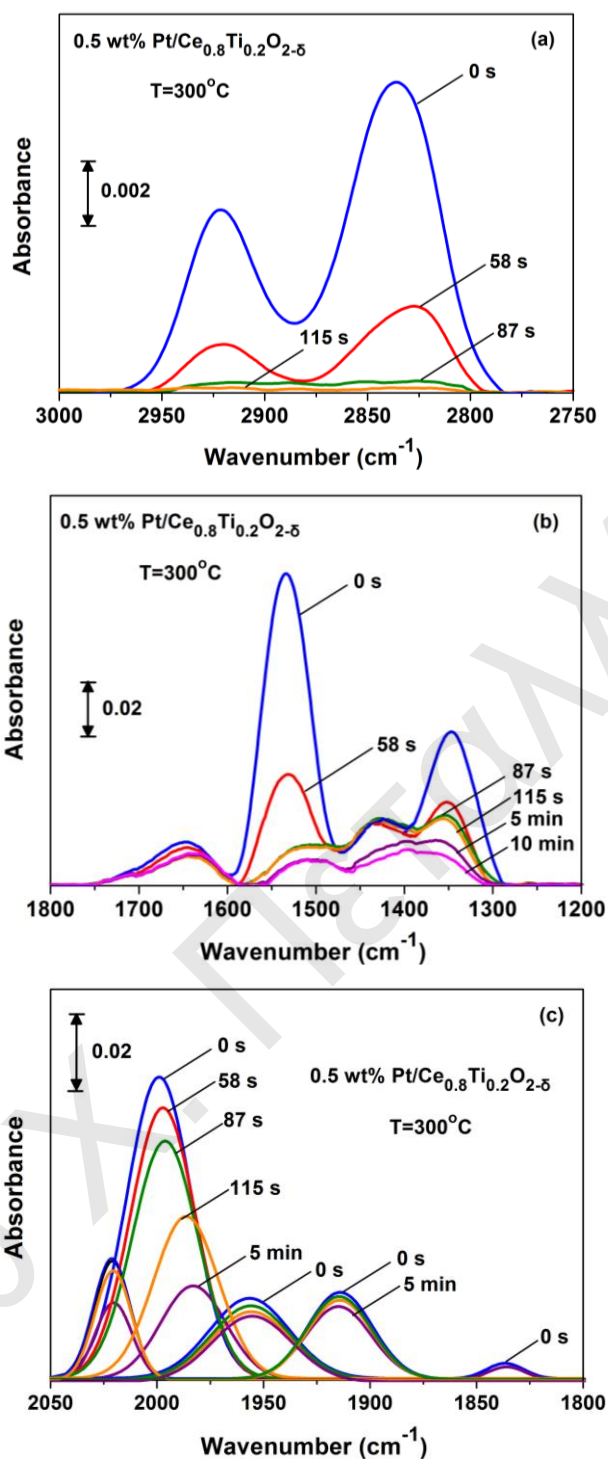
Στο Σχήμα 7.16γ και 7.17γ παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS μετά από αποσυνέλιξη στην περιοχή δόνησης του δεσμού C-O για το γραμμικό και γεφυρωμένο CO. Στο Σχήμα 7.16γ δίνεται το φάσμα που λήφθηκε στα 5 min κάτω από το μίγμα H₂O/Ar πριν και μετά την αποσυνέλιξη. Παρατηρείται ότι μετά από 5 min αντίδρασης στο μίγμα H₂O/Ar μεγάλη συγκέντρωση CO-s δεν μπορεί να αντιδράσει με το νερό. Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται μόνο μια μικρή μείωση στην ένταση των κορυφών IR που αφορούν υψηλής συχνότητας προσροφημένο CO στο Pt και CO προσροφημένο σε άτομα Pt πολύ κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος (Pt-□_s-M³⁺). Αντίθετα, το είδος με τη μεγαλύτερη δραστηριότητα ως προς το νερό είναι το γραμμικά προσροφημένο CO σε σωματίδια Pt μικρού μεγέθους (μέγιστο στους 1994-2000 cm⁻¹), όπου η κορυφή του μειώνεται περίπου στο μισό. Το γραμμικά προσροφημένο CO μετατοπίζεται σε μικρότερους κυματαριθμούς κάτω από το μίγμα ¹³CO/Ar, υποδηλώνοντας ότι χημειορροφείται αντιστρεπτά, σε αντίθεση με το γεφυρωμένο είδος CO_B. Αυτά τα αποτελέσματα παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την επιφανειακή διάχυση του CO από το Pt στη διεπιφάνεια Pt-υποστρώματος και στη συνέχεια στο υπόστρωμα για το σχηματισμό φορμικών και καρβοξυλικών ενδιάμεσων ειδών. Έτσι, προτείνεται ότι η διάχυση CO στο Pt εμφανίζεται να εμποδίζεται μερικώς για ένα σημαντικό ποσό προσροφημένου CO εξαιτίας της ταυτόχρονης προσρόφησης άλλων ειδών όπως -OH, -COOH και HCOO-. Για αυτό μέρος του προσροφημένου CO δεν μπορεί να αντιδράσει με το νερό.

Τα πιο πάνω αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης WGS περιλαμβάνει το σχηματισμό φορμικών ειδών. Ο Ricote et al. [20] πρότειναν ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης είναι η διάσπαση του φορμικού είδους (σχηματίζεται στο υπόστρωμα) με τη βοήθεια Pt προς σχηματισμό CO₂. Ωστόσο, σύμφωνα με τον Meunier et al. [33, 36, 37] αλλά και προηγούμενες δημοσιεύσεις από την ερευνητική ομάδα ετερογενούς κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου [1, 9, 10], τα φορμικά είδη δεν είναι ενεργά σε T < 200°C, ενώ για T > 250°C λαμβάνει χώρα ο οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός παράλληλα με τον συνδυαστικό μηχανισμό οξειδο-αναγωγής του υποστρώματος μέσω σχηματισμού φορμικών ειδών (associative formate with -OH regeneration mechanism). Ο συνδυαστικός μηχανισμός βρέθηκε ότι συμβάλλει λιγότερο στον ολικό κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS [1, 9, 10]. Ο Grabow et al. [32] αναφέρουν ότι ο οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός λαμβάνει χώρα στο Pt(111), όπου το H₂O προσροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια Pt. Ακόμη, αναφέρουν ότι ο συνδυαστικός μηχανισμός προχωρεί μέσω του σχηματισμού καρβοξυλικού είδους και όχι φορμικού (μη ενεργό είδος). Τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. δεν είναι αντίθετα με αυτά της πιο πάνω δημοσίευσης αφού από τις μελέτες DRIFTS είναι δύσκολο να διευκρινιστεί με ακρίβεια που βρίσκονται τα ενδιάμεσα

είδη (Pt ή υπόστρωμα). Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι τα φορμικά είναι ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης. Η ίδια ομάδα ερευνητών [32] διαπίστωσε ότι ο σχηματισμός του φορμικού είδους στο Pt(111) μέσω ενός απλού στοιχειώδους βήματος ($\text{CO-s} + \text{OH-s} \rightarrow \text{HCOO-s} + \text{s}$) εμποδίζεται εξαιτίας τις γεωμετρίας και του τρόπου δέσμευσης του CO-s και OH-s .



Σχήμα 7.16: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.5} στους 250°C υπό ροή 10 % H₂O/Ar σύμφωνα με την ακόλουθη βηματική εναλλαγή: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar (250°C, 30 min) → 3 % ¹²CO/Ar (250°C, 10 min) → 3 % ¹³CO/Ar (250°C, 10 min) → 10 % H₂O/Ar (250°C, t).



Σχήμα 7.17: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.5} στους 300°C υπό ροή 10 % H₂O/Ar σύμφωνα με την ακόλουθη βηματική εναλλαγή: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar (300°C, 30 min) → 3 % ¹²CO/Ar (300°C, 10 min) → 3 % ¹³CO/Ar (300°C, 10 min) → 10 % H₂O/Ar (300°C, t).

7.2.5. Συμμετοχή πλεγματού οξυγόνου υποστρώματος στην αντίδραση WGS

Για να εξεταστεί η συμμετοχή των ευκίνητων οξυγόνων του υποστρώματος στον μηχανισμό της αντίδρασης WGS χρησιμοποιήθηκε η τεχνική δυναμικής ισοθερμοκρασιακής ισοτοπικής εναλλαγής (transient isothermal isotopic exchange, TIE)

στους 600°C με χρήση ισοτόπου οξυγόνου ($^{18}\text{O}_2$), όπου στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε αναγωγή του καταλύτη στους 80°C και τέλος αντίδραση στους 250°C με το μίγμα της αντίδρασης WGS. Το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε και στους 300°C. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες βηματικές εναλλαγές αερίων:

20% $^{16}\text{O}_2/\text{He}$ (600°C, 2 h) \rightarrow Ar (600°C, 20 min) \rightarrow 10% $^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ (600°C, t) \rightarrow ψύξη υπό ροή He (80°C) \rightarrow H_2 (1 atm, 80°C, 20 min) \rightarrow He (250°C) \rightarrow 3% CO/10% $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ (t).

Σύμφωνα με τα πειράματα H_2 -TPR των Panagiotopoulou et al. [38], στους 80°C ανάγεται μόνο η οξειδωμένη επιφάνεια Pt ($\text{Pt}^{\delta+} \rightarrow \text{Pt}^0$) και όχι αυτή του υποστρώματος. Έτσι, με αναγωγή σε αυτή τη θερμοκρασία απομακρύνονται όλα τα προσροφημένα άτομα ^{18}O από την επιφάνεια του Pt και παραμένουν ανεπηρέαστα τα άτομα ^{18}O του υποστρώματος. Από το πιο πάνω πείραμα μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του ^{16}O του υποστρώματος που εναλλάσσεται με ^{18}O κατά το πείραμα TPE, αλλά και η ποσότητα των πλεγματικών οξυγόνων του υποστρώματος που συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης WGS. Η ποσότητα του ^{16}O του υποστρώματος που εναλλάσσεται με ^{18}O κατά το πείραμα TPE υπολογίστηκε μετά από ολοκλήρωση των δυναμικών αποκρίσεων των $^{16}\text{O}_2$ και $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και χρήση της Εξ. 3.7. Η ποσότητα του πλεγματικού οξυγόνου του υποστρώματος που συμμετέχει στο μηχανισμό της αντίδρασης WGS υπολογίστηκε από τις δυναμικές αποκρίσεις των $\text{C}^{18}\text{O}_{2(\text{g})}$ και $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}_{(\text{g})}$ και την Εξ. 3.16.

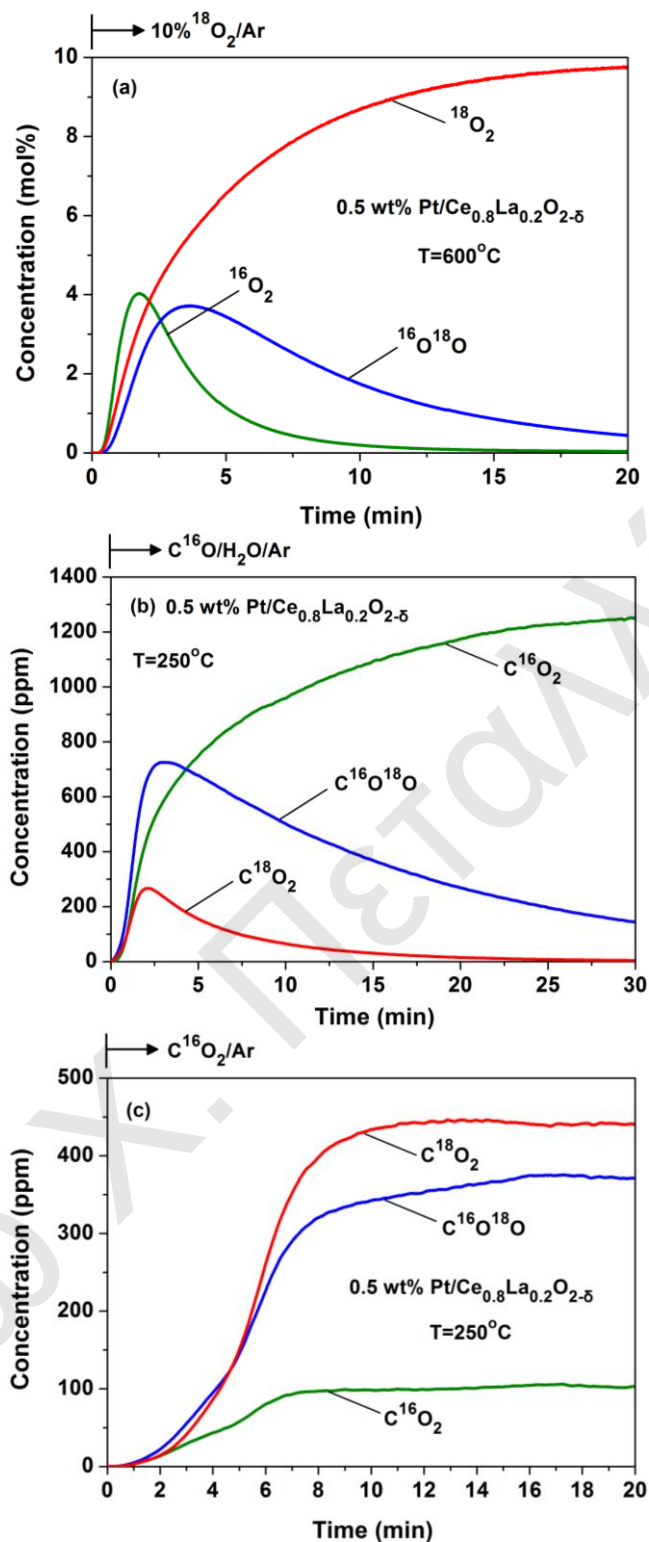
Στο Σχήμα 7.18α παρουσιάζονται οι καμπύλες δυναμικής απόκρισης των $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και $^{18}\text{O}_2$ που λήφθηκαν κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας Ar \rightarrow 10 % $^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ στους 600°C. Η ποσότητα του ^{16}O του υποστρώματος που εναλλάσσεται βρέθηκε ίση με 16.1 mmol $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Κατά την εναλλαγή στο μίγμα της αντίδρασης καταγράφηκαν οι δυναμικές αποκρίσεις των C^{16}O_2 , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και C^{18}O_2 (Σχήμα 7.18β) και ταυτόχρονα λήφθηκαν φάσματα DRIFTS με το χρόνο αντίδρασης (Σχήμα 7.19) στο μίγμα της αντίδρασης WGS στους 250°C (μεθοδολογία *operando*). Η ποσότητα του πλεγματικού οξυγόνου (^{18}O) του υποστρώματος που συμμετέχει στο μηχανισμό της αντίδρασης WGS υπολογίστηκε ίση με 0.74 mmol $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Στα φάσματα DRIFTS φαίνεται ο σχηματισμός των ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS με το χρόνο στην περιοχή 3000-2750 cm^{-1} (Σχήμα 7.19). Από τα φάσματα παρατηρείται ότι με αύξηση του χρόνου αντίδρασης αυξάνεται προοδευτικά η ένταση των κορυφών με ταυτόχρονη μετατόπιση τους σε μεγαλύτερους κυμαριθμούς. Συγκεκριμένα, η κορυφή στους 2825 cm^{-1} στα 29 s μετατοπίζεται στους 2843 cm^{-1} μετά από 30 min στο μίγμα της αντίδρασης WGS. Αντίστοιχα αποτελέσματα λήφθηκαν και στις άλλες περιοχές του φάσματος (2250-1800 και 1800-1200 cm^{-1}). Η μετατόπιση αυτή αποδίδεται στην αύξηση των αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου με αύξηση της επιφανειακής κάλυψης [27, 39]. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι καταγράφηκαν

φάσματα για 1 h στο μίγμα της αντίδρασης, όπου όμως δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στην ένταση των κορυφών σε σύγκριση με το φάσμα που λήφθηκε στα 30 min.

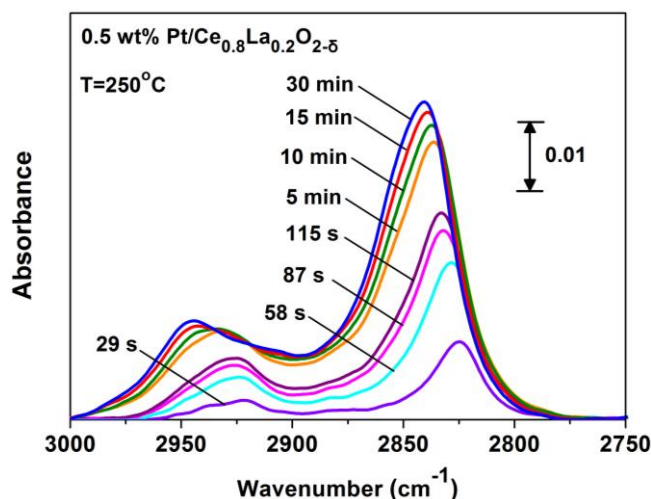
Για να αποδειχθεί ότι η παραγωγή των $C^{18}O_{2(g)}$ και $C^{16}O^{18}O_{(g)}$ στο μίγμα της αντίδρασης WGS οφείλεται σε αντίδραση του CO με πλεγματικά άτομα ^{18}O του υποστρώματος (οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός) και όχι από απλή εναλλαγή του αερίου $C^{16}O_{2(g)}$ που παράγεται με τα πλεγματικά ^{18}O του υποστρώματος, σχεδιάστηκε το εξής πείραμα:

$20\% ^{16}O_2/He$ (600°C, 2 h) \rightarrow Ar (600°C, 20 min) \rightarrow $10\% ^{18}O_2/Ar$ (600°C, t) \rightarrow ψύξη υπό ροή He (80°C) \rightarrow H_2 (1 atm, 80°C, 20 min) \rightarrow He (250°C) \rightarrow 985 ppm $C^{16}O_2/Ar$ (t).

Η συγκέντρωση του CO_2 (985 ppm) που χρησιμοποιήθηκε στο πιο πάνω πείραμα αντιστοιχεί στην ποσότητα του CO_2 που παράχθηκε κατά την αντίδραση WGS (CO/H_2O). Στο Σχήμα 7.18γ δίνονται οι καμπύλες δυναμικής απόκρισης των $C^{16}O_2$, $C^{16}O^{18}O$ και $C^{18}O_2$ που λήφθηκαν υπό το μίγμα $C^{16}O_2/Ar$ στους 250°C. Φαίνεται ότι οι δυναμικές αποκρίσεις των ισοτοπικών ειδών CO_2 διαφέρουν σημαντικά από αυτές που λήφθηκαν κάτω από το μίγμα της αντίδρασης WGS. Συγκεκριμένα, το $C^{16}O^{18}O$ παρουσιάζει μέγιστο μετά από 110 s στο μίγμα CO/H_2O , ενώ κάτω από το μίγμα $C^{16}O_2/Ar$ τα μέγιστα εμφανίζονται σε μεγαλύτερους χρόνους ($t = 14-16$ min). Σύμφωνα με τα πιο πάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η κινητική παραγωγής των ισοτοπικών ειδών CO_2 κάτω από συνθήκες αντίδρασης WGS είναι πολύ πιο γρήγορη από την κινητική της εναλλαγής του ^{16}O του αερίου CO_2 με το ^{18}O του υποστρώματος. Έτσι αποδεικνύεται ότι κατά την αντίδραση WGS σχηματίζεται $C^{18}O_{2(g)}$ και $C^{16}O^{18}O_{(g)}$ εξαιτίας της αντίδρασης του $CO_{(g)}$ με τα πλεγματικά οξυγόνα του υποστρώματος. Η δυναμική απόκριση του $C^{16}O_{2(g)}$ διαφέρει από τις δυναμικές αποκρίσεις των $C^{18}O_{2(g)}$ και $C^{16}O^{18}O_{(g)}$ εξαιτίας της αντίδρασης του πλεγματικού οξυγόνου ^{18}O με το CO στο μίγμα της αντίδρασης WGS.



Σχήμα 7.18: (α) Καμπύλες δυναμικής απόκρισης $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και $^{18}\text{O}_2$ που λήφθηκαν κατά την εναλλαγή $\text{Ar} \rightarrow 10\% \text{ }^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ στους 600°C . (β) Καμπύλες δυναμικής απόκρισης των C^{16}O_2 , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και C^{18}O_2 που λήφθηκαν κατά την εναλλαγή στο μίγμα της αντίδρασης WGS στους 250°C . (γ) Καμπύλες δυναμικής απόκρισης των C^{16}O_2 , $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ και C^{18}O_2 που λήφθηκαν υπό το μίγμα $\text{C}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ στους 250°C , αφού προηγήθηκαν οι βηματικές εναλλαγές : $10\% \text{ }^{18}\text{O}_2/\text{Ar}$ (600°C , t) \rightarrow ψύξη υπό ροή He (80°C) \rightarrow H_2 (1 atm, 80°C , 20 min) \rightarrow He (250°C) \rightarrow $985 \text{ ppm } \text{C}^{16}\text{O}_2/\text{Ar}$ (250°C , t).



Σχήμα 7.19: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} στην περιοχή 3000-2750 cm⁻¹ κατά την εναλλαγή στο μίγμα της αντίδρασης WGS στους 250°C, αφού προηγήθηκαν οι βηματικές εναλλαγές : 20%¹⁶O₂/He (600°C, 2 h) → Ar (600°C, 20 min) → 10%¹⁸O₂/Ar (600°C, t) → ψύξη υπό ροή He (80°C) → H₂ (1 atm, 80°C, 20 min) → He (250°C) → 3%CO/10%H₂O/He (250°C).

Στον Πίνακα 7.4 δίνεται η συνολική ποσότητα ¹⁶O (mmol ¹⁶O g_{cat}⁻¹) του υποστρώματος που εναλλάσσεται με ¹⁸O κατά το πείραμα TΠΕ καθώς και η ποσότητα του πλεγματικού οξυγόνου του υποστρώματος που συμμετέχει στο μηχανισμό της αντίδρασης WGS στους 300°C. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.4 φαίνεται ότι μόνο ένα μικρό μέρος του διαθέσιμου πλεγματικού ¹⁸O του υποστρώματος μπορεί να συμμετέχει στην αντίδραση WGS, υποδηλώνοντας ότι τα πλεγματικά οξυγόνα που συμμετέχουν στον μηχανισμό βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος. Επίσης, διαπιστώνεται ότι με εισαγωγή του Ti⁴⁺ στο πλέγμα του CeO₂ αυξάνεται η ποσότητα των ατόμων ¹⁶O του υποστρώματος που εναλλάσσονται με ¹⁸O, καθώς και η ποσότητα του πλεγματικού οξυγόνου που συμμετέχει στην αντίδραση WGS. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν την ύπαρξη του οξειδο-αναγωγικού μηχανισμού στα υπό μελέτη καταλυτικά συστήματα.

Πίνακας 7.4: Συνολική ποσότητα (mmol ¹⁶O g_{cat}⁻¹) του εναλλάξιμου ¹⁶O της επιφάνειας και της κύριας δομής (bulk) του στερεού (TΠΕ) καθώς και η ποσότητα ευκίνητων ειδών ¹⁸O που συμμετέχουν στην αντίδραση WGS στους 300°C για τους καταλύτες 0.5 wt% Pt/Ce_{1-x}Ti_xO_{2-δ} (x = 0.0, 0.2 και 1.0).

Καταλύτης	Εναλλάξιμα άτομα ¹⁶ O (mmol ¹⁶ O g _{cat} ⁻¹) ^(α)	Ευκίνητα είδη ¹⁸ O (mmol ¹⁸ O g _{cat} ⁻¹) ^(β)
0.5 wt% Pt/CeO ₂	9.1	0.8
0.5 wt% Pt/Ce _{0.8} Ti _{0.2} O _{2-δ}	10.6	1.1
0.5 wt% Pt/TiO ₂	3.5	0.1

^(α): από το πείραμα ΠΕ στους 600°C.

^(β): από την αντίδραση WGS στους 300°C.

7.3. Επίδραση Μεθόδου Σύνθεσης Υποστρώματος $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ σε Μηχανιστικές και Κινητικές Παραμέτρους της Αντίδρασης WGS

7.3.1. Κινητικές μετρήσεις

Μηχανιστικές μελέτες στους καταλύτες $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ το υπόστρωμα των οποίων παρασκευάστηκε με τις μεθόδους συγκαταβύθισης με ουρία (U) και λύματος-πηκτώματος (CA) πραγματοποιήθηκαν στους 250°C . Στον Πίνακα 7.5 δίνεται το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt (1.3-1.5 nm), ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης ανά γραμμάριο καταλύτη (r_{CO} , $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανα μήκος διεπιφάνειας $\text{Pt}-\text{Ce}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (I_0 , cm g^{-1}) (R_{CO} , $\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) στους 250°C . Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.5 διαπιστώνεται ότι όταν το υπόστρωμα παρασκευαστεί με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης ανά γραμμάριο καταλύτη (r_{CO} , $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανα μήκος διεπιφάνειας $\text{Pt}-\text{Ce}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (R_{CO} , $\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) αυξάνει κατά 2.0 και 2.9 φορές, αντίστοιχα, σε σχέση με το υπόστρωμα που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει μια διαφορετική δραστηριότητα των ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης που σχηματίζονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος.

Πίνακας 7.5: Μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) των καταλυτών 0.5 %κ.β. $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA, U) όπως προσδιορίστηκε από τη τεχνική TPD- H_2 . Δίνεται ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη, r_{CO} ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) και ανα μήκος διεπιφάνειας $\text{Pt}-\text{Ce}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (I_0 , cm g^{-1}), R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) στους 250°C .

Υποστρώματα	d_{Pt} (nm) ^(a)	r_{CO} ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$)	I_0 ($\text{cm g}_{\text{cat}}^{-1}$)	R_{CO} ($\mu\text{mol cm}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U)	1.5	4.20	1.2×10^{11}	3.5×10^{11}
$\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA)	1.3	2.15	1.7×10^{11}	1.2×10^{11}

^(a): σύμφωνα με μετρήσεις TPD- H_2 .

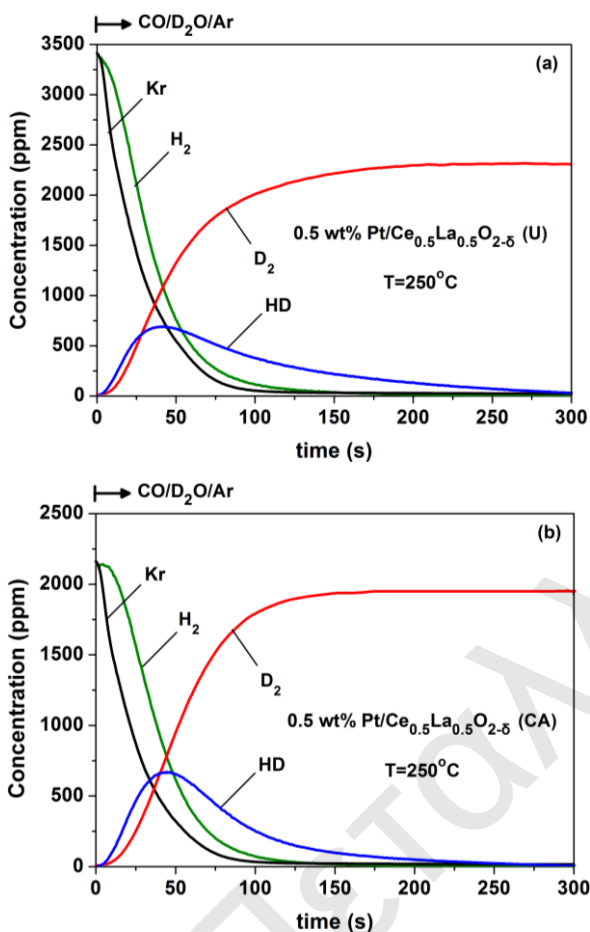
7.3.2. Ποσοτικός προσδιορισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS

7.3.2.1. Υπολογισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών H-pool

Η ισοτοπική τεχνική SSITKA-MS χρησιμοποιήθηκε για να ληφθούν πληροφορίες όσον αφορά την επίδραση της μεθόδου σύνθεσης του $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U και CA) στη συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών H-pool και C-pool της αντίδρασης WGS στους 250°C . Στο Σχήμα 7.20 δίνονται οι δυναμικές αποκρίσεις των H_2 , HD, D_2 και Kr που λήφθηκαν στους καταλύτες $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) και (CA). Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του $\text{H-pool}_{\text{SSITKA}}$ χρησιμοποιήθηκαν οι δυναμικές αποκρίσεις των H_2 , HD και Kr καθώς και το ισοζύγιο μάζας όπως περιγράφεται από την Εξ. 3.15. Μελετήθηκε η

πιθανότητα να λαμβάνουν χώρα διάφορες παράπλευρες αντιδράσεις εναλλαγής του H/D εκτός από το μηχανιστικό δρόμο υδρογόνου (H-path) της αντίδρασης WGS, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση του H-pool (βλέπε § 7.2.2.1). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.21 για τους δυο καταλύτες. Στον Πίνακα 7.6 δίνεται: (i) η συγκέντρωση ($\mu\text{mol H g}^{-1}$) του H-pool που υπολογίστηκε από το πείραμα SSITKA, (ii) η συγκέντρωση ($\mu\text{mol H g}^{-1}$) των ειδών υδρογόνου που συμμετέχουν στη διαδικασία εναλλαγής H/D κατά τη διάρκεια του πειράματος SSITKA, και (iii) η διαφορά των δυο τιμών η οποία θεωρείται ως το κατώτερο όριο (lower limit, LL) για τη συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών ($\text{H-pool}_{\text{LL}}$). Η δυναμική απόκριση του HD που λήφθηκε κάτω από το μίγμα $\text{CO/D}_2/\text{Ar}$ ολοκληρώθηκε μέχρι τα 150 και 125 s για τους καταλύτες $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) και $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA), αντίστοιχα. Η ποσότητα του H_2 που παράγεται κάτω από το μίγμα $\text{CO/D}_2/\text{Ar}$ ολοκληρώθηκε μέχρι τα 100 s (χρόνος όπου σταματά η παραγωγή του H_2 στο πείραμα SSITKA) και για τους δυο καταλύτες. Οι πιο πάνω ποσότητες των HD και H_2 αφαιρέθηκαν από τη ποσότητα H-pool που βρέθηκε από το πείραμα SSITKA. Είναι φανερό ότι ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη (r_{CO}) του στερεού $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) σχετίζεται με την ελαφρώς μεγαλύτερη συγκέντρωση του $\text{H-pool}_{\text{LL}}$ ($45.5 \mu\text{mol g}^{-1}$) που έχει το υλικό αυτό σε σύγκριση με τον καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA) ($41.8 \mu\text{mol g}^{-1}$). Από την ποσότητα του $\text{H-pool}_{\text{LL}}$ υπολογίστηκε το εύρος (Δx , Å) της δραστικής ζώνης γύρω από τα σωματίδια Pt (Παράρτημα A). Όπως διαπιστώνεται, η επιφανειακή συγκέντρωση του $\text{H-pool}_{\text{LL}}$ που σχηματίζεται γύρω από τα σωματίδια Pt (A_{ring} , $\text{m}^2/\text{Pt particle}$), είναι ανάλογη με το τετράγωνο του μήκους (Δx , Å) της δραστικής ζώνης ($A_{\text{ring}} \propto (\Delta x)^2$). Το μήκος της δραστικής ζώνης (Σχήμα 7.11) βρέθηκε κατά 2.6 φορές μεγαλύτερο στον καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) σε σχέση με τον καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ ($\Delta x = 6.4$ έναντι 4.0 Å).

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.20, ο ρυθμός παραγωγής $\text{H}_2(\text{g})$ στο μη ισοτοπικό μίγμα ($\text{CO/H}_2\text{O}$) είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό παραγωγής $\text{D}_2(\text{g})$ στο ισοτοπικό μίγμα ($\text{CO/D}_2\text{O}$) κατά ένα παράγοντα 1.46 και 1.1 για τους καταλύτες $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) και $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA), αντίστοιχα. Αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη κανονικού κινητικού ισοτοπικού φαινομένου (NKIE), το οποίο προέρχεται από επιμέρους μηχανιστικά βήματα της αντίδρασης στα οποία εμπλέκεται η διάσπαση/σχηματισμός δεσμών που περιέχουν άτομα H.



Σχήμα 7.20: Πειράματα SSITKA-MS για την ποσοτικοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών H-pool της αντίδρασης WGS στους 250°C σε καταλύτες (α) 0.5 % κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U), και (β) 0.5 % κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA). Βηματική αλλαγή: 3 % CO/10 % H₂O/Ar/Kr (30 min) → 3 % CO/10 % D₂O/Ar (t).

Πίνακας 7.6: Συγκέντρωση (μmol g_{cat}⁻¹) και επιφανειακή κάλυψη (θ) των ενεργών ειδών H-pool και C-pool της αντίδρασης WGS στους 250°C καθώς και το εύρος (Δx, Å) της δραστηκής ζώνης γύρω από τα σωματίδια Pt για τους καταλύτες 0.5 % κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U, CA).

Καταλύτης	H-pool (SSITKA) (μmol g ⁻¹) ^(α)	Εναλλαγή H/D (μmol g ⁻¹) ^(γ)	H-pool _{LL} (μmol g ⁻¹)	C-pool _A (μmol g ⁻¹) ^(δ)	Δx (Å) ^(ε)
Pt/Ce _{1-x} La _x O _{2-δ} (U)	91.6 (4.8) ^(β)	46.1	45.5 (2.4) ^(β)	21.7 (1.13) ^(β)	11.2
Pt/Ce _{1-x} La _x O _{2-δ} (CA)	76.6 (3.5) ^(β)	34.8	41.8 (1.9) ^(β)	16.9 (0.77) ^(β)	7.1

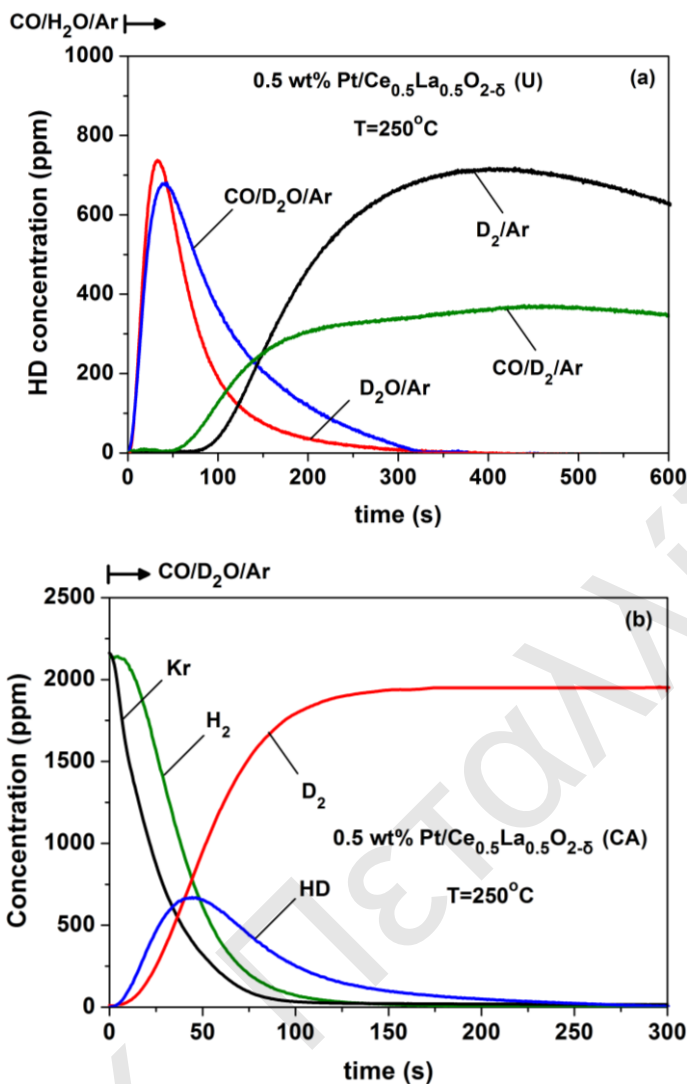
^α: μετρήθηκε από το πείραμα SSITKA-MS

^β: επιφανειακή κάλυψη (θ) με βάση τη διασπορά Pt (μmol Pt_s g⁻¹) (Πίνακας 7.5).

^γ: προσδιορίστηκε από πειράματα εναλλαγής H/D σε συνθήκες αντίδρασης WGS

^δ: προσδιορίστηκε από το πείραμα τιτλοδότησης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών

^ε: υπολογίστηκε από το H-pool_{LL} και C-pool_A (μmol g⁻¹) μετά από αφαίρεση ενός μονοστρώματος Pt (19.1 μmol g⁻¹) για τον καταλύτη 0.5 wt% Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) και 21.9 μmol g⁻¹ για τον καταλύτη 0.5 wt% Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA).



Σχήμα 7.21: (α) Δυναμικές αποκρίσεις HD που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των βηματικών εναλλαγών: 3 % CO/10 % H₂O/Ar/Kr (2 h, 250°C) → 3 % CO/10 % D₂O/Ar (250°C, t) (SSITKA) ή 0.2 % D₂/Ar (250°C, t) ή 3 % CO/0.2 % D₂/Ar (250°C, t) ή 10 % D₂O/Ar (250°C, t) στον καταλύτη 0.5 % κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U). (β) Δυναμικές αποκρίσεις SSITKA για τον καταλύτη 0.5 % κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA).

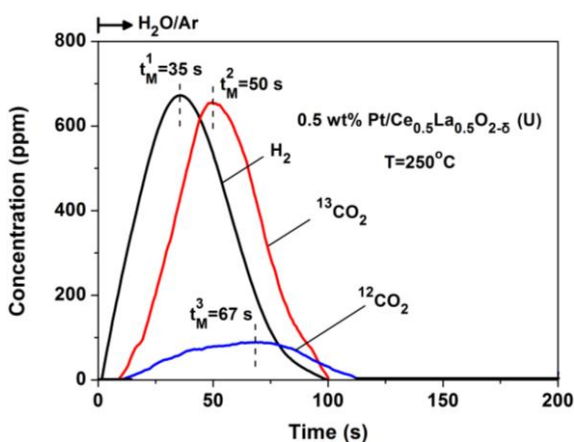
7.3.2.2. Υπολογισμός ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool

Η συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών C-pool της αντίδρασης WGS στους 250°C, απαλλαγμένη από φαινόμενα επαναπροσρόφησης CO₂, υπολογίστηκε με τη χρήση δυναμικών ισοτοπικών πειραμάτων τιλοδότησης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών (βλέπε § 7.2.2.2.). Στο Σχήμα 7.22 δίνονται δυναμικές αποκρίσεις των H₂, ¹²CO₂ και ¹³CO₂ που καταγράφηκαν όταν ο καταλύτης Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) εκτέθηκε στο μίγμα 10 % H₂O/Ar. Ολοκληρώνοντας τις δυναμικές αποκρίσεις των ¹²CO₂ και ¹³CO₂ υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των επιφανειακών ειδών CO-s και HCOO- που αντέδρασαν με το νερό. Η μεγαλύτερη ποσότητα CO₂ που παράγεται είναι αυτή του ¹³CO₂ (18.3 μmol g_{cat}⁻¹, θ_C=0.95), όπου μόνο μια μικρή ποσότητα ¹²CO₂ (3.4 μmol g_{cat}⁻¹, θ_C=0.17) παράγεται. Η

καλή συμφωνία του H_2 ($20.4 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) που παράγεται και των $^{12}\text{CO}_2$ και $^{13}\text{CO}_2$ ($21.7 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) αποδεικνύει τη μη επαναπροσρόφηση CO_2 κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε στον καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA), όπου η ποσότητα του $^{13}\text{CO}_2$ βρέθηκε ίση με $14.3 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ και του $^{12}\text{CO}_2$ $2.6 \mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$ (Πίνακας 7.6). Το εύρος της δραστηκής ζώνης γύρω από τα σωματίδια Pt (Δx , Å) υπολογίστηκε από το $C\text{-pool}_A$ και $H\text{-pool}_{LL}$ και δίνεται στον Πίνακα 7.6. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι κατά τον υπολογισμό του Δx (Παράρτημα A) η συγκέντρωση Pt στην επιφάνεια (Pt_s , $\text{mols/g}_{\text{cat}}$) αφαιρέθηκε μόνο μια φορά (δεν αφαιρέθηκε από το $H\text{-pool}_{LL}$). Η τιμή του Δx αντιστοιχεί σε περίπου δυο σταθερές πλέγματος (a , Å) του υποστρώματος $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$, υποδεικνύοντας ότι πραγματικά τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης σχηματίζονται τόσο κοντά στην διεπιφάνεια Pt-υποστρώματος. Η ποσότητα του $^{13}\text{CO}_2$ που υπολογίστηκε στο πιο πάνω πείραμα αντιστοιχεί σε CO-s στο Pt και σε φορμικά/καρβοξυλικά (HCOO-/-COOH) ενδιάμεσα είδη στη διεπιφάνεια Pt-υποστρώματος. Η συμμετρική κορυφή του $^{13}\text{CO}_2$ (Σχήμα 7.22) υποδεικνύει ότι τα φορμικά και προσροφημένα είδη CO έχουν πιθανότατα όμοια δραστηκότητα.

Οι δυναμικές αποκρίσεις των H_2 και $^{13}\text{CO}_2$ (Σχήμα 7.22) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μελετηθεί η δραστηκότητα των ειδών CO-s και HCOO-s σε σχέση με την αντίδραση WGS από το χρόνο εμφάνισης του μέγιστου της κορυφής (t_M , s). Για τον καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U), το H_2 εμφανίζει μέγιστο ρυθμό παραγωγής σε χρόνο $t=35$ s και το $^{13}\text{CO}_2$ σε $t=50$ s. Αντίθετα, στον καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA) ο χρόνος εμφάνισης μέγιστων ρυθμών για το H_2 και $^{13}\text{CO}_2$ είναι $t_M^1 = 41$ s και $t_M^2 = 60.7$ s, αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι τα είδη CO-s/ HCOO-s είναι πιο δραστηκά στον καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) σε σύγκριση με τον $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA).



Σχήμα 7.22: Δυναμικές αποκρίσεις H_2 , $^{12}\text{CO}_2$ και $^{13}\text{CO}_2$ που καταγράφηκαν με φασματογράφο μάζας στον καταλύτη 0.5 %κ.β. $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) μετά τη βηματική εναλλαγή: 3 % $^{12}\text{CO}/10$ % $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (250°C , 2h) \rightarrow 3 % $^{12}\text{CO}/\text{Ar}$ (250°C , 10 min) \rightarrow 3 % $^{13}\text{CO}/\text{Ar}$ (250°C , 10 min) \rightarrow 10 % $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ (250°C , t).

7.3.3. Επίδραση μεθόδου σύνθεσης στη συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που λήφθηκαν στους δυο καταλύτες από τα πειράματα SSITKA-MS και τα δυναμικά ισοτοπικά πειράματα τιτλοδότησης των ενεργών ενδιάμεσων ειδών βρέθηκε ότι η ποσότητα του H-pool_{LL} ($\mu\text{mol H g}^{-1}$) είναι κατά 8.1% μεγαλύτερη όταν ο Pt εναποτίθεται στο υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) σε σύγκριση με το $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA). Αντίθετα, το C-pool_A είναι κατά 22% μεγαλύτερο στον καταλύτη Pt/ $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U) σε σχέση με τον καταλύτη Pt/ $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (CA). Η συγκέντρωση των H-pool_{LL} και C-pool_A βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη της μονοστρωματικής κάλυψης του μετάλλου ($\theta > 1$), υποδηλώνοντας ότι αυτά τα είδη σχηματίζονται στην επιφάνεια του υποστρώματος σε μια δραστική ζώνη γύρω από τα σωματίδια Pt (Σχήμα 7.11).

Είναι σημαντικό να συσχετιστεί ο μετρούμενος πειραματικά κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS (r_{CO} , $\mu\text{mol CO g}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Πίνακας 7.5) με τον εγγενή κινητικό ρυθμό της αντίδρασης ο οποίος προκύπτει από κάθε νανο-αντιδραστήρα (Pt-δραστική ζώνη) που διασπείρεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ας θεωρήσουμε ότι ο κάθε καταλύτης περιέχει N_i νανο-αντιδραστήρες ανά γραμμάριο καταλύτη, η δραστικότητα των οποίων είναι r_i (mol CO s^{-1}). Τότε, η ενεργότητα που μετράται πειραματικά δίνεται από την Εξ. 7.1:

$$r_i \cdot N_i = r_{\text{CO}} (\text{mol CO g}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (7.1)$$

Ο ρυθμός του κάθε νανο-αντιδραστήρα (r_i) μπορεί να περιγραφεί από το νόμο του κινητικού ρυθμού (kinetic rate law) ο οποίος συνδέεται με την επιφανειακή συγκέντρωση των ενεργών ειδών που σχετίζονται με το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της αντίδρασης WGS. Η επιφανειακή συγκέντρωση των ενεργών ειδών συνδέεται και με το εύρος της δραστικής ζώνης (Δx), και έτσι μπορεί να γραφεί η ακόλουθη σχέση (Εξ. 7.2):

$$r_i = k f(\Delta x) \quad (7.2)$$

Θεωρούμε ότι: (α) το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της αντίδρασης σχετίζεται με τις θέσεις κατά μήκος της διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος, όπως θα συζητηθεί στη συνέχεια, και (β) το $f(\Delta x)$ είναι γραμμική συνάρτηση του Δx . Σύμφωνα με την πιο πάνω κινητική ανάλυση, μπορεί να γραφτεί η Εξ. 7.3:

$$r_{\text{CO}}^{\text{U}} / r_{\text{CO}}^{\text{CA}} = (r_i^{\text{U}} / r_i^{\text{CA}}) (N_i^{\text{U}} / N_i^{\text{CA}}) \quad (7.3)$$

Το N_i^{U} και N_i^{CA} υπολογίστηκε από τη φόρτιση Pt (0.5 % κ.β.) και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του για τον κάθε καταλύτη, λαμβάνοντας υπόψη ημισφαιρική γεωμετρία (Παράρτημα Α). Βρέθηκε ότι ο λόγος $N_i^{\text{U}} / N_i^{\text{CA}}$ ισούται με 0.65. Σύμφωνα με την Εξ. 7.3, για να ισχύει η πειραματικά μετρούμενη αναλογία $r_{\text{CO}}^{\text{U}} / r_{\text{CO}}^{\text{CA}} = 1.95$ ($T=250^\circ\text{C}$, Πίνακας 7.5), ο λόγος $f(\Delta x)^{\text{U}} / f(\Delta x)^{\text{CA}}$ πρέπει να παίρνει την τιμή 2.26, λαμβάνοντας υπόψη ότι ο λόγος των κινητικών σταθερών, $k^{\text{U}} / k^{\text{CA}}$ αντικατοπτρίζει τα αποτελέσματα του κανονικού

κινητικού ισοτοπικού φαινομένου (NKIE) ($k^U/k^{CA}=1.46/1.1$). Από την άλλη, η συγκέντρωση των ενεργών ειδών, που σχετίζεται με το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα και βρίσκεται στη δραστική ζώνη, είναι ανάλογη του $(\Delta x)^2$ ($A_{ring} \propto (\Delta x)^2$). Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) η συγκέντρωση των ενεργών ειδών είναι ~ 2.0 φορές μεγαλύτερη από αυτή του στερεού Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA) [$A_{ring}^U = 4.33 \times 10^{-18}$ και $A_{ring}^{CA} = 2.15 \times 10^{-18}$ m²/Pt particle]. Με βάση την πιο πάνω συζήτηση, είναι φανερό ότι η συγκέντρωση των ενεργών ειδών που σχηματίζονται μέσα σε μια δραστική ζώνη γύρω από τα σωματίδια Pt μπορεί να περιγράψει πολύ καλά τις παρατηρούμενες διαφορές στον κινητικό ρυθμό των καταλυτών Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) και Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA).

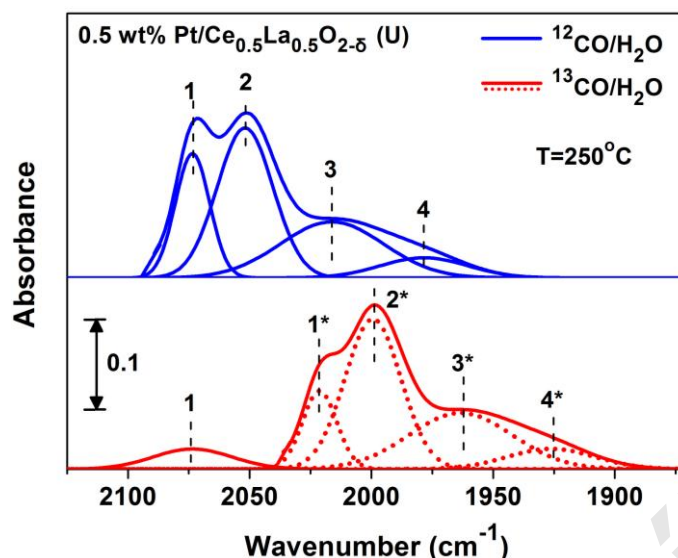
Σε μια πρόσφατη δημοσίευση [40] μελετήθηκε η διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος για την αντίδραση WGS χαμηλής θερμοκρασίας στην καταλυτική επιφάνεια Pt₁₀/CeO₂ (111). Για το CO-s και H που σχετίζονται με τον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό, παρατηρήθηκε υψηλό ενεργειακό φράγμα για μεταφορά του ατόμου H της υδροξυλομάδας (-OH) στην διεπιφάνεια Pt. Επίσης, για το CO-s και H που σχετίζονται με τον συνδυαστικό μηχανισμό οξειδο-αναγωγής του υποστρώματος μέσω σχηματισμού φορμικών/καρβοξυλικών ειδών (HCOO- και -COOH) [9, 40], το άτομο H μεταφέρεται στο μέταλλο μέσω καρβοξυλικών ενδιάμεσων ειδών (-COOH), με χαμηλότερο ενεργειακό φράγμα από ότι στον οξειδοαναγωγικό μηχανισμό. Η μεταφορά υδρογόνου στο Pt αποτελεί το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της αντίδρασης. Επιπλέον, η παρουσία περισσότερων ατόμων H (π.χ. ενεργές υδροξυλομάδες) έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού φράγματος για τη διεπιφανειακή μεταφορά του υδρογόνου [40]. Τα πιο πάνω είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα D₂O-SSITKA (Σχήμα 7.20), όπου: (α) λήφθηκε υψηλή τιμή του NKIE, και (β) η ποσότητα H που βρίσκεται στη δραστική ζώνη είναι μεγαλύτερη στον πιο ενεργό καταλύτη Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) σε σύγκριση με το στερεό Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA) (Πίνακας 7.6). Η σημασία της διεπιφάνειας μετάλλου-υποστρώματος και η επιφανειακή διάχυση ειδών σε μεταλλικούς στηριζόμενους καταλύτες για την αντίδραση WGS και αναμόρφωσης μεθανίου έχει αναφερθεί στο παρελθόν από το Duprez et al. [41].

Ο Aranifard et al. [40] μελέτησαν τη συσχέτιση της ενέργειας προσρόφησης του CO στο Pt σε σχέση με την ενεργότητα καταλυτών ως προς την αντίδραση WGS. Διαπίστωσαν ότι στον καταλύτη Pt/TiO₂ (110) όλα τα διεπιφανειακά άτομα Pt μπορούν να είναι ενεργά, αφού η προσρόφηση CO δεν είναι πολύ ισχυρή ($E_{ads} < 1$ eV). Αντίθετα, στον καταλύτη Pt/CeO₂ (111) η προσρόφηση CO είναι πολύ ισχυρή ($E_{ads} > 2$ eV), όπου δεν θα έπρεπε να λαμβάνονται υψηλές καταλυτικές ενεργότητες σε χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Η ίδια ομάδα ερευνητών [40] αναφέρουν ότι η ισχυρή προσρόφηση CO στο

Pt έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ισχύος της προσρόφησης CO σε γειτονικές θέσεις Pt μέσω πλευρικών αλληλεπιδράσεων. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειράματα DRIFTS που παρουσιάζονται στη συνέχεια (Σχήμα 7.23), όπου διαπιστώθηκε η ύπαρξη ισχυρών γραμμικά προσροφημένων ειδών CO που δεν εναλλάσσονται με αέριο ^{13}CO ή συμμετέχουν στο μηχανιστικό δρόμο του άνθρακα (C-path) της αντίδρασης WGS (Σχήμα 7.24), και αύξηση της επιφανειακής κάλυψης στον καταλύτη Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) σε σύγκριση με τον καταλύτη Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA) (Πίνακας 7.6). Όμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται στα καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ} (Σχήμα 7.16 και 7.17).

7.3.4. Χαρακτηρισμός δομής ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS

Στο Σχήμα 7.23 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2125-1870 cm⁻¹ στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης (3 % ^{12}CO /10 % H₂O/He/Ar (μπλέ χρώμα) και 3 % ^{13}CO /10 % H₂O/Ar (κόκκινο χρώμα) στους 250°C. Μετά από αποσυνέλιξη του φάσματος διαπιστώθηκε η ύπαρξη τεσσάρων κορυφών στους 2073, 2052, 2016 και 1978 cm⁻¹. Οι κορυφές 2073 και 2052 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε δονήσεις υψηλής συχνότητας (high frequency, HF) γραμμικά προσροφημένου CO, ενώ η κορυφή 2016 cm⁻¹ σε χαμηλής συχνότητας γραμμικά προσροφημένο CO σε σωματίδια Pt πολύ μικρού μεγέθους ($d_{\text{Pt}} < 1.5$ nm) [6, 17-19]. Η κορυφή στους 1978 cm⁻¹ αποδίδεται σε γραμμικά προσροφημένο CO κοντά στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος [9, 26, 28]. Κατά την εναλλαγή της τροφοδοσίας στο ισοτοπικό μίγμα διαπιστώθηκε ότι μέρος της κορυφής υψηλής συχνότητας (2073 cm⁻¹) δεν παρουσίασε ισοτοπική μετατόπιση, αποδεικνύοντας ότι δεν είναι ενεργό ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης WGS. Αντίθετα, οι κορυφές 2052, 2016 και 1978 cm⁻¹ μετατοπίζονται σε μικρότερους κυματαριθμούς. Στο στερεό Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA) λήφθηκαν οι τρεις πρώτες κορυφές IR. Κατά την εναλλαγή στο ισοτοπικό μίγμα (3 % ^{13}CO /10 % H₂O/Ar) και μετά την επίτευξη μόνιμης κατάστασης παρατηρήθηκε ισοτοπική μετατόπιση των κορυφών σε χαμηλότερους κυματαριθμούς, υποδηλώνοντας ότι τα επιφανειακά αυτά είδη πιθανόν να αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS. Όλες οι κορυφές των φασμάτων στις άλλες δυο περιοχές (3050-2750 και 1800-1200 cm⁻¹) κατά την εναλλαγή στο ισοτοπικό μίγμα εμφανίστηκαν μετατοπισμένες σε μικρότερους κυματαριθμούς (δεν παρουσιάζονται), όπως και στην περίπτωση του καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (CA).



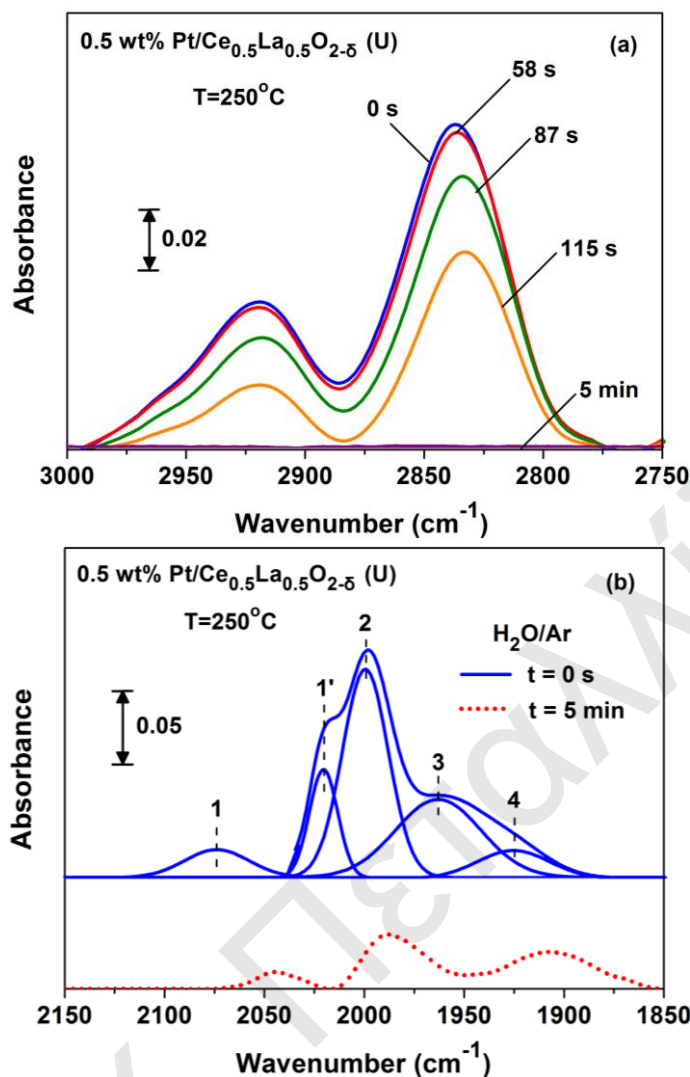
Σχήμα 7.23: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 2125-1870 cm^{-1} στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) κάτω από μόνιμες συνθήκες αντίδρασης (3 % ¹²CO/10 % H₂O/He/Ar (μπλέ χρώμα) και 3 % ¹³CO/10 % H₂O/Ar (κόκκινο χρώμα) στους 250°C.

7.3.5. Μελέτη συμμετοχής φορμικών, καρβοξυλικών και ανθρακικών ειδών στο μηχανιστικό δρόμο άνθρακα (C-path) της αντίδρασης WGS

Στο Σχήμα 7.24α και β παρουσιάζονται φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν κάτω από το μίγμα 10 % H₂O/Ar για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) στους 250°C. Οι κορυφές IR στην περιοχή 3000-2750 cm^{-1} αντιστοιχούν στα φορμικά είδη (Σχήμα 7.24α). Μετά από 115 s στο μίγμα 10 % H₂O/Ar οι κορυφές IR των φορμικών ειδών δεν εξαφανίζονται, σε αντίθεση με τις δυναμικές αποκρίσεις των παραγόμενων ¹²CO₂ και ¹³CO₂ (Σχήμα 7.22) όπου αυτές έχουν περατωθεί.

Στον Σχήμα 7.24β δίνονται φάσματα DRIFTS στην περιοχή 2150-1850 cm^{-1} που αφορούν γραμμικά προσροφημένο CO τα οποία πάρθηκαν κάτω από το μίγμα 10 % H₂O/Ar. Στο φάσμα υπάρχουν τέσσερις κορυφές οι οποίες όλες εμφανίζονται μετατοπισμένες, εκτός από ένα μέρος της κορυφής στους 2073 cm^{-1} που δεν μετατοπίζεται (Σχήμα 7.23). Όπως και στην περίπτωση των φορμικών ειδών (Σχήμα 7.24α), το γραμμικά προσροφημένο CO δεν αντιδρά όλο στα 115 s (Σχήμα 7.24β). Από τα αποτελέσματα αυτά (Σχήμα 7.24α και β) υποδεικνύεται ότι τα φορμικά (HCOO-s) και το προσροφημένο CO (CO-s) είναι ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS στους 250°C για το καταλυτικό σύστημα Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U).

Αντίστοιχα πειράματα DRIFTS (Σχήμα 7.24α και β) πραγματοποιήθηκαν και στον καταλύτη Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (CA), όπου λήφθηκε όμοια συμπεριφορά ως προς τη δραστητικότητα των φορμικών (HCOO-s) και προσροφημένων ειδών CO (CO-s) σε αντίδραση με το H₂O.



Σχήμα 7.24: Φάσματα DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή (α) 3000-2750 cm⁻¹ και (β) 2150-1850 cm⁻¹ για τον καταλύτη 0.5 % κ.β. Pt/Ce_{0.5}La_{0.5}O_{2-δ} (U) μετά τη βηματική εναλλαγή αερίων: 3 % ¹²CO/10 % H₂O/Ar (250°C, 2h) → 3 % ¹²CO/Ar (250°C, 10 min) → 3 % ¹³CO/Ar (250°C, 10 min) → 10 % H₂O/Ar (250°C, t).

7.4. Προτεινόμενος Μηχανισμός WGS (Pt/CeO₂-based)

Οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία για την αντίδραση WGS σε στηριζόμενους καταλύτες Pt με υποστρώματα CeO₂ και Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} είναι οι πιο κάτω:

(α) ο *οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός* (*redox mechanism*) [11, 42-47], και

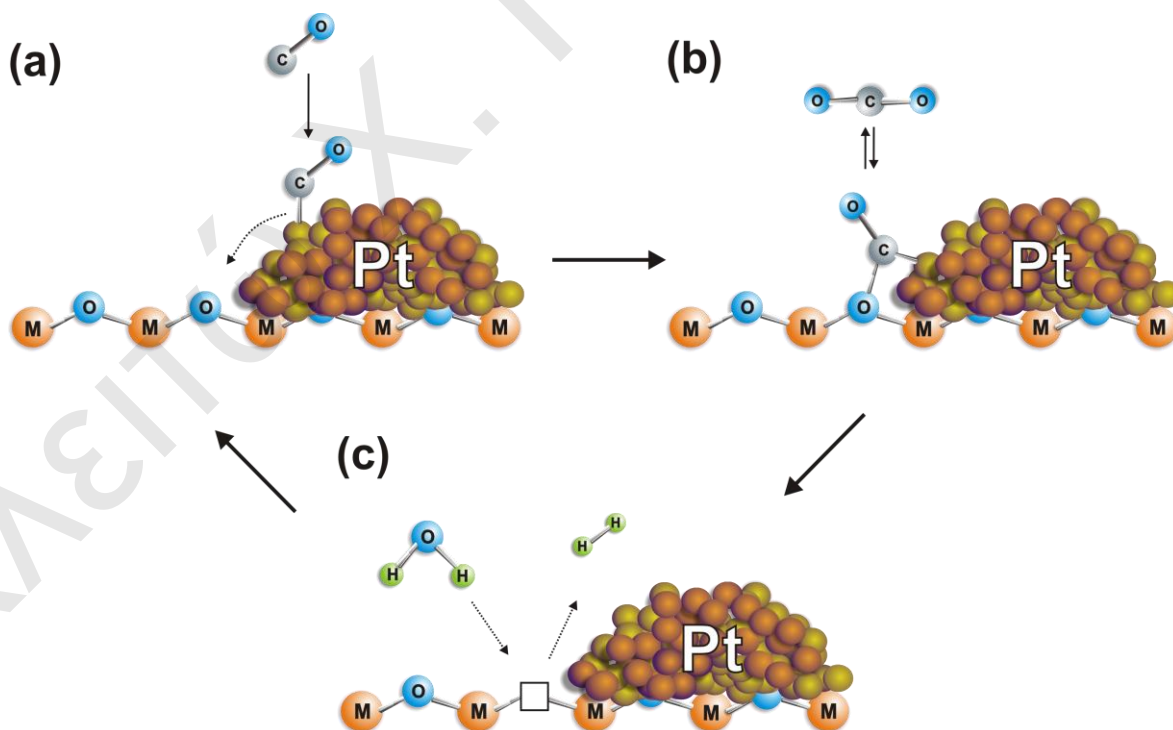
(β) ο *συνδυαστικός μηχανισμός* μέσω φορμικών/καρβοξυλικών ειδών (*associative mechanism*) [1, 9-11, 21, 30, 32, 48-51].

Σύμφωνα με τον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό (Σχήμα 7.25), το CO_(g) προσροφάται στην επιφάνεια Pt όπου μέρος του διαχέεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος και αντιδρά με ευκίνητα πλεγματικά οξυγόνα του υποστρώματος προς παραγωγή CO_{2(g)}. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή του Ce⁴⁺ → Ce³⁺ και τη δημιουργία κενών θέσεων

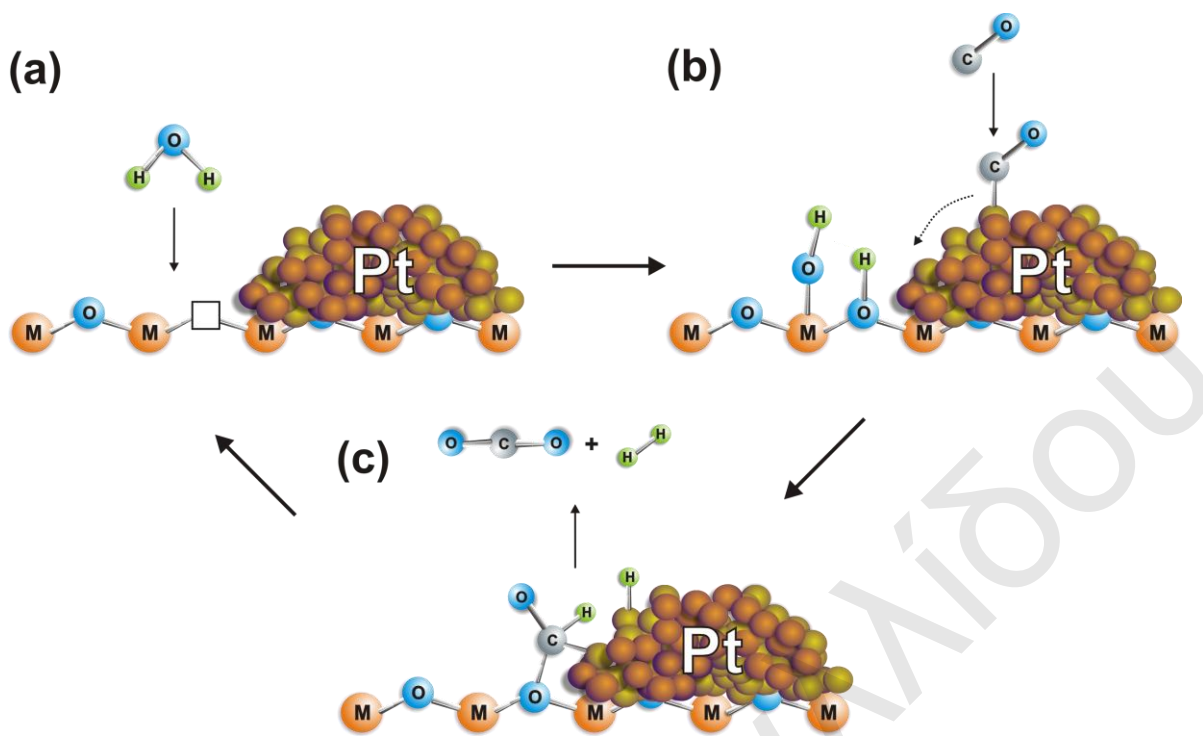
οξυγόνου. Στη συνέχεια, το H_2O προσροφάται διασπαστικά και επανοξειδώνει το υπόστρωμα (πλήρωση κενών θέσεων οξυγόνου) προς παραγωγή $\text{H}_{2(g)}$.

Στο συνδυαστικό μηχανισμό (Σχήμα 7.26), οι υδροξυλομάδες που σχηματίζονται από τη διασπαστική προσρόφηση του H_2O στο υπόστρωμα, αντιδρούν με το προσροφημένο CO στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, προς σχηματισμό φορμικών και/ή καρβοξυλικών ειδών. Στη συνέχεια τα είδη αυτά διασπώνται προς παραγωγή $\text{CO}_{2(g)}$ και $\text{H}_{2(g)}$.

Ο μηχανισμός που προτείνεται για τα καταλυτικά συστήματα $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 1.0 , $\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{La}^{3+}$) στη θερμοκρασιακή περιοχή $250\text{-}300^\circ\text{C}$ είναι ο οξειδο-αναγωγικός (*redox mechanism*) παράλληλα με τον συνδυαστικό μηχανισμό οξειδο-αναγωγής του υποστρώματος μέσω σχηματισμού φορμικών/καρβοξυλικών ειδών (*associative formate/carboxyl with $-\text{OH}$ regeneration mechanism*). Ο τελευταίος είναι ένας συνδυασμός των δυο προαναφερθέντων μηχανισμών (Σχήμα 7.25 και 7.26). Από τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. διαπιστώθηκε ότι και οι δυο μηχανισμοί συμβάλλουν στον ολικό κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS. Η έκταση συμμετοχής του κάθε μηχανισμού στον ολικό κινητικό ρυθμό της αντίδρασης εξαρτάται από τη χημική φύση του κατιόντος που εισάγεται στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου.



Σχήμα 7.25: Προτεινόμενος οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός (*redox mechanism*) της αντίδρασης WGS στα καταλυτικά συστήματα $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 1.0 , $\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{La}^{3+}$).



Σχήμα 7.26: Προτεινόμενος συνδυαστικός μηχανισμός οξειδο-αναγωγής του υποστρώματος μέσω σχηματισμού φορμικών/καρβοξυλικών ειδών (*associative formate/carboxyl with -OH regeneration mechanism*) της αντίδρασης WGS στα καταλυτικά συστήματα $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 1.0 , $\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{La}^{3+}$).

7.5. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα των μηχανιστικών μελετών της παρούσας Δ.Δ. είναι τα ακόλουθα:

(α) Η αυξημένη δραστηριότητα του καταλύτη $\text{Pt/Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CA) σε σύγκριση με εκείνη των καταλυτών $\text{Pt/Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ και La^{3+} , $x = 0.0, 0.2, 0.5$ και 1.0) σχετίζεται με τη μεγαλύτερη δραστηριότητα (k) και συγκέντρωση ενεργών ενδιάμεσων ειδών που σχηματίζονται σε μια δραστική ζώνη (Δx , Å) γύρω από τα νανοσωματίδια Pt ($d_{\text{Pt}} = 1.0\text{-}2.4$ nm). Το εύρος αυτής της δραστικής ζώνης βρέθηκε να είναι περίπου ίσο με 7-13 σταθερές πλέγματος του υποστρώματος $\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (στερεό διάλυμα), όπως υπολογίστηκε με βάση το μέγεθος των C-pool_A και H-pool_{LL}, αντίστοιχα. Όμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και για τους καταλύτες $\text{Pt/Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ (U, CA) όπου το εύρος της δραστικής ζώνης βρέθηκε να είναι περίπου δυο σταθερές πλέγματος του υποστρώματος $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$ (στερεό διάλυμα).

(β) Η πραγματική συγκέντρωση των C-pool και H-pool δεν μπορεί να υπολογιστεί από τα πειράματα ^{13}CO -SSITKA και D_2O -SSITKA εξαιτίας των φαινομένων επαναπροσρόφησης CO_2 και εναλλαγής H/D, αντίστοιχα. Έτσι, σχεδιάστηκαν και πραγματοποιήθηκαν δυναμικά ισοτοπικά πειράματα από τα οποία υπολογίστηκε η συγκέντρωση των ενεργών

ενδιαμέσων ειδών της αντίδρασης WGS που περιέχουν άνθρακα απαλλαγμένη από φαινόμενα επαναπροσρόφησης CO₂ (εξωτερικά και εσωτερικά), όπως και η εναλλαγή του υδρογόνου της υδροξυλομάδας του υποστρώματος με τα αέρια D_{2(g)} και D₂O_(g). Αποδείχθηκε ότι ο ρυθμός σχηματισμού HD που λήφθηκε στο πείραμα SSITKA είναι σημαντικά μεγαλύτερος από το ρυθμό της εναλλαγής H/D μεταξύ των H_{2(g)}, D_{2(g)} και των μη ενεργών ενδιαμέσων ειδών που περιέχουν υδρογόνο και σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS. Παρουσιάστηκε η μεθοδολογία για τον υπολογισμό ενός *κατώτερου ορίου* της συγκέντρωσης των ενεργών ενδιαμέσων ειδών που πειέχουν υδρογόνο (H-pool_{LL}). Επίσης, βρέθηκε ότι *δεν πραγματοποιείται* εναλλαγή H/D με το αέριο D₂O_(g).

(γ) Βρέθηκε πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των ενδιαμέσων ειδών C-pool_A και του εγγενή κινητικού ρυθμού της αντίδρασης WGS ανα γραμμάριο καταλύτη (r_{CO} , $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) συναρτήσεως της χημικής φύσης του κατιόντος (Zr⁴⁺, La³⁺ και Ti⁴⁺) που εισάγεται στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου, καθώς και της μεθόδου σύνθεσης του υποστρώματος.

(δ) Στους καταλύτες Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Ti⁴⁺, La³⁺, x = 0.0, 0.2, 0.5 και 1.0) τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS που περιέχουν άνθρακα (C-pool) είναι μέρος των γραμμικών προσροφημένων CO που σχηματίζονται στο Pt και τα φορμικά είδη που σχηματίζονται στο υπόστρωμα. Τα ενεργά ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης WGS που περιέχουν υδρογόνο (H-pool) είναι οι υδροξυλομάδες, το ατομικά προσροφημένο υδρογόνο, και τα φορμικά είδη.

(ε) Η συμμετοχή των ευκίνητων πλεγματικών οξυγόνων του υποστρώματος στο μηχανιστικό δρόμο της αντίδρασης WGS για την παραγωγή του τελικού προϊόντος CO₂ αποδείχθηκε με χρήση δυναμικών ισοτοπικών πειραμάτων ¹⁸O/¹⁶O. Η προσθήκη Ti⁴⁺ στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου οδήγησε σε αύξηση της ποσότητας των ατόμων οξυγόνου που συμμετέχουν στην αντίδραση WGS.

(στ) Ο μηχανισμός που προτείνεται για τα καταλυτικά συστήματα Pt/Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Ti⁴⁺, La³⁺, x = 0.0, 0.2, 0.5 και 1.0) στους 250 και 300°C, τα υποστρώματα των οποίων παρασκευάστηκαν με τις μεθόδους λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως (CA) και με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία (U), είναι ο οξειδο-αναγωγικός (*redox mechanism*) παράλληλα με τον συνδυαστικό μηχανισμό οξειδο-αναγωγής του υποστρώματος μέσω σχηματισμού φορμικών/καρβοξυλικών ειδών (*associative formate/carboxyl with -OH regeneration mechanism*).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C.M. Kalamaras, D. Dionysiou, A.M. Efstathiou, *ACS Catal.* 2 (2012) 2729.
- [2] A.M. Efstathiou, X.E. Verykios, *Appl. Catal. A: Gen.* 151 (1997) 109.
- [3] A.M. Efstathiou, J.T. Gleaves, G.S. Yablonsky, "Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts" (M. Che, J.C. drine, Eds.), Wiley-VCH: Weinheim, Vol. 2, pp. 1013-1073, 2012.
- [4] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.* 251 (2007) 153.
- [5] K.G. Azzam, I.V. Babich, K. Seshan, L. Lefferts, *J. Catal.* 251 (2007) 163.
- [6] O.S. Alexeev, S.Y. Chin, M.H. Engelhard, L. Ortiz-Soto, M.D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23430.
- [7] D. Duprez, in: J. Hargreaves, S.D. Jackson, G. Webb (Eds.), *Isotopes in Heterogeneous Catalysis*, Catalytic Science Series, vol. 4, Imperial College Press, London, 2006 (Chapter 6).
- [8] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4428.
- [9] C.M. Kalamaras, S. Americanou, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 279 (2011) 287.
- [10] C.M. Kalamaras, I.D. Gonzalez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11595.
- [11] C.M. Kalamaras, P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, A.M. Efstathiou, *J. Catal.* 264 (2009) 117.
- [12] S.L. Shannon, J.G. Goodwin, *Chem. Rev.* 95 (1995) 677.
- [13] Z. Cheng, B.J. Sherman, C.S. Lo, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 014702.
- [14] A.M. Efstathiou, C.O. Bennett, *J. Catal.* 120 (1989) 118.
- [15] A.M. Efstathiou, C.O. Bennett, *J. Catal.* 120 (1989) 137.
- [16] A.M. Efstathiou, C.O. Bennett, *Chem. Eng. Comm.* 83 (1989) 129.
- [17] L.H. Little, *IR Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, New York, 1966.
- [18] P. Panagiotopoulou, D.I. Kondarides, *J. Catal.* 260 (2008) 141.
- [19] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, *J. Catal.* 191 (2000) 30.
- [20] S. Ricote, G. Jacobs, M. Milling, Y. Ji, P.M. Patterson, B.H. Davis, *Appl. Catal. A:Gen.* 303 (2006) 35.
- [21] G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* 229 (2005) 499.
- [22] G. Jacobs, P.M. Patterson, U.M. Graham, A.C. Crawford, B.H. Davis, *Int. J. of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1265.
- [23] G. Jacobs, S. Ricote, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* 302 (2006) 14.

- [24] B.C. Smith, "Fundamental of Fourier Transform Infrared Spectroscopy", CRC Press, 1996.
- [25] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K.-i. Maruya, T. Onishi, J. Chem. Soc., Far. Trans. I 85 (1989) 929.
- [26] P. Bazin, O. Saur, J.C. Lavalley, M. Daturi, G. Blanchard, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 187.
- [27] M. Primet, J. Catal. 88 (1984) 273.
- [28] D. Tibiletti, A. Goguet, D. Reid, F.C. Meunier, R. Burch, Catal. Today 113 (2006) 94.
- [29] C.I. Vignatti, M.S. Avila, C.R. Apesteguia, T.F. Garetto, Catal. Today 171 (2011) 297.
- [30] T. Shido, Y. Iwasawa, J. Catal. 136 (1992) 493.
- [31] C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.M. Efstathiou, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 19030.
- [32] L.C. Grabow, A.A. Gokhale, S.T. Evans, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 4608.
- [33] F.C. Meunier, D. Reid, A. Goguet, S. Shekhtman, C. Hardacre, R. Burch, W. Deng, M.F. Stephanopoulos, J. Catal. 247 (2007) 277.
- [34] G. Jacobs, B.H. Davis, Appl. Catal. A: Gen. 333 (2007) 192.
- [35] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M.S. Islam, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 557.
- [36] F.C. Meunier, Catal. Today 155 (2010) 164.
- [37] F.C. Meunier, A. Goguet, C. Hardacre, R. Burch, D. Thompsett, J. Catal. 252 (2007) 18.
- [38] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, J. Catal. 240 (2006) 114.
- [39] M. Primet, J.M. Basset, M.V. Mathieu, M. Prettre, J. Catal. 29 (1973) 213.
- [40] S. Anarifard, S.C. Ammal, A. Heyden, J. Catal. 309 (2014) 314.
- [41] D. Duprez, Catal. Today 112 (2006) 17.
- [42] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, Appl. Catal. B: Environ. 15 (1998) 107.
- [43] R.J. Gorte, S. Zhao, Catal. Today 104 (2005) 18.
- [44] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, Appl. Catal. A: Gen. 215 (2001) 271.
- [45] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, Appl. Catal. B: Environ. 27 (2000) 179.
- [46] W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Catal. 153 (1995) 317.
- [47] B.A.A. Silberova, M.M.G. Mul, J.A. Moulijn, J. Catal. 243 (2006) 171.
- [48] E. Chenu, G. Jacobs, A.C. Crawford, R.A. Keogh, P.M. Patterson, D.E. Sparks, B.H.

Davis, Appl. Catal. B: Environ. 59 (2005) 45.

[49] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B.H. Davis, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 10398.

[50] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H. Davis, Appl. Catal. A: Gen. 252 (2003) 107.

[51] A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 1402.

Κλειτώ Χ. Πεταλλίδου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WGS ΧΑΜΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}-CNT: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ Ce-La-O/CNT

8.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αποτελέσματα από την καταλυτική συμπεριφορά των στερεών 0.5 %κ.β. Pt/(1-x %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ})-x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 44.1 και 100) ως προς την αντιδραση WGS χαμηλής θερμοκρασίας (250-400°C). Τα υποστρώματα παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3. Χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) με την ονομασία Ros1-E13 (Rossetter Holdings Ltd, Cyprus) οι οποίοι αποτελούνται από πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα (MWNTs, 50-60 % κ.β.) με το υπόλοιπο ποσοστό να αποτελείται από άμορφο άνθρακα. Χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές XRD, FE-SEM και φασματοσκοπία Raman για να εξεταστεί ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν καταστρέφονται κατά τη διαδικασία της σύνθεσης και ξήρανσης που ακολουθήθηκε. Επιπλέον, με χρήση των τεχνικών BET, TPD-H₂, HRTEM, H₂-TPR, TPD-CO και XPS έγινε προσπάθεια συσχέτισης των καταλυτικών αποτελεσμάτων με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των στερεών καταλυτών.

8.2. Χαρακτηρισμός Καταλυτών

8.2.1. Δομή, υφή και μορφολογία των στερεών Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}-CNT

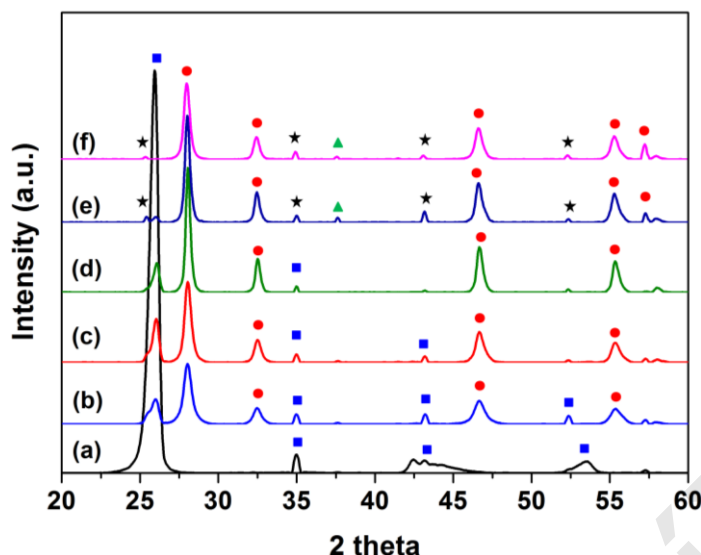
Η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των υποστρωμάτων 1-x %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1 και 100), όπως και ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων των στερεών πραγματοποιήθηκε με χρήση της τεχνικής περίθλασης ακτινών-X. Στο Σχήμα 8.1 δίνονται περιθλασογράμματα *in-situ* XRD που λήφθηκαν από τα στερεά 1-x %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT υπό ροή 20 % O₂/Ar στους 300°C. Τα δείγματα αρχικά θερμάνθηκαν υπό ροή He στους 500°C για 30 min και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε οξείδωση στους 300°C.

Στο περιθλασόγραμμα του στερεού Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} υπάρχουν οι χαρακτηριστικές κορυφές του στερεού διαλύματος καθώς και των LaO_x(CO₃)_y και CeO_x(CO₃)_y (Σχήμα 8.1στ). Η παρουσία των τελευταίων οφείλεται σε παραπροϊόντα της σύνθεσης εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας πύρωσης των υλικών. Στο περιθλασόγραμμα των νανοσωλήνων άνθρακα (CNT, Σχήμα 8.1α) λήφθηκαν κορυφές περίθλασης στις γωνίες 2θ

26, 35, 43.2 και 53.3. Η κορυφή στη γωνία 26° θεωρείται ως δακτυλικό αποτύπωμα των νανοσωλήνων άνθρακα [1, 2]. Στα στερεά 1-x %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT (x = 7.5, 20.5, 32.5 και 44.1) υπάρχουν κορυφές που οφείλονται στις φάσεις $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ και νανοσωλήνων άνθρακα. Το τελευταίο δείχνει ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν καταστρέφονται κατά τη διαδικασία της σύνθεσης και ξήρασης που ακολουθήθηκε. Στα στερεά με x = 20.5, 32.5 και 44.1 δεν εμφανίζονται κορυφές $LaO_x(CO_3)_y$ και $CeO_x(CO_3)_y$. Οι φάσεις αυτές πιθανόν να σχηματίζονται αλλά λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης τους (< 1 %κ.β.) ή του μικρού κρυσταλλικού μεγέθους (< 4 nm) δεν ανιχνεύθηκαν. Να σημειωθεί ότι τα στερεά αυτά έχουν τη μικρότερη συγκέντρωση μικτού οξειδίου. Περιθλασογράμματα XRD που λήφθηκαν κάτω από αναγωγικές συνθήκες (20 % H_2/He , $300^\circ C$) ήταν όμοια με αυτά του Σχήματος 8.1. Δεν παρατηρήθηκε καμία μετατόπιση των κορυφών εξαιτίας της αναγωγής των στερεών στους $300^\circ C$.

Με βάση το πλάτος στο ήμισυ του μεγίστου (FWHM) της κορυφής που αντιστοιχεί στην κρυσταλλογραφική έδρα (111) του $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ και την εξίσωση Scherrer [3] υπολογίστηκε το μέγεθος των κρυσταλλικών πρωτογενών σωματιδίων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1. Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της % κ.β. σύστασης του υποστρώματος σε CNTs, από 7.5 σε 44.1 %κ.β., το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων μειώθηκε από 25.6 σε 14 nm.

Στον Πίνακα 8.1 δίνεται επίσης η ειδική επιφάνεια (SSA, $m^2 g^{-1}$), ο ειδικός όγκος πόρων ($V_P, cm^3 g^{-1}$) και η μέση διάμετρος πόρων (d_p, nm) των υπόψη στερεών. Το στερεό 55.9% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 44.1% CNT παρουσίασε τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ($25.6 m^2/g$). Η ειδική επιφάνεια μειώνεται ($7.4 m^2/g$) με μείωση της συγκέντρωσης των CNTs από 44 σε 7.5%. Συγκεκριμένα, με προσθήκη 7.5 % κ.β. CNT στο στερεό $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$ η ειδική επιφάνεια μειώνεται κατά 34%, ενώ με προσθήκη 44.1 %κ.β. CNT αυξάνεται κατά 56%. Ο όγκος των πόρων αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των CNTs στο υπόστρωμα, όπως και ο ειδικός όγκος πόρων (αυξάνεται κατά 27% με αύξηση της συγκέντρωσης των CNTs από 0 σε 44.1%). Τα στερεά 92.5% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 7.5%CNT και 67.5% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 32.5%CNT παρουσιάζουν πρακτικά την ίδια διάμετρο πόρων, όπου τη μεγαλύτερη διάμετρο πόρων παρουσιάζει το στερεό 79.5% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 20.5% CNT. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η παρουσία 44.1% CNTs στο υπόστρωμα προκαλεί 50% μείωση της διαμέτρου πόρων στο στερεό $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$.



Σχήμα 8.1: Περιθλασογράμματα in situ XRD των στερεών $1-x$ %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT ($x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1, 100$). Τα περιθλασογράμματα λήφθηκαν σε οξειδωτικές συνθήκες (20 %κ.ό. O_2/He) στους $300^\circ C$. (α) CNT, (β) 55.9% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 44.1% CNT, (γ) 67.5% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 32.5% CNT, (δ) 79.5% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 20.5% CNT, (ε) 92.5% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 7.5% CNT, (στ) $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ (CNT: ■, $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}$: ●, $LaO_x(CO_3)_y$: ★, $CeO_x(CO_3)_y$: ▲).

Πίνακας 8.1: Πρωτογενές μέγεθος κρυστάλλων (d_c , nm), ειδική επιφάνεια (SSA, $m^2 g^{-1}$), ειδικός όγκος πόρων (V_p , $cm^3 g^{-1}$) και μέση διάμετρος πόρων (d_p , nm) των στερεών $(1-x)$ % κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x % κ.β. CNT ($x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1, 100$).

Στερεό	d_c (nm)	SSA ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	d_p (nm)
$Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$	19	11.2	0.030	11.1
92.5% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ /7.5%CNT	23.3	7.4	0.014	6.7
79.5% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ /20.5%CNT	25.6	7.6	0.028	14.4
67.5% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ /32.5%CNT	16.9	15.6	0.028	6.4
55.9% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ /44.1%CNT	14	25.6	0.041	5.6
CNT	-	5.7	0.015	7.9

Ο Huber et al. [4] μελέτησαν τους καταλύτες $Cu_{0.23}Ce_{0.54}Zr_{0.23}O_{2-\delta}$, $Cu_{0.23}Ce_{0.54}Zr_{0.23}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNF (CNF = νανοίνες άνθρακα, $x = 7.2, 13.4$ και 23.6) όπου βρέθηκε αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του μικτού οξειδίου κατά 1.3 φορές και μείωση της ειδικής επιφάνειας κατά 1.18 όταν στο στερεό συνυπάρχουν CNF (7.2-23.6%) σε σχέση με το στερεό απουσία CNF. Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. για τους καταλύτες με σύσταση υποστρώματος 7.5 και 20.5 % κ.β. σε CNT. Συγκεκριμένα, το μέγεθος πρωτογενών σωματιδίων του μικτού οξειδίου βρέθηκε να αυξάνεται κατά 1.35 φορές και η ειδική επιφάνεια να μειώνεται κατά 1.5 φορές για το στερεό με 20.5 %κ.β. CNT σε σχέση με το στερεό απουσία CNT. Στο σημείο αυτό θα

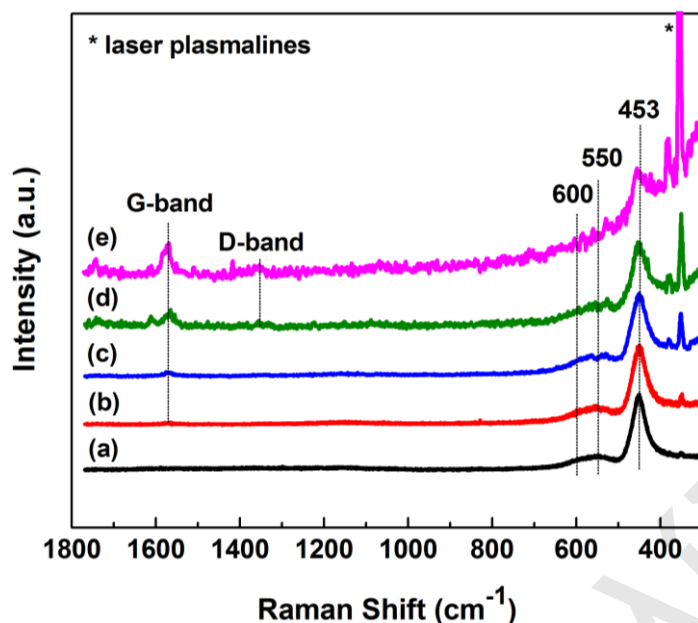
πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος σύνθεσης που ακολουθήθηκε στην παρούσα Δ.Δ. είναι όμοια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε από την πιο πάνω ερευνητική ομάδα (βλέπε Κεφ. 3.1.2.) [4]. Η ειδική επιφάνεια του μικτού οξειδίου σχετίζεται με την απόδοση της ανάμιξης (mixing efficiency) κατά τη διάρκεια της σύνθεσης [5, 6]. Η φάση που περιέχει το πρώτο κατιόν σχηματίζει πυρήνες που δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης του δεύτερου κατιόντος. Η όλη διαδικασία προχωρεί με την ενσωμάτωση διαφορετικών κατιόντων με διαφορετικούς ρυθμούς [7]. Στην περίπτωση που στη σύνθεση είναι παρόντες οι CNT, τα οποία έχουν επιφανειακές καρβοξυλικές ομάδες, το ιόν του μετάλλου προσροφάται στην επιφάνειά τους πριν την πυρηνογένεση των υδροξυλομάδων των μετάλλων. Έτσι, τα προσροφημένα ιόντα του μετάλλου λειτουργούν ως κέντρα πυρηνογένεσης των κρυσταλλιτών των μικτών οξειδίων των μετάλλων. Στη συνέχεια αυξάνεται το μέγεθος των πρωτογενών πυρήνων [8, 9]. Η μορφή, το μέγεθος και ο βαθμός συσσωμάτωσης του τελικού μικτού οξειδίου, όπως και η προσκόλληση του στην επιφάνεια των CNT εξαρτάται από το μέγεθος και τη δομή των CNT [4]. Έχει αναφερθεί ότι η προσθήκη των CNF αντισταθμίζει τη μη αποδοτική ανάμιξη κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, όπου η επίδραση των CNF στην πυρηνογένεση και κρυσταλλική ανάπτυξη πιθανόν να μειώνεται σε συνθήκες ανάμιξης [10, 11].

Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας των CNT (32.5 και 44.1 %κ.β.) και αντίστοιχη μείωση του μικτού οξειδίου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων κατά 1.36 φορές και αύξηση της ειδικής επιφάνειας κατά 2.29 φορές σε σύγκριση με το μικτό οξείδιο $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$. Ο τύπος νανοσωλήνων που χρησιμοποιήθηκε (Ros1-E13) διαθέτει 40-50% άμορφο άνθρακα με αποτέλεσμα η % κ.β. αύξηση σε CNT να οδηγεί σε αύξηση της ποσότητας του άμορφου άνθρακα στα στερεά, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η πυρηνογένεση. Κατά συνέπεια, ο ρυθμός πυρηνογένεσης φαίνεται να παρουσιάζεται ελαφρώς αυξημένος σε σχέση με το ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης με αποτέλεσμα τα μικτά οξείδια να σχηματίζουν *μικρότερους* κρυστάλλους. Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν από τον R. Buitrago et al. [12] οι οποίοι μελέτησαν τους καταλύτες 1 %κ.β. Pt/x %κ.β. $CeO_2 - C$ (x = 20, 30 και 40, C: ενεργοποιημένος άνθρακας). Παρατήρησαν ότι με αύξηση του CeO_2 από 20 σε 40 %κ.β. αυξάνεται το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων CeO_2 κατά 1.5 φορές. Επίσης, το CeO_2 που δεν εναποτέθηκε σε άνθρακα παρουσίασε διπλάσιο μέγεθος σωματιδίων από αυτό για το στερεό 40 %κ.β. $CeO_2 - C$ [12]. Από τα αποτελέσματα της παρούσας Δ.Δ. αποδεικνύεται ότι παρουσία 32.5 και 44.1 % κ.β. CNT στο υπόστρωμα οδηγεί σε *καλύτερη διασπορά του μικτού οξειδίου*, άρα και μεγαλύτερη επιφάνεια, αν και περιέχουν μικρότερη ποσότητα $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι σε μικρές συγκεντρώσεις CNT (7.5-20.5 %κ.β.) δεν

βελτιώνεται ο βαθμός συσσωμάτωσης του μικτού οξειδίου. Αντίθετα, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (32.5-44.1 %κ.β.) τα CNT αυξάνουν το βαθμό συσσωμάτωσης ο οποίος καθορίζεται από τις συνθήκες της σύνθεσης.

Στο Σχήμα 8.2 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* Raman που λήφθηκαν στους 200°C υπό ροή 20%O₂/N₂ στα στερεά 1-x %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1). Σε όλα τα φάσματα υπάρχει η κορυφή στους 453 cm⁻¹ που αποδίδεται στη συμμετρική δόνηση των ατόμων οξυγόνου γύρω από τα κατιόντα Ce⁴⁺ [13-15]. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται μετατοπισμένη από τη τιμή 465 cm⁻¹ που αντιστοιχεί σε τέλειο κρύσταλλο CeO₂, εξαιτίας της ύπαρξης ενδογενών κενών θέσεων οξυγόνου (Ce³⁺) και της ενσωμάτωσης του κατιόντος La³⁺ στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου. Η μετατόπιση της κορυφής σε μικρότερους κυματαριθμούς υποδεικνύει το σχηματισμό στερεού διαλύματος Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} [16-18], γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της τεχνικής XRD. Η κορυφή στους 600 cm⁻¹ αποδίδεται στην ύπαρξη ενδογενών κενών θέσεων οξυγόνου στη δομή του οξειδίου, ενώ η κορυφή στους 550 cm⁻¹ σε κενές θέσεις οξυγόνου που δημιουργούνται από την ενσωμάτωση του La³⁺ στο κρυσταλλικό πλέγμα του CeO₂ [13, 19, 20]. Η ένταση των κορυφών που οφείλονται στο μικτό οξείδιο δημητρίου βρέθηκε να μειώνεται με μείωση της περιεκτικότητας CeO₂ στα στερεά από 100 σε 55.9 %κ.β.

Γενικά, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν δυο κορυφές στα φάσματα Raman, στους ~1580 cm⁻¹ (G-band) και ~1345 cm⁻¹ (D-band). Η κορυφή G (Graphite) αποδίδεται στην ελαστική δόνηση των ατόμων άνθρακα (όμοια κορυφή εμφανίζεται και στον γραφίτη) και σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα του πλέγματος των νανοσωλήνων. Η κορυφή D (Disorder) είναι ενδεικτικό της ύπαρξης άμορφου άνθρακα ή ατελειών στη δομή των νανοσωλήνων. Η καθαρότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να εκτιμηθεί συγκρίνοντας τις σχετικές εντάσεις των κορυφών D και G [21, 22]. Χαμηλές τιμές του λόγου εντάσεων I_D/I_G αποδίδεται σε υψηλής κρυσταλλικότητας δείγματα γραφίτη. Από τα Σχήματα 8.2 και 8.3 διαπιστώνεται η ύπαρξη των κορυφών στους 1570 και 1350 cm⁻¹ σε όλα τα στερεά και που οφείλονται στους νανοσωλήνες άνθρακα. Με αύξηση των CNT στα στερεά παρατηρήθηκε αύξηση της έντασης των κορυφών αυτών.

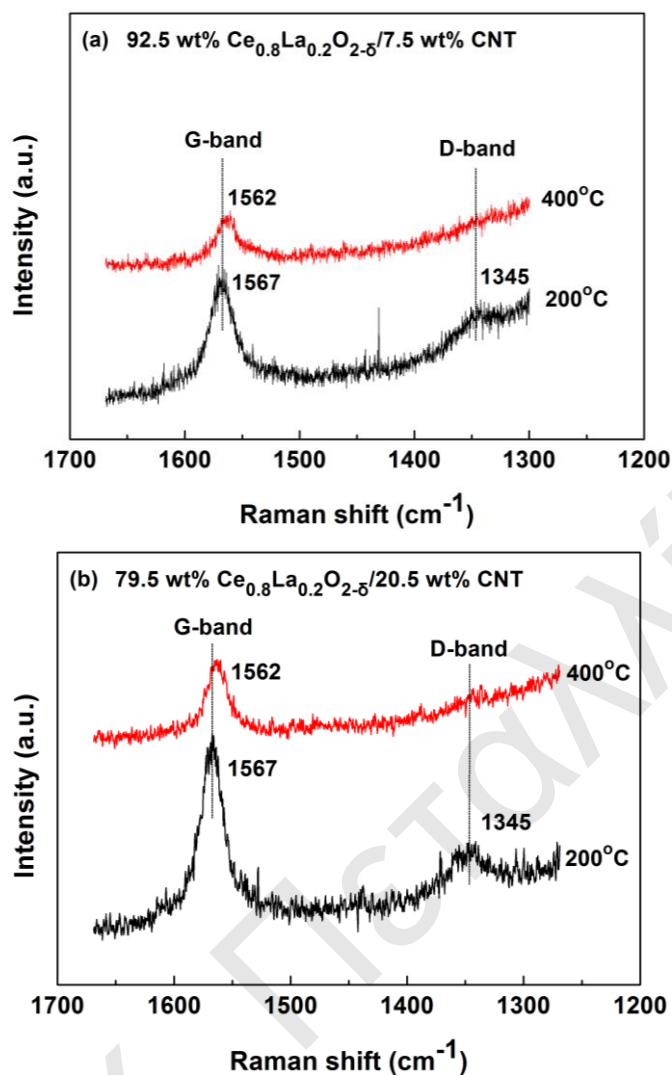


Σχήμα 8.2: Φάσματα *in situ* Raman που λήφθηκαν στους 200°C υπό ροή 20%O₂/N₂ στα στερεά (α) Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, (β) 92.5 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 7.5 %κ.β. CNT, (γ) 79.5 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 20.5 %κ.β. CNT, (δ) 67.5 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 32.5 %κ.β. CNT και (ε) 55.9 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1 %κ.β. CNT.

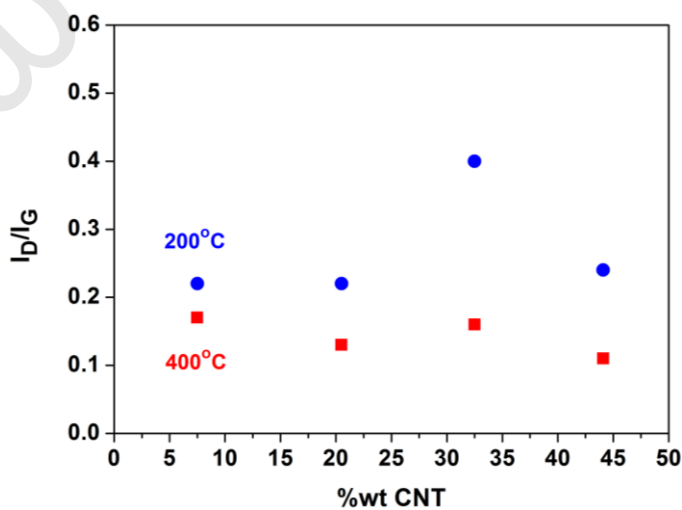
Στο Σχήμα 8.3 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας οξείδωσης (200 και 400°C, 20%O₂/N₂) στην ένταση των κορυφών G και D. Από τα φάσματα *in situ* Raman διαπιστώθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 200 στους 400°C μειώνονται και οι δυο κορυφές (G και D). Η κορυφή D εξαφανίζεται πλήρως στους 400°C, ενώ η D παραμένει. Τα πιο πάνω δείχνουν ότι με αύξηση της θερμοκρασίας στους 400°C υπό ροή O₂/N₂ ο άμορφος άνθρακας καίγεται. Φάσματα Raman λήφθηκαν και στους 300°C όπου δεν παρατηρήθηκε μείωση των κορυφών των νανοσωλήνων άνθρακα.

Στο Σχήμα 8.4 δίνεται το διάγραμμα του λόγου των εντάσεων I_D/I_G ως προς την %κ.β. σύσταση σε CNT που λήφθηκαν στους 200°C (μπλέ χρώμα) και 400°C (κόκκινο χρώμα) υπό ροή 20%O₂/N₂ στα στερεά 1-x %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 7.5, 20.5, 32.5, 44.1). Με αύξηση της θερμοκρασίας ο λόγος I_D/I_G μειώνεται, αποδεικνύοντας αύξηση της κρυσταλλικότητας. Με άλλα λόγια, ένα μέρος των νανοσωλήνων άνθρακα απομακρύνεται αφού αντιδρά με το αέριο οξυγόνο στους 400°C προς σχηματισμό CO_x.

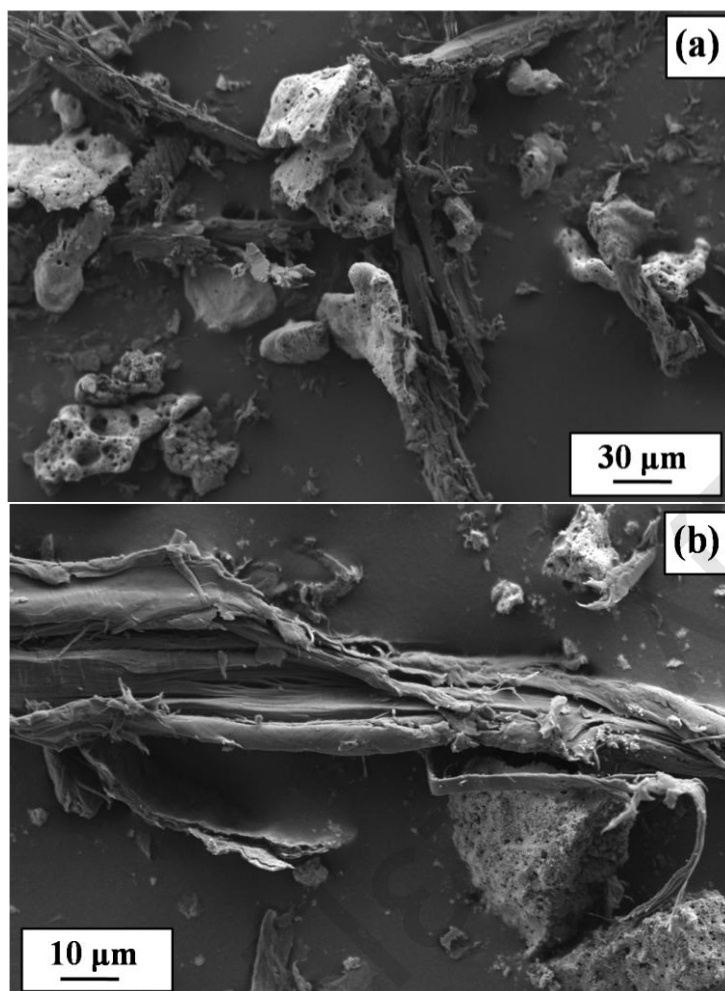
Στο Σχήμα 8.5 παρουσιάζονται φωτογραφίες FE-SEM των στερεών 92.5% Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 7.5% CNT και 67.5% Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 32.5% CNT. Το μικτό οξείδιο Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} έχει σπογγώδη μορφολογία και βρίσκεται εναποτιθέμενο στους νανοσωλήνες άνθρακα είτε είναι ανεξάρτητη φάση. Όπως φαίνεται από τις φωτογραφίες, το μικτό οξείδιο δημητρίου έχει σχηματιστεί και εναποτεθεί στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα ως μικρά (< 1 μm) ή πολύ μεγάλα σωματίδια (20-40 μm).



Σχήμα 8.3: Φάσματα *in situ* Raman στην περιοχή 1700-1200 cm^{-1} που λήφθηκαν στους 200°C και 400°C υπό ροή 20%O₂/N₂ στα στερεά (α) 92.5 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 7.5 %κ.β. CNT, και (β) 79.5 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 20.5 %κ.β. CNT.



Σχήμα 8.4: Διάγραμμα του λόγου εντάσεων I_D/I_G ως προς το %κ.β. ποσοστό CNT που λήφθηκαν στους 200°C (μπλέ χρώμα) και 400°C (κόκκινο χρώμα) υπό ροή 20%O₂/N₂ στα στερεά (1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1).

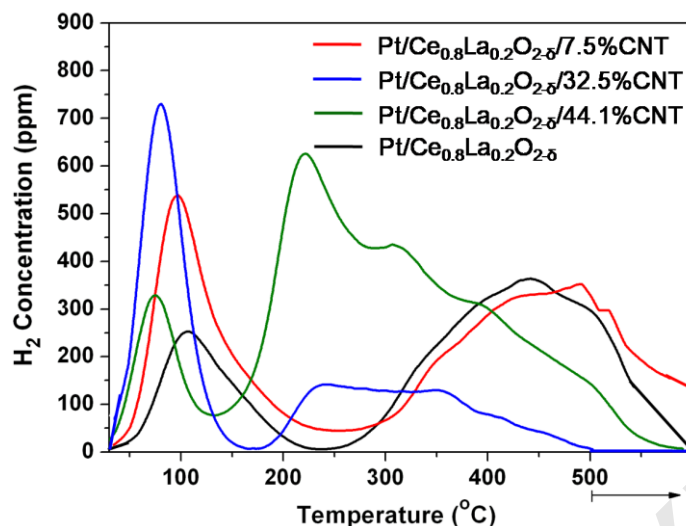


Σχήμα 8.5: Φωτογραφίες FE-SEM των στερεών (α) 92.5% $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - 7.5% CNT και (β) 67.5% $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - 32.5% CNT.

8.2.2. Διασπορά και μέσο μέγεθος σωματιδίων Pt

8.2.2.1. Θερμοπρογραμματιζόμενη Εκρόφηση H_2 (TPD- H_2)

Η τεχνική θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της ετερογένειας της επιφάνειας, για τη μελέτη της ισχύος του χημικού δεσμού μεταξύ του προσροφημένου είδους και της στερεής επιφάνειας, για την εύρεση της διασποράς του μετάλλου, καθώς και του μέσου μεγέθους (nm) των κρυσταλλιτών του μετάλλου. Στο Σχήμα 8.6 παρουσιάζονται προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης H_2 που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.5% κ.β. Pt/(1-x)% κ.β. $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - x% κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 32.5, 44.1). Στον Πίνακα 8.2 συνοψίζονται οι θερμοκρασίες για εμφάνιση του μέγιστου ρυθμού εκρόφησης που λήφθηκαν ($T_M^{(i)}$).



Σχήμα 8.6: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης υδρογόνου που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 32.5, 44.1) μετά από προσρόφηση 1 % H_2/He στους 25°C.

Στον καταλύτη $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ παρατηρήθηκαν δυο κορυφές στους 105 (με ώμο στα δεξιά) και 450°C (με ώμους στα δεξιά και αριστερά). Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί σε ασθενή χημικό δεσμό H με το μέταλλο (Pt-H), ενώ η δεύτερη κορυφή σε εκρόφηση H_2 από το υπόστρωμα. Ο καταλύτη $\text{Pt}/92.5\%$ κ.β. $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ - 7.5% κ.β. CNT παρουσιάζει παρόμοιο προφίλ TPD με το στερεό απουσία CNT. Οι κορυφές εκρόφησης μετατοπίζονται ελαφρώς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες υποδεικνύοντας την επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα στην ισχύ του δεσμού Pt-H.

Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα στο υπόστρωμα (32.5 και 44.1 %κ.β.), όλες οι κορυφές μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και εμφανίζονται κορυφές στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-300°C. Συγκεκριμένα, το στερεό με 32.5 %κ.β. CNT παρουσιάζει τρεις κορυφές (80, 240 (με ώμο στα δεξιά) και 360°C (με ώμο στα δεξιά)), ενώ ο καταλύτης με 44.1 %κ.β. CNT τρεις κορυφές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (75, 220 (με ώμο στα αριστερά) και 310°C (με δυο ώμους στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή)). Οι κορυφές στις χαμηλές θερμοκρασίες (75-80°C) αντιστοιχούν σε ατομικά προσροφημένο H με ασθενή δεσμό Pt-H, ενώ οι κορυφές στους 240°C και 220°C οφείλονται σε ισχυρή χημική προσρόφηση του ατομικού H στο Pt. Οι κορυφές στις υψηλές θερμοκρασίες (> 300°C) οφείλονται σε εκρόφηση H_2 από το υπόστρωμα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 8.6 και του Πίνακα 8.2 είναι φανερό ότι η εισαγωγή 44.1 %κ.β. CNT στο υπόστρωμα οδηγεί σε μικρότερη ενέργεια δεσμού Pt-H (μετατόπιση των κορυφών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες) και σε διαφορετικά είδη επιφανειακών ατόμων Pt (πολλαπλές κορυφές εκρόφησης υδρογόνου) σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Επιπλέον, στον καταλύτη αυτό εκροφάται η μεγαλύτερη

ποσότητα υδρογόνου σε θερμοκρασίες κάτω από τους 400°C, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση WGS. Το υδρογόνο αποτελεί προϊόν της αντίδρασης WGS, έτσι η ισχύς του δεσμού Pt-H μπορεί να επιδρά στο ρυθμό της αντίδρασης WGS. Το μοριακό υδρογόνο σχηματίζεται μέσω του συνδυασμού δυο γειτονικών ατομικών προσροφημένων υδρογόνων στο Pt.

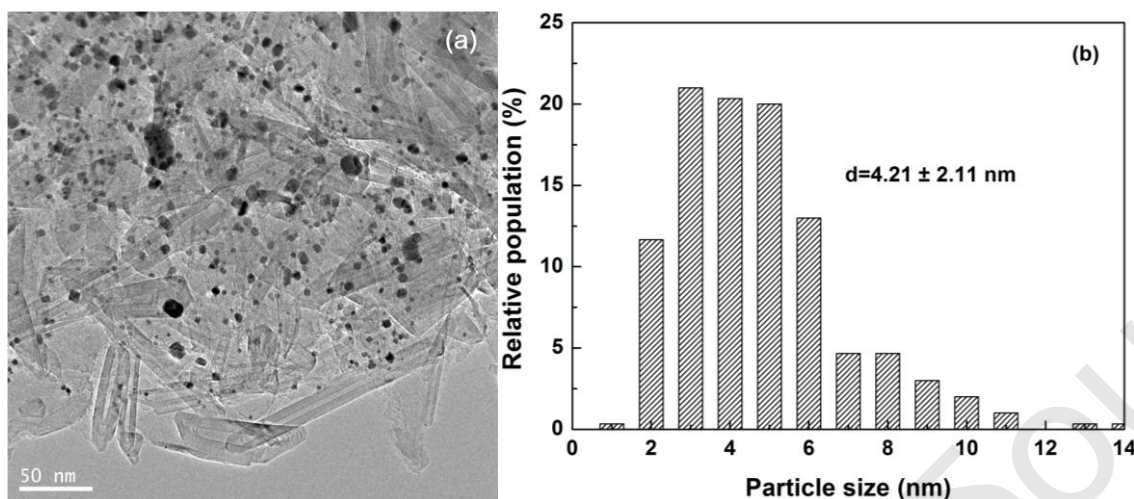
Πίνακας 8.2: Ποσότητα ατομικού υδρογόνου που εκροφήθηκε (N_H , $\mu\text{mol H g}^{-1}$), διασπορά της μεταλλικής φάσης (D, %), μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών Pt (d_{Pt} , nm) και θερμοκρασίες εμφάνισης μεγίστου εκρόφησης H_2 ($T_M^{(i)}$, °C) για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/1-x %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}/x$ %κ.β. CNT ($x = 0, 7.5, 32.5, 44.1$).

0.5 %κ.β. Pt/υπόστρωμα	N_H ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	D (%)	d_{Pt} (nm)	T_M^1 (°C)	T_M^2 (°C)	T_M^3 (°C)
$Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$	6	23.4	4.7	105	-	450
92.5% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}/7.5\%$ CNT	11.1	43.3	2.5	95	-	460
67.4% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}/32.5\%$ CNT	13.4	52.3	2.1	80	240	360
55.9% $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}/44.1\%$ CNT	15.7	61.2	1.8	75	220	310

Η συνολική ποσότητα H_2 που εκροφάται (N_H , $\mu\text{mol H g}_{cat}^{-1}$), η διασπορά (D, %) και το μέσο μέγεθος των σωματιδίων Pt (d_{Pt} , nm) δίνονται στον Πίνακα 8.2. Η διασπορά Pt βρέθηκε να αυξάνεται από 23.4 σε 61.2% με αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα στο υπόστρωμα. Ο καταλύτης Pt/55.9 %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_2 - 44.1$ %κ.β. CNT έχει τη μεγαλύτερη διασπορά και το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων Pt, και άρα μεγαλύτερη συγκέντρωση επιφανειακών ενεργών κέντρων Pt ($\mu\text{mol Pt}_s \text{g}^{-1}$). Από τα αποτελέσματα XRD και TPD- H_2 διαπιστώνεται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης CNT στο υπόστρωμα αυξάνεται η διασπορά του μικτού οξειδίου δημητρίου και τελικά και αυτή του Pt.

8.2.2.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Στο Σχήμα 8.7 δίνεται φωτογραφία HR-TEM που λήφθηκε για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CNT και η αντίστοιχη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων Pt μετά από αναγωγή (H_2 , 1 bar) στους 300°C. Στη φωτογραφία HR-TEM (Σχήμα 8.7α) διακρίνονται οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα σωματίδια Pt (μαύρες κηλίδες) που βρίσκονται εναποτιθέμενα στην επιφάνεια των CNTs χωρίς να συσσωματώνονται. Τα νανοσωματίδια Pt είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα. Στο Σχήμα 8.7β δίνεται η κατανομή του μεγέθους των νανοσωματιδίων Pt με μέσο μέγεθος σωματιδίων ίσο με 4.21 (± 2.11) nm.



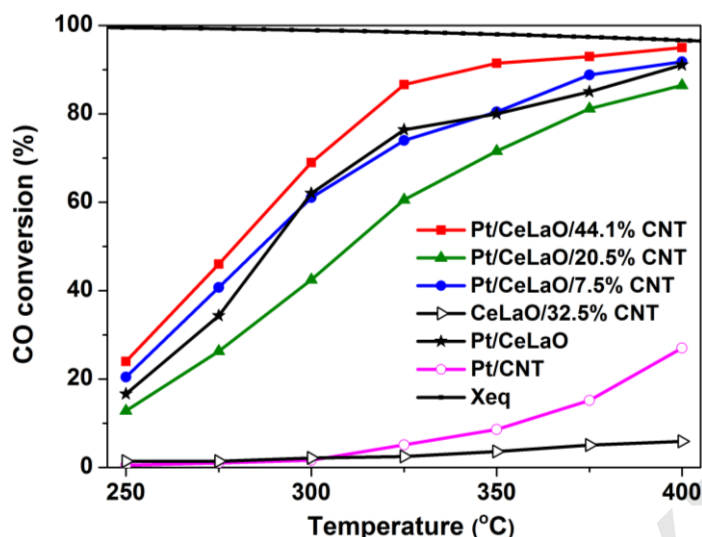
Σχήμα 8.7: (α) Εικόνα HR-TEM για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CNT και (β) αντίστοιχη κατανομή μεγέθους σωματιδίων Pt μετά από αναγωγή (H_2 , 1 bar) στους $300^\circ C$.

8.3. Καταλυτικές Μετρήσεις

Στο Σχήμα 8.8 παρουσιάζεται η επίδραση του λόγου CeLa/CNT στη μετατροπή του CO σε CO_2 (αντίδραση WGS) συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης σε καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 44.1 και 100). Όπως φαίνεται, το υπόστρωμα 67.5 %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 32.5 %κ.β. CNT παρουσιάζει πρακτικά μηδενική ενεργότητα ως προς την αντίδραση WGS στη θερμοκρασιακή περιοχή $200-300^\circ C$. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($> 350^\circ C$) παρατηρήθηκε μικρή μετατροπή CO, ~ 6%. Αντίθετα, η προσθήκη Pt οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της καταλυτικής ενεργότητας των υπόψη στερεών. Ο στηριζόμενος καταλύτης Pt στο υπόστρωμα 67.5 %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 32.5 %κ.β. CNT (δεν παρουσιάζεται) παρουσίασε όμοια καταλυτική ενεργότητα με το στερεό Pt/92.5% κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - 7.5% κ.β. CNT.

Σημαντικό ρόλο στην καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση WGS διαδραματίζει η παρουσία των CNTs στο υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, η παρουσία 44.1 %κ.β. CNT αυξάνει τη μετατροπή του CO κατά 1.34 φορές στους $275^\circ C$. Αντίθετα, η παρουσία 20.5 %κ.β. CNT στο υπόστρωμα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μετατροπής του CO κατά 1.3 φορές.

Επιπλέον, σημαντική επίδραση στη μετατροπή του CO έχει και η παρουσία του μικτού οξειδίου στο υπόστρωμα, αφού ο στηριζόμενος καταλύτης 0.5 %κ.β. Pt/CNT παρουσιάζει πρακτικά μηδενική ενεργότητα μέχρι τους $300^\circ C$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($325-400^\circ C$) παρατηρήθηκε μετατροπή ~ 27%.



Σχήμα 8.8: Επίδραση του λόγου CeLa/CNT στη μετατροπή του CO σε CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης WGS σε καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 44.1 και 100). Πειραματικές συνθήκες: m_{cat} = 0.5 g, GHSV = 40,000 h⁻¹, σύσταση τροφοδοσίας = 3 % CO/10 % H₂O/He.

Ο καταλύτης 0.5 %κ.β. Pt/55.9 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1 %κ.β. CNT παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μετατροπή CO σε ολόκληρη τη θερμοκρασιακή περιοχή (250-400°C). Ο καταλύτης αυτός έχει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (25.6 m²/g) και το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (14 nm). Για το CeO₂ έχει αναφερθεί [23, 24] ότι με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του αυξάνεται η ικανότητα αναγωγής του. Το τελευταίο είναι σε συμφωνία με το γεγονός ότι ο οξειδο-αναγωγικός μηχανισμός ελέγχει σε μεγάλο βαθμό τον ολικό κινητικό ρυθμό της αντίδρασης WGS στα καταλυτικά συστήματα Pt/CeO₂ [25] και Pt/Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (Κεφάλαιο 7). Σύμφωνα με τον οξειδο-αναγωγικό μηχανισμό, το CO προσροφάται στο Pt και αντιδρά με ευκίνητα οξυγόνα του υποστρώματος (στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος) σχηματίζοντας CO₂ και μια κενή θέση οξυγόνου. Στη συνέχεια το H₂O επανοξειδώνει το υπόστρωμα προς παραγωγή υδρογόνου. Το στερεό Pt/79.5 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 20.5 %κ.β. CNT παρουσιάζει τη μικρότερη καταλυτική ενεργότητα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υπό μελέτη στερεά. Αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων (25.6 nm) του και τη μικρότερη ειδική επιφάνεια του (7.6 m²/g). Επιπλέον, ο καταλύτης με 44.1 %κ.β. CNT παρουσιάζει την υψηλότερη διασπορά, το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων Pt, καθώς και τη μικρότερη ενέργεια δεσμού Pt-H. Από τα πιο πάνω γίνεται αντιληπτό ότι με μείωση της % κ.β. σύστασης σε Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (αύξηση %κ.β. CNT) αυξάνεται η καταλυτική ενεργότητα εξαιτίας της αυξημένης εκτιθέμενης επιφάνειας του μικτού οξειδίου και του Pt.

Ο Huber et al. [4] μελέτησαν την καταλυτική συμπεριφορά των στερεών Cu_{0.23}Ce_{0.54}Zr_{0.23}O_{2-δ}, Cu_{0.23}Ce_{0.54}Zr_{0.23}O_{2-δ} - x %κ.β. CNF (x = 7.2, 13.4 και 23.6) ως προς

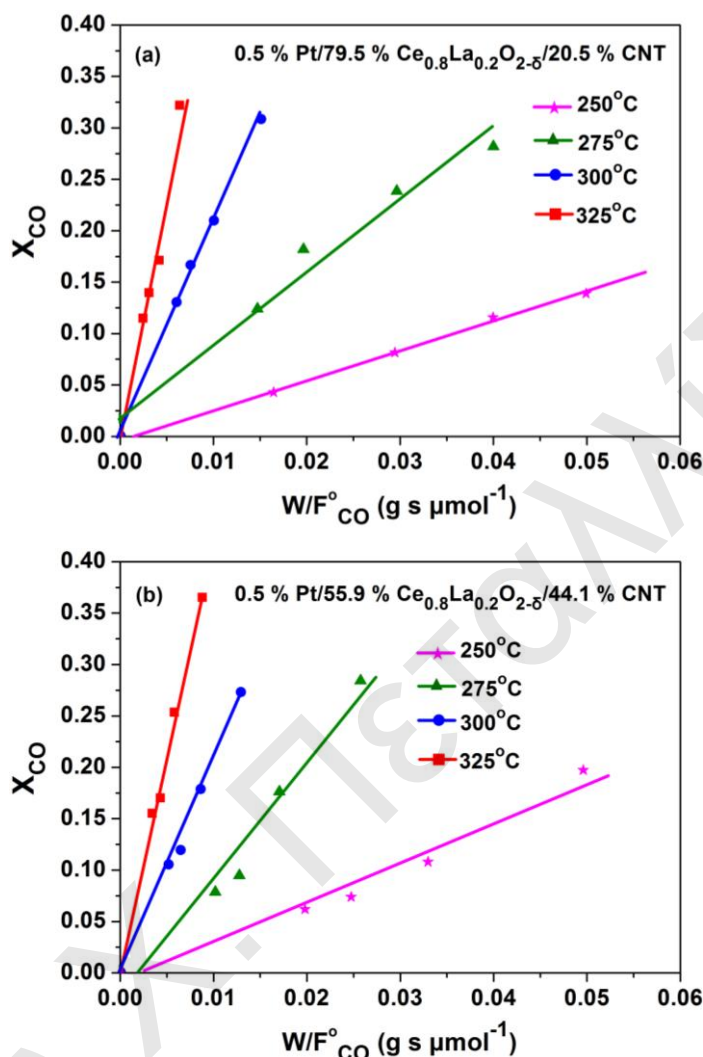
την αντίδραση WGS. Διαπίστωσαν ότι οι καταλύτες με 7.2 και 13.4 %κ.β. CNF παρουσιάζουν όμοια καταλυτική ενεργότητα με το μικτό οξείδιο απουσία CNF, ενώ ο καταλύτης με 23.6 %κ.β. CNF μειώνει την καταλυτική ενεργότητα του στερεού. Αντίστοιχα αποτελέσματα λήφθηκαν και στην παρούσα Δ.Δ. για τους καταλύτες με 7.5 και 20.5 %κ.β. CNT. Η βέλτιστη σύσταση σε CNF βρέθηκε να εξαρτάται από τον τύπο των CNF και από τη σύνθεση των στερεών [4]. Ο Dong et al. [26] και Zhang et al. [27] αναφέρουν ότι τα CNF συμμετέχουν στην αντίδραση, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ενεργών ενδιάμεσων ειδών στην καταλυτική επιφάνεια και βελτιώνοντας έτσι την ενεργότητα και εκλεκτικότητα. Σύμφωνα με τα πιο πάνω, η αυξημένη καταλυτική ενεργότητα του στερεού με 44.1 %κ.β. CNT πιθανόν να οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση ενεργών ενδιάμεσων ειδών στην επιφάνειά του. Ο Huber et al. [4] υποστηρίζουν ότι τα CNF δεν συμμετέχουν στην αντίδραση WGS και ότι σημαντική επίδραση έχει η σύνθεση των καταλυτών $\text{Cu}_{0.23}\text{Ce}_{0.54}\text{Zr}_{0.23}\text{O}_{2-\delta} - x$ %κ.β. CNF όπου τα CNF επηρεάζουν τη καταβύθιση του μικτού οξειδίου.

Με σκοπό να υπολογιστεί ο εγγενής κινητικός ρυθμός της αντίδρασης WGS πραγματοποιήθηκαν καταλυτικά πειράματα στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-325°C μεταβάλλοντας τη μάζα του καταλύτη (W , g) και τη μοριακή ροή (F°_{CO} , mols/s) του CO. Από τα αποτελέσματα κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα μετατροπής του CO συναρτήσει το λόγου W/F°_{CO} (Σχήμα 8.9) για τους καταλύτες Pt/79.5 %κ.β. $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 20.5$ %κ.β. CNT και Pt/55.9 %κ.β. $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} - 44.1$ %κ.β. CNT. Ο εγγενής κινητικός ρυθμός υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας (Σχήμα 8.9) [28]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.9, με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από τους 250 στους 325°C αυξάνεται η κλίση των ευθειών αποδεικνύοντας το μεγαλύτερο κινητικό ρυθμό που επιτυγχάνεται.

Η απουσία των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας επιβεβαιώθηκε από το ακόλουθο πείραμα [29]. Μεταβλήθηκε η συνολική ροή (από 200 σε 100 Nml min^{-1}) και ταυτόχρονα η μάζα του καταλύτη (από 0.5 σε 0.25g) διατηρώντας την ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα ($\text{GHSV} = 40,000 \text{ h}^{-1}$) σταθερή. Μετρήθηκε η μετατροπή του CO στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-325°C για λόγους $W/F=0.5 \text{ g}/200 \text{ Nml min}^{-1}$ και $W/F=0.25 \text{ g}/100 \text{ Nml min}^{-1}$ και βρέθηκε όμοια ($\pm 3\%$), αποδεικνύοντας την απουσία των εξωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας.

Η απουσία των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας επιβεβαιώθηκε με χρήση διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων του καταλύτη. Το πρώτο μέγεθος σωματιδίων ήταν στην περιοχή $0.1 < d_p < 0.3 \text{ mm}$ (χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις καταλυτικές μετρήσεις), ενώ το δεύτερο μέγεθος σωματιδίων (d_p) ήταν μικρότερο από 0.1 mm. Η μετατροπή του CO μετρήθηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-325°C και βρέθηκε όμοια ($\pm 5\%$) για τα

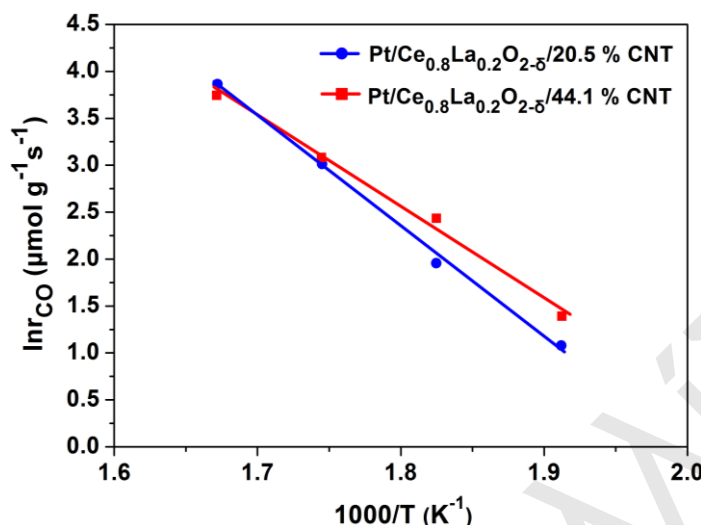
δυο μεγέθη σωματιδίων (χρησιμοποιήθηκαν 0.5 g/200 Nml min⁻¹). Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει την απουσία των εσωτερικών φαινομένων μεταφοράς μάζας.



Σχήμα 8.9: Διαγράμματα μετατροπής CO (X_{CO}) συναρτήσει του λόγου W/F_{CO} για τον υπολογισμό του κινητικού ρυθμού της αντίδρασης στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-325°C για τους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/79.5 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.8} - 20.5 %κ.β. CNT και (β) 0.5 %κ.β. Pt/55.9 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.8} - 44.1 %κ.β. CNT.

Από τις τιμές του εγγενούς κινητικού ρυθμού κατασκευάστηκε το διάγραμμα του λογάριθμου του κινητικού ρυθμού ($\ln r_{CO}$) ως προς την αντίστροφη θερμοκρασία αντίδρασης ($1/T$, K⁻¹) για τους καταλύτες Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.8} - 20.5 %κ.β. CNT και Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.8} - 44.1 %κ.β. CNT (Σχήμα 8.10). Όπως φαίνεται, ο εγγενής κινητικός ρυθμός του στερεού με 44.1 %κ.β. CNT είναι μεγαλύτερος από αυτό του στερεού με 20.5 %κ.β. CNT. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) υπολογίστηκε από την κλίση των ευθειών του Σχήματος 8.10 η οποία βρέθηκε ίση με 19.1 και 23.3 kcal mol⁻¹ για τους καταλύτες με 44.1 και 20.5 %κ.β. CNT, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πολύ

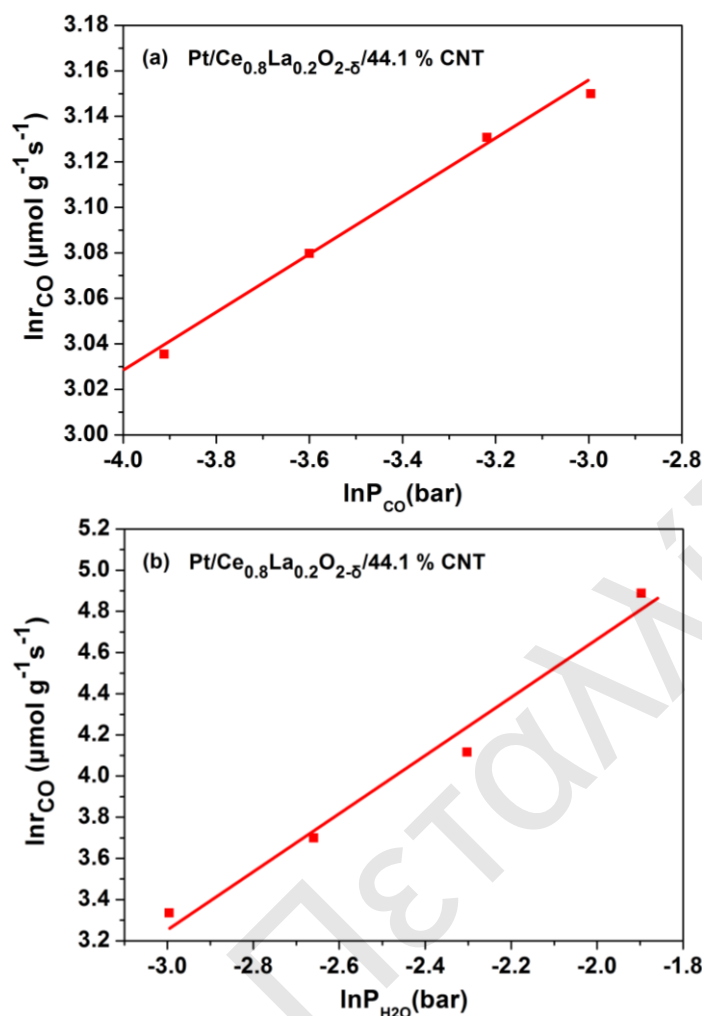
καλή συμφωνία με αυτά που λήφθηκαν από τον Grenoble et al. [30] σε καταλύτες Pt/C ($E_{app} = 25.5 \pm 1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) και Phatak et al. [31] σε Pt/CeO₂ ($E_{app} = 17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).



Σχήμα 8.10: Διάγραμμα λογαρίθμου του κινητικού ρυθμού ($\ln r_{CO}$) της αντίδρασης WGS ως προς την αντίστροφη θερμοκρασία αντίδρασης ($1/T, K^{-1}$) για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/79.5 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.8} - 20.5 %κ.β. CNT και 0.5 %κ.β. Pt/55.9 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.8} - 44.1 %κ.β. CNT.

Για να υπολογιστεί η τάξη αντίδρασης ως προς το CO στους 300°C μεταβλήθηκε η σύσταση τροφοδοσίας σε CO από 2 σε 5 % κ.ό. ενώ η σύσταση σε H₂O διατηρήθηκε σταθερή (10 %). Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν διαγράμματα του λογαρίθμου του κινητικού ρυθμού ($\ln r_{CO}$) της αντίδρασης WGS ως προς τον λογάριθμο της μερικής πίεσης CO ($\ln P_{CO}$) (Σχήμα 8.11α). Από την κλίση των ευθειών υπολογίστηκε η τάξη της αντίδρασης ως προς το CO. Για τον καταλύτη με 20.5 %κ.β. CNT βρέθηκε ίση με 0.17 και για το στερεό με 44.1 %κ.β. CNT ίση με 0.13. Ο Grenoble et al. [30] σε καταλύτες Pt/C αναφέρουν τάξη αντίδρασης ως προς το CO ίση με 0.13. Μικρή θετική τάξη αντίδρασης ως προς το CO έχει αναφερθεί και σε καταλύτες Pt/CeO₂ [32].

Επιπλέον μελετήθηκε η τάξη της αντίδρασης WGS ως προς το H₂O στους 300°C. Για το σκοπό αυτό μεταβλήθηκε η σύσταση σε H₂O από 5 σε 15 %κ.ό. και διατηρήθηκε η σύσταση τροφοδοσίας σε CO σταθερή (3 % κ.ό.). Από την κλίση του διαγράμματος του λογαρίθμου του κινητικού ρυθμού ($\ln r_{CO}$) της αντίδρασης WGS ως προς τον λογάριθμο της μερικής πίεσης H₂O ($\ln P_{H_2O}$) υπολογίστηκε η τάξη της αντίδρασης ως προς το νερό (ίση με 1.31) για τον καταλύτη με 20.5 %κ.β. CNT, και ίση με 1.40 για τον καταλύτη με 44.1 %κ.β. CNT (Σχήμα 8.11β). Η θετική τάξη αντίδρασης που βρέθηκε είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [30-32].

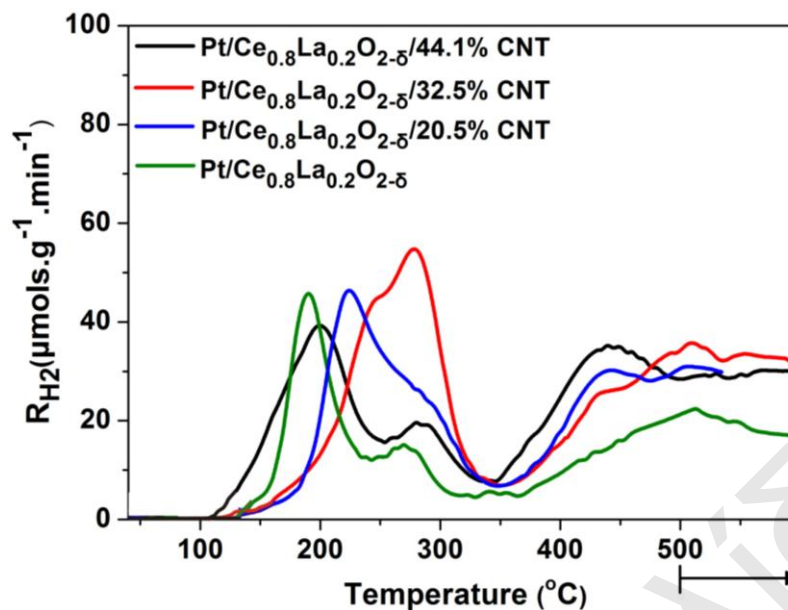


Σχήμα 8.11: Διάγραμμα λογαρίθμου του κινητικού ρυθμού ($\ln r_{CO}$) της αντίδρασης WGS (α) ως προς τον λογάριθμο της μερικής πίεσης CO ($\ln P_{CO}$) και (β) ως προς τον λογάριθμο της μερικής πίεσης H₂O ($\ln P_{H_2O}$) για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/55.9 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1 %κ.β. CNT.

8.4. Κατανόηση της Επίδρασης των CNT στην Καταλυτική Συμπεριφορά των Στερεών Pt/(1-x) % κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT

8.4.1. Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με υδρογόνο (H₂-TPR)

Στο Σχήμα 8.12 παρουσιάζονται θερμοκρασιακά προφίλ H₂-TPR που λήφθηκαν μετά από *in situ* θέρμανση των στερεών στους 500°C με He και οξείδωσή τους στους 300°C (20%O₂/He) για 2 h. Στον Πίνακα 8.3 δίνεται η συνολική ποσότητα του καταναλισκόμενου H₂ και οι θερμοκρασίες εμφάνισης μέγιστου ρυθμού κατανάλωσης H₂ (T_M, °C) κατά τη διάρκεια του πειράματος H₂-TPR στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 32.5 και 44.1). Τα προφίλ H₂-TPR του Σχήματος 8.12 παρουσιάζουν δυο ζώνες κατανάλωσης H₂. Οι κορυφές στη χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή (100-350°C) αντιστοιχούν στην αναγωγή του PtO_x (π.χ. Pt_s-O, PtO και PtO₂), ενώ οι κορυφές στις υψηλές θερμοκρασίες (350-500°C) αφορούν την αναγωγή του υποστρώματος.



Σχήμα 8.12: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής υδρογόνου (H_2 -TPR) που λήφθηκαν στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT (x = 0, 20.5, 32.5 και 44.1).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [33, 34] η αναγωγή του καθαρού CeO_2 οδηγεί στο σχηματισμό δύο κορυφών, στους 500 και 750-800°C. Η κορυφή στους 500°C αφορά την αναγωγή της επιφάνειας του CeO_2 ενώ η κορυφή στους 750-800°C αντιστοιχεί σε αντίδραση των οξυγόνων στα βαθύτερα εσωτερικά στρώματα των σωματιδίων του στερεού CeO_2 . Επίσης, έχει αναφερθεί ότι η παρουσία Pt ευνοεί τη διασπαστική προσρόφηση H_2 και τη διάχυση του από το μέταλλο στο υπόστρωμα (hydrogen spillover) με αποτέλεσμα η αναγωγή του τελευταίου να λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [35-37].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.12, η περιοχή κατανάλωσης H_2 στην περιοχή 350-500°C, η οποία είναι άμεσα συνυφασμένη με την αναγωγή της επιφάνειας του υποστρώματος, επηρεάζεται από την παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα. Συγκεκριμένα, με αύξηση του % κ.β. CNT στο υπόστρωμα οι κορυφές αυξάνουν σε ένταση και μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Με προσθήκη 44.1 %κ.β. CNT στο υπόστρωμα η κορυφή που αντιστοιχεί στην αναγωγή του υποστρώματος μετατοπίζεται από τους 500 στους 440°C (Πίνακας 8.3). Το μικτό οξείδιο δημητρίου (χωρίς CNT) παρουσιάζει τη μικρότερη ικανότητα αναγωγής σε σχέση με τους καταλύτες παρουσία CNT, υποδεικνύοντας την επίδραση των CNT στις αναγωγικές ιδιότητες του στερεού (Πίνακας 8.3). Συγκρίνοντας τους καταλύτες με CNT διαπιστώνεται ότι η ικανότητα αναγωγής του μικτού οξειδίου $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ σχετίζεται με το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων του. Το στερεό με το μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ (20.5 %κ.β.) καταναλώνει τη μικρότερη ποσότητα H_2 . Αντίθετα, όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$

αυξάνεται η ικανότητα αναγωγής του. Αντίστοιχα αποτελέσματα βρέθηκαν και από μια άλλη ομάδα ερευνητών [12]. Η ειδική επιφάνεια του μικτού οξειδίου σχετίζεται άμεσα και με την κορυφή που αφορά την αναγωγή της επιφάνειας του υποστρώματος [38]. Αύξηση της ειδικής επιφάνειας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των διαθέσιμων επιφανειακών οξυγόνων ανά γραμμάριο καταλύτη, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κατανάλωση υδρογόνου [87].

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 8.12, η περιοχή κατανάλωσης H_2 στις χαμηλές θερμοκρασίες (100-350°C) (αναγωγή PtO_x) μετακινείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρουσία 44.1 %κ.β. CNT στο υπόστρωμα. Από τις εικόνες FE-SEM (Σχήμα 8.5) φαίνεται ότι η επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα δεν έχει καλυφθεί πλήρως από το μικτό οξύδιο δημητρίου. Έτσι, σωματίδια Pt μπορεί να βρίσκονται είτε στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα (πολύ κοντά στο $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$) είτε σε αυτή του μικτού οξειδίου του δημητρίου, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν διαφορετική καταλυτική ενεργότητα. Η ύπαρξη αυτής της ετερογένειας μπορεί να αποδοθεί και από την πολυπλοκότητα των προφίλ H_2 -TPR. Τα μέγιστα των κορυφών κατανάλωσης H_2 (Πίνακας 8.3) δείχνουν διαφορετική αλληλεπίδραση μεταξύ Pt και $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$, γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη καταλυτική ενεργότητα με αύξηση της συγκέντρωσης CNT στο υπόστρωμα.

Πίνακας 8.3: Συνολική ποσότητα καταναλισκόμενου H_2 και θερμοκρασίες εμφάνισης μέγιστου ρυθμού κατανάλωσης H_2 (T_M , °C) κατά τη διάρκεια του πειράματος H_2 -TPR στους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 32.5 και 44.1).

Καταλυτικό σύστημα	N_{H_2} ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	$T_{\text{max}}^{(1)}$ (°C)	$T_{\text{max}}^{(2)}$ (°C)	$T_{\text{max}}^{(3)}$ (°C)
Pt/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$	137	190	260	500
Pt/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ /7.5 %CNT	196	250	305	500
Pt/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ /20.5 %CNT	151	220	280	480
Pt/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ /32.5 %CNT	211	245	280	470
Pt/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ /44.1 %CNT	218	195	280	440

8.4.2. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφιση CO (TPD-CO)

Η τεχνική θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφισης CO (TPD-CO) εφαρμόστηκε για να μελετηθεί η αλληλεπίδραση του CO (αντιδρών της αντίδρασης WGS) με την επιφάνεια των στερεών καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 32.5, 44.1). Τα πειράματα TPD-CO διεξήχθησαν μετά από οξείδωση του καταλύτη στους

300°C για 2 h (20%O₂/He) και αναγωγή του στους 300°C για 2 ώρες (H₂, 1 atm), ενώ η προσρόφηση CO πραγματοποιήθηκε στους 25°C.

Στο Σχήμα 8.13 παρουσιάζονται φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO μετά από προσρόφηση 2 % CO/He στους 25°C για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 32.5, 44.1). Στον στηριζόμενο καταλύτη Pt σε υπόστρωμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} παρατηρήθηκε παραγωγή H₂, CO₂ και CO όταν η θερμοκρασία του στερεού αυξήθηκε μέχρι τους 800°C. Αξίζει να σημειωθεί ότι στον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} το CO₂ εκροφάται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500°C. Αντίθετα, στα στερεά Pt/(1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (παρουσία CNT στο υπόστρωμα) κατά τη διάρκεια της εκρόφησης η θερμοκρασία αυξήθηκε μέχρι τους 500°C, αφού σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα CNT είναι θερμικά ασταθή ως προς τη δομή τους. Στους καταλύτες με 7.5 και 32.5 %κ.β. CNT παρατηρήθηκε εκρόφηση CO και H₂, ενώ δεν παρατηρήθηκε παραγωγή CO₂ μέχρι τους 500°C. Αντίθετα, στον καταλύτη Pt/(1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1 %κ.β. CNT παρατηρήθηκε η παραγωγή H₂, CO₂ και CO. Η μικρή ποσότητα CO₂ που παρατηρήθηκε εκροφάται πάνω από τους 450°C.

Η ανίχνευση των H₂ και CO₂ κατά την εκρόφηση CO οφείλεται στην αντίδραση του προσροφημένου CO (CO_M) στον Pt με επιφανειακές υδροξυλομάδες (-OH_s) του υποστρώματος, που βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος, σύμφωνα με τη πιο Εξ. 8.1 [50, 51]:



Μια άλλη αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPD-CO και οδηγεί στην παραγωγή CO₂ είναι η οξειδωση του προσροφημένου CO (CO_M) από άτομα οξυγόνου του υποστρώματος (O_s), τα οποία βρίσκονται στη διεπιφάνεια μετάλλου-υποστρώματος (Εξ. 8.2) [52]:



όπου: \square_s/e^- κενή θέση οξυγόνου στο υπόστρωμα.

Επιπλέον, η παραγωγή CO₂ κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPD-CO πιθανόν να οφείλεται και στην αντίδραση Boudouard (Εξ. 8.3) [53]:



όπου, s επιφανειακό άτομο Pt.

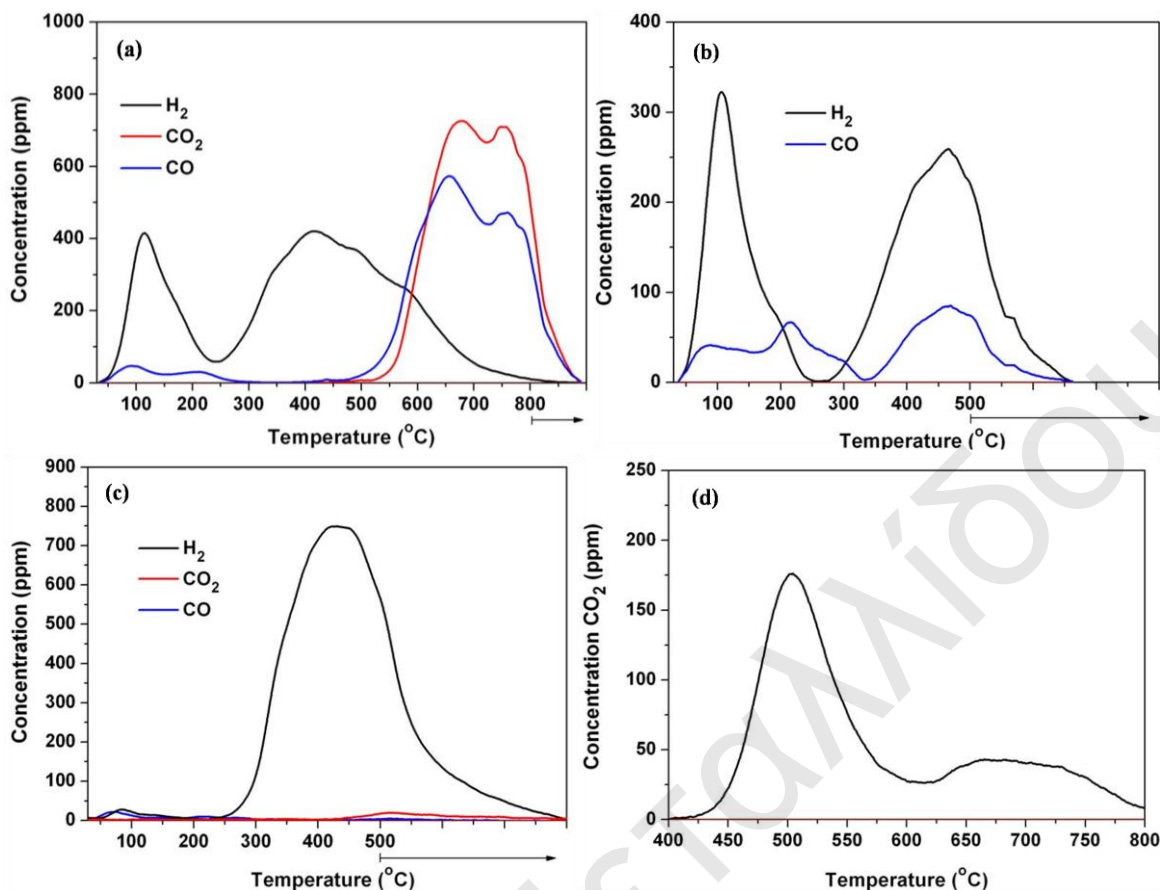
Για να εξακριβωθεί αν λαμβάνει χώρα η αντίδραση Boudouard, μετά το πέρας του πειράματος TPD-CO πραγματοποιήθηκε μείωση της θερμοκρασίας στους 300°C υπό ροή He και εναλλαγή της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα σε μίγμα 5 % O₂/He, ακολουθούμενη από αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 800°C υπό τη ροή του μίγματος (πείραμα TPO). Στο Σχήμα 8.14δ παρουσιάζεται η δυναμική απόκριση του CO₂ που

λήφθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος TPO για τον καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Διαπιστώθηκε η ύπαρξη δύο ευδιάκριτων κορυφών στους 500 και 675°C, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη δύο διαφορετικών ειδών εναποτιθέμενου άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια. Η ολοκλήρωση της κορυφής έδωσε το ποσό του εναποτιθέμενου άνθρακα (3.1 μmol/g).

Στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} η δυναμική απόκριση του CO₂ ξεκινά γύρω στους 520°C, όπου εμφανίζονται μέγιστα στους 675 και 760°C. Το CO εμφανίζει κορυφές στους 90, 210, 660 (με ώμο στα αριστερά) και 760°C. Η δυναμική απόκριση του υδρογόνου παρουσιάζει κορυφή στους 115°C με ώμο στα δεξιά, και στους 420°C με ώμους στα αριστερά και δεξιά. Η διαφορά των προφίλ του καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} από αυτά που λήφθηκαν στο Κεφ. 5 οφείλεται στη διαφορετική μέθοδο σύνθεσης (συγκαταβύθιση με ουρία και λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως) και πύρωσης (500°C υπό ροή He έναντι 800°C) των στερεών υποστρωμάτων καθώς και στις διαφορετικές συνθήκες προσρόφησης (25 έναντι 150°C). Οι ποσότητες των CO και CO₂ που εκροφούνται πάνω από τους 500°C στο στερεό Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} πιθανόν (ένα μέρος τους) να οφείλεται σε διάσπαση των ενώσεων LaO_x(CO₃)_y και CeO_x(CO₃)_y (παραπροϊόντα της σύνθεσης), όπως έχουν ανιχνευθεί από την τεχνική XRD (Σχήμα 8.1στ).

Στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}/7.5%CNT η δυναμική απόκριση του H₂ εμφανίζει μέγιστα στους 105, 164 και 450°C. Το CO έχει κορυφές στους 80 (με ώμο στα δεξιά), 215, 290 και 460°C. Το στερεό Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1%CNT παρουσιάζει δυο μικρές κορυφές εκρόφησης H₂ στους 85 και 140°C, ενώ πάνω από τους 250°C εμφανίζεται μια μεγάλη κορυφή με μέγιστο στους 430°C. Το εκρόφηση του CO παρουσιάζει δυο μικρές κορυφές στους 72 και 210°C και το CO₂ μια κορυφή στους 500°C. Με βάση τα προαναφερθέντα είναι δυνατό να ειπωθεί ότι η παρουσία των CNT στο υπόστρωμα των υπό μελέτη καταλυτών Pt επιδρά σημαντικά τόσο στη μορφή όσο και στη θέση εμφάνισης των κορυφών εκρόφησης CO, H₂ και CO₂.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Σχήματος 8.13 και του Πίνακα 8.4, με μείωση του λόγου Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}/CNT οι κορυφές εκρόφησης μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, υποδεικνύοντας την επίδραση των CNT στην ισχύ του δεσμού Pt-CO. Ο καταλύτης Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1%CNT ο οποίος παρουσίασε την υψηλότερη μετατροπή CO ως προς την αντίδραση WGS έχει τη μικρότερη ενέργεια δεσμού Pt-CO, αφού όλες οι κορυφές του TPD-CO μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αντίθετα, ο καταλύτης Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} με τη μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού Pt-CO παρουσίασε τη μικρότερη δραστηριότητα ως προς την αντίδραση WGS.



Σχήμα 8.13: Φάσματα θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO μετά από προσρόφηση 2 % CO/He στους 25°C για τους καταλύτες (α) Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, (β) Pt/92.5 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 7.5 %κ.β. CNT, (γ) Pt/55.9 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1 %κ.β. CNT, και (δ) φάσμα θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης για τον καταλύτη 0.5% κ.β. Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} μετά από το πείραμα TPD-CO.

Πίνακας 8.4: Εκροφούμενες ποσότητες N_i (μmol g_{cat}⁻¹) H₂, CO και CO₂ και θερμοκρασίες εμφάνισης του μέγιστου ρυθμού εκρόφησης στα πειράματα TPD-CO για τους καταλύτες 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 32.5, 44.1). N_i (μmol g⁻¹): ποσότητες CO, CO₂ και H₂ που εκροφήθηκαν μέχρι τους 800°C.

0.5%κ.β Pt/υπόστρωμα		N _i (μmol g ⁻¹)		T _M (°C)
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	CO ₂	-	(20.8)	675, 760
	CO	0.8	(17.3)	90, 210, 660, 760
	H ₂	8.2	(22.2)	115, 420
92.5 % Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /7.5 % CNT	CO ₂	-	-	-
	CO	2.9	-	80, 215, 290, 460
	H ₂	9.8	-	105, 165, 450
67.5 % Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /32.5 % CNT	CO ₂	-	-	-
	CO	0.7	-	74, 200, 500
	H ₂	7.4	-	110, 380
55.9 % Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /44.1 % CNT	CO ₂	0.4	-	500
	CO	0.3	-	73, 210
	H ₂	22.3	-	85, 140, 430

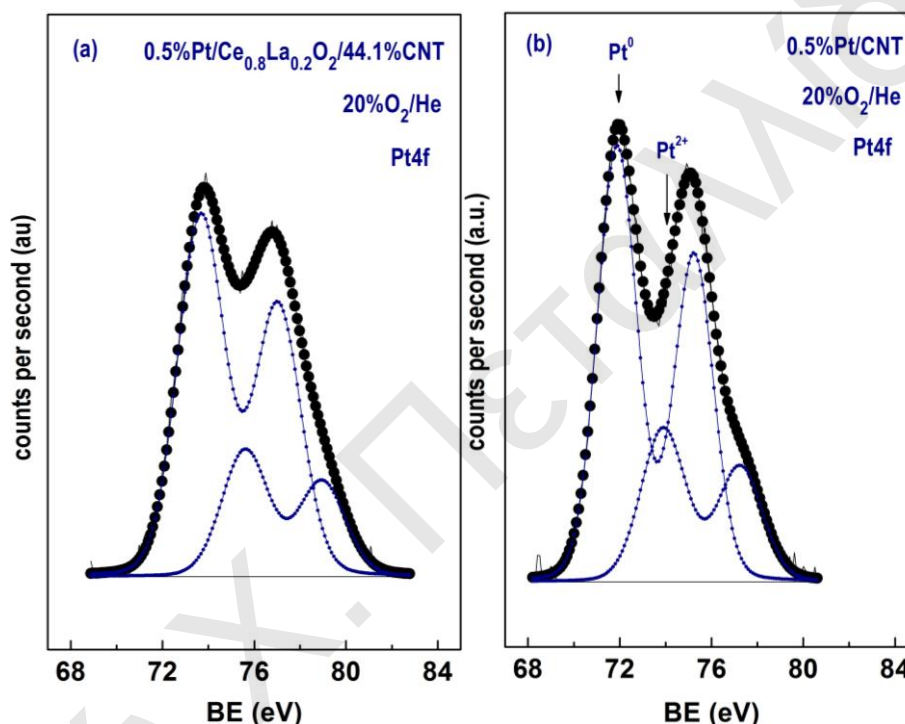
Στον Πίνακα 8.4 δίνονται οι ποσότητες N_i ($i = H_2, CO$ και CO_2 , $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) που εκροφήθηκαν μέχρι τους 500°C για όλους τους καταλύτες, ενώ στην παρένθεση σημειώνονται οι ποσότητες των εκροφούμενων αερίων μέχρι τους 800°C για τον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Η ποσότητα του υδρογόνου που εκροφήθηκε από τα στερεά βρέθηκε να είναι κατά πολύ μεγαλύτερη στον καταλύτη Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1%κ.β. CNT. Έτσι, διαπιστώνεται ότι η αντίδραση που περιγράφεται από την Εξ. (8.1) γίνεται σε μεγαλύτερη έκταση στον καταλύτη αυτό. Επιπλέον, ο καταλύτης με 44.1 %κ.β. CNT είναι ο μόνος που παράγει CO₂ κάτω από τους 500°C , υποδεικνύοντας ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξειδωσίας του CO από τα πλεγματικά οξυγόνα (Εξ. 8.2) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι στα υπόλοιπα στερεά. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με αυτά που λήφθηκαν από την τεχνική H₂-TPR, όπου βρέθηκε ότι με αύξηση του % κ.β. CNT στα στερεά αυξάνεται η συγκέντρωση των ευκίνητων οξυγόνων στο στερεό Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Το πιο πάνω είναι πολύ σημαντικό αποτέλεσμα αφού τα ευκίνητα είδη οξυγόνου συμμετέχουν στο μηχανισμό της αντίδρασης WGS μέσω του οξειδο-αναγωγικού μηχανισμού. Επιπλέον, η υψηλή θερμοκρασία εκρόφησης του CO₂ σε σχέση με το H₂ δείχνει ότι το παραγόμενο CO₂ (Εξς. 8.1 και 8.2) επαναπροσοφάται στην επιφάνεια και εκροφάται σε υψηλότερες θερμοκρασίες απελευθερώνοντας δραστικά κέντρα στην επιφάνεια του καταλύτη. Η υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα του στερεού με 44.1 % κ.β. CNT πιθανό να οφείλεται στο σχηματισμό λιγότερο ανθεκτικών ανθρακικών ειδών στην επιφάνειά του σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες.

8.4.3. Φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS)

Η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε για εύρεση της ατομικής σύστασης της επιφάνειας και των οξειδωτικών καταστάσεων των επιφανειακών ατόμων των στερεών. Στο Σχήμα 8.14 παρουσιάζονται φάσματα XPS Pt 4f που λήφθηκαν στους καταλύτες Pt/55.9% Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1% CNT και Pt/CNT μετά από *in situ* πύρωσή τους στους 500°C υπό ροή He και οξείδωσή τους στους 300°C .

Σύμφωνα με τη θεωρία της τεχνικής XPS, κάθε είδος εμφανίζει στο φωτοηλεκτρονικό φάσμα δυο κορυφές (εκτός του τροχιακού s) εξαιτίας του διαχωρισμού τροχιάς-τροχιακού (spin orbit splitting) [3]. Έτσι, το 4f του Pt παρουσιάζει δυο κορυφές που οφείλονται στο 4f_{7/2} και 4f_{5/2}. Στον καταλύτη Pt/55.9%Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1%CNT (Σχήμα 8.15α) διαπιστώθηκε η ύπαρξη τεσσάρων κορυφών. Οι κορυφές στα 73.6 και 76.9 eV οφείλονται στην οξειδωτική κατάσταση Pt²⁺ [43], ενώ οι κορυφές στα 75.3 και 78.9 eV στην οξειδωτική κατάσταση Pt⁴⁺ [43]. Στον καταλύτη Pt/CNT μετά από οξείδωση στους 300°C ο Pt βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση Pt²⁺ (73.9 και 77.2 eV) και Pt⁰ (71.8 και

75.2 eV) [43]. Το τελευταίο αποδεικνύει τη σημαντική επίδραση των CNT στην οξειδωτική κατάσταση Pt. Στους καταλύτες με 0, 7.5, 20.5, 32.5 %κ.β. CNT, ο Pt βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +2 και +4, όπως διαπιστώνεται από τις τιμές της ενέργειας σύνδεσης (Πίνακας 8.5). Τα πιο πάνω υποδηλώνουν ότι στις συνθήκες που εφαρμόστηκαν ο Pt δεν οξειδώνεται πλήρως. Μετά από αναγωγή των στερεών στους 300°C διαπιστώθηκε η ύπαρξη μόνο μεταλλικού λευκοχρύσου (Pt⁰, 71.3 eV) σε όλους τους καταλύτες (Πίνακας 8.5). Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει την *πλήρη αναγωγή* του Pt στις συνθήκες που εφαρμόστηκαν.



Σχήμα 8.14: Φάσματα XPS Pt 4f που λήφθηκαν στους καταλύτες (α) 0.5 %κ.β. Pt/55.9%Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1% CNT και (β) 0.5 %κ.β. Pt/CNT μετά από οξείδωση στους 300°C.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 8.5 το δημήτριο βρίσκεται και στις δυο οξειδωτικές του καταστάσεις (Ce⁴⁺/Ce³⁺). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [44, 45] καθώς και με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman (Σχήμα 8.2), όπου αποδείχθηκε η ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου σε όλα τα στερεά. Μετά από οξείδωση των στερεών, το ~ 12% του δημητρίου βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +3. Κατά την κατεργασία των στερεών με υδρογόνο (1 bar, 300°C), το Ce⁴⁺ ανάγεται σε Ce³⁺ με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ποσοστό του δημητρίου που βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση +3 (19.3-20.5%). Ο καταλύτης με 44.1 %κ.β. CNT παρουσίασε ελαφρώς υψηλότερο ποσοστό Ce³⁺ (20.5%)

στο υπόστρωμα σε αντίθεση με το στερεό με 20.5 %κ.β. CNT (19.3%). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις μελέτες H₂-TPR (Σχήμα 8.12 και Πίνακας 8.3).

Η ενέργεια σύνδεσης για το La3d_{5/2} αντιστοιχεί στην οξειδωτική κατάσταση +3 [46]. Η ενέργεια σύνδεσης του O 1s στα 530 eV αποδίδεται σε πλεγματικά οξυγόνα του υποστρώματος (O²⁻). Η κορυφή αυτή εμφανίζεται σε όλα στα στερεά εκτός από αυτό του Pt/CNT (απουσία μικτού οξειδίου). Ο καταλύτης Pt/CNT παρουσιάζει δυο κορυφές στα 531.8 και 533.7 eV. Η πρώτη κορυφή αφορά προσροφημένα επιφανειακά είδη που περιέχουν στο μόριό τους οξυγόνο (π.χ. O₂²⁻, O⁻, OH⁻) και ανθρακικά είδη, ενώ η δεύτερη κορυφή σχετίζεται με μοριακά προσροφημένο νερό [47, 48].

Στον Πίνακα 8.6 δίνεται η ατομική επιφανειακή σύσταση (atom-%) των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1, 100) μετά από οξείδωση και αναγωγή, όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής XPS. Με αύξηση της συγκέντρωσης των CNT στα στερεά και ταυτόχρονη μείωση του μικτού οξειδίου βρέθηκε να μειώνεται η επιφανειακή συγκέντρωση των La, Ce και O, ενώ αυτή του C αυξάνεται, όπως αναμένεται. Με αύξηση των CNT διαπιστώθηκε μείωση του επιφανειακού Pt. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην αύξηση της παρουσίας άμορφου άνθρακα που πιθανόν να καλύπτει μέρος του επιφανειακού Pt κατά τη διάρκεια της σύνθεσης ή/και προκατεργασίας του στερεού καταλύτη.

Πίνακας 8.5: Ενέργειες σύνδεσης (eV) που μετρήθηκαν με φωτοηλεκτρονική μικροσκοπία ακτίνων-X (XPS) στα στερεά καταλυτικά συστήματα 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1, 100) μετά από οξείδωση και αναγωγή τους.

0.5 %κ.β. Pt/υπόστρωμα	La 3d _{5/2}	Ce 3d _{5/2}	O 1s	Pt 4f _{7/2}
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} -O ₂	834.5	882.9	530.0	73.6 (77)
		[12.0%Ce ³⁺]		75.3 (23)
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} -H ₂	834.5	882.9	530.1	71.3
		[19.6%Ce ³⁺]		
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /7.5%CNT-O ₂	834.4	882.7	530.0	73.6 (82)
		[11.3%Ce ³⁺]		75.3 (18)
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /7.5%CNT-H ₂	834.6	882.8	530.0	71.2
		[19.9%Ce ³⁺]		
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /20.5%CNT-O ₂	834.5	882.9	530.0	73.5 (80)
		[11.6%Ce ³⁺]		75.3 (20)
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /20.5%CNT-H ₂	834.5	882.8	530.1	71.2
		[19.3%Ce ³⁺]		
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /32.5%CNT-O ₂	834.4	882.9	530.1	73.6 (74)
		[11.8%Ce ³⁺]		75.4 (26)
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /32.5%CNT-H ₂	834.5	882.9	530.0	71.3
		[19.6%Ce ³⁺]		
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /44.1%CNT-O ₂	834.6	882.9	530.0	73.6 (74)
		[11.3%Ce ³⁺]		75.3 (26)
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /44.1%CNT-H ₂	834.5	882.8	530.1	71.2
		[20.5%Ce ³⁺]		
CNT-O ₂	-	-	531.8 (31)	71.8
			533.7 (69)	73.9
CNT-H ₂	-	-	531.7 (33)	71.4
			533.7 (67)	

Πίνακας 8.6: Ατομική επιφανειακή σύσταση (atom-%) των καταλυτών 0.5 %κ.β. Pt/(1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 32.5, 44.1, 100) μετά από οξείδωση και αναγωγή όπως προσδιορίστηκε με χρήση της τεχνικής XPS.

Καταλυτικό σύστημα	La atom%	Ce atom%	O atom%	Pt atom%	C atom%
Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} -O ₂	8.7	31.2	59.1	1.0	-
Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} -H ₂	9.1	31.6	58.5	0.8	-
Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /7.5%CNT-O ₂	7.1	28.2	51.5	1.2	12.0
Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /7.5%CNT-H ₂	7.0	27.9	51.9	1.0	12.2
Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /20.5%CNT-O ₂	6.9	25.6	45.6	0.8	21.1
Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /20.5%CNT-H ₂	6.8	25.3	46.3	0.7	20.9
Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /32.5%CNT-O ₂	6.7	23.4	42.6	0.5	26.8
Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /32.5%CNT-H ₂	6.6	23.6	43.0	0.4	26.4
Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /44.1%CNT-O ₂	5.6	17.8	37.0	0.4	37.4
Pt/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ} /44.1%CNT-H ₂	6.1	18.1	38.9	0.3	36.6
Pt/CNT-O ₂	-	-	2.2	0.2	97.6
Pt/CNT-H ₂	-	-	2.1	0.1	97.8

8.5. Συμπεράσματα

Τα κύρια συμπεράσματα που εξάγονται από τη μελέτη αυτή είναι τα ακόλουθα:

- Η χρήση της μεθόδου συγκαταβύθισης με ουρία για τη σύνθεση των υποστρωμάτων (1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT (x = 0, 7.5, 20.5, 32.4 και 44.1) οδήγησε στη σύνθεση υποστρωμάτων με μέσο μέγεθος πρωτογενών σωματιδίων 14 - 25.6 nm και ειδική επιφάνεια 7.4 - 25.6 m² g⁻¹. Το υπόστρωμα με 44.1 %κ.β. CNT βρέθηκε να έχει το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων και τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια.
- Με χρήση της τεχνικής Raman ταυτοποιήθηκε η ύπαρξη του μικτού οξειδίου, των κενών θέσεων και των νανοσωλήνων άνθρακα στα στερεά.
- Το μικτό οξύδιο Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} μπορεί να σχηματίζεται πάνω στην επιφάνεια των CNTs σε μικρά (< 1 μm) ή πολύ μεγάλα σωματίδια (20-40 μm) ή ως μια ξεχωριστή στερεή φάση (FE-SEM).
- Ο καταλύτης με 44.1 %κ.β. CNT στο υπόστρωμα βρέθηκε να έχει μικρότερη ενέργεια δεσμού Pt-H και διαφορετικά είδη επιφανειακών ατόμων Pt σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες.
- Ο καταλύτης Pt/55.9 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O₂ - 44.1 %κ.β. CNT παρουσίασε τη μεγαλύτερη διασπορά και το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων Pt.

(στ) Ο καταλύτης Pt/55.9 %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O₂ - 44.1 %κ.β. CNT παρουσίασε την καλύτερη καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση WGS στη θερμοκρασιακή περιοχή 250-400°C. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) βρέθηκε ίση με 19.1 kcal mol⁻¹ για τον καταλύτη με 44.1 %κ.β. CNT και 23.3 kcal mol⁻¹ για τον καταλύτη με 20.5 %κ.β. CNT.

(ζ) Στα υπό μελέτη καταλυτικά συστήματα η τάξη αντίδρασης ως προς το CO βρέθηκε μικρής θετικής τάξης, ενώ ως προς το H₂O θετικής τάξης.

(η) Με αύξηση της συγκέντρωσης των CNT στο υπόστρωμα ενισχύεται η ικανότητα αναγωγής των στερεών καταλυτών. Η τελευταία σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των σωματιδίων του μικτού οξειδίου Ce_{0.8}La_{0.2}O₂.

(θ) Ο καταλύτης με την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα Pt/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - 44.1%CNT έχει τη μικρότερη ενέργεια δεσμού Pt-CO. Στον καταλύτη αυτό διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση του προσροφημένου CO στο Pt με τις επιφανειακές υδροξυλομάδες του υποστρώματος γίνεται σε μεγαλύτερη έκταση.

(ι) Από τα αποτελέσματα XPS βρέθηκε ότι μετά από αναγωγή των στερεών στους 300°C υπάρχει μόνο ο μεταλλικός λευκόχρυσος (Pt⁰). Επιπλέον, ο καταλύτης με 44.1 %κ.β. CNT παρουσίασε ελαφρώς υψηλότερο ποσοστό Ce³⁺ (20.5%) στο υπόστρωμα σε αντίθεση με τους υπόλοιπους καταλύτες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Y.Li et al., Materials Research Bulletin, 37 (2002) 313.
- [2] X.J. Zhang, W. Jiang, D. Song, J.X. Liu and F.S. Li, Mat. Lett., 22 (2010) 3906.
- [3] J.W. Niemantsverdriet, "Spectroscopy in Catalysis: An Introduction", 3rd Edition, Wiley, 2007.
- [4] F. Huber, Z. Yu, J.C. Walmsley, D. Chen, H.J. Venvik, A. Holmen, Appl. Catal. B: Environ. 71 (2007) 7.
- [5] S. Hocevar, J. Batista, J. Levec, J. Catal. 184 (1999) 39.
- [6] G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P.A. Jacobs, P. Grange, "Preparation of Catalysts VI", Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [7] G.J.A.A. Soler-Illia, R.J. Candal, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa, Chem. Mater. 9 (1997) 184.
- [8] M.K. van der Lee, J. van Dillen, J.H. Bitter, K.P. de Jong, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 13573.
- [9] G.L. Bezemer, P.B. Radstake, V. Koot, A.J. van Dillen, J.W. Geus, K.P. de Jong, J. Catal. 237 (2006) 291.
- [10] X. Dong, H.-B. Zhang, G.-D. Lin, Y.-Z. Yuan, K.R. Tsai, Catal. Lett. 85 (2003) 237.

- [11] H.-B. Zhang, X. Dong, G.-D. Lin, X.-L. Liang, H.-Y. Li, Chem. Commun. 40 (2005) 5094.
- [12] R. Buitrago, J. Ruiz-Martinez, J. Silvestre-Albero, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso, Catal. Today 180 (2012) 19
- [13] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, J. Appl. Phys. 76 (1994), 2435.
- [14] G.W. Graham, W.H. Weber, C.R. Peters, R. Usmen, J. Catal. 130 (1991) 310.
- [15] E. Mamontov, T. Egami, R. Brenzy, M. Koranne, S. Tyagi, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11110.
- [16] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environ. 75 (2007) 210.
- [17] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, J.A. Moulijn, J. Catal. 230 (2005) 237.
- [18] E. Yu Pikalova, A.A. Murashkina, V.I. Maragou, A.K. Demin, V.N. Strekalovsky, P.E. Tsiakaras, Intern. J. Hydr. Energy 36 (2011) 6175.
- [19] Z. Wu, M. Li, J. Howe, H.M. Meyer III, S.H. Overbury, Langmuir 26 (2010) 16595.
- [20] W.Y. Hernandez, O.H. Laguna, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, J. Sol. State Chem. 184 (2011) 3014.
- [21] S. Wang, R. Liang, B. Wang, C. Zhang, Nanotechnology 19 (2008) 085710.
- [22] S. Wang, R. Liang, B. Wang, C. Zhang, Carbon 45 (2007) 3042.
- [23] H. Cordatos, T. Bunluesin, J. Stubenrauch, J.M. Vohs, R.J. Gorte, J. Phys. Chem. 100 (1996) 785.
- [24] H. Cordatos, D. Ford, R.J. Gorte, J. Phys. Chem. 100 (1996) 18128.
- [25] C.M. Kalamaras, S. Americanou, A.M. Efstathiou, J. Catal. 279 (2011) 287.
- [26] X. Dong, H.-B. Zhang, G.-D. Lin, Y.-Z. Yuan, K.R. Tsai, Catal. Lett. 85 (2003) 237.
- [27] H.-B. Zhang, X. Dong, G.-D. Lin, X.-L. Liang, H.-Y. Li, Chem. Commun. 40 (2005) 5094.
- [28] G.F. Froment, K.B. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons Inc., New York, 1979.
- [29] C. Perego, S. Peratello, Catal. Today 52 (1999) 133.
- [30] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, J. Catal. 67 (1981) 90.
- [31] A.A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J.L. Ratts, W. Ruettinger, R.J. Farrauto, G.E. Blau, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, Catal. Today, 123 (2007) 224.
- [32] O. Thinon, K. Rachedi, F. Diehl, P. Avenier, Y. Schuurman, Top. Catal. 52 (2009) 1940.
- [33] M.A. Hurtado, C.M.Y. Yeung and S.C. Tsang, Catal. Comm. 9 (2008) 1551.

- [34] A.M.D. Farias, A.P.M.G. Barandas, R.F. Perez and M.A. Fraga, *J. Power Sources* 165 (2007) 854.
- [35] M. Boaro, M. Vicario, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catal. Today*, 77 (2003) 407.
- [36] C. Leitenburg, A. Trovarelli, J. Kašpar, *J. Catal.* 166 (1997) 98.
- [37] G.R. Rao, P. Fornasiero, R.D. Monte, J. Kašpar, G. Vlaic, G. Balducci, S. Meriani, G. Gubitosa, M. Graziani, *J. Catal.* 162 (1996) 1.
- [38] B. M. Reddy, L. Katta, G. Thrimurthulu, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 467.
- [39] R.W. McCabe, L.D. Schmidt, *Surf. Scien.* 60 (1976) 85.
- [40] T. Arakawa, K. Takada, Y. Tsunemine, J. Shiokawa, *Mater. Res. Bull.* 24 (1989) 395.
- [41] F. Huber, Z. Yu, J.C. Walmsley, D. Chen, H.J. Venvik, A. Holmen, *App. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 7.
- [42] T. Ioannides, X.E. Verykios, *J. Catal.* 140 (1993) 353.
- [43] Z. Wu, Z. Sheng, Y. Liu, H. Wang, J. Mo, *J. Haz. Mater.* 185 (2011) 1053.
- [44] B. M. Reddy, G. Thrimurthulu, L. Katta, Y. Yamada, S.E. Park, *J. Phys.Chem. C*, 113, (2009) 15882.
- [45] B. M. Reddy, P. Bharali, P. Saikia, S. E. Park, M. W. E. van den Berg, M. Muhler, W. Grunert, *J. Phys.Chem. C*, 112 (2008) 11729.
- [46] J.C.S. Araujo, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, C. E. Hori, J. L. C. Fierro, J. M. C. Bueno. *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 552.
- [47] D.A. Pawlak, M. Ito, M. Oku, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 504.
- [48] S. Takeda, M. Fukawa, Y. Hayashi, K. Matsumoto, *Thin Solid Films* 339 (1999) 220.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ WGS ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ Fe

9.1. Εισαγωγή

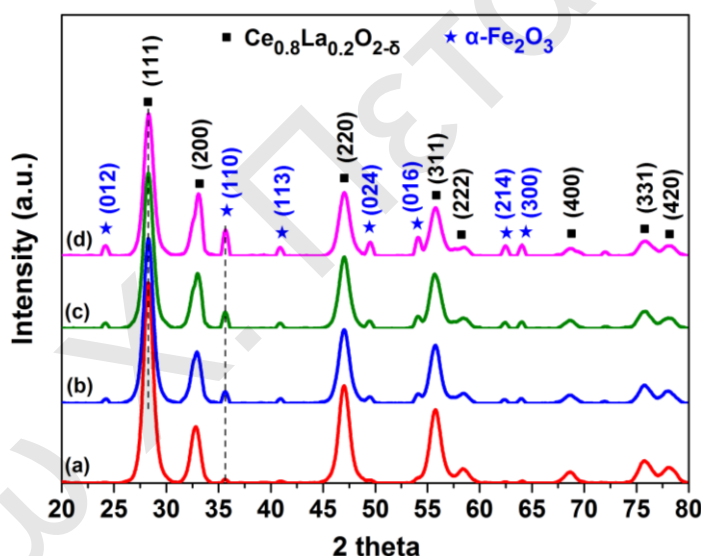
Με στόχο την ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων τα οποία να μη βασίζονται στο Pt (υψηλό κόστος), μελετήθηκε η εναπόθεση Fe στο υπόστρωμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} το οποίο παρουσίασε την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση WGS σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στερεά Ce_{1-x}La_xO_{2-δ} (Κεφ. 5) στην περίπτωση των στηριζόμενων καταλυτών Pt. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε το καταλυτικό σύστημα x %κ.β. Fe (x=10, 15, 20 και 30 %κ.β. Fe)/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Το υπόστρωμα παρασκευάστηκε με τη μέθοδο λύματος-πηκτώματος με χρήση κιτρικού οξέως, ενώ η εναπόθεση Fe έγινε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η επίδραση της φόρτισης Fe στην καταλυτική ενεργότητα του στερεού Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} ως προς την αντίδραση WGS στη θερμοκρασιακή περιοχή 350-600°C. Με στόχο να προσδιοριστούν τα δομικά χαρακτηριστικά και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των στερεών, όπως και η συσχέτιση τους με την καταλυτική ενεργότητα τους ως προς την αντίδραση WGS χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές όπως: *ex situ* και *in situ* XRD, TEM, φασματοσκοπία Mössbauer, BET, *in situ* UV-vis/DRS, OSC, H₂-TPR, TPD-CO, TPD-CO₂ και *in situ* DRIFTS.

9.2. Χαρακτηρισμός Καταλυτών

9.2.1. Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Στο Σχήμα 9.1 δίνονται περιθλασογράμματα XRD στην περιοχή 20-80° για τους στηριζόμενους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x=10, 15, 20 και 30) μετά από πύρωσή τους στους 600°C για 2 h. Σε όλα τα περιθλασογράμματα (Σχήμα 9.1) υπάρχουν οι κορυφές που αποδίδονται στο μικτό οξείδιο Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Συγκεκριμένα, λήφθηκαν κορυφές περίθλασης στις γωνίες 2θ: 28.3, 32.8, 47.1, 55.7, 58.5, 68.6, 75.7 και 78.1°. Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφ. 5, οι κορυφές περίθλασης του μικτού οξειδίου είναι μετατοπισμένες σε μικρότερες γωνίες 2θ σε σχέση με το CeO₂, υποδεικνύοντας την ενσωμάτωση του κατιόντος La³⁺ στο πλέγμα του οξειδίου του δημητρίου. Με αύξηση της φόρτισης Fe στα στερεά δεν παρατηρήθηκε μετατόπιση των κορυφών του Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, κάτι που υποδηλώνει ότι ο Fe εναποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος και δεν

ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα του $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Όμοια αποτελέσματα λήφθηκαν από τον Galvita et al. [1] σε καταλύτες 80 %κ.β. Fe_2O_3 - $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$ οι οποίοι παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο υδρόλυσης της ουρίας. Διαπιστώθηκε η ύπαρξη των φάσεων Fe_2O_3 και στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$. Στα στερεά με φόρτιση Fe 15-30 %κ.β. εμφανίζονται επιπλέον κορυφές οι οποίες αποδίδονται στην κρυσταλλική φάση του αιματίτη (α - Fe_2O_3). Συγκεκριμένα, οι κορυφές περίθλασης στις γωνίες 2θ : 24.2, 35.6, 40.9, 49.5, 54.2, 62.5 και 64.0° αντιστοιχούν στα επίπεδα (012), (110), (113), (024), (016), (214) και (300) του α - Fe_2O_3 (JCPDS 81-0792 XRD card file). Αντίθετα, στον καταλύτη 10 %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ δεν εμφανίστηκαν κορυφές της φάσης α - Fe_2O_3 . Το αποτέλεσμα αυτό πιθανό να υποδεικνύει ότι το μέσο μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων α - Fe_2O_3 είναι κάτω από 4 nm (όριο ανίχνευσης της τεχνικής XRD). Με αύξηση της φόρτισης Fe από 15 σε 30 %κ.β. η ένταση των κορυφών που οφείλονται στον αιματίτη αυξάνεται, κάτι που υποδεικνύει αύξηση του μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων του.



Σχήμα 9.1: Περιθλασογράμματα XRD στην περιοχή 20 - 80° για τους στηριζόμενους καταλύτες (α) 10 %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, (β) 15 %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, (γ) 20 %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και (δ) 30 %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$.

Στον Πίνακα 9.1 δίνεται το μέγεθος των πρωτογενών κρυστάλλων των φάσεων α - Fe_2O_3 και $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ για τα στερεά x %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (x = 0, 10, 15, 20 και 30). Το μέγεθος των σωματιδίων υπολογίστηκε με χρήση της Εξ. Scherrer [2] και του πλάτους στο ήμισυ του μεγίστου (FWHM) της κορυφής (110) και (111) για το α - Fe_2O_3 και $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, αντίστοιχα. Το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων του αιματίτη βρέθηκε να αυξάνεται με αύξηση της φόρτισης Fe στο στερεό. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί το γεγονός ότι όταν διπλασιάζεται η ποσότητα Fe (από 15 σε 30 %κ.β.) στα στερεά δεν

παρατηρείται σημαντική αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων αιματίτη (14.5 έναντι 14.9 nm). Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι το μικτό οξειδίο $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ εμποδίζει τη συσσωμάτωση του $\alpha-Fe_2O_3$. Επιπλέον, το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού διαλύματος $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστο (7.5-7.7 nm) από την παρουσία ή απουσία Fe (Πίνακας 9.1). Το τελευταίο επιβεβαιώνει ότι ο αιματίτης δεν ενσωματώνεται στο κρυσταλλικό πλέγμα του $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$, αλλά εναποτίθεται σε αυτό.

Πίνακας 9.1: Μέσο μέγεθος πρωτογενών σωματιδίων $\alpha-Fe_2O_3$ και $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ για τα στερεά x %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ (x = 0, 10, 15, 20 και 30).

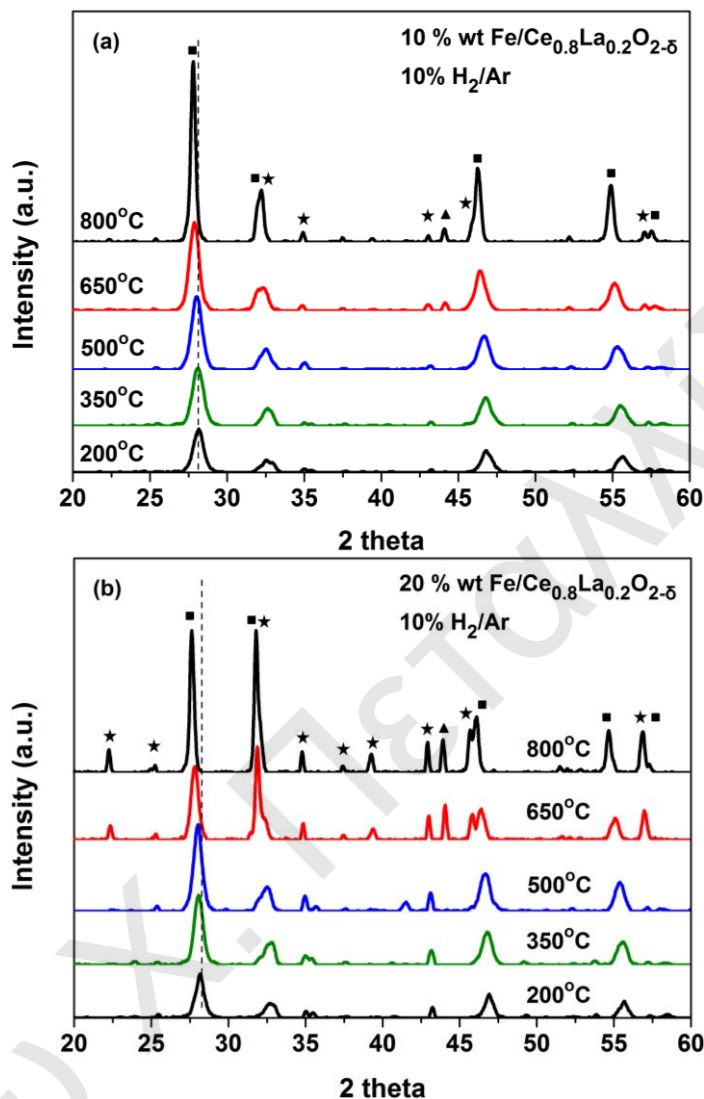
Φόρτιση Fe (%κ.β)	d_c (nm) ^(α)	d_c (nm) ^(β)
	$\alpha-Fe_2O_3$	$Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$
0	-	7.7
10	< 4	7.5
15	14.4	7.8
20	14.6	7.6
30	14.9	7.5

^(α): υπολογίστηκε από το κρυσταλλικό επίπεδο (110) του $\alpha-Fe_2O_3$

^(β): υπολογίστηκε από το κρυσταλλικό επίπεδο (111) του $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$.

Στο Σχήμα 9.2 παρουσιάζονται περιθλασογράμματα XRD που λήφθηκαν μετά από *in situ* προκατεργασία των στερεών με 10 % H_2/Ar στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-800°C για τους στηριζόμενους καταλύτες 10 %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ και 20 %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$. Αρχικά το στερεό θερμάνθηκε *in situ* από τους 25°C σε μια επιθυμητή θερμοκρασία (200-800°C) με ρυθμό 30°C/min, όπου και παρέμεινε για 30 min σε κάθε θερμοκρασία κάτω από τη ροή του μίγματος 20 % O_2/Ar . Στη συνέχεια ψύχθηκε στους 25°C και πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία υπό ροή του μίγματος 10 % H_2/Ar . Στα περιθλασογράμματα του στερεού 10 %κ.β. Fe/ $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ μετά από αναγωγή σε θερμοκρασίες κάτω των 350°C διαπιστώθηκε η ύπαρξη μόνο της φάσης του στερεού διαλύματος $Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$ (Σχήμα 9.2α). Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 500°C γίνονται αντιληπτές κορυφές που αποδίδονται στον αιματίτη. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι με θέρμανση του καταλύτη υπό ροή O_2/Ar μέχρι τους 800°C, και στη συνέχεια θέρμανση υπό ροή H_2/Ar , αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων του αιματίτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η φάση του αιματίτη να μπορεί να ανιχνευθεί. Πάνω από τους 650°C

εμφανίζεται μια νέα κορυφή περίθλασης ($2\theta=44.1^\circ$, Σχήμα 9.2α) η οποία αποδίδεται σε μεταλλικό σίδηρο (Fe^0) [3].



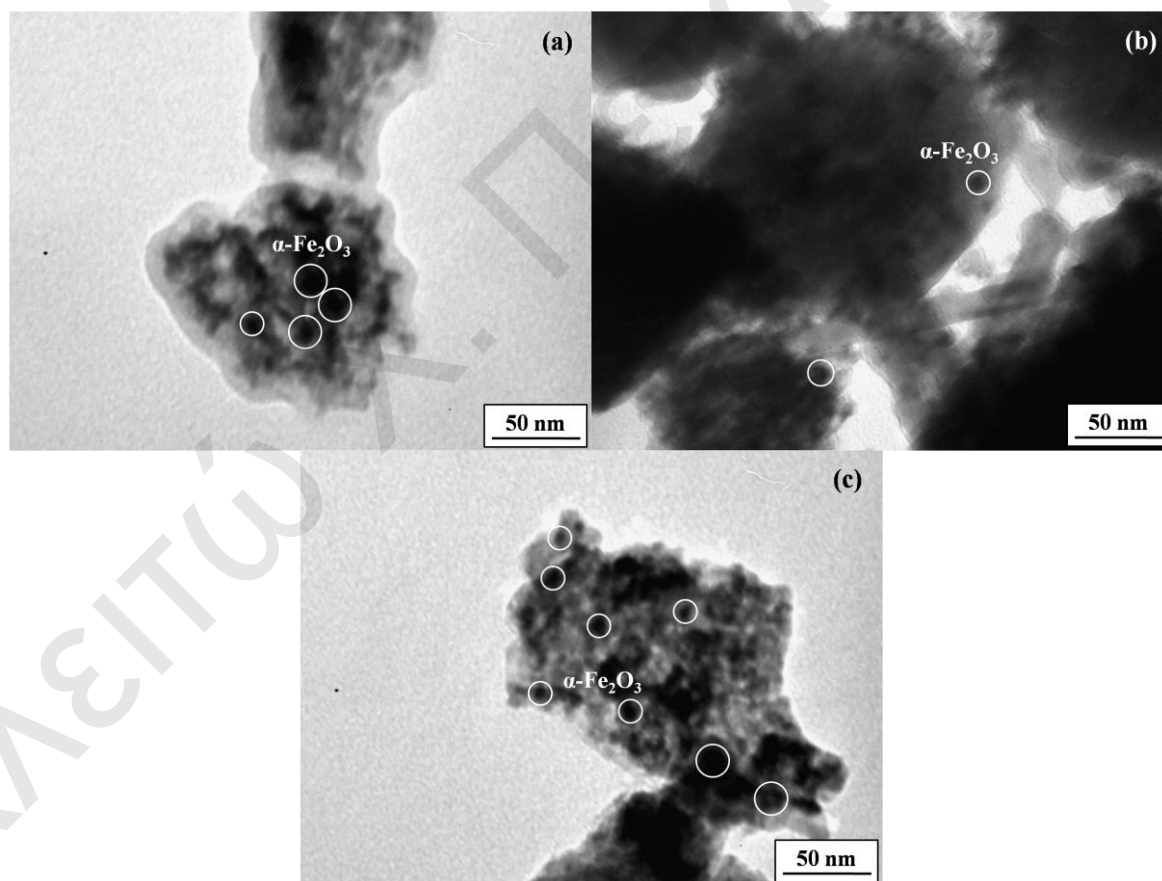
Σχήμα 9.2: Περιθλασογράμματα ακτίνων-X που λήφθηκαν μετά από in situ προκατεργασία των στερεών με 10 % H_2/Ar στην περιοχή 200-800°C για τους στηριζόμενους καταλύτες: (α) 10 % κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και (β) 20 % κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$: ■, Fe_2O_3 : ★ και Fe^0 : ▲.

Στον καταλύτη 20 % κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ μετά από αναγωγή για $T < 650^\circ\text{C}$, έχουν βρεθεί κορυφές περίθλασης που αποδίδονται στον αιματίτη και στο στερεό διάλυμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (Σχήμα 9.2β). Μετά από αναγωγή σε $T > 650^\circ\text{C}$ εμφανίζονται επιπλέον κορυφές αιματίτη στις γωνίες 2θ : 22.3 και 39.3° λόγω της αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων του (JCPDS 81-0792 XRD card file). Επιπλέον, εμφανίζεται κορυφή περίθλασης για μεταλλικό σίδηρο (44.1°). Όμοια αποτελέσματα λήφθηκαν και για τον καταλύτη 30 % κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής αυξάνεται η ένταση των κορυφών του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, του αιματίτη, και του μεταλλικού σιδήρου, αποδεικνύοντας αύξηση του μεγέθους των

σωματιδίων τους. Οι κορυφές περίθλασης του στερεού διαλύματος $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ με αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής μετατοπίζονται σε μικρότερες γωνίες 2θ , αποδεικνύοντας τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος εξαιτίας της μερικής αναγωγής του Ce^{4+} σε Ce^{3+} . Η ιοντική ακτίνα του Ce^{3+} (1.03 Å) είναι μεγαλύτερη από αυτή του Ce^{4+} (0.97 Å), με αποτέλεσμα να προκαλείται διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος.

9.2.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Στο Σχήμα 9.3 παρουσιάζονται φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) που λήφθηκαν μετά από οξείδωση στους 600°C για 2 h των καταλυτών 15 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, 20 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και 30 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$. Στις φωτογραφίες διακρίνονται νανοσωματίδια Fe ομοιόμορφα κατανεμημένα στο υπόστρωμα. Το μέγεθος των σωματιδίων του αιματίτη φαίνεται να κυμαίνεται στην περιοχή 6.2-15 nm για τους τρεις υπόψη καταλύτες.



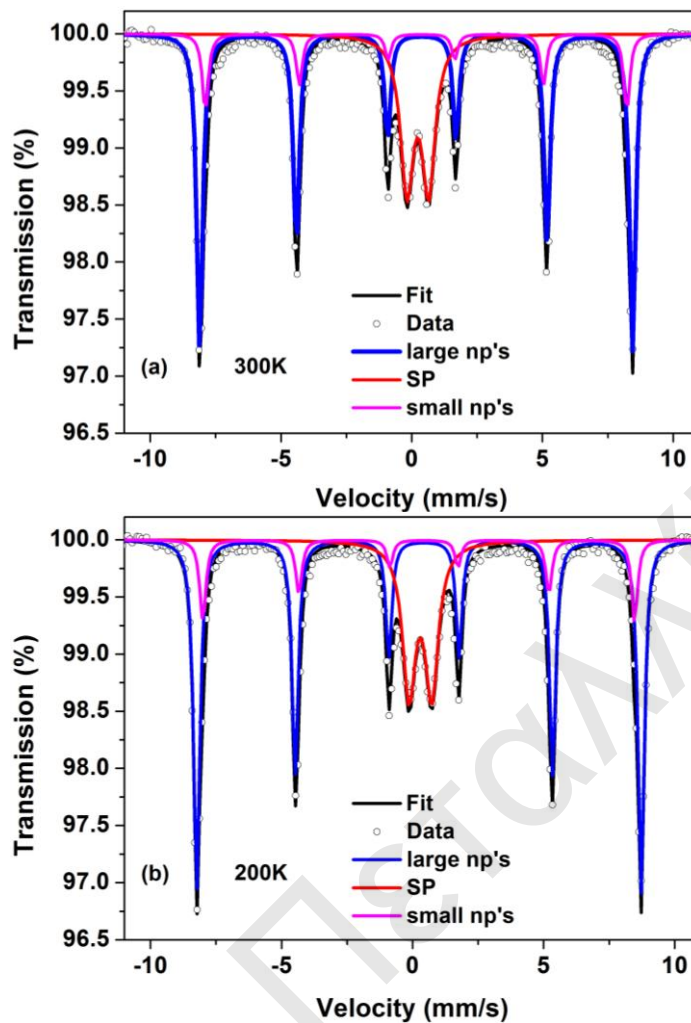
Σχήμα 9.3: Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) που λήφθηκαν μετά από οξείδωση στους 600°C για 2 h των καταλυτών (α) 15 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, (β) 20 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ και (γ) 30 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$.

9.2.3. Φασματοσκοπία Mössbauer

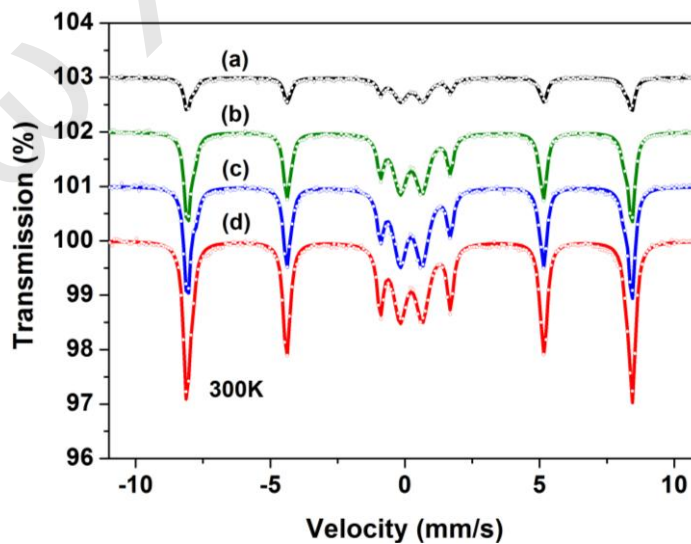
Η φασματοσκοπία Mössbauer χρησιμοποιήθηκε για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των στερεών φάσεων που περιέχουν σίδηρο, καθώς και για την εύρεση των οξειδωτικών καταστάσεων του σιδήρου. Για το σκοπό αυτό λήφθηκαν φάσματα των στηριζόμενων καταλυτών Fe στους 300 K και 200 K. Πριν τη λήψη των φασμάτων Mössbauer τα δείγματα πυρώθηκαν στους 600°C για 2 h.

Στο Σχήμα 9.4 δίνονται φάσματα Mössbauer που καταγράφηκαν στους 300 K και 200 K για τον καταλύτη 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Στο φάσμα που λήφθηκε στους 300 K (Σχήμα 9.4α) παρατηρείται η ύπαρξη τριών φάσεων σιδήρου. Οι τιμές των παραμέτρων Mössbauer που λήφθηκαν στους 300 K δίνονται στον Πίνακα 9.2. Το συστατικό με τη μεγαλύτερη ένταση στο φάσμα (57% του σιδήρου) έχει τιμές υπέρλεπτου πεδίου (hyperfine field, H.F.), ισομερούς μετατόπισης (isomer shift, I.S.) και τετραπολικής σχάσης (quadrupole splitting, ΔEq) που αντιστοιχούν στη φάση του αιματίτη (α-Fe₂O₃) με μέγεθος σωματιδίων πάνω από από 50 nm. Επιπλέον, με βάση τις παραμέτρους Mössbauer (Πίνακας 9.2) διαπιστώθηκε η ύπαρξη μιας άλλης φάσης αιματίτη (14 %) με σωματίδια κάτω από 50 nm. Το υπόλοιπο ποσοστό σιδήρου στο στερεό (29 %) αποδίδεται σε υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια αιματίτη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [4], το φάσμα των υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων αιματίτη δείχνει μέγεθος σωματιδίων ίσο με 15 nm. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις μετρήσεις XRD. Στους 200 K το φάσμα είναι όμοιο με αυτό που λήφθηκε σε θερμοκρασία δωματίου όπου διαπιστώθηκε η ύπαρξη των ίδιων φάσεων σιδήρου (Σχήμα 9.4β και Πίνακας 9.3). Τα φάσματα που λήφθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (200 K) θεωρούνται περισσότερο αξιόπιστα λόγω καλύτερης ποιότητας του φάσματος, γεγονός το οποίο οφείλεται σε αύξηση του κλάσματος των διεγέρσεων και απορροφήσεων μηδενικής ενέργειας οπισθοδρόμησης [5].

Στο Σχήμα 9.5 παρουσιάζονται φάσματα Mössbauer σε θερμοκρασία δωματίου στους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 10, 15, 20 και 30), όπου στον Πίνακα 9.2 δίνονται οι παράμετροι Mössbauer. Στον Πίνακα 9.3 δίνονται οι παράμετροι Mössbauer στους 200 K για τον καταλύτη 20 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Σε όλα τα στερεά διαπιστώθηκε η φάση του αιματίτη σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD.



Σχήμα 9.4: Φάσματα Mössbauer (α) στους 300 K και (β) 200 K για τον καταλύτη 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (np's = νανοσωματίδια, και SP = υπερπαραμαγνητικά).



Σχήμα 9.5: Φάσματα Mössbauer στους 300 K για τους καταλύτες (α) 10 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, (β) 15 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, (γ) 20 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και (δ) 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

Πίνακας 9.2: Τιμές των παραμέτρων Mössbauer στους 300 K για τους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 10, 15, 20 και 30).

Καταλύτης	Φάσεις	I.S. (mm/s)	H.F. (T)	ΔEq(mm/s)	Int (%)
30 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	Αιματίτης 1	0.38	51.6	-0.22	57
	Αιματίτης 2	0.37	50.3	-0.20	14
	Υπερπαραμαγνητ.	0.34	0	0.82	29
20 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	Αιματίτης 1	0.38	51.5	-0.22	53
	Αιματίτης 2	0.39	49.5	-0.20	11
	Υπερπαραμαγνητ.	0.33	0	0.82	36
15 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	Αιματίτης 1	0.38	51.4	-0.22	53
	Αιματίτης 2	0.38	49.8	-0.22	12
	Υπερπαραμαγνητ.	0.34	0	0.82	34
10 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	Αιματίτης 1	0.38	51.4	-0.22	56
	Αιματίτης 2	0.40	48.5	-0.06	8
	Υπερπαραμαγνητ.	0.35	0	0.82	36

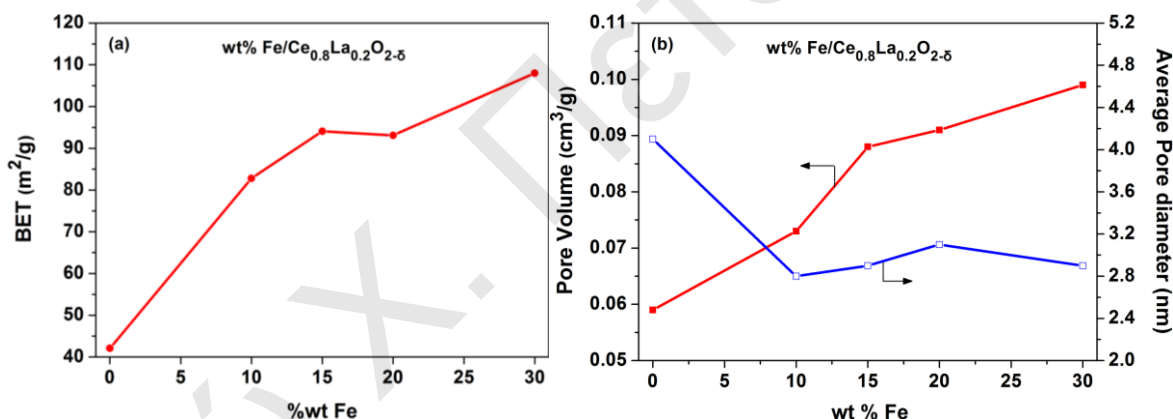
Πίνακας 9.3: Τιμές των παραμέτρων Mössbauer στους 200 K για τους καταλύτες 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} και 20 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

Καταλύτης	Φάσεις	I.S. (mm/s)	H.F. (T)	ΔEq(mm/s)	Int (%)
30 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	Αιματίτης 1	0.44	52.8	-0.18	59
	Αιματίτης 2	0.44	51.4	-0.20	14
	Υπερπαραμαγνητ.	0.40	0	0.86	27
20 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	Αιματίτης 1	0.45	52.8	-0.20	52
	Αιματίτης 2	0.44	51.3	-0.20	15
	Υπερπαραμαγνητ.	0.40	0	0.82	33

9.2.4. Μέθοδος B.E.T.

Στο Σχήμα 9.6 δίνεται η επίδραση της φόρτισης Fe στην ειδική επιφάνεια B.E.T, στον ειδικό όγκο πόρων, και στη μέση διάμετρο πόρων των στηριζόμενων καταλυτών x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30). Με αύξηση της φόρτισης σιδήρου αυξάνεται η ειδική επιφάνεια των στερεών. Συγκεκριμένα, με εναπόθεση 10 %κ.β. Fe στο στερεό διάλυμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} η ειδική επιφάνεια του στερεού αυξάνεται κατά 2.0 φορές. Αντίθετα, με αύξηση του Fe από 10 σε 30 %κ.β. η τιμή BET αυξάνεται κατά 1.3 φορές. Έχει αναφερθεί [6-8] ότι η σύνθεση στερεών κόνεων παρουσία ανόργανων οξέων (π.χ. HCl, HNO₃, H₃PO₄) και οργανικών οξέων (π.χ. κιτρικό και οξαλικό οξύ) έχει σαν στόχο

την αύξηση της ειδικής επιφάνειας των στερεών. Στην παρούσα Δ.Δ. για την εναπόθεση του Fe στο υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε η ένωση $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Η αύξηση του Fe από 10 σε 30 %κ.β. στα στερεά έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στο διάλυμα. Παρόλο που το pH του διαλύματος ρυθμιζόταν στη τιμή 9.5 με διάλυμα αμμωνίας, η αμμωνία εξατμιζόταν, με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά το pH του διαλύματος πριν ρυθμιστεί ξανά στο 9.5. Διαπιστώθηκε ότι η μείωση του pH σχετιζόταν με τη συγκέντρωση του Fe στο διάλυμα, και κατά συνέπεια με τη συγκέντρωση των νιτρικών αλάτων στο διάλυμα. Μια άλλη πιθανή εξήγηση που μπορεί να δοθεί για την αύξηση της ειδικής επιφάνειας είναι ότι ο αιματίτης βοηθά στην αύξηση του πορώδους του υποστρώματος. Το πιο πάνω αποτέλεσμα απορρέει από το γεγονός ότι το μέγεθος των σωματιδίων $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ παραμένει σταθερό με αύξηση της φόρτισης Fe (Πίνακας 9.1). Ο όγκος των πόρων μειώνεται κατά 1.4 φορές και η μέση διάμετρος των πόρων αυξάνεται κατά 1.7 φορές συγκρίνοντας το στερεό υπόστρωμα απουσία Fe με το στερεό υπόστρωμα παρουσία 30 %κ.β. Fe.

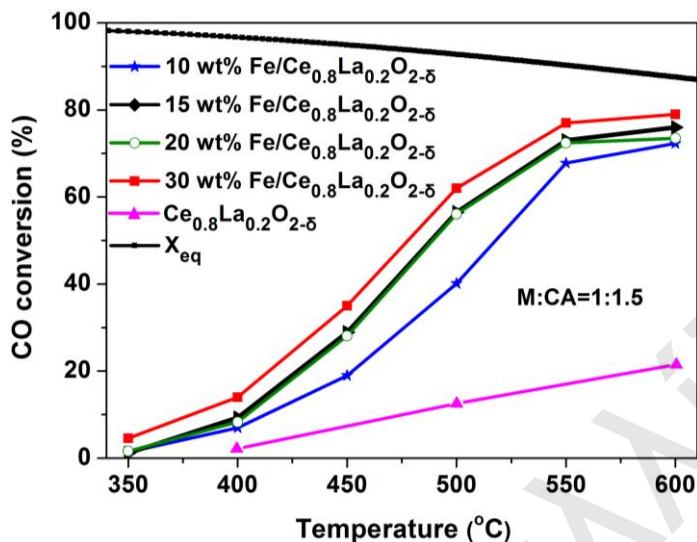


Σχήμα 9.6: Επίδραση της φόρτισης Fe (α) στην ειδική επιφάνεια B.E.T και (β) στον ειδικό όγκο πόρων και στη μέση διάμετρο πόρων των στηριζόμενων καταλυτών x %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (x = 0, 10, 15, 20 και 30).

9.3. Καταλυτικές Μετρήσεις

Στο Σχήμα 9.7 παρουσιάζεται η επίδραση της φόρτισης Fe στη μετατροπή του CO συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης WGS σε καταλύτες x %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (x = 0, 10, 15, 20 και 30). Η καμπύλη X_{eq} vs. T αντιπροσωπεύει τη μέγιστη δυνατή μετατροπή του CO όταν η αντίδραση WGS βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία [9]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.7, με αύξηση της φόρτισης Fe αυξάνεται η καταλυτική ενεργότητα. Συγκεκριμένα, με αύξηση της φόρτισης από 10 σε 30 %κ.β. Fe η μετατροπή του CO στους 500°C αυξάνεται κατά 1.5 φορές. Το στερεό υπόστρωμα απουσία Fe ($\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$) παρουσιάζει τη μικρότερη μετατροπή CO σε όλη τη θερμοκρασιακή

περιοχή. Η μετατροπή του CO στους 500°C αυξάνεται κατά 3.2 φορές συγκρίνοντας το στερεό απουσία Fe με το στερεό παρουσία της μικρότερης φόρτισης Fe (10 %κ.β.).



Σχήμα 9.7: Επίδραση της φόρτισης Fe στη μετατροπή CO συναρτήσει της θερμοκρασίας αντίδρασης WGS σε καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30). Πειραματικές συνθήκες: m_{cat} = 0.5 g, GHSV = 40,000 h⁻¹, σύσταση τροφοδοσίας = 3 % CO/10 % H₂O/He.

Από τα αποτελέσματα της τεχνικής XRD διαπιστώθηκε ότι το μικτό οξειδίο δημητρίου εμποδίζει τη συσσωμάτωση του αιματίτη (Πίνακας 9.1). Ο Galvita et al. [10] μελέτησαν τους καταλύτες Fe₂O₃-CeO₂, Fe₂O₃-La₂O₃ και Fe₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ} ως προς την αντίδραση WGS όπου διαπίστωσαν ότι η κύρια αιτία απενεργοποίησης των καταλυτών ήταν η συσσωμάτωσή τους. Ο καταλύτης Fe₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ} παρουσίασε τη μεγαλύτερη μετατροπή CO και σταθερότητα ως προς την αντίδραση WGS. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με την παρατήρηση που εξάχθηκε από τις μετρήσεις XRD (Σχήμα 9.1 και Πίνακας 9.1). Επιπλέον, συγκρίνοντας τα καταλυτικά αποτελέσματα με τις μετρήσεις BET διαπιστώθηκε η ύπαρξη γραμμικής συσχέτισης.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [1, 11, 12] η παραγωγή CO₂ στην αντίδραση WGS σε καταλύτες σιδήρου πιθανόν να προέρχεται από: (α) την οξείδωση του CO από πλεγματικά οξυγόνα του υποστρώματος, και (β) την αντίδραση Boudouard. Στην πρώτη περίπτωση το CO ανάγει το οξειδίο του σιδήρου (Εξ. 9.1) σε FeO_x και στη συνέχεια το νερό επανοξειδώνει το FeO_x προς παραγωγή H₂ σύμφωνα με την Εξ. 9.2:



Στην δεύτερη περίπτωση σχηματίζονται ανθρακικά είδη στην επιφάνεια του καταλύτη κατά τη διάρκεια της αντίδρασης που περιγράφεται από την Εξ. 9.1, όπου μέσω της

αντίδρασης Boudouard (Εξ. 9.3) παράγεται CO₂ και άνθρακας. Ακολούθως, το νερό αντιδρά με τον προσροφημένο άνθρακα και παράγεται CO και H₂ σύμφωνα με την Εξ. 9.4:

$$2 \text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2 \quad (9.3)$$

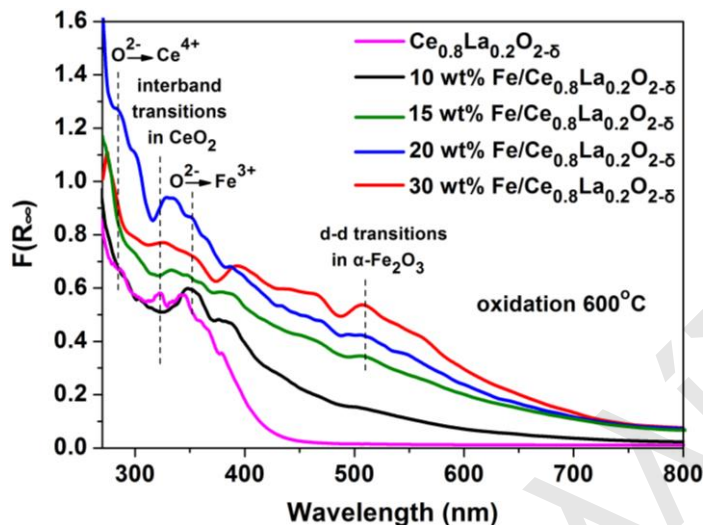

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης WGS στα καταλυτικά συστήματα σιδήρου δεν έχει εξακριβωθεί. Ο Galvita et al. [1] για να εξετάσουν ποιες από τις πιο πάνω αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα, πραγματοποίησαν το εξής πείραμα. Στον καταλύτη 80 %κ.β. Fe₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ} στάλθηκε μίγμα C¹⁸O/He στους 600°C. Αρχικά διαπίστωσαν σημαντική κατανάλωση C¹⁸O και παραγωγή C¹⁶O¹⁸O. Στη συνέχεια παρατήρησαν μείωση της συγκέντρωσης του C¹⁶O¹⁸O και ταυτόχρονη αύξηση των C¹⁸O και C¹⁸O¹⁸O. Η παραγωγή C¹⁶O¹⁸O οφείλεται στην οξείδωση του C¹⁸O από πλεγματικά οξυγόνα. Αντίθετα, ο σχηματισμός C¹⁸O¹⁸O έχει αποδοθεί στην αντίδραση Boudouard. Επίσης, για T<350°C παράχθηκε μόνο C¹⁶O¹⁸O. Έτσι, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι για T<350°C το CO₂ παράγεται μέσω της οξείδωσης του CO από πλεγματικά οξυγόνα του υποστρώματος (Εξς. 9.1-9.2), ενώ για T>350°C το CO₂ σχηματίζεται είτε μέσω της οξείδωσης του CO από πλεγματικά οξυγόνα είτε μέσω της αντίδρασης Boudouard (Εξς. 9.1-9.4).

9.4. Κατανόηση της Επίδρασης της Φόρτισης Fe στην Καταλυτική Συμπεριφορά

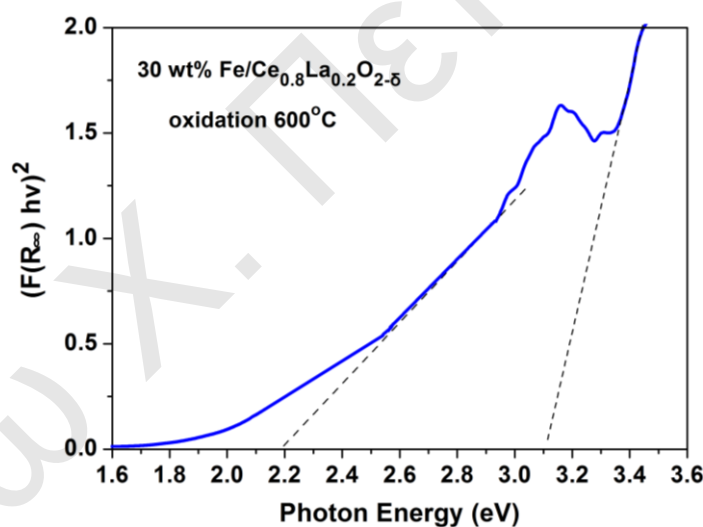
9.4.1. In situ φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης υπεριώδους-ορατού

Στο Σχήμα 9.8 παρουσιάζονται φάσματα UV-Vis/DRS που λήφθηκαν στα στερεά x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30) μετά από οξείδωση (10 % O₂/Ar) στους 600°C για 1 h. Όλα τα φάσματα λήφθηκαν υπό ροή Ar στους 25°C. Το μικτό οξείδιο Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} εμφανίζει δυο κορυφές απορρόφησης, μια στα 280 nm, η οποία αποδίδεται σε μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου από τη ζώνη O²⁻ 2p σε αυτή του Ce⁴⁺ 4f, και άλλη μια στα 325 nm, που οφείλεται σε μεταπτώσεις μεταξύ των ζωνών (interband transitions) του CeO₂ [13]. Τα στερεά x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 10, 15, 20 και 30) παρουσιάζουν αυξημένη απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους και ορατού σε σύγκριση με το υπόστρωμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Η αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους και ορατού οφείλεται στην παρουσία του Fe₂O₃. Διαπιστώθηκε ότι όσο αυξάνεται το Fe₂O₃ στα στερεά ενισχύεται η ένταση των κορυφών. Αντίστοιχα αποτελέσματα λήφθηκαν από τον Reddy et al. [14] σε καταλύτες Fe/CeO₂. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [14, 15] η αύξηση της απορρόφησης στη περιοχή του υπεριώδους οφείλεται στη μετάπτωση μεταφοράς φορτίου από το O²⁻ 2p στο Fe³⁺ 3d. Αντίθετα, η αύξηση της απορρόφησης στη περιοχή του ορατού αντιστοιχεί σε d-d μετάπτωσεις του Fe₂O₃ (2Fe³⁺ → Fe²⁺+Fe⁴⁺) [14,

16]. Η θέση της κορυφής στην περιοχή του ορατού εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [17].



Σχήμα 9.8: Φάσματα UV-Vis/DRS που λήφθηκαν στα στερεά x %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ ($x = 0, 10, 15, 20$ και 30) μετά από οξείδωση ($10\% \text{O}_2/\text{Ar}$) στους 600°C για 1 h .



Σχήμα 9.9: Υπολογισμός του ενεργειακού χάσματος του στερεού $30\% \text{κ.β. Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ μετά από οξείδωση ($10\% \text{O}_2/\text{Ar}$) στους 600°C για 1 h .

Στο Σχήμα 9.9 παρουσιάζεται ο τρόπος υπολογισμού του ενεργειακού χάσματος του στερεού $30\% \text{κ.β. Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ μετά από οξείδωση ($10\% \text{O}_2/\text{Ar}$) στους 600°C για 1 h . Όπως φαίνεται από το Σχήμα 9.9 υπάρχουν δυο γραμμικές περιοχές στο φάσμα οι οποίες αντιστοιχούν στο ενεργειακό χάσμα του αιματίτη και του οξειδίου του δημητρίου. Στα στερεά υπάρχουν δυο φάσεις, όπως διαπιστώθηκε από το XRD, όπου και των δυο φάσεων το ενεργειακό χάσμα εμπίπτει στην περιοχή του υπεριώδους ($\text{O}^{2-} 2p \rightarrow \text{Ce}^{4+} 4f$ και $\text{O}^{2-} 2p \rightarrow \text{Fe}^{3+} 3d$). Το ενεργειακό χάσμα του μικτού οξειδίου $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ βρέθηκε ίσο με 3.10

eV και του Fe₂O₃ 2.20 eV. Η τιμή του ενεργειακού χάσματος επιβεβαιώνει την ύπαρξη του αιματίτη στα στερεά [18, 19].

Η παρουσία του Fe₂O₃ στα καταλυτικά συστήματα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας των υπόψη στερεών. Ο αιματίτης έχει μικρότερο ενεργειακό χάσμα (2.2 eV) σε σχέση με το στερεό Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, κάτι το οποίο υποδεικνύει μεγαλύτερη ροή ηλεκτρονίων από τον αιματίτη προς το προσροφημένο CO, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η οξείδωση του CO ή η διάσπαση του νερού στο υπόστρωμα.

9.4.2. Μέτρηση αποθηκευτικής ικανότητας οξυγόνου

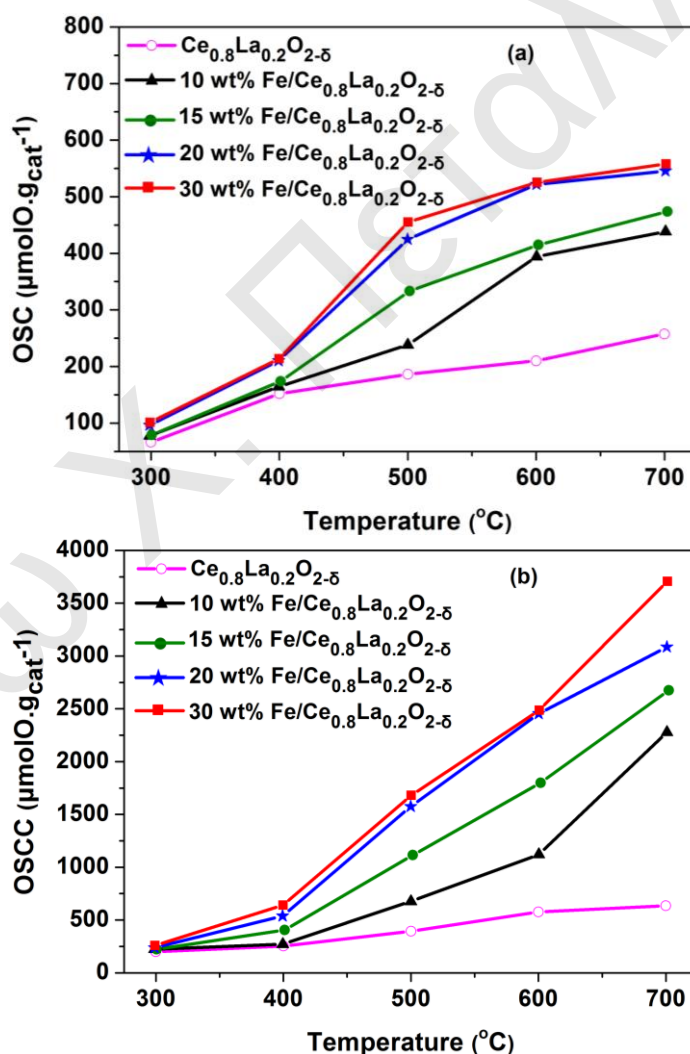
Στο Σχήμα 9.10 δίνονται οι ποσότητες OSC και OSCC ($\mu\text{mol O g}_{\text{cat}}^{-1}$) που μετρήθηκαν με χρήση της τεχνικής παλμών H₂/O₂ για τους στηριζόμενους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30) στη θερμοκρασιακή περιοχή 300-700°C. Με αύξηση της θερμοκρασίας οι ποσότητες OSC και OSCC αυξάνουν. Για παράδειγμα, για τον καταλύτη 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} παρατηρήθηκε αύξηση του OSC και OSCC κατά 5.6 και 15 φορές, αντίστοιχα, με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 300 στους 700°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού αντίδρασης του υδρογόνου με τα πλεγματικά οξυγόνα καθώς και σε αύξηση της διάχυσης των οξυγόνων από τη κύρια δομή στην επιφάνεια του στερεού. Το στερεό διάλυμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} παρουσιάζει τις μικρότερες τιμές OSC και OSCC σε σχέση με τους στηριζόμενους καταλύτες Fe. Με αύξηση της φόρτισης Fe αυξάνεται η ποσότητα OSC και OSCC. Συγκεκριμένα, η τιμή του OSC αυξάνεται κατά 1.3, 1.8, 2.2 και 2.4 φορές στους 500°C μετά από εναπόθεση 10, 15, 20 και 30 %κ.β. Fe στο υπόστρωμα (Σχήμα 9.10α).

Τα πιο πάνω είναι σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη από την ερευνητική ομάδα ετερογενούς κατάλυσης του Πανεπιστημίου Κύπρου [20] σε καταλύτες x %κ.β. Fe/1 %κ.β. Pd-Rh/20 %κ.β. CeO₂-Al₂O₃, όπου παρατηρήθηκε αύξηση των OSC και OSCC με αύξηση της φόρτισης Fe από 0.1-0.3 %κ.β. Ο Yamazaki et al. [21] διαπίστωσαν αύξηση στην τιμή OSC στους 300°C με αύξηση της φόρτισης του Fe₂O₃ από 3.3 έως 13.2 %κ.β. για τα καταλυτικά συστήματα Pt-Ba/Al₂O₃-CeO₂-Fe₂O₃. Το οξείδιο του σιδήρου έχει την ικανότητα να αποθηκεύει και να απελευθερώνει άτομα οξυγόνου κάτω από οξειδωτικές και αναγωγικές συνθήκες, αντίστοιχα. Έτσι, μπορεί να συνεισφέρει στην ποσότητα του OSC σύμφωνα με τις πιο κάτω αντιδράσεις [21]:



Από τα αποτελέσματα *in situ* XRD (Σχήμα 9.2) διαπιστώθηκε η ύπαρξη μεταλλικού Fe σε θερμοκρασίες πάνω από τους 650°C, κάτι που επιβεβαιώνει ότι ο σίδηρος μπορεί εύκολα να αλλάζει οξειδωτικές καταστάσεις ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$) και να σχηματίζει κενές θέσεις οξυγόνου σε φάσεις οξειδίου του σιδήρου.

Συγκρίνοντας τα καταλυτικά αποτελέσματα με τις μετρήσεις OSC παρατηρείται μια γραμμική σχέση μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ότι η ύπαρξη ευκίνητων ειδών οξυγόνου στα υπό μελέτη συστήματα σιδήρου αποτελούν σημαντικό παράγοντα. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS τα ευκίνητα είδη οξυγόνου οδηγούν σε οξείδωση του CO προς CO₂ και τη δημιουργία μιας κενής θέσης οξυγόνου σύμφωνα με την Εξ. 9.1. Ακολούθως, το νερό επανοξειδώνει την ανηγμένη επιφάνεια του καταλύτη προς παραγωγή υδρογόνου (Εξ. 9.2).



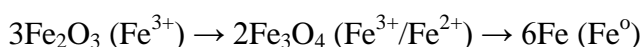
Σχήμα 9.10: Ποσότητες (α) OSC και (β) OSCC ($\mu\text{mol O g}_{\text{cat}}^{-1}$) που μετρήθηκαν με χρήση της τεχνικής παλμών H₂/O₂ για τους στηριζόμενους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30) στη θερμοκρασιακή περιοχή 300-700°C.

9.4.3. Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή με H₂ (TPR-H₂)

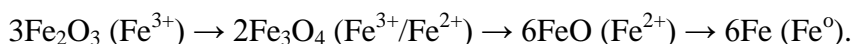
Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τη μελέτη της αναγωγής τόσο του υποστρώματος Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} όσο και του στηριζόμενου οξειδίου του σιδήρου (α-Fe₂O₃). Τα θερμοκρασιακά προφίλ λήφθηκαν μετά από οξειδωση των καταλυτών στους 600°C για 2 h (20% O₂/He). Στο Σχήμα 9.11 παρουσιάζονται τα προφίλ H₂-TPR που λήφθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30).

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 9.11, η εναπόθεση Fe στο στερεό διάλυμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση των κορυφών H₂-TPR σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η αναγωγή του Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} ξεκινά στους 300°C ενώ μετά από την εναπόθεση 10 %κ.β. Fe το προφίλ H₂-TPR μετατοπίζεται κατά 100°C προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Με περαιτέρω αύξηση του Fe στο στερεό παρατηρείται μια σταδιακή μετατόπιση των κορυφών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και αύξηση της έντασης όλων των κορυφών αναγωγής. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι το μέγεθος των σωματιδίων Fe των στηριζόμενων καταλυτών επηρεάζει την ικανότητα αναγωγής των στερεών. Έχει αναφερθεί [22-24] ότι η θέση των κορυφών αναγωγής στο φάσμα H₂-TPR εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων του αιματίτη. Σύμφωνα με μελέτες H₂-TPR στα καταλυτικά συστήματα Fe/Al₂O₃ με διαφορετικό μέγεθος κρυσταλλιτών αιματίτη, διαπιστώθηκε μετατόπιση των προφίλ H₂-TPR σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και αύξηση της έντασης της κορυφής αναγωγής στη χαμηλή θερμοκρασία, με αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων αιματίτη [22]. Η ίδια ομάδα ερευνητών αναφέρει ότι η ικανότητα αναγωγής των μικρότερων σωματιδίων αιματίτη μειώνεται εξαιτίας των ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά του Σχήματος 9.11 και με τις μετρήσεις XRD (Σχήμα 9.1). Η ειδική επιφάνεια των στερεών (Σχήμα 9.6) αναμένεται να καθορίζει το ρυθμό αναγωγής του στερεού αφού η συγκέντρωση των διαθέσιμων επιφανειακών οξυγόνων ανά γραμμάριο καταλύτη είναι μεγαλύτερη για τους καταλύτες με υψηλή ειδική επιφάνεια. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 9.6 και 9.11, με αύξηση της ειδικής επιφάνειας τα προφίλ H₂-TPR μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Με βάση τη βιβλιογραφία [22, 24-28] η αναγωγή του αιματίτη πραγματοποιείται είτε σε δυο στάδια:

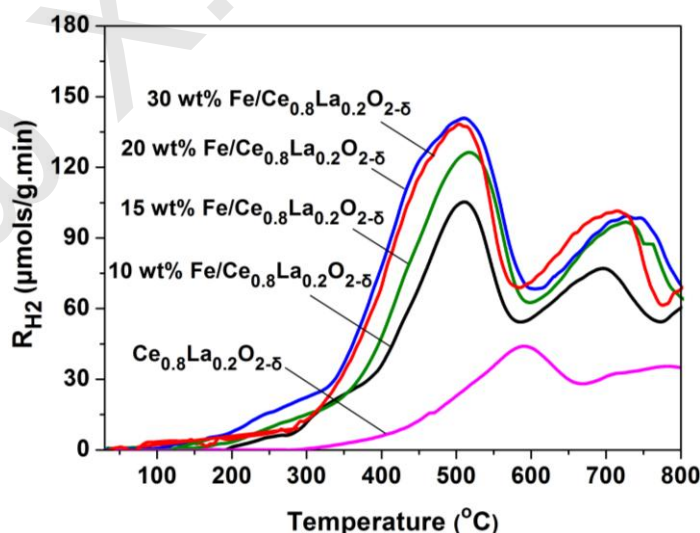


είτε σε τρία στάδια:



Σύμφωνα με τον Gonzalez et al. [28] ο αιματίτης παρουσιάζει κορυφές αναγωγής στους 510°C (σχηματισμός μαγνητίτη, Fe_3O_4) και στους 770°C (σχηματισμός Fe^0). Ο Khan et al. [24] στο προφίλ H_2 -TPR του αιματίτη παρατήρησαν τρεις κορυφές. Η πρώτη κορυφή (348°C) αντιστοιχεί στην αναγωγή του αιματίτη (Fe_2O_3) σε μαγνητίτη (Fe_3O_4), η δεύτερη (621°C) σε αναγωγή του μαγνητίτη (Fe_3O_4) σε βουστίτη (FeO), και η τρίτη κορυφή ($T > 800^\circ\text{C}$) σε πλήρη αναγωγή του FeO σε Fe^0 . Η ίδια ομάδα ερευνητών μελέτησε την αναγωγή του στερεού $\text{Fe}_{1.82}\text{Ce}_{1.18}\text{O}_3$, όπου διαπίστωσαν την ύπαρξη τεσσάρων κορυφών [24]. Σε θερμοκρασίες στην περιοχή 200-400°C ο αιματίτης ανάγεται σε μαγνητίτη, στους 350-400°C ανάγεται η επιφάνεια του CeO_2 , στους 400-800°C είναι δυνατή η αναγωγή του μαγνητίτη σε βουστίτη, ενώ για $T > 600^\circ\text{C}$ ανάγεται το CeO_2 στα βαθύτερα εσωτερικά στρώματα του [24].

Στις μελέτες *in situ* XRD (Σχήμα 9.2) που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, λήφθηκαν κορυφές αιματίτη και μεταλλικού σιδήρου σε θερμοκρασίες πάνω από τους 650°C μετά από κατεργασία των στερεών για 30 min με το μίγμα H_2/Ar . Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι κάποιο μόνο μικρό μέρος του αιματίτη ανάγεται σε Fe^0 . Η μη ύπαρξη κορυφών μαγνητίτη και βουστίτη πιθανόν να οφείλεται στο χρόνο ισοθερμοκρασιακής αναγωγής (30 min στους 650 και 800°C) που απαιτείται για πλήρη αναγωγή του αιματίτη σε Fe^0 . Επίσης, πιθανόν να σχηματίζεται η φάση του μαγνητίτη και βουστίτη αλλά η μέτρηση τους να μη εμπίπτει στα όρια ανίχνευσης της τεχνικής XRD ($< 4 \text{ nm}$ και $< 5 \text{ \%κ.β.}$).



Σχήμα 9.11: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής με υδρογόνο (H_2 -TPR) που λήφθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες x %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ (x = 0, 10, 15, 20 και 30).

Με βάση την πιο πάνω συζήτηση μπορεί να ειπωθεί ότι οι κορυφές στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-400°C αντιστοιχούν σε αναγωγή του αιματίτη σε μαγνητίτη, στους 300-650°C σε αναγωγή της επιφάνειας του CeO_2 , στους 400-800°C σε αναγωγή του

μαγνητίτη σε βουσίτη, ενώ για $T > 650^{\circ}\text{C}$ σε αναγωγή του CeO_2 στα βαθύτερα εσωτερικά στρώματα καθώς και σε αναγωγή του βουσίτη σε μεταλλικό σίδηρο.

Η συνολική ποσότητα του υδρογόνου που καταναλώνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος H_2 -TPR δίνεται στον Πίνακα 9.4. Από τα αποτελέσματα αυτά διαπιστώνεται ότι η εναπόθεση Fe στο υπόστρωμα αυξάνει σημαντικά την ικανότητα αναγωγής του. Συγκρίνοντας το υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ με τον καταλύτη που περιέχει 30 %κ.β. Fe παρατηρείται αύξηση της κατανάλωσης υδρογόνου κατά 5.7 φορές. Από τα αποτελέσματα του Σχήματος 9.11 και του Πίνακα 9.4 συμπεραίνεται ότι η εναπόθεση Fe στο υπόστρωμα $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ενισχύει την ικανότητα αναγωγής του.

Ο καταλύτης 30 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ παρουσίασε την υψηλότερη μετατροπή CO και τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ευκίνητων οξυγόνων. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η ύπαρξη ευκίνητων ειδών οξυγόνων στα καταλυτικά συστήματα σιδήρου αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την αντίδραση WGS.

Πίνακας 9.4: Συνολική ποσότητα καταναλισκόμενου H_2 (N_{H_2} , $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) στα πειράματα H_2 -TPR για τους καταλύτες x %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (x = 0, 10, 15, 20 και 30).

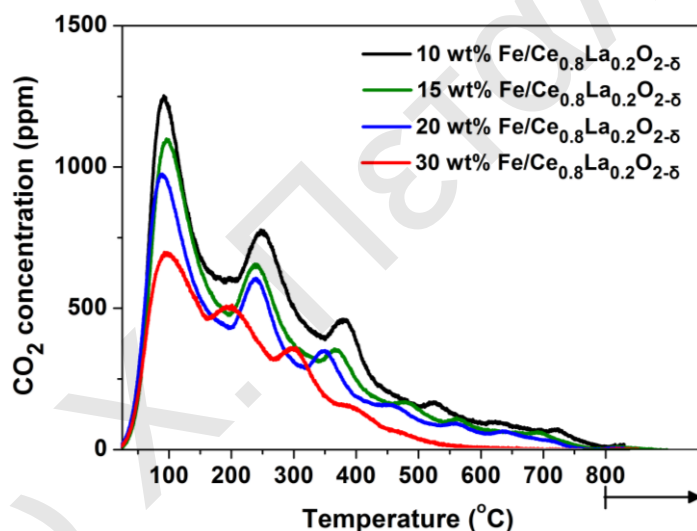
Καταλύτες	N_{H_2} ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$) ^(α)
$\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	244.7
10 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	1034.9
15 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	1256.9
20 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	1303.9
30 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	1396.3

^(α): ολοκληρώθηκαν μέχρι τους 800°C .

9.4.4. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφιση CO_2 (TPD- CO_2)

Στο Σχήμα 9.12 παρουσιάζονται προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφισης CO_2 (TPD- CO_2) που λήφθηκαν στους καταλύτες x %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (x = 0, 10, 15, 20 και 30) μετά από χημική προσρόφιση με το μίγμα 5 % CO_2/He σε θερμοκρασία δωματίου. Όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 9.12, εμφανίζονται τρεις ευδιάκριτες κορυφές εκρόφισης CO_2 και μια ευρεία στην περιοχή $450\text{-}750^{\circ}\text{C}$. Το προφίλ TPD- CO_2 του υποστρώματος $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (απουσία Fe) δίνεται στο Κεφ. 5 (§5.4.2), όπου παρατηρήθηκαν μεγάλες κορυφές εκρόφισης CO_2 στην υψηλή θερμοκρασιακή περιοχή $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$, σε αντίθεση με τους στηριζόμενους καταλύτες Fe. Οι κορυφές εκρόφισης του στερεού 30 %κ.β. Fe/ $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ολοκληρώνονται μέχρι τους 550°C , ενώ στους υπόλοιπους στηριζόμενους καταλύτες Fe η εκρόφιση CO_2 συνεχίζεται μέχρι τους 750°C .

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [29-31], τα είδη αυτά μπορεί να είναι χαμηλής ($T \sim 100^\circ\text{C}$), μέτριας ($T \sim 300^\circ\text{C}$) και υψηλής ($T > 400^\circ\text{C}$) ισχύος. Με αύξηση του Fe από 10 σε 30 %κ.β. στα στερεά διαπιστώθηκε μετατόπιση των κορυφών εκρόφησης CO_2 σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αποδεικνύοντας το σχηματισμό ανθρακικών ειδών χαμηλής και μέτριας ισχύος. Έχει αναφερθεί ότι το Fe_2O_3 παρουσιάζει κορυφή εκρόφησης CO_2 στους 70°C και άλλες τρεις κορυφές μικρότερης έντασης στους 250, 490 και 650°C [32]. Η προσθήκη CeO_2 στο Fe_2O_3 έχει ως αποτέλεσμα η κορυφή στους 70°C να αυξάνεται σε ένταση και οι κορυφές σε υψηλότερες θερμοκρασίες εκρόφησης να αλλάζουν θέση και ένταση [32]. Επίσης, με αύξηση του Fe στα στερεά διαπιστώθηκε μείωση της συνολικής ποσότητας CO_2 που προσροφάται [23]. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν ληφθεί και στην παρούσα Δ.Δ., όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.5. Η ποσότητα του εκροφούμενου CO_2 μειώνεται κατά 5.2 φορές συγκρίνοντας τον καταλύτη απουσία Fe με τον καταλύτη παρουσία 30 %κ.β. Fe.



Σχήμα 9.12: Προφίλ TPD- CO_2 που λήφθηκαν στους στηριζόμενους καταλύτες x %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (x = 0, 10, 15, 20 και 30). Συνθήκες προσρόφησης: 5 % CO_2/He , 25°C , 30 min, W = 0.3 g, F = 30 Nml/min.

Το H_2O (αντιδρών της WGS) και το CO_2 (προϊόν της WGS) προσροφώνται σε βασικές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη, με αποτέλεσμα να δρουν ανταγωνιστικά. Στον καταλύτη 30 %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ το CO_2 εκροφάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (χαμηλής και μέτριας ισχύος βασικά κέντρα). Αντίθετα, ισχυρά βασικά κέντρα υπάρχουν μόνο στην περίπτωση του $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS στον καταλύτη 30 %κ.β. $\text{Fe}/\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ υπάρχουν ελεύθερες θέσεις στην επιφάνεια του όπου μπορεί να προσροφηθεί το H_2O με αποτέλεσμα την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας του. Η μικρή καταλυτική ενεργότητα που παρουσιάζει το στερεό $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (απουσία Fe)

πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία ισχυρών βασικών κέντρων στην επιφάνειά του, τα οποία προσροφούν CO₂ και εμποδίζουν την περαιτέρω προσρόφηση H₂O.

Πίνακας 9.5: Ποσότητες CO₂ (N_{CO2}, μmol g_{cat}⁻¹) που εκροφήθηκαν κατά τη διάρκεια πειραμάτων TPD-CO₂ στα καταλυτικά συστήματα x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30).

Καταλυτικό Σύστημα	N _{CO2} (μmol g _{cat} ⁻¹)
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	104.0
10 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	36.0
15 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	30.6
20 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	27.0
30 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	20.0

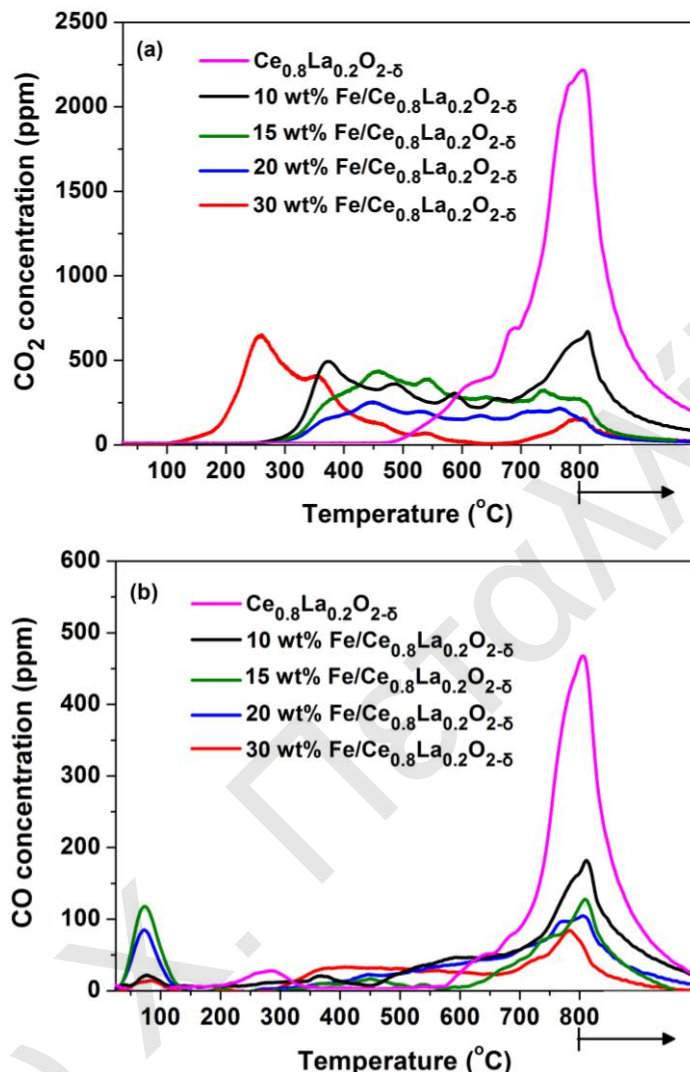
9.4.5. Θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO (TPD-CO)

Στο Σχήμα 9.13 δίνονται προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO₂ και CO που λήφθηκαν στα καταλυτικά συστήματα x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30) μετά από χημική προσρόφηση CO στους 25°C. Η παραγωγή του CO₂ πιθανόν να προέρχεται από την αντίδραση του CO με τα επιφανειακά πλεγματικά οξυγόνα του υποστρώματος (O_s) (Εξ. 9.1) ή μέσω της αντίδρασης Boudouard (Εξ. 9.3). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων TPD-CO εκροφήθηκαν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου, αποδεικνύοντας ότι λαμβάνει χώρα σε μικρή έκταση η αντίδραση του CO με τις υδροξυλομάδες του υποστρώματος (Εξ. 5.1).

Στον καταλύτη 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} η δυναμική απόκριση του CO₂ ξεκινά στους 120°C με μέγιστα εκρόφησης στους 258, 349, 447, 534 και 794°C (Σχήμα 9.13α). Η εκρόφηση CO₂ στους υπόλοιπους στηριζόμενους καταλύτες Fe (10-20 %κ.β.) ξεκινά στους 300°C με μέγιστα εκρόφησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με το στερεό με φόρτιση 30 %κ.β. Fe. Στο υπόστρωμα Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} η παραγωγή CO₂ αρχίζει στους 500°C και παρουσιάζει μέγιστο στους 800°C με ώμους δεξιά και αριστερά της κορυφής. Είναι φανερό ότι με μείωση της φόρτισης Fe αυξάνεται η εκρόφηση του CO₂ για T>650°C. Από τα προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης CO διαπιστώνεται ότι με αύξηση της φόρτισης μειώνεται η συγκέντρωση του CO που εκροφάται.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.13 και στον Πίνακα 9.6, παρατηρείται ότι η εκρόφηση CO είναι ασθενής σε σχέση με αυτή του CO₂, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τις μελέτες του Galvita et al. [1] και Xu et al. [11]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [1, 11, 12] η μικρή ποσότητα CO που εκροφάται οφείλεται στη διασπαστική προσρόφηση του

παραγόμενου CO₂ σε κενές θέσεις οξυγόνου στο υπόστρωμα, όπως και στην αντίδραση Boudouard (Εξ. 9.3).



Σχήμα 9.13: Προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης (α) CO₂ και (β) CO που λήφθηκαν στα καταλυτικά συστήματα x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.5} (x = 0, 10, 15, 20 και 30) μετά από χημική προσρόφηση CO στους 25°C. Συνθήκες προσρόφησης: 2%CO/He, 30 min, W = 0.2 g, F = 30 Nml/min.

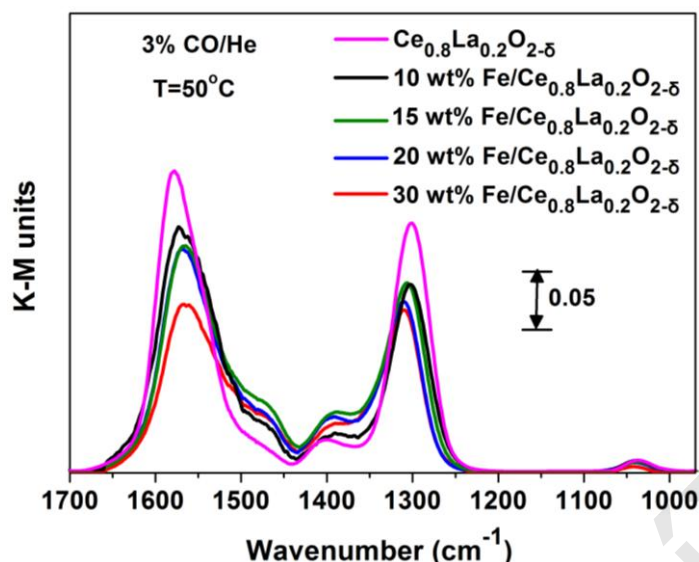
Ο καταλύτης που παρουσίασε την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα (30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2.5}) εκροφά CO₂ σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα υπόλοιπα στερεά, και παρουσιάζει επίσης τη μικρότερη εκρόφηση CO. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα OSC και H₂-TPR, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σε αυτόν τον καταλύτη γίνεται σε μεγαλύτερη έκταση η αντίδραση οξείδωσης του CO από πλεγματικά οξυγόνα (Εξ. 9.1), και σε μικρότερο βαθμό η αντίδραση Boudouard (Εξ. 9.3). Επίσης, από τη θερμοκρασία εμφάνισης των κορυφών παραγωγής CO₂ αποδεικνύεται η ύπαρξη λιγότερο θερμικά σταθερών ανθρακικών ειδών (σύμφωνα και με τα αποτελέσματα DRIFTS) στον καταλύτη με φόρτιση Fe 30 %κ.β.

Πίνακας 9.6: Ποσότητες CO και CO₂ (N_i, μmol g_{cat}⁻¹) που εκροφήθηκαν στο πείραμα TPD-CO από τα καταλυτικά συστήματα x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x=0, 10, 15, 20 και 30).

Καταλυτικό Σύστημα	N _{CO} (μmol g _{cat} ⁻¹)	N _{CO2} (μmol g _{cat} ⁻¹)
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	8.1	47.7
10 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	4.5	28.7
15 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	3.1	21.0
20 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	4.1	12.2
30 %κ.β. Fe/Ce _{0.8} La _{0.2} O _{2-δ}	2.5	17.6

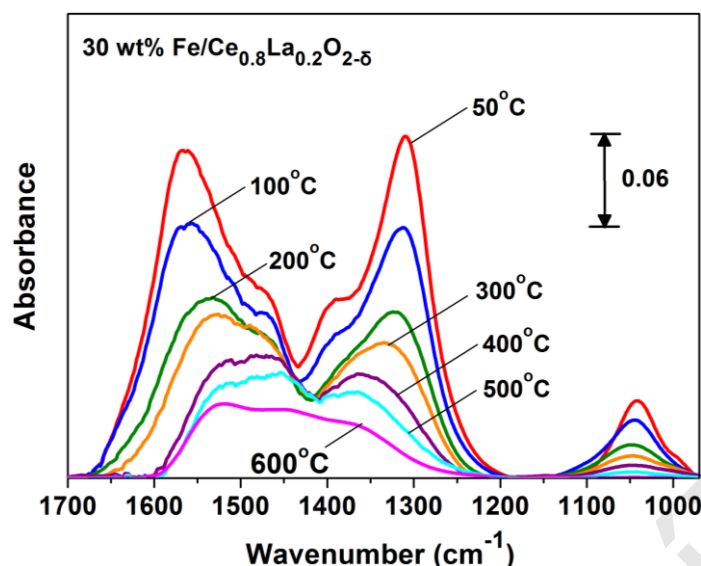
9.4.6. Μελέτες *in situ* DRIFTS

Στο Σχήμα 9.14 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS σε μονάδες K-M που λήφθηκαν στην περιοχή 1700-970 cm⁻¹ μετά από προσρόφηση 3%CO/He στους 50°C στους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30). Η περιοχή 1700-970 cm⁻¹ αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης του δεσμού O-C-O των φορμικών, ανθρακικών και καρβοξυλικών ειδών. Οι κορυφές στους 1577 και 1386 cm⁻¹ αφορούν την ασύμμετρη (O-C-O_{as}) και συμμετρική (O-C-O_{as}) δόνηση των φορμικών ειδών, αντίστοιχα, και/ή ανθρακικών ειδών [33]. Η κορυφή στους 1480 cm⁻¹ αποδίδεται σε διδοντικά ανθρακικά είδη (bidentate carbonate) [34]. Οι κορυφές στους 1300 και 1037 cm⁻¹ οφείλονται σε ανθρακικά είδη [35, 11]. Επιπλέον, στα φάσματα διαπιστώθηκαν κορυφές στους 2182 και 2116 cm⁻¹ που αποδίδονται σε δονήσεις του αερίου CO. Οι κορυφές στους 2360 και 2338 cm⁻¹ αφορούν επίσης δονήσεις του αερίου CO₂ (δεν παρουσιάζονται). Ακόμα παρατηρήθηκε η ύπαρξη μια μικρής κορυφής στους 2873 cm⁻¹ που αντιστοιχεί σε δονήσεις διδοντικών φορμικών ειδών (δεν παρουσιάζονται) [11]. Τα φάσματα DRIFTS της παρούσας Δ.Δ. βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα DRIFTS που λήφθηκαν σε καταλύτες Fe₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ} [1]. Η παρουσία των φορμικών ειδών στα στερεά δικαιολογείται από την αντίδραση του CO με τις υδροξυλομάδες του υποστρώματος. Στη συνέχεια τα φορμικά είδη διασπώνται προς CO₂ και H₂. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις TPD-CO όπου ανιχνεύθηκαν μικρές συγκεντρώσεις H₂. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 9.14, με αύξηση της φόρτισης Fe το εμβαδόν των κορυφών IR μειώνεται, υποδεικνύοντας το σχηματισμό μικρότερης συγκέντρωσης ανθρακικών ειδών στην επιφάνεια των στερεών.



Σχήμα 9.14: Φάσματα *in situ* DRIFTS σε μονάδες K-M που λήφθηκαν στην περιοχή 1700-970 cm^{-1} μετά από προσρόφηση 3%CO/He στους 50°C στους καταλύτες x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (x = 0, 10, 15, 20 και 30).

Στο Σχήμα 9.15 παρουσιάζονται φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1700-970 cm^{-1} μετά από προσρόφηση 3%CO/He στους 50°C ακολουθούμενη από αύξηση της θερμοκρασίας (50-600°C) υπό ροή 10%H₂O/Ar στον καταλύτη 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}. Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση των κορυφών που αφορούν φορμικά και ανθρακικά είδη. Ταυτόχρονα οι κορυφές του αέριου CO_{2(g)} (2360 και 2338 cm^{-1}) αυξάνονται (δεν παρουσιάζονται), υποδεικνύοντας ότι τα φορμικά και ανθρακικά είδη διασπώνται σε CO_{2(g)} μετά από αντίδρασή τους με το νερό. Η κορυφή των φορμικών ειδών (2873 cm^{-1}) μετά από αντίδραση με νερό στους 100°C εξαφανίζεται. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.15, οι κορυφές των ανθρακικών ειδών παραμένουν ακόμα και μετά από αντίδραση με το νερό στους 600°C. Το τελευταίο αποδεικνύει το σχηματισμό πολύ σταθερών θερμικά ανθρακικών ειδών στα στερεά. Τα αποτελέσματα από την τεχνική TPD-CO συμφωνούν με την πιο πάνω παρατήρηση, αφού τα CO₂ και CO εκροφούνται πάνω από τους 600°C. Η ύπαρξη σταθερών ανθρακικών ειδών διαπιστώθηκε και από τον Galvita et al. [1].



Σχήμα 9.15: Φάσματα *in situ* DRIFTS που λήφθηκαν στην περιοχή 1700-970 cm^{-1} μετά από προσρόφηση 3%CO/He στους 50°C ακολουθούμενη από αύξηση της θερμοκρασίας (50-600°C) υπό ροή 10% $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ στον καταλύτη 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

9.5. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού και των μετρήσεων καταλυτικής ενεργότητας του συστήματος Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} είναι τα εξής:

(α) Με χρήση των τεχνικών XRD, Mössbauer και Uv-vis/DRS διαπιστώθηκε η ύπαρξη της φάσης του αιματίτη και του στερεού διαλύματος Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} στα στερεά μετά από οξείδωσή τους στους 600°C.

(β) Στα πειράματα *in situ* XRD ανιχνεύθηκε φάση μεταλλικού σιδήρου μετά από αναγωγή των στερεών σε θερμοκρασίες πάνω από τους 650°C, ενώ το κρυσταλλικό πλέγμα του Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} διαστέλλεται. Επιπλέον, με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται το μέγεθος των πρωτογενών σωματιδίων του στερεού διαλύματος Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}, του αιματίτη, και του μεταλλικού σιδήρου.

(γ) Με αύξηση της φόρτισης Fe παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της ειδικής επιφάνειας των στερεών.

(δ) Από τις μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας διαπιστώθηκε ότι ο καταλύτης 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} έχει την υψηλότερη μετατροπή CO σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή 350-600°C ως προς την αντίδραση WGS.

(ε) Η μεγαλύτερη ενεργότητα του καταλύτη 30 %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} οφείλεται στην ύπαρξη ευκίνητων ειδών οξυγόνου (H_2 -TPR και OSC) καθώς και στη δημιουργία ασθενών και μέτριας ισχύος βασικών κέντρων (TPD-CO₂). Επίσης, σύμφωνα με τα πειράματα TPD-CO, το στερεό αυτό παρουσιάζει λιγότερο θερμικά σταθερά ανθρακικά είδη στην

επιφάνειά του. Τα πιο πάνω δείχνουν ότι σε αυτόν τον καταλύτη γίνεται σε μεγαλύτερη έκταση η αντίδραση οξείδωσης του CO από πλεγματικά οξυγόνα (Εξ. 9.1) και σε μικρότερο βαθμό η αντίδραση Boudouard (Εξ. 9.3). Από τις μελέτες *in situ* DRIFTS ταυτοποιήθηκαν τα είδη που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη μετά από προσρόφηση CO. Τα είδη αυτά είναι ανθρακικά και φορμικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] V. Galvita, L.K. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 283 (2008) 43.
- [2] J.W. Niemantsverdriet, “Spectroscopy in Catalysis: An Introduction”, 3rd Edition, Wiley, 2007.
- [3] K.Z. Li, H. Wang, Y.G. Wei, D.X. Yan, *Appl. Catal. B: Environ.* 97 (2010) 361.
- [4] W. Kundig, H. Bommel, G. Constabaris, *Phys. Rev.* 142 (1966) 327.
- [5] J.W. Niemantsverdriet, H.S. van der Baan, W.N. Delgass, M.A. Vannice, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 67.
- [6] A.N. Shigapov, G.W. Graham, R.W. McCabe, M.P. Peck, H.K. Plummer Jr., *Appl. Catal. A: Gen.* 182 (1999) 137.
- [7] A.J. Aznar, E. Gutierrez, P. Diaz, A. Alvarez, G. Poncelet, *Microporous Mater.* 6(2) (1996) 105.
- [8] M.A. Vicente Rodriguez, J. de Lopez Gonzales, M.A. Banares Munoz, *Microporous Mater.* 4 (1995) 251.
- [9] G.G. Olympiou, C.M. Kalamaras, C.D. Zeinalipour-Yazdi, A.M. Efstathiou, *Catal. Today* 127 (2007) 304.
- [10] V. Galvita, T. Hempel, H. Lorenz, L.K. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 303.
- [11] R. Xu, Z.-Y. Ma, V. Yang, W. Wei, W.-H. Li, Y.-H. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 218 (2004) 133.
- [12] V. Perrichon, *React. Kinet. Catal. Lett.* 21 (1982) 517.
- [13] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 210.
- [14] A.S. Reddy, C.-Y. Chen, C.-C. Chen, S.-H. Chien, C.-J. Lin, K.-H. Lin, C.-L. Chen, S.-C. Chang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 318 (2010) 60.
- [15] H.H. Tippins, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 126.
- [16] M.S. Kumar, M. Schwidder, W. Grunert, A. Bruckner, *J. Catal.* 227 (2004) 384.

- [17] M. Schwidder, M.S. Kumar, K. Klementiev, M.M. Pohl, A. Bruckner, W. Grunert, J. Catal. 231 (2005) 314.
- [18] Z. Zhang, Md.F. Hossain, T. Takahashi, Appl. Catal. B: Environ. 95 (2010) 423.
- [19] S. Khan, J. Akikusa, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 7184.
- [20] P.S. Lambrou, A.M. Efstathiou, J. Catal. 240 (2006) 182.
- [21] K. Yamazaki, N. Takahashi, H. Shinjoh, M. Sugiura, Appl. Catal. B: Environ. 53 (2004) 1.
- [22] J.-Y. Park, Y.-J. Lee, P.K. Khanna, K.-W. Jun, J.W. Bae, Y.H. Kim, J. Mol. Catal. A: Chem. 323 (2010) 84.
- [23] H. Jung, W. Thomson, J. Catal. 128 (1991) 218.
- [24] A. Khan, P.G. Smirniotis, J. Mol. Catal. A: Chem. 280 (2008) 43.
- [25] V. Galvita, K. Sundmacher, J. Mater. Sci. 42 (2007) 9300.
- [26] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, Appl. Catal. A: Gen. 326 (2007) 17.
- [27] H.-Y. Lin, Y.-W. Chen and C. Li, Thermochim. Acta 400 (2003) 61.
- [28] J.C. Gonzalez, M.G. Gonzalez, M.A. Laborde, N. Moreno, Appl. Catal. 20 (1986) 3.
- [29] L. Xu, Q. Wang, D. Liang, X. Wang, L. Lin, W. Gi, Y. Xu, Appl. Catal. A: Gen: 173 (1998) 19.
- [30] J. Noh, J.-S. Chang, J.-N. Park, K.Y. Lee, S.-E. Park, Appl. Organometal. Chem. 14 (2000) 815.
- [31] A.N. Pour, S.M.K. Shahri, H.R. Bozorgzadeh, Y. Zamani, A. Tavasoli, M.A. Marvast, Appl. Catal. A: Gen: 348 (2008) 201.
- [32] G. Neri, A. Bonavita, G. Rizzo, S. Galvagno, S. Capone, P. Siciliano, Sensors and Actuators B 114 (2006) 687-695
- [33] T. Shido, Y. Iwasawa, J. Catal. 136 (1992) 493.
- [34] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, G.A. Thomas, D.E. Sparks, B.H.Davis, Appl. Catal. A: Gen. 252 (2003) 107.
- [35] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, Appl. Catal. A 252 (2003) 385.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ως μελλοντική εργασία για επέκταση της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής θα μπορούσε να πραγματοποιηθούν τα εξής:

1. Μηχανιστικές μελέτες στα καταλυτικά συστήματα Pt/(1-x) %κ.β. Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} - x %κ.β. CNT για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό (SSITKA-DRIFTS, SSITKA-MS) των ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης (H-pool και C-pool) και για προσδιορισμό του μηχανισμού που ακολουθείται στα υπό μελέτη καταλυτικά συστήματα (redox vs associative with -OH group regeneration).
2. Μηχανιστικές και κινητικές μελέτες με χρήση του μίγματος CO/H₂O/CO₂/H₂/He με στόχο να εξεταστεί η επίδραση των προϊόντων (CO₂/H₂) στη συγκέντρωση, στο είδος και στη δραστηριότητα των ενεργών ενδιάμεσων ειδών.
3. Δυναμικά κινητικά πειράματα με χρήση *in situ* DRIFTS με σκοπό να υπολογιστεί η κινητική σταθερά (k, s⁻¹) της αντίδρασης των φορμικών (HCOO-) ειδών παρουσία H₂O προς CO₂ και H₂ και να συγκριθεί με την κινητική σταθερά διάσπασης των φορμικών ειδών υπό ροή He (απουσία νερού). Αντίστοιχα πειράματα μπορούν να πραγματοποιηθούν και στο υπόστρωμα (π.χ. CeO₂) έτσι ώστε να εξεταστεί η επίδραση του Pt στη διάσπαση των φορμικών ειδών. Το θέμα αυτό παραμένει αδιευκρίνηστο ακόμη στη διεθνή βιβλιογραφία.
4. Δυναμικά ισοτοπικά πειράματα με χρήση ¹⁸O₂ για τη μελέτη του οξειδοαναγωγικού μηχανισμού στα καταλυτικά συστήματα x %κ.β. Fe/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ}.

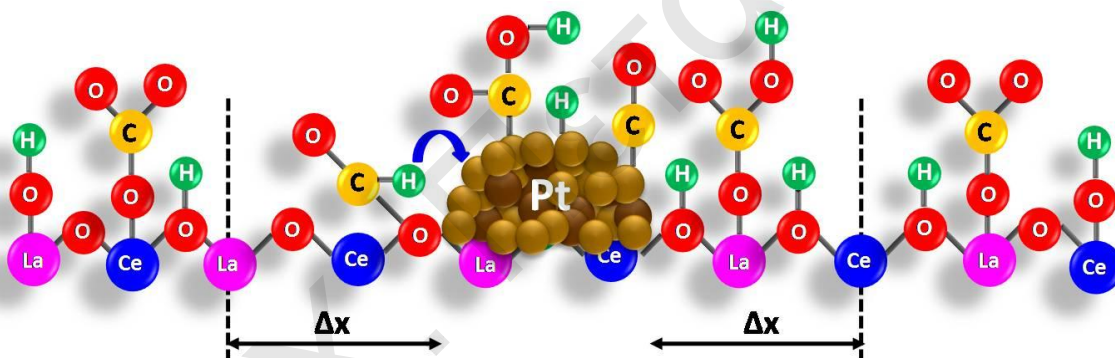
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΥΡΟΥΣ ΔΡΑΣΤΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ WGS (Δx)

ΠΑ1. Υπολογισμός εύρους δραστηκής ζώνης της αντίδρασης WGS

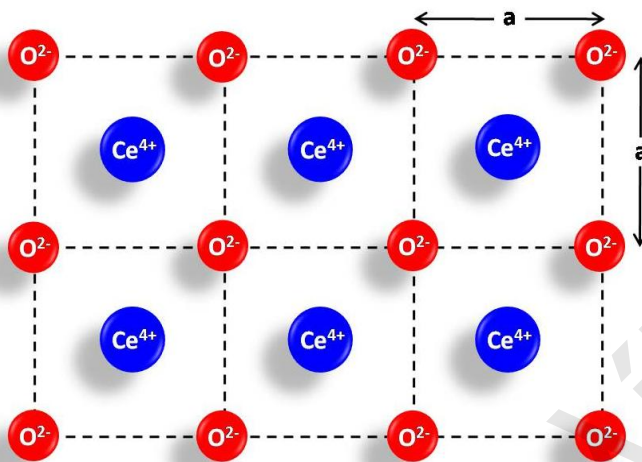
Για τον υπολογισμό του εύρους της δραστηκής ζώνης (Δx , nm) γύρω από τα νανοσωματίδια Pt (nm), εντός της οποίας σχηματίζεται η πλειοψηφία των ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα ΠΑ1, χρησιμοποιούνται τα αποτελέσματα SSITKA και άλλα ισοτοπικά δυναμικά πειράματα (Κεφ. 7) για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων ($\mu\text{mol/g}$) των ενεργών ειδών «C-pool» και «H-pool».



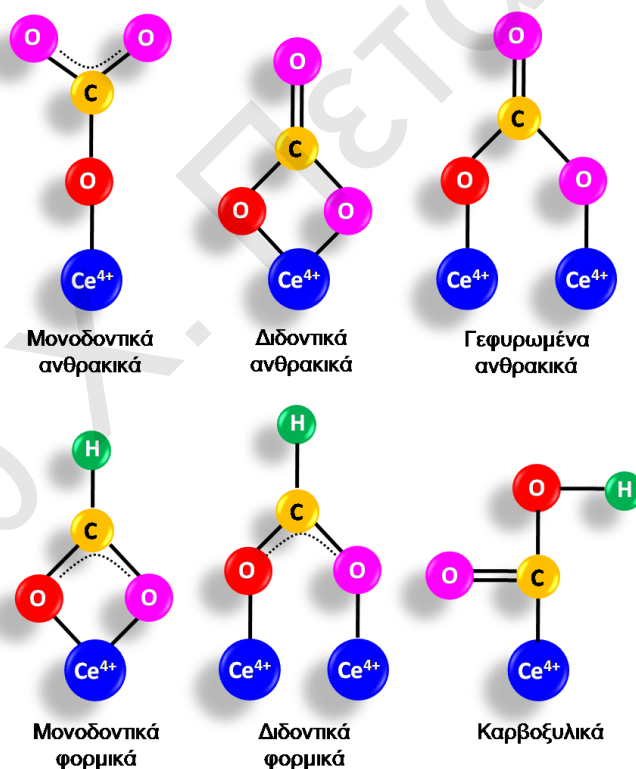
Σχήμα ΠΑ1: Δραστηκή ζώνη εύρους Δx που δημιουργείται γύρω από κάθε νανοσωματίδιο Pt, στην οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης WGS τα ενεργά ενδιάμεσα είδη: OH/H , CO_3^{2-} , CO , HCOO^- και $-\text{COOH}$.

Στο Σχήμα ΠΑ2 δίνεται το κρυσταλλικό πλέγμα του CeO_2 με επιφάνεια ίση με $6a^2$. Στο Σχήμα ΠΑ3 παρουσιάζεται η χημική δομή των ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS. Όπως φαίνεται, τα ενεργά είδη της επιφάνειας του υποστρώματος αποτελούνται από το Ce^{4+} , το O^{2-} και το ζεύγος $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$. Τα μονοδοντικά και διδοντικά ανθρακικά καθώς και τα μονοδοντικά φορμικά, χρησιμοποιούν το ζεύγος $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$, με αποτέλεσμα στην επιφάνεια $6a^2$ να μπορούν να τοποθετηθούν 6 είδη ($1 \text{ είδος}/a^2$). Τρία γεφυρωμένα ανθρακικά και διδοντικά φορμικά είδη μπορούν να σχηματιστούν στην επιφάνεια $6a^2$, αφού χρησιμοποιούν τις θέσεις $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$ και Ce^{4+} ($0.5 \text{ είδη}/a^2$). Για τον σχηματισμό των καρβοξυλικών ειδών απαιτείται η συμμετοχή ενός οξυγόνου του υποστρώματος και κατιόντος δημητρίου, με αποτέλεσμα να μπορούν να τοποθετηθούν έξι καρβοξυλικά είδη στην επιφάνεια (Σχήμα ΠΑ2 ($1 \text{ είδος}/a^2$)). Δώδεκα υδροξυλομάδες

μπορούν να σχηματιστούν στην επιφάνεια $6a^2$ (2 είδη/ a^2). Έτσι, η πυκνότητα των ενεργών ειδών (sites density) στην επιφάνεια του υποστρώματος κυμαίνεται από 0.5 έως 2 ($0.5 < \text{site density} < 2$).



Σχήμα ΠΑ2: Κρυσταλλικό πλέγμα CeO_2 με επιφάνεια ίση με $6a^2$.



Σχήμα ΠΑ3: Χημική δομή ενεργών ενδιάμεσων ειδών της αντίδρασης WGS (κόκκινο οξυγόνο: πλεγματοειδές οξυγόνο του υποστρώματος).

Στην παρούσα Δ.Δ. για τον υπολογισμό του εύρους της δραστηρικής ζώνης της αντίδρασης WGS θεωρήθηκε ότι η αναλογία των ατόμων O^{2-} ή Ce^{4+} ή $\text{Ce}^{4+}\text{-O}^{2-}$ προς τα ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν άνθρακα είναι ίση με 1:1 (1 άτομο O^{2-} ή Ce^{4+} ή

$Ce^{4+}-O^{2-} = 1$ ενεργό είδος). Αντίθετα, η αναλογία αυτή για τα ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν υδρογόνο είναι ίση με 1:2 (1 ζεύγος $Ce^{4+}-O^{2-} = 2$ ενεργά είδη).

Η συνολική επιφάνεια των ενεργών ειδών ανά γραμμάριο καταλύτη ($A_{total\ active\ species}$, m^2/g_{cat}) υπολογίστηκε από την Εξ. ΠΑ1:

$$A_{total\ active\ species} \left(\frac{m^2}{g_{cat}} \right) = \frac{\frac{mols O^{2-}}{g_{cat}}}{\frac{activesites}{m^2} \left(\frac{mol}{m^2} \right)} \quad (\text{ΠΑ1})$$

Ο παρανομαστής της Εξ. ΠΑ1, δηλαδή τα ενεργά είδη ανά επιφάνεια κυψελίδας a^2 (A_{cell}), ισούται με:

$$\frac{activesites}{m^2} = \frac{atoms O^{2-}}{m^2} = \frac{\frac{1atom O^{2-}}{A_{cell}}}{N_{Avog.}} = \frac{\frac{1atom O^{2-}}{1.44 \times 10^{-19} m^2}}{6.023 \times 10^{23} \frac{atom}{mol}} = 1.15 \times 10^{-5} \frac{mol}{m^2} \quad (\text{ΠΑ2})$$

όπου, A_{cell} η επιφάνεια κυψελίδας που ισούται με:

$$A_{cell} = a^2 = (3.8 \times 10^{-10} m)^2 = 1.44 \times 10^{-19} m^2 \quad (\text{ΠΑ3})$$

Ο υπολογισμός της επιφάνειας της κυψελίδας έγινε υποθέτωντας ότι δυο γειτονικά οξυγόνα του CeO_2 έχουν απόσταση 3.8 \AA [1] και ότι στο καθένα από αυτά μπορεί να σχηματιστεί ένα ενεργό ενδιάμεσο είδος της αντίδρασης.

Ο αριθμητής της Εξ. ΠΑ1 υπολογίστηκε από τις δυναμικές αποκρίσεις των $^{12}CO_2$ και $^{13}CO_2$ (C-pool_A) που λήφθηκαν κατά την τελευταία εναλλαγή της ακόλουθης βηματικής αλληλουχίας: 3%CO/10%H₂O/Ar (s.s.) → 3%CO/Ar → 3%¹³CO/Ar → **10%H₂O/Ar** (§ 7.2.3). Η ποσότητα του C-pool_A που υπολογίζεται από το πείραμα αυτό αντιστοιχεί σε ενεργά ενδιάμεσα είδη που περιέχουν άνθρακα απαλλαγμένα από φαινόμενα επαναπροσρόφησης CO₂, σε αντίθεση με το C-pool που υπολογίζεται από τα πειράματα SSITKA-MS, όπου μετρούνται εσωτερικά φαινόμενα επαναπροσρόφησης του CO₂ (internal CO₂ readsorption effect). Από την ποσότητα του C-pool_A αφαιρείται η ισοδύναμη ποσότητα ενός μονομοριακού στρώματος επιφανειακού Pt ($Pt_{surface}$, mol/g_{cat}), όπως υπολογίστηκε από μετρήσεις HRTEM ή HAADF-STEM ή χημικής προσρόφησης υδρογόνου. Έτσι, ο αριθμητής της Εξ. ΠΑ1 ισούται με:

$$\frac{\text{molsO}^{2-}}{g_{cat}} = (C - pool) - Pt_{surface} \quad (\text{ΠΑ4})$$

Από τις Εξς. (ΠΑ1), (ΠΑ2) και (ΠΑ4) λαμβάνεται η Εξ. ΠΑ5:

$$A_{total}^{active\ species} \left(\frac{m^2}{g_{cat}} \right) = \frac{[(C - pool) - Pt_{surface}] \frac{mol}{g_{cat}}}{1.15 \times 10^{-5} \frac{mol}{m^2}} \quad (\text{ΠΑ5})$$

Επίσης, για τον υπολογισμό του αριθμητή της Εξ. ΠΑ1 χρησιμοποιήθηκε η συγκέντρωση των H_{poolLL} , όπως υπολογίστηκε από τα πειράματα SSITKA-MS και η οποία διορθώθηκε από τα πειράματα εναλλαγής H/D (Κεφ. 7). Από την ποσότητα του H_{poolLL} αφαιρέθηκε η επιφανειακή Pt ($Pt_{surface}$) και στη συνέχεια διαιρέθηκε με 2, εξαιτίας της πυκνότητας ειδών των υδροξυλομάδων.

$$\frac{\text{molsO}^{2-}}{g_{cat}} = \frac{(H - pool) - Pt_{surface}}{2} \quad (\text{ΠΑ6})$$

Έτσι, η Εξ. (ΠΑ1) μπορεί να γραφεί ως:

$$A_{total}^{active\ species} \left(\frac{m^2}{g_{cat}} \right) = \frac{\left[\frac{(H - pool) - Pt_{surface}}{2} \right] \frac{mol}{g_{cat}}}{1.15 \times 10^{-5} \frac{mol}{m^2}} \quad (\text{ΠΑ7})$$

Στη συνέχεια υπολογίζεται η επιφάνεια ανά σωματίδιο Pt (A_{ring} , $m^2/Pt_{particle}$), δηλαδή η επιφάνεια κυκλικού δακτυλίου γύρω από κάθε σωματίδιο Pt:

$$A_{ring} \left(\frac{m^2}{Pt_{particle}} \right) = \frac{A_{total}^{active\ species} \left(\frac{m^2}{g_{cat}} \right)}{N \frac{Pt_{particle}}{g_{cat}}} \quad (\text{ΠΑ8})$$

όπου, N τα σωματίδια Pt ανά γραμμάριο καταλύτη ($Pt_{particles}/g_{cat}$).

Για την εύρεση του παρανομαστή της Εξ. ΠΑ8 υπολογίστηκε η μάζα Pt (m_{Pt} , g Pt particle⁻¹) για ημισφαιρικά σωματίδια:

$$m_{Pt} \left(\frac{g_{Pt}}{Pt_{particle}} \right) = p_{Pt} \left(\frac{g_{Pt}}{cm^3} \right) V_{Pt, hemis.} \left(\frac{cm^3}{Pt_{particle}} \right) = p_{Pt} \left[\frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_{Pt}}{2} \right)^3}{2} \right] = 5.613 d^3 \quad (\text{ΠΑ9})$$

όπου, p_{Pt} η πυκνότητα Pt ίση με $21.45 \text{ g}_{Pt}/\text{cm}^3$, $V_{Pt, hemis.}$ ο όγκος των ημισφαιρικών σωματιδίων Pt ($\text{cm}^3/\text{Pt particle}$) και d_{Pt} η διάμετρος των σωματιδίων Pt (cm).

Για φόρτιση Pt ίση με 0.5 %κ.β. υπολογίστηκε ο αριθμός σωματιδίων Pt ανά γραμμάριο καταλύτη ($\text{Pt particle}/\text{g}_{cat}$):

$$N \frac{Pt_{particle}}{g_{cat}} = \frac{loading \left(\frac{g_{Pt}}{g_{cat}} \right)}{m_{Pt} \left(\frac{g_{Pt}}{Pt_{particle}} \right)} = \frac{0.005 \left(\frac{g_{Pt}}{g_{cat}} \right)}{m_{Pt} \left(\frac{g_{Pt}}{Pt_{particle}} \right)} = \frac{0.005 \left(\frac{Pt_{particle}}{g_{cat}} \right)}{m_{Pt}} \quad (\text{ΠΑ10})$$

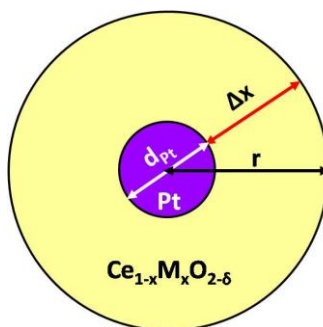
Ακολούθως, με τη βοήθεια του Σχήματος ΠΑ4 υπολογίστηκε η επιφάνεια γύρω από κάθε σωματίδιο Pt (A_{ring}).

$$A_{ring} = \pi r^2 - \pi \left(\frac{d_{Pt}}{2} \right)^2 = \pi \left[(\Delta x) + \left(\frac{d_{Pt}}{2} \right) \right]^2 - \pi \left(\frac{d_{Pt}}{2} \right)^2$$

$$A_{ring} = \pi \left[(\Delta x)^2 + (\Delta x) d_{Pt} + \frac{d_{Pt}^2}{4} \right] - \pi \left(\frac{d_{Pt}^2}{4} \right)$$

$$A_{ring} = \pi (\Delta x)^2 + \pi (\Delta x) d_{Pt} \quad (\text{ΠΑ11})$$

Αντικαθιστώντας το A_{ring} (Εξ. ΠΑ8) και το μέγεθος των σωματιδίων Pt (m), υπολογίζεται το εύρος της δραστικής ζώνης της αντίδρασης WGS, Δx (nm).



Σχήμα ΠΑ4: Σχηματική απεικόνιση του Δx και της διαμέτρου του σωματιδίου Pt.

ΠΑ2. Παράδειγμα υπολογισμού εύρους δραστικής ζώνης της αντίδρασης WGS

Για τον στηριζόμενο καταλύτη 0.5 %κ.β. Pt/CeO₂ με μέγεθος σωματιδίων Pt ίσο με 1.2 nm, διασπορά D=92% και επιφανειακή συγκέντρωση Pt (Pt_{surface}) ίση με 23.59 μmol/g_{cat}, υπολογίστηκε το εύρος της δραστικής ζώνης της αντίδρασης WGS.

Η ποσότητα C-pool_A βρέθηκε ίση με 41.3 μmol/g_{cat} (§ 7.2.3) και το H-pool_{LL} 184.5 μmol/g_{cat} (§ 7.2.3). Από την Εξ. ΠΑ9 υπολογίστηκε η μάζα ενός σωματιδίου Pt και βρέθηκε ίση με 9.7×10^{-21} g/Pt particle. Από την Εξ. ΠΑ10 βρέθηκε ο αριθμός σωματιδίων Pt ανά γραμμάριο καταλύτη, ίσος με 5.15×10^{17} Pt particle/g_{cat}.

 Δx (nm) υπολογιζόμενο από το C-pool_A:

Από την Εξ. ΠΑ5 υπολογίστηκε η συνολική επιφάνεια των ενεργών ειδών για το C-pool_A:

$$A_{total \text{ active species}} = \frac{[(41.3 - 23.59) \times 10^{-6}] \frac{mol}{g_{cat}}}{1.15 \times 10^{-5} \frac{mol}{m^2}} = 1.54 \frac{m^2}{g_{cat}}$$

Από την Εξ. ΠΑ8:

$$A_{ring} = \frac{A_{total \text{ active species}} \left(\frac{m^2}{g_{cat}} \right)}{N \frac{Pt_{particle}}{g_{cat}}} = \frac{1.54 \frac{m^2}{g_{cat}}}{5.15 \times 10^{17} \frac{Pt_{particle}}{g_{cat}}} = 2.99 \times 10^{-18} \frac{m^2}{Pt_{particle}}$$

Το Δx υπολογίστηκε με χρήση της Εξ. ΠΑ11:

$$A_{ring} = \pi(\Delta x)^2 + \pi(\Delta x)d_{Pt} \Rightarrow 2.99 \times 10^{-18} = \pi * (\Delta x)^2 + \pi * 1.2 \times 10^{-9} (\Delta x)$$

$$\Rightarrow (\Delta x)^2 + 1.2 \times 10^{-9} (\Delta x) - 9.52 \times 10^{-19} = 0$$

Λύση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης:

$$D = (1.2 \times 10^{-9})^2 + 4 * 9.52 \times 10^{-19} = 5.25 \times 10^{-18}$$

$$\sqrt{D} = 2.29 \times 10^{-9}$$

$$(\Delta x) = \frac{-1.2 \times 10^{-9} \pm 2.29 \times 10^{-9}}{2} \Rightarrow (\Delta x) = 5.4 \times 10^{-10} m = 0.5 nm$$

Το Δx υπολογιζόμενο από το C-pool για τον καταλύτη 0.5 wt% Pt/CeO₂ βρέθηκε ίσο με **0.5 nm**.

Δx (nm) υπολογιζόμενο από το H-pool_{LL}:

Η συνολική επιφάνεια των ενεργών ειδών για το H-pool βρέθηκε από την Εξ. ΠΑ7.

$$A_{\text{total active species}} \left(\frac{m^2}{g_{\text{cat}}} \right) = \frac{\left[\frac{(184.5 - 23.59) \times 10^{-6}}{2} \right] \frac{mol}{g_{\text{cat}}}}{1.15 \times 10^{-5} \frac{mol}{m^2}} = 7.0 \frac{m^2}{g_{\text{cat}}}$$

Από την Εξ. ΠΑ8:

$$A_{\text{ring}} = \frac{A_{\text{total active species}} \left(\frac{m^2}{g_{\text{cat}}} \right)}{N \frac{Pt_{\text{particle}}}{g_{\text{cat}}}} = \frac{7.0 \frac{m^2}{g_{\text{cat}}}}{5.15 \times 10^{17} \frac{Pt_{\text{particle}}}{g_{\text{cat}}}} = 1.36 \times 10^{-17} \frac{m^2}{Pt_{\text{particle}}}$$

Από τη Εξ. ΠΑ11 βρέθηκε το Δx :

$$A_{\text{ring}} = \pi(\Delta x)^2 + \pi(\Delta x)d_{Pt} \Rightarrow 1.36 \times 10^{-17} = \pi * (\Delta x)^2 + \pi * 1.2 \times 10^{-9} (\Delta x)$$

$$\Rightarrow (\Delta x)^2 + 1.2 \times 10^{-9} (\Delta x) - 4.33 \times 10^{-18} = 0$$

Λύση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης:

$$D = (1.2 \times 10^{-9})^2 + 4 * 4.33 \times 10^{-18} = 1.87 \times 10^{-17}$$

$$\sqrt{D} = 4.33 \times 10^{-9}$$

$$(\Delta x) = \frac{-1.2 \times 10^{-9} \pm 4.33 \times 10^{-9}}{2} \Rightarrow (\Delta x) = 1.6 \times 10^{-9} m = 1.6 nm$$

Το εύρος της δραστικής ζώνης υπολογιζόμενο από το H-pool για τον καταλύτη 0.5 wt% Pt/CeO₂ βρέθηκε ίσο με **1.6 nm**.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Y.M. Choi, H. Abernathy, H.-T. Chen, M.C. Lin, M. Liu, Chem. Phys. Chem. 7 (2006) 1957.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

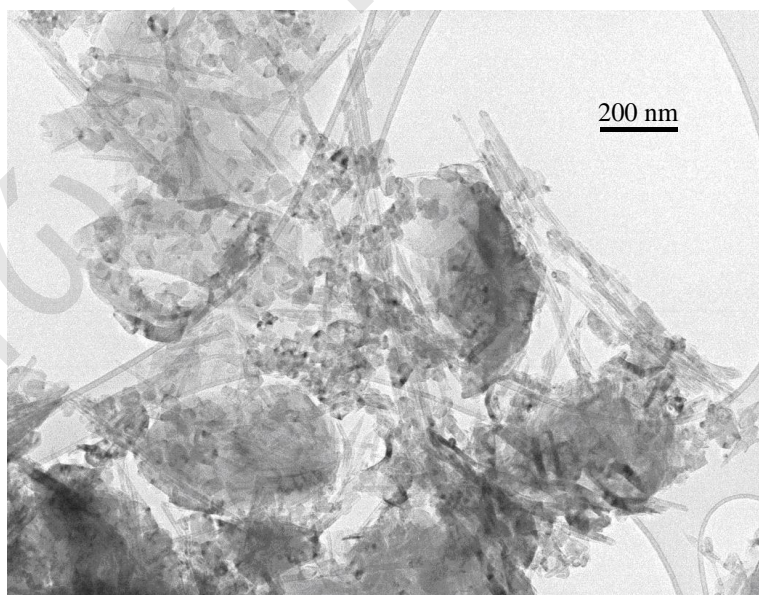
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΠΒ1. Νανοςωλήνες Άνθρακα

Στους νανοςωλήνες άνθρακα διασπάρθηκε το μικτό οξείδιο του δημητρίου ($Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-\delta}$) με τη μέθοδο συγκαταβύθισης με ουρία και στη συνέχεια έγινε εναπόθεση του μετάλλου (Pt) με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού.

Οι νανοςωλήνες άνθρακα παραχωρήθηκαν από την εταιρία Rosseter Holdings Ltd [1]. Η εταιρία εξειδικεύεται στη σύνθεση καινοτόμων CNTs με τη χρήση της τροποποιημένης μεθόδου εκκένωσης τόξου (Self - regulated Liquid - phase Arc - discharge, SLA) που καλύπτεται με Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας [2].

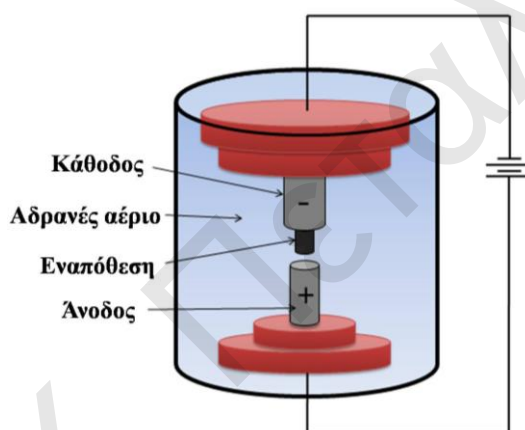
Οι νανοςωλήνες άνθρακα με την ονομασία Ros1-E13 που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Δ.Δ. αποτελούνται από 50-60% MWNTs και το υπόλοιπο ποσοστό από άμορφο άνθρακα. Επιπλέον, περιλαμβάνουν ίχνη νανοςωματιδίων Fe (~0.05 %κ.β.). Τα MWNTs έχουν μήκος 250 nm και εξωτερική διάμετρο 8.4 nm (Σχήμα ΠΒ1). Η ειδική επιφάνεια των CNTs είναι περίπου $10 \text{ m}^2/\text{g}$.



Σχήμα ΠΒ1: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για το υλικό Ros1-E13.

ΠΒ2. Μέθοδος εκκένωσης τόξου

Η μέθοδος εκκένωσης τόξου στηρίζεται στην εφαρμογή δυναμικού συνεχούς ρεύματος (συνήθως με τάση 20-40 V και ένταση 50-100 A) μεταξύ δυο ηλεκτροδίων από γραφίτη (άνοδος και κάθοδος) με ή χωρίς καταλύτη [3]. Η μέθοδος αυτή απαιτεί χαμηλή πίεση (50-700 mbar) και αδρανή ατμόσφαιρα (π.χ. He ή Ar). Έτσι, χρησιμοποιούνται αεροστεγείς αντιδραστήρες και εξοπλισμός για την επίτευξη κενού. Η παραγόμενη υψηλή θερμοκρασία του πλάσματος μεταξύ των ηλεκτροδίων (~ 4000K) εξαχνώνει τον γραφίτη της ανόδου και ο παραγόμενος αέριος άνθρακας εναποτίθεται στην κάθοδο υπό μορφή νανοσωλήνων. Όταν καταναλωθεί όλη η ράβδος, διακόπτεται η παροχή ρεύματος και ο αντιδραστήρας αφήνεται να ψυχθεί. Στο Σχήμα ΠΒ2 παρουσιάζεται το διάγραμμα της συσκευής εκκένωσης τόξου.



Σχήμα ΠΒ2: Διαγραμματική απεικόνιση της συσκευής εκκένωσης τόξου για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα.

Η θέση της ανόδου καθορίζεται εξωτερικά, ώστε να διατηρείται ένα σταθερό κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Για τη παρασκευή καλής ποιότητας και υψηλής απόδοσης νανοσωλήνων άνθρακα απαιτείται επαρκής ψύξη της καθόδου, χρήση όσο το δυνατό χαμηλότερου δυναμικού και επίτευξη της βέλτιστης πίεσης στο θάλαμο εξάτμισης. Οι παράμετροι λειτουργίας επίσης αφορούν την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (>1 mm) και την υψηλή ένταση ρεύματος (~100 A) [4, 5]. Με τη μέθοδο ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου μπορούν να παρασκευαστούν πολυστρωματικοί (MWCNTs) και μονοστρωματικοί (SWCNTs) νανοσωλήνες άνθρακα [4, 5]. Για την ανάπτυξη μονοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα απαιτείται η χρήση καταλύτη (Co, Ni, Fe, Y) ο οποίος τοποθετείται στην άνοδο υπό μορφή σκόνης [3, 6].

Η τροποποιημένη μέθοδος εκκένωσης τόξου (εταιρεία Rosseter Ltd) δεν χρησιμοποιεί αδρανή αέρια, αλλά τα δυο ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται σε υγρή φάση. Με τη χρήση υγρής

φάσης αυξάνεται η παραγωγή των CNT σε σύγκριση με τη συμβατική μέθοδο που χρησιμοποιεί αδρανή αέρια, όπου μόνο το 20-25% της ανόδου μετατρέπεται. Ως υγρή φάση χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι υγροί υδρογονάνθρακες, όπως βενζόλιο, τολουόλιο, χλωροβενζόλιο, εξάνιο, πεντάνιο, κυκλοεξάνιο. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν, ακετόνη, μεθανόλη, αιθανόλη, παραλδεύδη (paraldehyde) και μίγματα αυτών με απιονισμένο νερό. Τέλος, φυσικοί και βιομηχανικοί υδρογονάνθρακες, όπως βενζίνη, πετρέλαιο, φυτικά έλαια, ναφθενικά (naphthenates) κτλ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Rosseter Holdings Ltd, Limassol, Cyprus, <http://www.e-nanoscience.com/index.html>.
- [2] V.A. Ryzhkov, The Method and Device for Producing Higher Fullerenes and Nanotubes, PCT/IB00/00406, 2000.
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, “Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications”, Springer 2001.
- [4] X.E.E. Reynhout, J.C. Reijenga, “The Wondrous World of Carbon Nanotubes” Eindhoven University of Technology, (2003).
- [5] M. Paradise, T. Goswami, Mater. Design 28 (2007) 1477.
- [6] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J.Vazquez, Nature 363 (1993) 605.